

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS

**MECÁNICA ESTADÍSTICA DE FLUIDOS
CONFINADOS
EN MEDIOS POROSOS DESORDENADOS**

MEMORIA

que para optar al grado de

Doctor en Ciencias Físicas

presenta

MARÍA JOSÉ FERNAUD ESPINOSA

Director:

Dr. ENRIQUE LOMBA GARCÍA

Instituto de Química Física ROCASOLANO, CSIC.

MADRID, febrero de 2003

... a mi familia

... a Marta

Arriesgándome a caer en el tópico, voy a empezar diciendo que ha sido mucha la gente que, directa o indirectamente ha contribuido a que este trabajo llegara a realizarse.

El primero, lógicamente, mi director de tesis, el Dr. Enrique Lomba. A él, mi agradecimiento. Por una parte, por haberme dado la oportunidad de iniciar este trabajo, abriéndome así una primera puerta a la investigación. Por otra, puedo decir que a él debo mi formación, en un sentido amplio, durante los últimos años. A través suyo he sabido de la existencia de la Teoría de Ecuaciones Integrales, *el Hansen*, el *truco de la réplica*... Además, y a pesar mío, me ha hecho aceptar la necesidad y utilidad de saber programar. Agradecerle también que haya puesto en mí y en mi trabajo la confianza que algunas veces a mí misma me ha faltado.

Siguiendo en el ámbito del trabajo, debo nombrar a los profesores que me acogieron en sus Universidades durante varios meses. En orden cronológico, los Profesores Lloyd L. Lee y Gerald Newman (OU, *Oklahoma University*, Norman, Oklahoma) y el Profesor Gerhard Kahl (TU, *Technische Universität Wien*, Viena). Durante los meses en OU tuve el privilegio de aprender de una de las personas con más experiencia en Teoría de Líquidos, el Profesor Lee. En la misma medida me impresionó tratarlo en el plano personal. A él, y a su esposa Mónica, así como al matrimonio Newman, les agradezco el trato tan acogedor que recibí de ellos durante mi estancia en OU. Al Profesor Gerhard Kahl tengo que agradecer tanto su dedicación en el plano laboral, como su calidez en el plano personal. Gracias a él y a todo su grupo, por integrarme rápidamente como una más del mismo, superando la barrera del idioma, y por cuidar de esta *sureña* en el frío del Diciembre vienés.

Antes de continuar, y por seguir el hilo de los Profesores extranjeros, me gustaría expresar mi agradecimiento a los Profesores Jean Jacques Weis y Dominique Levesque, con los que he podido colaborar en los trabajos sobre medios porosos. Ellos han realizado todas las simulaciones GCMC de estos sistemas que hemos utilizado muchas veces como guía para el trabajo teórico. En todo momento ha resultado muy fluida la comunicación con ellos, a pesar de la distancia, y han estado siempre abiertos a sugerencias y discusiones.

Para cerrar el apartado académico, quiero nombrar a mi tutor, Pedro Tarazona del Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid. Gracias por su disponibilidad y atención, siendo siempre de gran ayuda en todos los trámites relacionados con la Universidad.

Por otra parte, mi agradecimiento a todas las personas que forman parte de mi grupo de trabajo. En él, vuelvo a incluir a Enrique, ahora no como *director de tesis*. También *en plantilla*, están (estuvo) Marta, a quien dedico esta tesis, Noé (desde hace poco) y Claudio. Compartiendo director de tesis, hemos estado Daniel, Sonia y yo. A todos ellos quiero

agradecer que me hayan aceptado (y aguantado) como soy: con mis histerias, agobios, risas y llantos. A Enrique, gracias en general (incluida alguna colleja). A Marta, unas palabras especiales: desde donde quiera que estés, gracias por tu ayuda en el trabajo y como conexión con el *nivel jefe*, y por las risas, los colores y la música... A Noé, gracias por su atención hacia mí y hacia mi trabajo, por las preguntas (y respuestas, ¡sobre todo por las respuestas!). A Claudio, gracias por estar siempre dispuesto a echar una mano en cualquier cosa y en cualquier momento. A Daniel y a Sonia, pues qué decir después de tanto tiempo compartido...a Daniel, gracias por escucharme y animarme siempre. Y a Sonia, por tantas charlas sobre lo divino y lo humano...

Finalmente, pero no por ello menos importante, apartado especial para mi familia y mis amigos.

A mi familia (mis padres, Isa, Pedro, Maite y Nieves) tengo que agradeceréselo TODO (etéreo y material). Para los mayores no encuentro las palabras que reflejen mi agradecimiento hacia ellos, así que me limito a una: GRACIAS; por estar siempre a mi lado, como apoyo y empuje, por su confianza en mí. A las dos peques, gracias por poner una sonrisa en mi vida y por enseñarme a aprender, otra vez.

Mis amigos han contribuido de maneras muy diversas a que esta Tesis pudiera tomar forma. Los que quizá más de cerca hayan compartido conmigo las penurias y alegrías de este período han sido Carlos (brillo y luz), Mónica (mi hada madrina), Mar (mi maestra), Eva (la amistad hecha persona), Quique (Karma) y Ana Guajara (mi niña). Pero mi agradecimiento va además para todos los que nombro a continuación, también responsables de alguna manera de que mi terminara su Tesis; por eso gracias a Carmen, Cristina, Inma, Fausto, Raúl, Víctor, Ana Zahra, Lidia, Sonia, David y Belén.

A Bárbara y a Inmita, por estar siempre pendientes de mí. A Begoña, *mi vecina*, gracias por escucharme y aportar siempre una opinión crítica, pero a la vez cálida y comprensiva.

Para terminar, quiero agradecer a Manfred su apoyo, su comprensión y su confianza en mí y en mi trabajo en este último año de Tesis. El me ha aportado en muchas ocasiones la calma y la tranquilidad necesarias para trabajar y para escribir.

Este trabajo ha sido financiado por la Dirección General de Investigación del Ministerio de Ciencia y Tecnología en el marco del proyecto PB97-0258-C02 y del proyecto BFM2001-1017-C03-01.

Índice general

1. Introducción	1
I SISTEMAS EQUILIBRADOS: RELACIONES DE CIERRE AUTOCONSISTENTES	9
2. TEORÍA DE ECUACIONES INTEGRALES	11
2.1. Fundamentos	11
2.2. Fluidos simples	16
2.3. Fluidos moleculares	19
2.4. Resolución numérica de la ecuación OZ	25
2.4.1. Fluidos simples	26
2.4.2. Fluidos moleculares	27
3. PROPIEDADES DE LOS SISTEMAS EQUILIBRADOS	31
3.1. Propiedades termodinámicas	32
3.2. El factor de estructura	39
3.3. Relaciones de consistencia	42
3.3.1. Consistencia termodinámica	43

3.3.2. El teorema de separación cero	45
4. RELACIONES DE CIERRE AUTOCONSISTENTES: LA RELACIÓN ZSEP	51
4.1. El problema de la consistencia termodinámica en la Teoría de Ecuaciones Integrales	51
4.2. La relación de cierre ZSEP	53
4.3. Una aplicación: el fluido de esferas interpenetrables	58
II FLUIDOS CONFINADOS EN UN MEDIO POROSO DESORDENADO	73
5. FORMALISMO GENERAL	75
5.1. El método de la réplica	76
5.2. Las ecuaciones ROZ	79
5.3. Propiedades del fluido confinado	83
5.4. Simulación GCMC del fluido confinado	87
5.5. Una aplicación: el fluido de esferas duras confinado en una matriz porosa	89
5.6. Las ecuaciones ROZ generales para sistemas multicomponentes; tratamiento de la polidispersidad	104
6. FLUIDO MOLECULAR CONFINADO	113
6.1. Las ecuaciones ROZ para fluidos moleculares	113
6.2. Propiedades del fluido molecular confinado	116
6.3. Una aplicación: el fluido de moléculas diatómicas duras confinado en una matriz porosa de esferas duras	118

III EL FLUIDO DIPOLAR	137
7. SISTEMAS POLARES EN EQUILIBRIO	139
7.1. Características generales del fluido dipolar	139
7.1.1. El modelo DHS y la Teoría de Ecuaciones Integrales	143
7.1.2. La constante dieléctrica estática	144
7.2. La mezcla de esferas duras dipolares y esferas duras	149
7.3. Un modelo de electrolito no primitivo	152
8. EL FLUIDO DIPOLAR CONFINADO	163
8.1. El fluido dipolar confinado en una matriz neutra	163
8.2. El fluido dipolar confinado en una matriz cargada	179
9. RESUMEN Y CONCLUSIONES	195
 APÉNDICES	
A. LA FUNCIÓN ESTRELLA	199
B. DEMOSTRACIÓN DEL TEOREMA DE SEPARACIÓN CERO	203
Bibliografía	209
Índice alfabético	217

Índice de figuras

2.1. Representación esquemática de dos moléculas lineales referidas a un sistema de referencia axial.	20
2.2. Esquema general de la resolución numérica de una ecuación OZ con una relación de cierre cualquiera.	26
4.1. Energía libre de exceso por partícula del fluido de esferas interpenetrables.	64
4.2. Función de distribución par del fluido de esferas interpenetrables. . . .	65
4.3. Función de distribución par del fluido de esferas interpenetrables. . . .	66
4.4. Solución de la ecuación OZ con una relación de cierre autoconsistente que cumple las consistencias termodinámicas, pero no el ZST y solución con significado físico dada por ZSEP.	67
4.5. Inversa del factor de estructura del sistema para estados de fracción de empaquetamiento alta.	68
4.6. Región de soluciones accesibles a la ecuación integral con la aproximación ZSEP	69
4.7. Función de correlación par y número de coordinación $n(r)$ en la aproximación ZSEP en condiciones extremas.	70
4.8. Función puente extraída de los datos de simulación y ZSEP.	71
5.1. Funciones de correlación total fluido-fluido, fluido-matriz y réplica-réplica para el Caso 2 del fluido de esferas duras confinado.	98

5.2. Funciones puente ZSEP, logaritmo de las funciones cavidad y valor resultante del ZST para el Caso 2 del fluido de esferas duras confinado.	99
5.3. Funciones de correlación total fluido-fluido, fluido-matriz y réplica-réplica para el Caso 3 del fluido de esferas duras confinado.	100
5.4. Funciones puente ZSEP, logaritmo de las funciones cavidad y valor resultante del ZST para el Caso 3 del fluido de esferas duras confinado.	101
5.5. Funciones de correlación total fluido-fluido, fluido-matriz y réplica-réplica para el Caso 5 del fluido de esferas duras confinado.	101
5.6. Funciones puente ZSEP, logaritmo de las funciones cavidad y valor resultante del ZST para el Caso 5 del fluido de esferas duras confinado.	104
6.1. Interacción entre dos moléculas diatómicas duras heteronucleares.	119
6.2. Funciones de distribución centro-centro del fluido de moléculas diatómicas duras confinado.	124
6.3. Funciones de distribución centro-centro del fluido de moléculas diatómicas duras confinado.	125
6.4. Funciones de distribución centro-centro del fluido de moléculas diatómicas duras confinado.	126
6.5. La función de distribución átomo-átomo y átomo-matriz para los mismos estados que en la figura 6.3.	128
6.6. La función de distribución átomo-átomo y átomo-matriz para los mismos estados que en la figura 6.4.	129
6.7. Dependencia radial del parámetro de orden orientacional.	130
6.8. Potencial químico del fluido de moléculas diatómicas duras.	133
6.9. Potencial químico del fluido frente a $\rho_1 d_a^3$ (a) y frente a $\rho_1 d_{11}^3$ (b).	135
7.1. Esquema del modelo de interacción entre dos esferas dipolares.	141

8.1. Representación bidimensional de una configuración de partículas de dos modelos de matriz con el mismo volumen libre.	164
8.2. Factor de estructura concentración-concentración para una mezcla equilibrada DHS/HS (figuras (a) y (b)) y compresibilidad isoterma (figuras (c) y (d)) para la misma y para el sistema equivalente parcialmente congelado.	170
8.3. Factor de estructura concentración-concentración para una mezcla equilibrada DHS/HS (figuras (a) y (b)) y compresibilidad isoterma (figuras (c) y (d)) para la misma y para el sistema equivalente parcialmente congelado.	171
8.4. Compresibilidad isoterma del fluido dipolar libre (DHS) y los casos HS1, HS2, alt1 y alt2.	173
8.5. Energía interna ((a) y (b)) y potencial químico ((c) y (d)) del fluido dipolar confinado.	174
8.6. La constante dieléctrica estática del fluido DHS confinado en una matriz HS y en una matriz aleatoria.	178
8.7. Figura (a): componente radial de la función $h_b(\mathbf{12})$. Figura (b): coeficiente $h_{11}^{110}(r)$ para las mismas condiciones.	179
8.8. Energía interna de exceso, separada en sus dos contribuciones fluido-matriz y fluido-fluido, y potencial químico para los modelos A y B considerados.	186
8.9. Compresibilidad isoterma del fluido dipolar confinado en una matriz cargada, Modelos A y B.	187
8.10. La constante dieléctrica del fluido dipolar confinado en una matriz cargada para dos densidades de matriz. Se comparan los resultados teóricos con los de simulación GCMC, los de la mezcla equilibrada equivalente y los del fluido dipolar confinado en una matriz neutra.	188
8.11. Mínimo autovalor de la matriz de estabilidad M y compresibilidad isoterma de la mezcla equilibrada de cargas y dipolos.	190

8.12. Coeficiente angular $h_{100}^{d+}(r)$ para el Modelo A y el Modelo B de fluido dipolar confinado en una matriz cargada.	191
8.13. Coeficientes angulares relevantes en el Modelo A y en Modelo B.	192
8.14. Función de distribución $g^{+-}(r)$ de las correlaciones entre iones de dife- rente signo en los Modelos A y B de matriz.	193

Índice de tablas

3.1. Propiedades termodinámicas en fluidos de un solo componente.	37
3.2. Propiedades termodinámicas en una mezcla de N componentes.	38
4.1. Para la fracción de empaquetamiento, $\eta = 0.3$, propiedades termodinámicas correspondientes al fluido de esferas interpenetrables, obtenidas mediante las diferentes rutas, y parámetros ZSEP con los que se obtuvieron.	63
4.2. Para la fracción de empaquetamiento, $\eta = 0.5$, propiedades termodinámicas correspondientes al fluido de esferas interpenetrables, obtenidas mediante las diferentes rutas, y parámetros ZSEP con los que se obtuvieron.	63
5.1. En esta tabla se recogen los detalles numéricos de los Casos 1-6. Se han utilizado los siguientes símbolos: $\langle \text{GD} \dots \rangle$ =resultado de la relación de Gibbs-Duhem, $\langle \langle \dots \rangle \rangle$ =resultados de los ZST, $[\dots]$ =HNC, (\dots) =PY, ROZ/SC=resultado de las ecuaciones ROZ bajo la aproximación ZSEP autoconsistente. La tabla continúa en la página siguiente.	102
6.1. Valores teóricos (HNC y VM) de la compresibilidad isoterma y el potencial químico del fluido de moléculas diatómicas duras confinado en una matriz de esferas duras, y de simulación GCMC de este último. La relación de diámetros es $d_{00}/d_a = 1$	131

6.2. Valores teóricos (HNC y VM) de la compresibilidad isoterma y el potencial químico del fluido de moléculas diatómicas duras confinado en una matriz de esferas duras, y de simulación GCMC de este último. La relación de diámetros es $d_{00}/d_a = 3$	132
7.1. Tabla resumen del comportamiento asintótico de los coeficientes angulares significativos de la función de correlación dipolo-dipolo en los modelos DHS, DHS/HS y DHS/ChHS.	158
8.1. Tabla resumen de los diferentes casos del modelo DHS/HS estudiado.	172
8.2. Propiedades termodinámicas y constante dieléctrica del fluido dipolar confinado en una matriz de esferas duras. En la columna de etiqueta Eq. aparecen los valores de la mezcla equilibrada DHS/HS.	175
8.3. Propiedades termodinámicas y constante dieléctrica del fluido dipolar confinado en una matriz de esferas duras (casos alt1, alt2, alt3 y alt4). La mezcla equilibrada equivalente es inestable en estos casos.	176
8.4. Propiedades termodinámicas y constante dieléctrica del fluido dipolar confinado en una matriz generada a temperatura $\beta_0 = \beta$: Modelo A. Resultados teóricos (ROZ) en aproximación HNC y de simulación (GCMC) comparados con la mezcla equilibrada equivalente (Eq.)	185
8.5. Propiedades termodinámicas y constante dieléctrica del fluido dipolar confinado en una matriz generada a alta temperatura $\beta_0 = 0.005\beta$: Modelo B. Resultados teóricos (ROZ) en aproximación HNC y de simulación (GCMC).	185

Capítulo 1

Introducción

La Teoría de Ecuaciones Integrales es una de las herramientas que la Física Estadística proporciona para el estudio de los fluidos. Estos sistemas se caracterizan por la ausencia de orden translacional de largo alcance que coexiste con un orden local, en algunos casos muy acusado. Esta situación un tanto paradójica es la que complica particularmente el estudio del estado líquido. Es también la razón por la que la descripción de la estructura microscópica ha de realizarse mediante funciones que representan promedios estadísticos: las funciones de distribución. Dichas funciones constituyen el objetivo central de la Teoría de Ecuaciones Integrales en el ámbito de la Mecánica Estadística. En concreto, de las diversas familias de teorías desarrolladas a lo largo del Siglo XX, esta Tesis se centra en la Teoría de Ornstein-Zernike [Ornstein y Zernike (1914)]. Esta Teoría, cuyo origen está estrechamente vinculado con la teoría de fenómenos críticos, ha dado lugar a las ecuaciones integrales que con mayor éxito han sido aplicadas en el estudio de fluidos en equilibrio.

Por otra parte, la estructura microscópica y la termodinámica asociada al estado en que se encuentra el sistema, están íntimamente relacionadas. La Física Estadística fundamental, junto con las Teorías de Ecuaciones Integrales, proporcionan las expresiones matemáticas que reflejan esta conexión entre propiedades microscópicas y macroscópicas.

Una vez se sentaron las bases en la primera mitad del Siglo XX, la Teoría de Ecuaciones Integrales ha sido utilizada ampliamente en la descripción de fluidos simples

(monoatómicos). El modelo más sencillo de fluido simple es aquél en el que las partículas que lo componen son esferas del mismo tamaño a las que únicamente se impone la condición de no solapamiento. Considerando esta interacción estrictamente repulsiva (de hecho, una barrera infinita de potencial con un alcance igual al diámetro de la partícula) se consigue reproducir la estructura esencial de un fluido denso a distancias cortas. Existen por supuesto modelos más realistas, pero es importante destacar cómo el modelo de esferas duras ha quedado como paradigma o referente en la Teoría de Líquidos. A lo largo de esta Tesis se utilizará este modelo y modificaciones del mismo en este sentido de modelo de referencia.

Aunque existen fluidos reales que sí se corresponden con modelos simples como el fluido de esferas duras¹, en la mayor parte de las situaciones de interés, los modelos simples resultan insuficientes. Esto ha motivado que la Teoría se haya ido extendiendo en un afán de abordar modelos más realistas. Esta evolución ha estado además favorecida por el acceso a ordenadores cada vez más potentes, que han permitido la resolución de problemas numéricos cada vez más complejos. Así, se ha ampliado el formalismo al tratamiento de fluidos multicomponentes, fluidos moleculares, sistemas polares o electrolitos [Hansen y McDonald (1986)]. Se han desarrollado incluso modelos de fluidos complejos como soluciones coloidales o soluciones de polímeros. En una línea diferente, la Teoría se ha extendido a fluidos inhomogéneos, lo que ha servido para analizar la influencia de una frontera física que limita al fluido [Henderson (1992)].

Puede considerarse así que, por una parte fue aumentando la complejidad del sistema a tratar, y por otra, el grado de detalle en la descripción del mismo. Sin embargo, se dio un salto cualitativo al aplicar la Teoría de Ecuaciones Integrales al estudio de *fluidos confinados en medios porosos desordenados* [Madden y Glandt (1988)]. Desde un punto de vista experimental, estos sistemas presentan una fenomenología muy rica. La presencia del sustrato poroso desordenado modifica el comportamiento del fluido. Su diagrama de fases presenta así ciertas peculiaridades respecto al del fluido libre. Se ha observado experimentalmente el desplazamiento de las líneas de coexistencia en el diagrama de fases de un fluido confinado respecto al del fluido libre, la aparición de nuevas separaciones de fase y fenómenos de mojado entre otros. En todos ellos juega un papel determinante, como se ha dicho, la presencia del medio poroso que confina

¹Desde hace años se pueden diseñar sistemas coloidales en los que las partículas se comportan como esferas duras. Véase por ejemplo el trabajo de Bartlett *et. al.* (1992).

al fluido, y las características del mismo (distribución de tamaños de poro, grado de porosidad, composición del medio, etc.).

Además de su interés académico, numerosas aplicaciones tecnológicas basadas en mecanismos de catálisis, purificación, separación de gases, filtrado, etc. utilizan como sustrato un material poroso. Por ello, el comportamiento de un fluido que se mueve en este tipo de medios se ha convertido en objeto de estudio tanto experimental como teórico. En cuanto a la enorme cantidad de estudios experimentales en esta línea, por poner algunos ejemplos, se han analizado las transiciones de fase del CO₂ confinado en un vidrio Vycor [Duffy *et. al.* (1995)] y la condensación por capilaridad del N₂ en el mismo sustrato mediante la técnica de aniquilación *positron/positronium*. En una línea diferente, se han utilizado los fenómenos de adsorción para analizar la estructura del propio sustrato. Así por ejemplo, la adsorción de N₂ se ha empleado en la descripción de medios porosos con distribuciones de tamaño de poro muy estrechas [Wilkinson *et. al.* (1992)]. La determinación del tamaño y la geometría de los poros o del grosor de las paredes entre poros es extremadamente difícil. Se ha demostrado que la técnica de difracción de Rayos-X combinada con la utilización del nitrógeno adsorbido en el medio proporciona una valiosa información de los detalles de la estructura del sustrato.

Pero volviendo al punto de vista teórico, estos sistemas han supuesto un gran reto. Se había aplicado la Teoría de Fluidos inhomogéneos a fluidos confinados en un solo poro, existiendo numerosos trabajos en esta línea [Henderson (1992)]. De este modo se puede analizar la influencia del confinamiento sobre el fluido para diferentes geometrías del poro (dos paredes plano-paralelas, poro esférico o cilíndrico). Sin embargo, este tipo de modelos no describe la situación experimental buscada, en la que el medio ha dividido el espacio accesible al fluido en cavidades con muy diferentes geometrías y tamaños, existiendo además conectividad entre ellas. En un sistema como éste hay dos aspectos característicos esenciales: *confinamiento* y *desorden*.

Madden y Glandt (1988) fueron los primeros en presentar un enfoque que tiene en cuenta ambas condiciones, abordando el problema global del fluido *confinado* en el medio poroso *desordenado*. Consideran el tratamiento de un fluido sometido a un campo externo, que varía en el espacio de acuerdo a una determinada distribución de probabilidad, que determina las posiciones de las partículas de matriz. Para una descripción más sencilla, puede asociarse esta distribución al enfriado rápido de un fluido, en equilibrio a una temperatura más alta. Sin embargo, esta última condición no

es necesaria para el razonamiento [Madden (1992)]. Se ha construido así un sistema muy parecido a una mezcla binaria en equilibrio. La diferencia radica en que la distribución de las posiciones de las partículas de la matriz no se ve afectada por la presencia del fluido. Por tanto, existen dos tipos de promedios a tener en cuenta. Uno, el referido al fluido, equilibrado para una determinada distribución de la matriz. El otro, el promedio sobre todas las posibles distribuciones de las partículas de la misma.

Una vez planteada esta descripción del sistema, Madden y Glandt (1988) hacen un análisis en términos de diagramas de Mayer. Determinan los que corresponden a este sistema, y los que, apareciendo en una mezcla binaria equilibrada, no lo hacen aquí. A partir de dicho análisis se deducen además unas ecuaciones tipo Ornstein-Zernike (OZ) que permiten estudiar la estructura del sistema.

En un trabajo posterior, Given y Stell (1992) vuelven sobre esta idea. Sin embargo, su enfoque es cualitativamente diferente, considerando un sistema que no presenta equilibrio termodinámico global, sino sólo parcial. La forma de abordar la descripción de estos sistemas es la aplicación del *método de la réplica*. Este había surgido en otro contexto (el estudio de los vidrios de espín [Edwards y Anderson (1975), Edwards y Jones (1976)]). Sin embargo, ha resultado ser una herramienta extremadamente útil en la descripción de toda una clase de sistemas: los sistemas parcialmente congelados (*partly quenched* o *quenched-annealed*). Estos se caracterizan por presentar desorden y mantener ciertos grados de libertad congelados. Así, en el caso tratado aquí, es la distribución de la matriz la que aporta el desorden, y sus partículas mantienen los grados de libertad traslacionales congelados.

El método hace uso del isomorfismo existente entre el sistema anteriormente descrito y uno equilibrado formado por $(s + 1)$ componentes, en el caso límite $s \rightarrow 0$. De estos $(s + 1)$ componentes, uno corresponde a la matriz (ahora móvil), y los otros s son copias idénticas y no interactuantes del componente fluido (*réplicas*). Es decir, dos partículas pertenecientes a una misma réplica interactúan mediante el potencial que describe al fluido, mientras que si pertenecen a réplicas diferentes, no interactúan entre sí. La construcción de este sistema es completamente artificial, en el sentido de que no representa ningún sistema físico y debe entenderse únicamente como un método matemático que facilita el tratamiento del sistema físico real.

Aplicando este método, pueden también deducirse las ecuaciones OZ asociadas al

sistema, conocidas ahora como ecuaciones ROZ (*Replica Ornstein Zernike*) [Given y Stell (1992)], algo diferentes a las que Madden y Glandt (1988) habían presentado. De hecho, estas últimas resultan ser un caso particular de las ecuaciones ROZ. Además de la estructura, se han podido determinar también las expresiones que permiten calcular las propiedades termodinámicas del fluido confinado [Rosinberg *et. al.* (1994), Kierlik *et. al.* (1995)].

Una vez desarrollada la Teoría de fluidos confinados, han sido muy numerosos los modelos estudiados. Así por ejemplo, el modelo de adsorción de un fluido de esferas duras en una matriz de esferas duras ha sido ampliamente examinado: en las aproximaciones PY [Fanti *et. al.* (1990); Lomba *et. al.* (1993)], HNC [Lomba *et. al.* (1993)] y mediante simulación numérica [Lomba *et. al.* (1993); Meroni *et. al.* (1996)]. Asimismo, se han analizado modelos de fluidos de Lennard-Jones en una matriz de esferas duras [Vega *et. al.* (1993)], estudiando además su diagrama de fases [Page y Monson (1996)]. La alteración del comportamiento crítico de un fluido confinado ha sido también objeto de estudio [Pitard *et. al.* (1995)]. Se han hecho nuevas propuestas en cuanto a la construcción de la matriz [Van Tassel (1999)]. Recientemente, se ha analizado el comportamiento de una mezcla binaria confinada en una matriz porosa [Paschinger y Kahl (2000); Schöll-Paschinger *et. al.* (2001)], para lo que se ha extendido el formalismo a fluidos de dos componentes.

Sin embargo, son muchas las líneas que todavía quedan por explorar dentro del campo de los fluidos confinados en medios porosos. En esta Tesis se apuntan algunas de estas líneas (la utilización de aproximaciones teóricas más sofisticadas, el tratamiento de fluidos y matrices multicomponentes) y se desarrolla una de ellas: el tratamiento de fluidos moleculares confinados. Desde el punto de vista puramente teórico, esto supone la extensión de todo el formalismo de la réplica al tratamiento explícito de grados de libertad orientacionales en las partículas del fluido.

Estos modelos se acercan más a las situaciones experimentales antes mencionadas (adsorción de CO₂ o de N₂), pero además se abren las puertas al tratamiento de una clase de fluidos de particular interés tanto teórico como experimental: los fluidos polares. Estos fluidos, tanto en estado puro como formando parte de mezclas, presentan una rica fenomenología que puede ser modificada por la presencia del sustrato poroso. Además de estudiar la influencia de la matriz sobre la estructura y la termodinámica del fluido, se puede estudiar ahora su influencia sobre las propiedades dieléctricas del mismo. Esta

influencia será mayor cuanto más importantes sean las interacciones electrostáticas entre el fluido y la matriz. Por este motivo, será interesante estudiar matrices formadas por partículas cargadas, pero que conservan la neutralidad de la carga neta.

El hecho de considerar un sustrato poroso cargado no supone solamente un aumento del grado de complejidad del sistema, sino un cambio esencial en el mismo. Las cargas juegan un importante papel en los fenómenos de adsorción, presentes en muchas de las técnicas de separación y análisis, entre ellas, la cromatografía de líquidos. En esta última, se hace pasar una solución por una columna constituida por un material poroso en el que se espera que el soluto quede adsorbido. Una de las propiedades que se suele aprovechar para favorecer este proceso de adsorción es la afinidad electrostática entre el sustrato y el soluto. Por otra parte, puede ser de utilidad conocer la posible interacción entre el eluyente (compuesto utilizado para extraer las partículas adsorbidas en la primera fase del proceso) y el sustrato, para optimizar la técnica.

Desde un punto de vista académico, en el ámbito de la Teoría de Ecuaciones Integrales, el modelo tiene un gran interés. Las escasas diferencias en la estructura y termodinámica de un sistema parcialmente congelado y la mezcla equilibrada de los mismos componentes, es una característica común a muchos de los modelos hasta ahora estudiados [Ford *et. al.* (1995)]. Sin embargo, se espera que no ocurra lo mismo en el caso de una especie dipolar y una especie cargada. El hecho de que las cargas no puedan redistribuirse en presencia de las partículas polares (efecto de apantallamiento propio de las soluciones iónicas), debe verse reflejado en la distribución de las orientaciones relativas de los dipolos. De hecho, ya se ha observado una modificación en el fenómeno de apantallamiento en el fluido en un sistema en el que las partículas del mismo son también esferas cargadas [Hribar *et. al.* (1997)]. Se espera que este efecto provocado por la presencia de la matriz congelada sea aún más evidente en el caso del fluido dipolar.

Por tanto, podría decirse que *el objetivo último de esta Tesis es el de estudiar un modelo de fluido dipolar confinado en un medio poroso cargado*. Hasta llegar a cumplir dicho objetivo, se han realizado diversos trabajos, aumentando el grado de complejidad de los sistemas a tratar, que han dado lugar a contribuciones por sí mismas significativas.

Esta memoria de Tesis se ha dividido en tres partes, en un intento de exponer los

contenidos con la mayor claridad. Si bien no se puede decir que las tres partes sean independientes, sí parecía clara una separación en bloques temáticos, diferentes, aunque íntimamente relacionados. Se sigue así el siguiente esquema

- La Parte I, aborda la descripción de sistemas en equilibrio. En ella se exponen las bases de la Teoría de Ecuaciones Integrales para fluidos simples y moleculares, así como la manera de llevar a la práctica todo el formalismo (Capítulo 2), y las diferentes propiedades que se pueden calcular dentro de esta Teoría en ambos sistemas (Capítulo 3).

La Ecuación Integral de Ornstein-Zernike no se puede resolver de manera exacta. Se ha invertido un importante esfuerzo en el desarrollo de teorías aproximadas que permitan obtener descripciones precisas del sistema a analizar. Así, se han propuesto aproximaciones cada vez más sofisticadas, con un mayor rango de validez tanto en la escala de densidades y temperaturas, como en cuanto a los modelos a los que se pueden aplicar. Una de las líneas que se ha seguido en este sentido está basada en el cumplimiento de las llamadas relaciones de consistencia entre diferentes propiedades del sistema. El Capítulo 4 está dedicado a este grupo, conocido como teorías autoconsistentes, y en concreto a una de ellas, la conocida como relación ZSEP. En él se expone una de las contribuciones originales de esta Tesis: *la aplicación de la llamada aproximación ZSEP autoconsistente al modelo de fluido de esferas interpenetrables*.

Esta Parte se complementa con dos Apéndices. En el primero de ellos (Apéndice A) se da una definición detallada de la *función estrella*, utilizada en el cálculo del potencial químico. El segundo (Apéndice B) está dedicado a la demostración del Teorema de Separación Cero, uno de los puntos centrales en el desarrollo de la aproximación ZSEP.

- Una segunda Parte de la Tesis está dedicada a sistemas parcialmente congelados. Esta Parte está dividida en dos Capítulos. En el primero de ellos (Capítulo 5) se presenta el método de la réplica aplicado al estudio de fluidos confinados en medios porosos desordenados. Se hace también una revisión de la forma de abordar estos sistemas mediante simulaciones numéricas, ya que los resultados obtenidos a partir de esta última técnica, han servido a lo largo de todo el trabajo como una referencia para las diferentes teorías utilizadas.

En este Capítulo 5 aparecen además otros resultados originales de esta Tesis. El primero de ellos es *la aplicación de la aproximación ZSEP al fluido de esferas duras confinado en una matriz de esferas duras*. Con este estudio se perseguían dos objetivos diferentes, por una parte profundizar en el conocimiento del modelo, hasta ahora estudiado únicamente mediante las aproximaciones más sencillas; por otra, probar la flexibilidad de la aproximación ZSEP para adaptarse a la clase de sistemas parcialmente congelados.

En la última Sección del Capítulo se presenta *la extensión del formalismo de la réplica a fluidos y matrices porosas multicomponentes*. Esta extensión ha dado lugar al desarrollo de una Teoría que posibilita el tratamiento de fluidos y matrices polidispersas, que se presenta aquí por completitud.

En el Capítulo 6 se expone *la extensión del formalismo de la réplica al estudio de fluidos moleculares confinados*, lo que podría decirse que constituye un punto de inflexión en el desarrollo de esta Tesis, ya que ha hecho posible la realización del resto de los trabajos. El formalismo se validó mediante *la aplicación al fluido de moléculas diatómicas duras*.

- En la tercera y última Parte de la Tesis se consideran sistemas polares. En el Capítulo 7 se describe el comportamiento del fluido dipolar puro, de las mezclas polares-no polares, y las soluciones iónicas.

Finalmente, en el Capítulo 8 se recogen los resultados que se han obtenido al resolver *un modelo sencillo de fluido dipolar confinado en una matriz porosa neutra (para estudiar exclusivamente los efectos del confinamiento y el desorden) y en una matriz cargada*. Se cumple así el objetivo mencionado de poder analizar el efecto de confinar el fluido dipolar en una matriz cargada. Estos sistemas se han comparado con las correspondientes mezclas equilibradas.

Las conclusiones más relevantes de esta Tesis se presentan en el Capítulo 9.

Parte I

SISTEMAS EQUILIBRADOS: RELACIONES DE CIERRE AUTOCONSISTENTES

Capítulo 2

TEORÍA DE ECUACIONES INTEGRALES

En este Capítulo, se pretende simplemente hacer una compilación de conceptos ampliamente conocidos de Mecánica Estadística de fluidos, y en concreto de la Teoría de Ecuaciones Integrales. No se presentan por tanto demostraciones ni desarrollos detallados, sino que es más bien una descripción del contexto en el que se ha realizado este trabajo de tesis. Asimismo, servirá para establecer la notación que se va a utilizar a lo largo de toda la memoria.

2.1. Fundamentos

La Teoría de Ecuaciones Integrales aparece en el contexto de la Mecánica Estadística de fluidos como una herramienta eficaz en el estudio de la estructura de los mismos. Y lo hace a través del conocimiento de las llamadas *funciones de distribución*, en general de n partículas. Estas, dan una idea de cómo se separa de una distribución completamente aleatoria (gas ideal) la estructura de un fluido en el que sus partículas interactúan mediante un cierto potencial. Más en concreto, la función de distribución de n partículas se interpreta como la probabilidad de encontrar una partícula en la posición \mathbf{r}_1 con orientación Ω_1 , otra en la posición \mathbf{r}_2 con orientación Ω_2 , etc. simultáneamente e independientemente de donde estén situadas las $N - n$ partículas restantes, respecto a la misma probabilidad en el caso del gas ideal (partículas distribuidas al azar).

Según esto, la función de distribución de un gas ideal $g_{id}^n(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{n}) = 1$. Esta función $g^n(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{n})$ está directamente relacionada con la función densidad de probabilidad a través de la igualdad:

$$g^{(n)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{n}) = \rho^{(n)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{n}) \bigg/ \prod_{i=1}^n \rho^{(1)}(\mathbf{i}) \quad (2.1)$$

donde $\mathbf{i} = \mathbf{r}_i, \Omega_i$, indica la posición y orientación de la partícula i .

Cuando el fluido es homogéneo (todas las posiciones del mismo son equivalentes) e isótropo (no existe ninguna dirección privilegiada), la función depende únicamente de las posiciones relativas entre las partículas, y no de las posiciones absolutas. Además, $\rho^{(1)}(\mathbf{i}) = \rho/\Omega$ ¹, es decir, la función densidad de probabilidad de una sola partícula deja de ser una función local y coincide con la densidad media del fluido.

En cuanto a los modelos de potenciales de interacción, los que aquí se van a tratar, son de tipo *par*, es decir, sólo se consideran interacciones entre pares de partículas, despreciando las contribuciones de 3, 4, ..., n cuerpos. De forma genérica serán funciones de las posiciones y orientaciones de dos partículas $u(\mathbf{1}, \mathbf{2})$. En el caso concreto de fluidos homogéneos e isótropos puede escribirse $u(\mathbf{r}_{12}, \Omega_1, \Omega_2)$, siendo $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$.

Asimismo, para la mayor parte de los fluidos, es suficiente conocer la función de distribución de dos partículas $g(\mathbf{r}_{12}, \Omega_1, \Omega_2)$ para describir los aspectos más significativos de su estructura (teorías pares). Así se hará también a lo largo de todo este trabajo.

Por lo tanto, puede decirse que, una vez hechas estas restricciones, el objetivo principal de la teoría que se va a utilizar es el cálculo de la *función de distribución par*, de un fluido homogéneo e isótropo compuesto por partículas que interaccionan entre sí a través de un cierto potencial, también par.

Para facilitar la notación, y dado que todo lo que se va a plantear en el resto del Capítulo va a estar referido a fluidos homogéneos e isótropos, se va a escribir la dependencia en posiciones y orientaciones en la forma **(12)**, aunque esto represente realmente $(\mathbf{r}_{12}, \Omega_1, \Omega_2)$.

A partir de la función de distribución par, se define la llamada *función de correlación*

¹donde $\Omega = 4\pi$ para las moléculas lineales y $\Omega = 8\pi^2$ para las no lineales

total, que no es más que

$$h(\mathbf{12}) = g(\mathbf{12}) - 1 \quad (2.2)$$

es decir, la $g(\mathbf{12})$ desplazada.

Para calcular la función de distribución par, se resuelve la *ecuación integral de Ornstein-Zernike*, junto con la llamada *relación de cierre*. La ecuación OZ establece, en el contexto de Ecuaciones Integrales, la definición de la *función de correlación directa*, $c(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ [Hansen y McDonald (1986)]

$$h(\mathbf{12}) = c(\mathbf{12}) + \rho \int d\mathbf{3} h(\mathbf{13}) c(\mathbf{32}) \quad (2.3)$$

En el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), la función de correlación directa $c(\mathbf{12})$ se define como la segunda derivada funcional del funcional energía libre respecto a la densidad local. La ecuación OZ aparece entonces como una consecuencia de esta definición y la de la función de distribución par en su límite uniforme (límite de las teorías no locales) [Evans (1979)].

Para resolver la ecuación OZ, se tiene que hacer uso de otra relación que es también exacta, la relación de cierre [Hansen y McDonald (1986)]

$$h(\mathbf{12}) = \exp[-\beta u(\mathbf{12}) + h(\mathbf{12}) - c(\mathbf{12}) + b(\mathbf{12})] \quad (2.4)$$

donde, utilizando la notación anterior, $u(\mathbf{12})$ es el potencial de interacción entre dos partículas y $\beta = 1/k_B T$, siendo k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. Aparece además una nueva función $b(\mathbf{12})$, llamada *función puente*. Es habitual encontrar la definición de la función puente de acuerdo a su desarrollo en diagramas [Hansen y McDonald (1986)] que representan integrales de funciones de Mayer

$$b(\mathbf{12}) = \int d\mathbf{3} d\mathbf{4} f(\mathbf{13}) f(\mathbf{34}) f(\mathbf{42}) f(\mathbf{14}) f(\mathbf{32}) + \dots \quad (2.5)$$

Sin embargo, también puede expresarse como una suma infinita de integrales en las que aparecen funciones de correlación directa de órdenes superiores a dos, a saber

$$\begin{aligned} b(\mathbf{12}) &= \frac{1}{2!} \rho^2 \int d\mathbf{3} d\mathbf{4} c_{134} h_{32} h_{42} \\ &+ \frac{1}{3!} \rho^3 \int d\mathbf{3} d\mathbf{4} d\mathbf{5} c_{1345} h_{32} h_{42} h_{52} \\ &+ \frac{1}{4!} \rho^4 \int d\mathbf{3} d\mathbf{4} d\mathbf{5} d\mathbf{6} c_{13456} h_{32} h_{42} h_{52} h_{62} + \dots \end{aligned} \quad (2.6)$$

Esta es la forma habitual de encontrar la definición de la función puente en el contexto de la Teoría del Funcional de la Densidad [Iyetomi e Ichimaru (1983), Chihara (1978)]. Escrita de esta manera, resulta más fácil dar una interpretación física a esta función, como se comentará más adelante. Observando tanto la expresión (2.6) como la (2.5), se comprende que no es posible conocer de manera exacta el valor de $b(\mathbf{12})$. Sí se conocen algunas de sus características, por ejemplo se sabe que la función puente es de corto alcance. También se acepta una universalidad en cuanto a su forma, debido a la universalidad en general de la estructura de corto alcance [Rosenfeld y Ashcroft (1979)], siempre que se trate de potenciales con características geométricas similares.

Han sido muchas las propuestas para aproximar esta función, que han dado lugar otras tantas teorías. La más sencilla de todas es la conocida como HNC (*hypernetted chain*), que consiste simplemente en despreciar la contribución de la función puente

$$b_{HNC} = 0 \quad (2.7)$$

La relación de cierre se reduce entonces a

$$h(\mathbf{12}) + 1 = \exp[-\beta u(\mathbf{12}) + h(\mathbf{12}) - c(\mathbf{12})] \quad (2.8)$$

Aunque pueda parecer una aproximación demasiado drástica, lo cierto es que describe con suficiente precisión la estructura de multitud de modelos de fluidos homogéneos, especialmente aquellos en los que aparecen interacciones de largo alcance.

Otra aproximación muy utilizada por sus buenos resultados es la llamada aproximación de Percus-Yevick (PY), que se puede interpretar como una linearización de la relación de cierre HNC (2.8)

$$h(\mathbf{12}) + 1 = \exp[-\beta u(\mathbf{12})](1 + h(\mathbf{12}) - c(\mathbf{12})) \quad (2.9)$$

Esta, proporciona además una solución analítica para el fluido de esferas duras [Hansen y McDonald (1986)] que reproduce de manera exacta el segundo y tercer coeficiente del virial. Para este mismo fluido, HNC da sin embargo peores resultados. Puede decirse en general que la teoría HNC es más precisa en la región de distancias largas, mientras que PY reproduce mejor la estructura de distancias cortas entre las partículas. Por esta razón, en potenciales con interacciones de largo alcance, se espera que HNC sea más eficaz, mientras que PY se hará relevante en potenciales fuertemente

repulsivos. En el Capítulo 4 se presentan otras aproximaciones más sofisticadas, las llamadas relaciones de cierre o teorías *autoconsistentes*.

Volviendo a la función de correlación total, es habitual descomponerla en dos sumandos

$$h(\mathbf{12}) = c(\mathbf{12}) + s(\mathbf{12}) \tag{2.10}$$

donde $s(\mathbf{12})$ se denomina normalmente la *función de correlación indirecta* o *función serie*. Intuitivamente, puede decirse que $h(\mathbf{12})$ describe de manera global las correlaciones entre dos partículas. Estas correlaciones se dan de forma directa entre estas dos partículas, debido a la interacción entre ellas, y también de forma indirecta, es decir, mediadas por el resto de partículas del sistema (aunque siempre a través de correlaciones pares entre este resto de partículas). Las primeras, quedan recogidas en la función $c(\mathbf{12})$, y las segundas, en $s(\mathbf{12})$. Para visualizar esta idea, se puede expresar la ecuación integral OZ de forma recursiva, obteniendo una suma infinita de integrales en la que únicamente aparecen funciones de correlación directa de dos partículas

$$\begin{aligned} h(\mathbf{12}) &= c(\mathbf{12}) \\ &+ \rho \int d\mathbf{3} c(\mathbf{13})c(\mathbf{32}) \\ &+ \rho^2 \int d\mathbf{3}d\mathbf{4} c(\mathbf{13})c(\mathbf{34})c(\mathbf{42}) \\ &+ \rho^3 \int d\mathbf{3}d\mathbf{4}d\mathbf{5} c(\mathbf{13})c(\mathbf{34})c(\mathbf{45})c(\mathbf{52}) + \dots \end{aligned} \tag{2.11}$$

Puede utilizarse una representación diagramática para estas integrales, de la forma

$$h(12) = \underbrace{\text{○} \xrightarrow{c} \text{○}}_{c(12)} + \underbrace{\text{○} \xrightarrow{c} \bullet \xrightarrow{c} \text{○} + \text{○} \xrightarrow{c} \bullet \xrightarrow{c} \bullet \xrightarrow{c} \text{○} + \text{○} \xrightarrow{c} \bullet \xrightarrow{c} \bullet \xrightarrow{c} \bullet \xrightarrow{c} \text{○} + \dots}_{s(12)} \tag{2.12}$$

Cada diagrama representa un grupo de integrales correspondiente a uno de los sumandos del desarrollo (2.11). Los círculos blancos numerados corresponden a las coordenadas no integradas y los enlaces, a funciones $c(\mathbf{ij})$ dependientes de coordenadas sobre las que sí se integra (círculos negros). Cada uno de estos últimos lleva además asociado un factor ρ .

Según lo dicho, tanto la función de correlación indirecta como la función puente recogen correlaciones indirectas entre dos partículas, en el sentido de que en ambas

participan el resto de partículas del sistema. Sin embargo, existe una diferencia esencial entre ellas: mientras que $s(\mathbf{12})$ lo hace únicamente a través de correlaciones pares (todas las funciones que aparecen en su definición son funciones de dos partículas), en la función puente están implicadas correlaciones de tres, cuatro, o más partículas (como se ve en la expresión (2.6)). En el Capítulo 4, se discutirá la posibilidad de expresar la función puente como un funcional de la función de correlación indirecta $b[s(\mathbf{12})]$.

Todo lo dicho hasta ahora se ha referido a fluidos formados por partículas idénticas (un solo componente). La extensión de la teoría a mezclas de varios componentes es directa [Hansen y McDonald (1986)]. La ecuación OZ se convierte ahora en un sistema de ecuaciones, una para cada una de las interacciones considerada. De forma genérica se puede escribir una de estas ecuaciones, la correspondiente a la interacción entre el componente α y el λ , como

$$h^{\alpha\lambda}(\mathbf{12}) = c^{\alpha\lambda}(\mathbf{12}) + \sum_{\xi} \rho_{\xi} \int d\mathbf{3} h^{\alpha\xi}(\mathbf{13})c^{\xi\lambda}(\mathbf{32}) \quad (2.13)$$

donde, como se ve, se ha introducido un sumatorio sobre todos los componentes en el segundo sumando. Existirá de igual manera una relación de cierre para cada correlación

$$h^{\alpha\lambda}(\mathbf{12}) = \exp[-\beta u^{\alpha\lambda}(\mathbf{12}) + h^{\alpha\lambda}(\mathbf{12}) - c^{\alpha\lambda}(\mathbf{12}) + b^{\alpha\lambda}(\mathbf{12})] \quad (2.14)$$

Así, habrá que resolver ahora el sistema de ecuaciones (2.13) junto con las relaciones (2.14).

Quedan así expuestos de una forma muy simplificada los puntos principales de la Teoría de Ecuaciones Integrales. En los dos siguientes apartados se va a particularizar el formalismo a dos categorías muy amplias de fluidos:

- aquellos en los que puede establecerse una simetría esférica (fluidos simples)
- aquellos en los que hay que tratar de forma explícita los grados de libertad orientacionales (fluidos moleculares).

2.2. Fluidos simples

Se entiende por un fluido simple aquél formado por partículas esféricas idénticas, por lo que el tipo de potencial que rige las interacciones entre ellas es radial. Esta

simetría esférica permite hacer una serie de simplificaciones importantes respecto a la teoría general:

- Las funciones que aparecen en todo el formalismo dependerán exclusivamente de la distancia entre los centros de las dos partículas. De forma genérica, $f(\mathbf{12}) = f(r_{12})$. Así por ejemplo, la función de distribución par, pasa a llamarse *función de distribución radial*. Puede interpretarse ahora como la probabilidad de, dada una partícula en el origen de coordenadas, encontrar otra a una distancia r de ella (como siempre, respecto a la misma probabilidad en una distribución al azar).
- Al no existir dependencia en las orientaciones de las partículas, pueden hacerse de forma trivial las integrales sobre los ángulos cuando aparezcan. Así, la ecuación OZ y la relación de cierre se escribirán como

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int d\mathbf{r}_3 h(\mathbf{r}_{13})c(\mathbf{r}_{32}) \quad (2.15)$$

$$h(r_{12}) + 1 = \exp[-\beta u(r_{12}) + h(r_{12}) - c(r_{12}) + b(r_{12})] \quad (2.16)$$

donde, como siempre $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$.

Una forma habitual de resolver esta ecuación (2.15) es hacerlo en el espacio de Fourier, donde la ecuación integral se convierte en algebraica. Con la notación habitual, $\tilde{f}(\mathbf{k})$ será la transformada de Fourier en tres dimensiones de $f(\mathbf{r})$, definida como

$$\tilde{f}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (2.17)$$

La ecuación OZ en el espacio de Fourier adquiere la forma

$$\tilde{h}(k) = \tilde{c}(k) + \rho\tilde{h}(k)\tilde{c}(k) \quad (2.18)$$

de donde puede despejarse $\tilde{h}(k)$

$$\tilde{h}(k) = \frac{\tilde{c}(k)}{1 - \rho\tilde{c}(k)} \quad (2.19)$$

En cuanto a los potenciales de interacción que pueden aparecer dentro de esta categoría, los más representativos son el potencial de *esferas duras* (HS) y el potencial

de *Lennard-Jones* (LJ). El primero es un potencial puramente repulsivo y sirve como paradigma de potencial de un fluido simple. Tiene la forma

$$u^{HS}(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (2.20)$$

siendo σ el diámetro de la partícula. Físicamente, este potencial no hace más que prohibir el solapamiento entre dos partículas del sistema.

Respecto al potencial de Lennard-Jones, tiene una parte repulsiva de corto alcance y un pozo atractivo, tendiendo a anularse a distancias largas. Su expresión es

$$u^{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.21)$$

donde σ es la distancia a la que el potencial se anula, pasando de repulsivo a atractivo y ε es el valor de u^{LJ} en el mínimo del pozo. Realmente, se conoce como *Lennard-Jones* al grupo de potenciales con esta forma funcional, aun con otros exponentes en el decaimiento de la función. Según esto, se denomina a esta forma concreta (2.21), *Lennard-Jones* 12 – 6. Se trata de un potencial más realista que el de esferas duras y describe con precisión sistemas de gases nobles entre otros.

Finalmente, el formalismo extendido a mezclas aparece también de forma simplificada. El sistema de ecuaciones OZ en el espacio de Fourier puede expresarse ahora en forma matricial

$$\tilde{\mathbf{H}}(k) = \tilde{\mathbf{C}}(k) + \tilde{\mathbf{H}}(k) \boldsymbol{\rho} \tilde{\mathbf{C}}(k) \quad (2.22)$$

donde, el elemento $\{\alpha\lambda\}$ de la matriz $\tilde{\mathbf{H}}(k)$ es la función $\tilde{h}^{\alpha\lambda}(k)$. De forma equivalente, el de la matriz $\tilde{\mathbf{C}}(k)$ es $\tilde{c}^{\alpha\lambda}(k)$. Son por tanto matrices simétricas, ya que $\tilde{f}^{\alpha\lambda}(k) = \tilde{f}^{\lambda\alpha}(k)$. En cuanto a $\boldsymbol{\rho}$, se trata de una matriz diagonal cuyos únicos elementos no nulos corresponden a las densidades parciales de cada componente ($[\boldsymbol{\rho}]_{\alpha\alpha} = \rho_\alpha = N_\alpha/V$).

Es habitual también encontrar la ecuación (2.22) en función de la matriz $\tilde{\mathbf{\Gamma}}(k) = \tilde{\mathbf{H}}(k) - \tilde{\mathbf{C}}(k)$ formada por las diferentes funciones de correlación indirecta $[\tilde{\mathbf{\Gamma}}]_{\alpha\lambda}(k) = \tilde{s}^{\alpha\lambda}(k)$

$$\tilde{\mathbf{\Gamma}}(k) = [\tilde{\mathbf{C}}(k) + \tilde{\mathbf{\Gamma}}(k)] \boldsymbol{\rho} \tilde{\mathbf{C}}(k) \quad (2.23)$$

$$\tilde{\mathbf{\Gamma}}(k) = \tilde{\mathbf{C}}(k) \boldsymbol{\rho} \tilde{\mathbf{C}}(k) [\mathbf{I} - \boldsymbol{\rho} \tilde{\mathbf{C}}(k)]^{-1} \quad (2.24)$$

donde \mathbf{I} es la matriz unidad.

La utilización de esta forma de la ecuación OZ tiene la ventaja de eliminar la necesidad de calcular la transformada de Fourier inversa de las funciones $\tilde{h}^{\alpha\lambda}(k)$, lo que en el caso de potenciales duros plantea importantes inestabilidades numéricas.

Para describir mezclas de fluidos simples pueden utilizarse modelos de varios componentes de esferas duras que se diferencien en sus tamaños, o interacciones LJ con diferentes parámetros σ y ε . En esta categoría entran también los fluidos cargados (electrolitos, sales fundidas), sobre los que se incidirá en la última parte de la memoria, dado que las peculiaridades del potencial de Coulomb introducen una problemática diferente.

2.3. Fluidos moleculares

Por fluido molecular se entiende aquél en el que, porque así lo impone la geometría de las partículas que lo componen, o lo que es lo mismo, así lo determina el tipo de interacción entre ellas, aparecen grados de libertad orientacionales que hay que tratar explícitamente. Los sistemas que se van a considerar continúan siendo isótropos, pero han dejado de serlo las partículas que lo constituyen.

Entran en esta categoría los modelos ISM (de centros de interacción), en los que se supone que cada molécula está formada por dos o más partículas esféricas separadas una distancia L (*elongación*), no necesariamente superior al diámetro de cada una de ellas. En concreto para moléculas diatómicas, un modelo muy utilizado es aquél en el que cada molécula la forman dos esferas duras fusionadas (*hard dumbell*). Este modelo se describirá con detalle en el Capítulo 6.

También se consideran fluidos moleculares aquellos en los que a un potencial de corto alcance radial se suman interacciones multipolares. A esta categoría pertenece por ejemplo un modelo común de fluido dipolar, en el que las partículas son esferas duras con un cierto vector momento dipolar \mathbf{m} asociado a cada una de ellas. Las interacciones entre dos de estas partículas dependerán tanto de los módulos de los vectores \mathbf{m}_1 y \mathbf{m}_2 como de la orientación relativa entre ambos. Este fue uno de los primeros modelos utilizados en la descripción de un sistema de gran interés como es el H_2O . De nuevo este modelo de fluido dipolar se estudiará en detalle en la última parte de la memoria (Capítulo 7). En cuanto al formalismo, la manera más sencilla de tratar explícitamente los grados de libertad orientacionales es a través del desarrollo

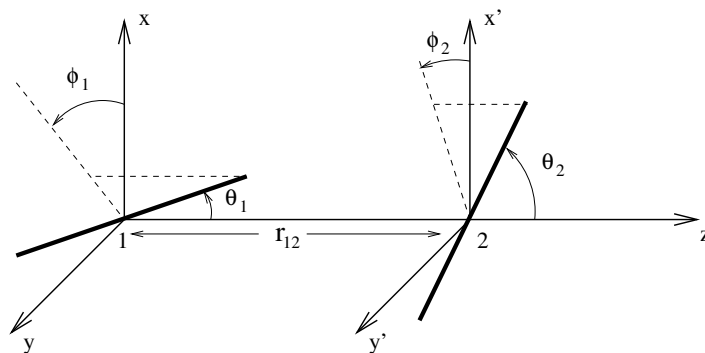


Figura 2.1: Representación esquemática de dos moléculas lineales referidas a un sistema de referencia axial.

de las funciones en una base que forme un conjunto completo y ortogonal. Si no se impone ninguna restricción, las interacciones (y por tanto, cualquiera de las funciones de correlación implicadas) dependen de la distancia entre los centros de masas de dos partículas, y las orientaciones de cada una de ellas: $f(r, \mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2)$, siendo $\mathbf{\Omega}_i = (\theta_i, \phi_i, \chi_i)$, los tres ángulos de Euler. Blum y Torruella (1972) sentaron las bases teóricas del tratamiento de este caso completamente general, utilizando como base para el desarrollo de cada función el conjunto de invariantes rotacionales.

Sin embargo, cuando las partículas tienen simetría axial (grupos $C_{\infty v}$ y $D_{\infty h}$) como es el caso de las moléculas lineales y de las esferas dipolares, la dependencia en el tercer ángulo de Euler desaparece. Se puede entonces utilizar la base ortogonal de armónicos esféricos para hacer los desarrollos y todo el formalismo se simplifica de manera drástica [Lado (1982a)]. Dado que es el utilizado en esta Tesis, este formalismo simplificado se presenta a continuación.

Lo primero que se debe hacer para poder desarrollar las funciones en la base elegida, es escoger un sistema de referencia adecuado. En principio, cada función dependerá, además de la distancia entre los centros de las dos partículas (r), de la orientación de cada una de ellas (θ_1, ϕ_1 y θ_2, ϕ_2), determinada ahora por dos de los tres ángulos de Euler. Para simplificar aún más esta dependencia, se puede elegir el llamado *sistema de referencia axial*. Este viene determinado por la elección del Eje Z de coordenadas como el eje de unión entre los centros de masas de las dos moléculas. Así, cada función dependerá únicamente de r, θ_1, θ_2 y $\phi_{12} = \phi_1 - \phi_2$. En la figura 2.1 se representan de forma esquemática dos moléculas lineales en el sistema de referencia axial. Según esto, el desarrollo en armónicos esféricos de una función genérica $f(12) = f(r, \theta_1, \theta_2, \phi_{12})$

tendrá la forma

$$f(12) = 4\pi \sum_{l_1, l_2=0}^{\infty} \sum_{m=-l_{min}}^{l_{min}} f_{l_1 l_2 m}(r) Y_{l_1 m}(\omega_1) Y_{l_2 \bar{m}}(\omega_2) \quad (2.25)$$

donde se ha utilizado la siguiente notación

$$l_{min} = \text{Mínimo}(l_1, l_2) \quad (2.26)$$

$$\bar{m} = -m \quad (2.27)$$

$$\omega_i = (\theta_i, \phi_i) \quad (2.28)$$

No siempre todos los coeficientes de la serie (2.25) son independientes. Pueden existir simetrías adicionales en el sistema, y éstas se reflejan en igualdades que coeficientes con ciertos índices deben cumplir.

Al igual que en el caso de líquidos simples, es deseable, para facilitar su resolución, expresar la ecuación OZ en el espacio de Fourier

$$\tilde{h}(12) = \tilde{c}(12) + \frac{\rho}{4\pi} \int d\omega_3 \tilde{h}(13) \tilde{c}(32) \quad (2.29)$$

Con un desarrollo formalmente equivalente al de la expresión (2.25), ahora en el espacio de Fourier, para cada función

$$\tilde{f}(12) = 4\pi \sum_{l_1, l_2=0}^{\infty} \sum_{m=-l_{min}}^{l_{min}} \tilde{f}_{l_1 l_2 m}(k) Y_{l_1 m}(\omega'_1) Y_{l_2 \bar{m}}(\omega'_2), \quad (2.30)$$

la ecuación OZ se separa en un sistema de ecuaciones, una para cada coeficiente. Sustituyendo los desarrollos de $\tilde{s}(12)$ y $\tilde{c}(12)$ en la ecuación (2.29), y teniendo en cuenta las propiedades de ortogonalidad de los armónicos esféricos [Abramowitz y Stegun (1964)], se obtiene

$$\begin{aligned} 4\pi \sum_{l_1 l_2 m} \tilde{h}_{l_1 l_2 m}(k) Y_{l_1 m}(\omega'_1) Y_{l_2 \bar{m}}(\omega'_2) &= 4\pi \sum_{l_1 l_2 m} \tilde{c}_{l_1 l_2 m}(k) Y_{l_1 m}(\omega'_1) Y_{l_2 \bar{m}}(\omega'_2) \\ &+ 4\pi \rho \sum_{l_1 l_2 l_3 m} (-1)^m \tilde{h}_{l_1 l_3 m}(k) \tilde{c}_{l_3 l_2 m}(k) Y_{l_1 m}(\omega'_1) Y_{l_2 \bar{m}}(\omega'_2) \end{aligned} \quad (2.31)$$

de donde, igualando término a término, se llega al conjunto de ecuaciones OZ mencionado

$$\tilde{h}_{l_1 l_2 m}(k) = \tilde{c}_{l_1 l_2 m}(k) + \rho \sum_{l_1 l_2 l_3 m} (-1)^m \tilde{h}_{l_1 l_3 m}(k) \tilde{c}_{l_3 l_2 m}(k) \quad (2.32)$$

Para cada valor del número cuántico m , se pueden agrupar los coeficientes de cada función en una matriz de rango infinito $[\tilde{\mathbf{F}}_m(k)]_{l_1 l_2} = \tilde{f}_{l_1 l_2 m}(k)$, con $l_1, l_2 \geq m$. De este modo, el sistema de ecuaciones (2.32) se puede expresar como un sistema de ecuaciones matriciales, una para cada valor de m

$$\tilde{\mathbf{H}}_m(k) = \tilde{\mathbf{C}}_m(k) + (-1)^m \tilde{\mathbf{H}}_m(k) \rho \tilde{\mathbf{C}}_m(k) \quad (2.33)$$

donde ρ es un escalar. También aquí es común encontrar esta ecuación en función de una matriz $\tilde{\mathbf{\Gamma}}_m(k) = \tilde{\mathbf{H}}_m(k) - \tilde{\mathbf{C}}_m(k)$, obteniéndose

$$\tilde{\mathbf{\Gamma}}_m(k) = (-1)^m [\mathbf{I} - (-1)^m \rho \tilde{\mathbf{C}}_m(k)] \tilde{\mathbf{C}}_m(k) \rho \tilde{\mathbf{C}}_m(k) \quad (2.34)$$

En cuanto a la relación de cierre, habrá que calcular de manera explícita los coeficientes del desarrollo en armónicos esféricos de la exponencial que en ella aparece. Sólo entonces puede separarse en un conjunto de relaciones, una para cada coeficiente

$$h_{l_1 l_2 m}(r) + \delta_{l_1 l_2 m, 000} = \langle e^{[-\beta u(\mathbf{12}) + h(\mathbf{12}) - c(\mathbf{12}) + b(\mathbf{12})]} | l_1 l_2 m \rangle \quad (2.35)$$

donde se ha utilizado la notación $\langle \dots | l_1 l_2 m \rangle$ para designar la proyección sobre los armónicos esféricos correspondientes

$$\langle \dots | l_1 l_2 m \rangle = \frac{1}{4\pi} \int \int d(\omega_1) d(\omega_2) \dots Y_{l_1 m}^*(\omega_1) Y_{l_2 m}(\omega_2) \quad (2.36)$$

Así, el sistema de ecuaciones matriciales OZ (2.34) puede ya resolverse junto con el conjunto de relaciones de cierre (2.35). Sin embargo, a la hora de hacerlo hay que tener en cuenta los siguientes detalles:

- El sistema de ecuaciones visto está formado por matrices de rango infinito.
- Los desarrollos de funciones en el espacio real han sido realizados en el sistema de referencia axial (ecuación (2.25)). Sin embargo, para las funciones en el espacio de Fourier, se ha utilizado un sistema de referencia diferente, en el que el Eje Z coincide ahora con la dirección del vector \mathbf{k} (*sistema de referencia k*).

En cuanto al primer punto, está claro que en la práctica, habrá que trincar los desarrollos en algún término, convirtiéndolos en finitos. De este modo, también las

matrices se hacen de rango finito y el sistema puede resolverse numéricamente. El truncar el desarrollo supone realmente fijar un valor máximo del número cuántico m (m_{max}). De este modo, las matrices $\tilde{\mathbf{F}}_m(k)$ tendrán rango $m_{max} - m + 1$. Se ha comprobado por ejemplo al estudiar un modelo de moléculas diatómicas lineales con elongaciones moderadas [Lado (1982b)], que truncando el desarrollo en orden 4, se comete un error suficientemente pequeño. En este caso, habrá que resolver un sistema de 5 ecuaciones matriciales (para $m = 0, 1, 2, 3, 4$), con matrices de rango 5, 4, 3, 2, 1 respectivamente.

El segundo punto mencionado es más delicado y requiere una especial atención. Formalmente, la utilización del sistema k en el espacio de Fourier es muy ventajoso para desacoplar la ecuación OZ en coeficientes. Sin embargo, trae consigo otras complicaciones. Debido al cambio de sistema de referencia, **no** va a cumplirse en general que los coeficientes $\tilde{f}_{l_1 l_2 m}(k)$ sean la transformada de Fourier de los $f_{l_1 l_2 m}(r)$.

Para ver la relación entre ellos, habrá que hacer coincidir ambos sistemas de referencia antes de realizar la transformación al espacio de Fourier. Así, se habrá de aplicar una rotación [Edmonds (1960)] al sistema axial, utilizado en el espacio real, hasta hacerlo coincidir con el sistema k , utilizado en el espacio de Fourier. Tras esta operación, los nuevos coeficientes (en el espacio real, pero referidos al sistema k) $f(r; l_1 l_2 l)$, se pueden escribir en función de los antiguos² [Lado (1982a)] en la forma

$$f(r; l_1 l_2 l) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} \sum_{m=-l_{min}}^{l_{min}} \langle l_1 m l_2 \bar{m} | l_1 l_2 l 0 \rangle f_{l_1 l_2 m}(r) \quad (2.37)$$

donde, $\langle l_1 m l_2 \bar{m} | l_1 l_2 l 0 \rangle$ es el coeficiente de Clebsch-Gordan correspondiente. Los números cuánticos asociados a la rotación que hace coincidir ambos sistemas de referencia son l , que toma valores entre $|l_1 - l_2|$ y $l_1 + l_2$ y $M = m + \bar{m} = 0$. Una vez en el sistema k , es momento de hacer la transformada de Fourier, obteniendo como resultado

²Se trata simplemente de expresar el momento angular de dos partículas descrito por los números cuánticos $\{l_i, m_i\}$ en términos del momento angular total l . Hay que recordar que el operador L^2 conmuta con l_1^2 y l_2^2 , pero no con l_{1z} y l_{2z} .

$$\begin{aligned} \tilde{f}(12) &= 4\pi \sum_{l_1 l_2 m} \left[\sum_l \langle l_1 m l_2 \bar{m} | l_1 l_2 l 0 \rangle \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} \right. \\ &\quad \left. \times 4\pi i^l \int_0^\infty dr r^2 f(r; l_1 l_2 l) j_l(kr) \right] Y_{l_1 m}(\omega'_1) Y_{l_2 \bar{m}}(\omega'_2) \end{aligned} \quad (2.38)$$

En esta expresión, $j_l(kr)$ es la función esférica de Bessel de orden l [Abramowitz y Stegun (1964)]. Extrayéndolos de esta expresión, los coeficientes en el espacio de Fourier

$$\tilde{f}(k; l_1 l_2 l) = 4\pi i^l \int_0^\infty dr r^2 f(r; l_1 l_2 l) j_l(kr) \quad (2.39)$$

Por último, identificando término a término las expresiones (2.30) y (2.38), se llega a la relación que se buscaba

$$\tilde{f}_{l_1 l_2 m}(k) = \sum_l \langle l_1 m l_2 \bar{m} | l_1 l_2 l 0 \rangle \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} f(k; l_1 l_2 l) \quad (2.40)$$

Del mismo modo, e invirtiendo todo el proceso, una vez conocidas las funciones en el espacio de Fourier y en el sistema k , se podrán conocer las correspondientes funciones en el espacio real y en el sistema axial.

Finalmente, hay que señalar que otra base muy utilizada en este contexto es la de los invariantes rotacionales, que, en el caso particular de existir simetría axial, pueden escribirse como productos de armónicos esféricos. Los coeficientes de este desarrollo ($f^{l_1 l_2 l}(r)$) se relacionan con los aquí presentados a través de la expresión

$$f(r; l_1 l_2 l) = (-1)^l \frac{\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}{m!} [(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(2l + 1)]^{1/2} f^{l_1 l_2 l}(r) \quad (2.41)$$

siendo $\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ el símbolo $3j$ correspondiente.

Una vez vista esta conexión entre ambos espacios y ambos sistemas de referencia, se puede proceder a resolver el conjunto de ecuaciones OZ junto con la relación de cierre correspondiente.

La extensión de este formalismo a mezclas de N componentes toma como punto de partida la ecuación matricial (2.23). Habrá ahora que desarrollar los elementos de cada matriz en armónicos esféricos, convirtiéndose a su vez en submatrices de coeficientes, como en el caso simple. Hay que tener en cuenta para ello el tipo de componente de que se trate (esférico o no), ya que los desarrollos son entonces diferentes. Así, los desarrollos correspondientes a interacciones entre componentes esféricos se limitan al primer término 000, siendo la submatriz correspondiente de orden 1. Por otro lado, las interacciones tipo esférico-no esférico únicamente tienen términos con $m = 0$ en su desarrollo.

En concreto, en el caso de una mezcla binaria de un componente esférico (a) y otro no esférico (b) las matrices correspondientes a $m = 0$ quedarían organizadas del siguiente modo

$$\tilde{\mathbf{F}}_0(k) = \begin{pmatrix} \tilde{f}_{000}^{aa}(k) & \tilde{f}_{000}^{ab}(k) & \tilde{f}_{010}^{ab}(k) & \tilde{f}_{020}^{ab}(k) & \dots \\ \tilde{f}_{000}^{ba}(k) & \tilde{f}_{000}^{bb}(k) & \tilde{f}_{010}^{bb}(k) & \tilde{f}_{020}^{bb}(k) & \dots \\ \tilde{f}_{100}^{ba}(k) & \tilde{f}_{100}^{bb}(k) & \tilde{f}_{110}^{bb}(k) & \tilde{f}_{120}^{bb}(k) & \dots \\ \tilde{f}_{200}^{ba}(k) & \tilde{f}_{200}^{bb}(k) & \tilde{f}_{210}^{bb}(k) & \tilde{f}_{220}^{bb}(k) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

El resto de matrices ($m = 1, 2, \dots$) tendrían únicamente elementos correspondientes a interacciones tipo bb .

Desde un punto de vista práctico, hay que tener presente que estas matrices son hermíticas. Esta propiedad se deduce de las relaciones de simetría entre los índices del desarrollo, de la simetría de las interacciones $a - b$, $b - a$, y de la relación (2.39). Además, como se verá más adelante, sus valores propios tienen significado físico.

2.4. Resolución numérica de la ecuación OZ

La resolución numérica de la ecuación OZ suele realizarse en el espacio de Fourier, junto con la relación de cierre elegida. La variable espacial r se hace discreta, utilizando un número N de puntos habitualmente equiespaciados, de forma que $r_i = i\Delta r$.

El esquema general de esta resolución es el de un método iterativo (*método de Picard*), que se resume en la figura 2.2. En ella se han utilizado las abreviaturas RC, representando el paso por la relación de cierre y TF, denotando la transformada de

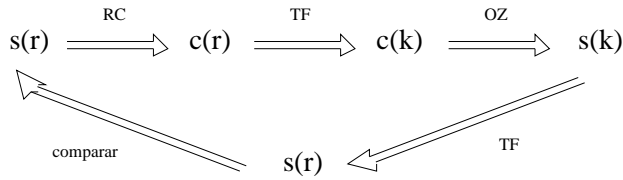


Figura 2.2: Esquema general de la resolución numérica de una ecuación OZ con una relación de cierre cualquiera.

Fourier. Una vez hecha la comparación entre la función de entrada y de salida, se decide si el proceso ha convergido (la diferencia entre ambas es inferior a un cierto error) o no.

2.4.1. Fluidos simples

En el caso de fluidos simples, este esquema es inmediato, teniendo que resolver directamente la ecuación (2.19), expresada en función de $\tilde{s}(k)$. Lo mismo ocurre con su equivalente matricial (2.23) para fluidos multicomponentes.

Además, se utilizan algoritmos que estabilizan y aceleran la convergencia del método. Uno de los más utilizados es el método de Broyles [Broyles (1960)], basado en la mezcla de soluciones anteriores para construir la nueva. Este puede a su vez acelerarse mediante el método Ng [Ng (1974)], que se detalla a continuación por ser el utilizado en la resolución de la mayor parte del trabajo de esta Tesis. Este método utiliza tres soluciones sucesivas de la función ($s_i(r_j)$, $s_{i+1}(r_j)$ y $s_{i+2}(r_j)$, para cada punto r_j) para construir la correspondiente a la nueva iteración ($s_{i+3}(r)$) mediante la relación

$$s_{i+3}(r_j) = s_{i+2}(r_j) + b_1(s_{i+1}(r_j) - s_{i+2}(r_j)) + b_2(s_i(r_j) - s_{i+2}(r_j)) \quad (2.43)$$

Los parámetros de la mezcla b_1 y b_2 se construyen a partir de los errores

$$\begin{aligned} \delta s_i^{(0)} &= \sum_j [s_{i+2}(r_j) - s_{i+1}(r_j)]^2 \\ \delta s_i^{(1)} &= \sum_j [s_{i+2}(r_j) - s_{i+1}(r_j)] [s_{i+1}(r_j) - s_i(r_j)] \\ \delta s_i^{(2)} &= \sum_j [s_{i+2}(r_j) - s_{i+1}(r_j)] [s_i(r_j) - s_{i-1}(r_j)] \end{aligned} \quad (2.44)$$

utilizando las expresiones

$$b_1 = \frac{\begin{vmatrix} \delta_{01} & \delta_{12} \\ \delta_{02} & \delta_{22} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \delta_{11} & \delta_{12} \\ \delta_{12} & \delta_{22} \end{vmatrix}} \quad b_2 = \frac{\begin{vmatrix} \delta_{11} & \delta_{01} \\ \delta_{12} & \delta_{02} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \delta_{11} & \delta_{12} \\ \delta_{12} & \delta_{22} \end{vmatrix}} \quad (2.45)$$

siendo

$$\delta_{01} = \delta s_i^{(0)} - \delta s_i^{(1)} \quad \delta_{02} = \delta s_i^{(0)} - \delta s_i^{(2)} \quad (2.46)$$

$$\delta_{11} = \delta s_i^{(0)} - 2\delta s_i^{(1)}\delta s_{i-1}^{(1)} \quad \delta_{22} = \delta s_i^{(0)} - 2\delta s_i^{(2)}\delta s_{i-1}^{(2)} \quad (2.47)$$

$$\delta_{12} = \delta s_i^{(0)} - \delta s_i^{(1)}\delta s_i^{(2)} - \delta s_{i-1}^{(2)} \quad (2.48)$$

Hay que señalar que para la segunda iteración se considera $b_1 = \delta_{01}/\delta_{11}$ y $b_2 = 0$. En el caso de mezclas, el esquema Ng se mantiene para cada $s^{\alpha\lambda}(r_j)$, extendiendo ahora los sumatorios de las expresiones (2.44) a todas las especies de la mezcla.

Existen otros métodos, tipo Newton-Raphson, también con sus variantes, como la sugerida por Labík *et al.* (1985) (LVM). Un método que ha resultado muy potente es el *algoritmo general de minimización del resto* (GMRES) [Fries y Cosnard (1987); Saad y Schultz (1986,1993)], que es aplicable a cualquier ecuación del tipo $F[x] = 0$, siendo F un operador completamente general.

En todos estos métodos hay que realizar, como se ha dicho, la transformada de Fourier numérica de las funciones de correlación indirecta. Estas se computan mediante un algoritmo de transformada rápida (*fast Fourier transform* (FFT) [Press *et al.* (1992)]).

2.4.2. Fluidos moleculares

En el caso de fluidos moleculares, ha de resolverse el conjunto de ecuaciones matriciales (2.34). El rango de cada ecuación dependerá del m_{max} para el que se haya truncado el desarrollo, siendo en general $m_{max} - m + 1$. Todo el proceso de la figura 2.2 se complica en el cálculo de la transformada de Fourier de los coeficientes. Por un lado, hay que tener en cuenta el cambio del sistema axial al sistema k . Por otro, la transformación es ahora de Hankel.

El esquema general debe ahora descomponerse en varios pasos intermedios. En el caso de moléculas con simetría axial [Lado (1982a)]

1. $s_{l_1 l_2 m}(r)$: Se propone una solución inicial para los coeficientes de la función de correlación indirecta
2. $c_{l_1 l_2 m}(r)$: Mediante la relación de cierre, se calculan los coeficientes de la función de correlación directa:

$$c_{l_1 l_2 m}(r) = h_{l_1 l_2 m}(r) - s_{l_1 l_2 m}(r) \quad (2.49)$$

donde los coeficientes $h_{l_1 l_2 m}(r)$ se obtienen de la proyección sobre los armónicos esféricos correspondientes de la exponencial que aparece en la relación de cierre (ecuaciones (2.35) y (2.36)). Para calcularlos, se tiene que reconstruir la función $s(\mathbf{12})$, y esto se hace a través de la expresión

$$s(\mathbf{12}) = \sum_{m=0}^{m_{max}} \sum_{l_1, l_2=m}^{m_{max}} s_{l_1 l_2 m}(r) P_{l_1 m}(\cos \theta_1) P_{l_2 m}(\cos \theta_2) (-1)^m \alpha_m T_m(\cos \phi_{12}) \quad (2.50)$$

donde, α_m toma valor 1 para $m = 0$ y 2 para $m > 0$, teniendo en cuenta la simetría del sistema. P_{lm} se relaciona con las funciones de Legendre asociadas mediante

$$P_{lm}(\cos \theta) = \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos \theta) \quad (2.51)$$

Finalmente, $T_m(\cos \phi_{12})$ es el polinomio de Chebyshev de orden m .

3. $c(r; l_1 l_2 l)$: Se cambia del sistema axial al sistema k

$$c(r; l_1 l_2 l) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} \sum_{m=-l_{min}}^{l_{min}} \langle l_1 m l_2 \bar{m} | l_1 l_2 l 0 \rangle c_{l_1 l_2 m}(r) \quad (2.52)$$

4. $\tilde{c}(k; l_1 l_2 l)$: Se realiza la transformada de Fourier. Este punto requiere a su vez varios pasos en el cálculo numérico. El cálculo numérico de la integral de la expresión (2.39), que implica la función esférica de Bessel de orden l , ha de realizarse sobre los puntos $\{x_i\}$ tales que $j_l(x_i) = 0$, $i = 0, 1, \dots, l$ (ceros de la función) para garantizar la ortogonalidad. Al no ser éstos equidistantes, no es posible aplicar métodos tipo FFT, por lo que el coste computacional sería muy elevado. Por ello lo que se hace es aprovechar las relaciones de recurrencia por las que se generan las funciones j_l a partir otras de orden inferior [Abramowitz y Stegun (1964)]. De este modo, puede reducirse el cálculo al de una integral que implique una función esférica de Bessel de orden 0 (si el orden de partida l es par)

u orden 1 (si l es impar), de manera que las transformadas de Hankel se reducen a transformadas de Fourier de seno o coseno respectivamente. Este proceso, que se conoce como de *subida o bajada de índices* [Lado (1982a)] se realiza de la siguiente manera

- bajada de índices: $c^\nu(r; l_1 l_2 l)$: Partiendo del coeficiente $c(r; l_1 l_2 l)$, $l > 1$ se reduce a otro de orden $\nu = 0, 1$ para l par o impar respectivamente, mediante la relación recursiva

$$c^{n-2}(r; l_1 l_2 l) = c^n(r; l_1 l_2 l) - (2n - 1)r^{n-1} \int_r^\infty dx \frac{c^n(x; l_1 l_2 l)}{x^{n-1}} \quad (2.53)$$

- $\tilde{c}(k; l_1 l_2 l)$: Se realiza la transformada de

$$\tilde{c}(k; l_1 l_2 l) = 4\pi i^\nu \int_0^\infty dr r^2 c^\nu(r; l_1 l_2 l) j_\nu(kr) \quad (2.54)$$

5. $\tilde{c}_{l_1 l_2 l}(k)$: Se calculan los coeficientes con los que se ha construido la ecuación matricial OZ, a partir de los ya calculados

$$\tilde{c}_{l_1 l_2 l}(k) = \sum_{l=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} \langle l_1 m l_2 \bar{m} | l_1 l_2 l 0 \rangle \tilde{c}(k; l_1 l_2 m) \quad (2.55)$$

6. $\tilde{s}_{l_1 l_2 l}(k)$: De la ecuación OZ, se obtienen los nuevos coeficientes de la función de correlación indirecta.

$$\tilde{\Gamma}_m(k) = (-1)^m [\mathbf{I} - (-1)^m \rho \tilde{\mathbf{C}}_m(k)] \tilde{\mathbf{C}}_m(k) \rho \tilde{\mathbf{C}}_m(k) \quad (2.56)$$

7. $\tilde{s}(k; l_1 l_2 l)$: Invirtiendo el proceso,

$$\tilde{s}(k; l_1 l_2 l) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} \sum_{m=-l_{min}}^{l_{min}} \langle l_1 m l_2 \bar{m} | l_1 l_2 l 0 \rangle \tilde{s}_{l_1 l_2 m}(k) \quad (2.57)$$

8. $\tilde{s}(r; l_1 l_2 l)$: Se calcula la transformada de Fourier inversa sobre los coeficientes, obteniendo $s^\nu(r; l_1 l_2 l)$. Habrá que realizar posteriormente la *subida de índices*

- Las transformadas inversas se calculan mediante la función $j_\nu(kr)$, con $\nu = 0, 1$

$$s^\nu(r; l_1 l_2 l) = \frac{(-i)^\nu}{2\pi^2} \int_0^\infty dk k^2 \tilde{s}(k; l_1 l_2 l) j_\nu(kr) \quad (2.58)$$

- Subida de índices, $s(r; l_1 l_2 l)$: Para calcular los coeficientes de orden $l > 1$

$$s(r; l_1 l_2 l) = s^{n-2}(r; l_1 l_2 l) - \frac{2n-1}{r^{n+1}} \int_0^r dx x^n s^{n-2}(x; l_1 l_2 l) \quad (2.59)$$

9. $s_{l_1 l_2 l}(r)$: Se vuelve a pasar al sistema axial para comparar con la solución inicial propuesta

$$s_{l_1 l_2 l}(r) = \sum_{l=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} \langle l_1 m l_2 \bar{m} | l_1 l_2 l 0 \rangle \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} s(r; l_1 l_2 m) \quad (2.60)$$

Esto completaría una iteración. Hay que prestar una especial atención en cuanto al coste computacional del cálculo de la integral triple del punto 2. Para ello, por un lado, se reconstruye la función de correlación indirecta a partir de los coeficientes evaluados en los N puntos espaciales correspondientes a la variable r y en NG puntos para las variables angulares θ_1, θ_2 y ϕ_{12} . Estos se eligen como los correspondientes a las raíces de los polinomios de Legendre $P_{lm}(\cos \theta_1)$, para los ángulos θ_1, θ_2 , y Chebyshev $T_m(\cos \phi_{12})$, para la variable ϕ_{12} . La integral se calcula mediante la cuadratura de Gauss-Legendre respecto a las variables θ_1, θ_2 y de Gauss-Chebyshev respecto a la variable ϕ_{12} , también utilizando los NG puntos escogidos anteriormente.

Para optimizar estos cálculos, se procede de diferente manera según la región de la variable r . Así, se define un r_{core} , por debajo del cual se considera que la función de distribución par es nula. Una siguiente región $r_{core} < r < r_{limit}$, es la que requerirá un mayor número de puntos en la integración por cuadratura de Gauss, ya que en ésta, la función de distribución tiene una mayor estructura. Por encima de este r_{limit} , puede utilizarse la mitad de puntos para realizar las integraciones angulares. Finalmente, para distancias superiores a un cierto radio de corte r_{cut} , puede hacerse una importante simplificación, linearizando la relación de cierre de la forma

$$c_{l_1 l_2 m}(r) = (h_{000}(r) - 1) [-\beta u_{l_1 l_2 m}(r) + h_{l_1 l_2 m}(r) - c_{l_1 l_2 m}(r) + b_{l_1 l_2 m}(r)] \quad (2.61)$$

Mediante este proceso, se han llegado a realizar cálculos con $N = 8192$, $NG = 40$ para la región $r_{core} < r < r_{limit}$ y $NG = 20$ para valores superiores a r_{core} . Los valores de r_{core} , r_{limit} y r_{cut} son estrictamente dependientes de la forma y alcance del potencial de interacción.

Capítulo 3

PROPIEDADES DE LOS SISTEMAS EQUILIBRADOS

Se ha visto en el Capítulo anterior cómo determinar la estructura microscópica de un líquido a través de la función de distribución $g(\mathbf{12})$ y las funciones de correlación relacionadas con ella. Además del conocimiento de la estructura, es interesante ver cómo ésta está conectada con las magnitudes macroscópicas del sistema y con magnitudes medibles de forma experimental. El estudio de esta conexión es el objetivo del presente Capítulo.

En una primera parte, se verán las expresiones generales para calcular propiedades termodinámicas a partir de las funciones de correlación. Estas expresiones generales se pueden tanto particularizar al caso de fluidos de un solo componente con y sin simetría esférica, como extenderlas a fluidos multicomponentes (de nuevo con y sin simetría esférica).

En un segundo apartado del Capítulo, se analiza el factor de estructura en un fluido simple y sus equivalentes en mezclas.

Por último, se dedica un apartado a presentar ciertas relaciones entre las diferentes propiedades termodinámicas y también estructurales, que serán de gran relevancia a la hora de evaluar la calidad de una aproximación en el contexto de la teoría de ecuaciones integrales.

3.1. *Propiedades termodinámicas*

Las propiedades termodinámicas en las que se ha centrado el estudio a lo largo de esta Tesis para diferentes sistemas han sido:

- la presión
- la compresibilidad isoterma
- la energía interna
- el potencial químico

Todas ellas pueden determinarse mediante expresiones relativamente sencillas una vez conocida la estructura del sistema. Así, se tiene:

1. **La presión:** la ecuación del virial puede expresarse como [Hansen y McDonald (1986)]

$$\beta P = \rho - \frac{\beta \rho^2}{6} \int d\mathbf{1}d\mathbf{2} [g(\mathbf{12}) (\mathbf{r}_{12} \cdot \nabla u(\mathbf{12}))] \quad (3.1)$$

En esta expresión, $\beta = k_B T$, siendo k_B y T , la constante de Boltzmann y la temperatura respectivamente y $\rho = N/V$ es la densidad numérica del sistema.

Las integrales se realizan sobre las coordenadas $\mathbf{1}$ y $\mathbf{2}$ que representan tanto los grados de libertad traslacionales (\mathbf{r}) como orientacionales (ω). Las integrales sobre estos últimos están normalizadas por la integral del elemento de volumen correspondiente, Ω .

2. **La compresibilidad isoterma :** esta magnitud está relacionada con las fluctuaciones en el número de partículas del sistema y aunque se incluye en este apartado de magnitudes termodinámicas, se podría también tratar como una función respuesta del sistema a una variación de la presión. En sistemas de un solo componente, puede calcularse mediante la llamada *ecuación de la compresibilidad* [Hansen y McDonald (1986)]

$$\left(\frac{\partial \beta P}{\partial \rho} \right)^{-1} = \frac{\rho \chi_T}{\beta} = 1 + \rho \int d\mathbf{1}d\mathbf{2} [g(\mathbf{12}) - 1] \quad (3.2)$$

3. **La energía interna:** puede expresarse como suma de dos términos

$$U = U^{id} + U^{ex} \quad (3.3)$$

El primer sumando (U^{id}), correspondería a la energía interna de un sistema en el que las partículas no interactúan entre sí (un gas ideal), y por tanto, en un sistema monoatómico, $U^{id} = \frac{3}{2\beta}N$. En cuanto al segundo término (U^{ex}), recoge las contribuciones a la energía interna debidas a la interacción entre las partículas. Puede expresarse mediante el promedio en el colectivo del potencial de interacción

$$U^{ex} = \frac{N^2}{2V} \int d\mathbf{1}d\mathbf{2} u(\mathbf{12})g(\mathbf{12}) \quad (3.4)$$

4. **El potencial químico:** se ha invertido una parte importante de este trabajo de Tesis en el cálculo de esta magnitud y en deducir las expresiones que lo determinan para los diferentes sistemas tratados. Por ello, es importante analizar de forma un poco más detallada cómo y por qué surge la expresión general deducida por Lee en el año 1992 [Lee (1992)] que ha servido de punto de partida.

El potencial químico da una idea del trabajo que hay que realizar para insertar una nueva partícula en el fluido que se está estudiando. La forma de calcular este trabajo o energía fue propuesta por Kirkwood ya en el año 1935 [Kirkwood (1935) y Kirkwood (1936)]. La ecuación de Kirkwood se basa en la llamada *técnica de carga*, que consiste en ir *activando* gradualmente las interacciones entre las partículas del sistema. Esto puede hacerse acoplando una partícula (*partícula prueba*) a las $N - 1$ restantes que forman el sistema. Siguiendo esta idea, se define un parámetro de acoplamiento λ que toma valor 0 cuando la partícula prueba no aparece en el sistema, y valor 1 cuando se encuentra completamente acoplada al mismo. Siendo $u(\mathbf{r}; \lambda)$ el potencial de interacción par, el potencial químico se calcula como

$$\beta\mu = \beta\mu^{id} + \beta\mu^{ex} \quad (3.5)$$

donde

$$\beta\mu^{id} = -\log \rho\Lambda^3 \quad (3.6)$$

$$\beta\mu^{ex} = \rho \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{1}d\mathbf{2} \frac{\partial u(\mathbf{12}; \lambda)}{\partial \lambda} g(\mathbf{12}; \lambda) \quad (3.7)$$

Al aplicar esta expresión aparece un problema claro: hay que conocer la función de distribución radial $g(\mathbf{12}; \lambda)$ para diferentes valores de λ , es decir, para estados intermedios de acoplamiento de la partícula prueba.

Para evitar este problema, Lee [Lee (1992)] dedujo una nueva expresión para calcular el potencial químico del sistema a partir únicamente de las funciones de correlación de equilibrio del estado termodinámico que se desea estudiar. El punto de partida de su desarrollo es la definición del potencial químico en el colectivo macrocanónico, suponiendo un sistema de $(N - 1)$ partículas expuesto a un potencial externo creado por una partícula prueba. El demuestra que el potencial químico de exceso puede expresarse entonces como

$$\begin{aligned} \beta\mu^{ex} &= \rho \int d\mathbf{1}d\mathbf{2} [s(\mathbf{12}) + b(\mathbf{12}) - h(\mathbf{12}) + \frac{1}{2}h(\mathbf{12})s(\mathbf{12}) + h(\mathbf{12})b(\mathbf{12})] - S^* \\ &= \rho \int d\mathbf{1}d\mathbf{2} [-c(\mathbf{12}) + b(\mathbf{12})(h(\mathbf{12}) + 1) + \frac{1}{2}h(\mathbf{12})s(\mathbf{12})] - S^* \end{aligned} \quad (3.8)$$

donde aparecen las funciones de correlación total $h(\mathbf{12})$, directa $c(\mathbf{12})$ e indirecta $s(\mathbf{12})$ y la función puente $b(\mathbf{12})$. El último término (S^*) se conoce como *función estrella*. El origen de su definición y su forma exacta están descritos en el Apéndice A.

Lee propone una estimación para la función estrella que es la que se ha utilizado en todos los cálculos que se presentan en esta Tesis. Bajo la suposición de que la función puente es un funcional único de la función de correlación indirecta $b[s]$, la función estrella puede aproximarse del siguiente modo

$$S^* \approx \rho \int d\mathbf{1}d\mathbf{2} \frac{h(\mathbf{12})}{s(\mathbf{12})} \int_0^s d\bar{s} b[\bar{s}] \quad (3.9)$$

Así, será posible calcular el último sumando de la expresión del potencial químico siempre y cuando se adopte una forma funcional $b[s]$.

Hasta aquí se han visto las expresiones generales que permiten calcular las magnitudes termodinámicas mencionadas inicialmente. Sin embargo, cuando se estudia un sistema concreto, pueden aprovecharse las propiedades de simetría del mismo para simplificarlas. Este es el caso de los fluidos simples, en el que tanto el potencial de interacción como las funciones de correlación dependen exclusivamente de la distancia entre partículas (r). Esto hace que las integrales sobre los ángulos puedan realizarse de forma trivial.

En el caso de sistemas en los que haya que tratar de forma explícita los grados de libertad orientacionales, se recurrirá de nuevo al desarrollo de las funciones en armónicos esféricos (Capítulo 2). Aquí podrán aprovecharse las propiedades de ortogonalidad

de los mismos para calcular las integrales sobre ángulos. De este modo, todas las magnitudes aparecen únicamente como integrales (radiales) de coeficientes o productos de coeficientes del desarrollo en armónicos esféricos de las diferentes funciones de correlación.

En la tabla 3.1 se recogen las expresiones de las cuatro magnitudes termodinámicas tratadas, particularizadas para fluidos simples y moleculares.

Lo visto anteriormente para la presión, la energía interna y el potencial químico, puede extenderse al caso de fluidos formados por varios componentes. Como es usual en este caso, las expresiones se generalizan añadiendo un sumatorio sobre las especies que tiene en cuenta todas las interacciones posibles entre ellas. De hecho, basta con aplicar el *truco de Onsager* y considerar la naturaleza química de las partículas como un grado de libertad discreto adicional para poder generalizar así todo el formalismo de la Teoría de Fluidos monoatómicos al caso de mezclas.

El cálculo de la compresibilidad isoterma en sistemas multicomponentes requiere la generalización del teorema de fluctuaciones. Esta generalización la llevaron a cabo Kirkwood y Buff ya en el año 1951 [Kirkwood y Buff (1951)], llegando a una expresión aplicable a sistemas con grados de libertad tanto traslacionales como orientacionales.

$$\int d\mathbf{r} h_{\alpha\lambda}(\mathbf{r}) = V \frac{\langle N_\alpha N_\lambda \rangle - \langle N_\alpha \rangle \langle N_\lambda \rangle}{\langle N_\alpha \rangle \langle N_\lambda \rangle} - V \frac{\delta_{\alpha\lambda}}{\langle N_\alpha \rangle} \quad (3.10)$$

donde, N_α es el número de partículas de la especie α , de forma que $\langle N_\alpha \rangle / V = \rho_\alpha$. La relación más directa entre estas fluctuaciones y alguna propiedad termodinámica es la que se establece con el potencial químico

$$\langle N_\alpha N_\lambda \rangle - \langle N_\alpha \rangle \langle N_\lambda \rangle = |A|_{\alpha\lambda} / |A| \quad (3.11)$$

$$A_{\alpha\lambda} = (1/k_B T) (\partial \mu_\alpha / \partial N_\lambda)_{T, V, N_\gamma} \quad (3.12)$$

donde $|A|_{\alpha\lambda}$ representa el cofactor de $A_{\alpha\lambda}$ y $|A| = |A_{\alpha\lambda}|$. Además se sabe que

$$(1/k_B T) (\partial \mu_\alpha / \partial N_\lambda)_{T, V, N_\gamma} = |B|_{\alpha\lambda} / (V |B|) \quad (3.13)$$

$$B_{\alpha\lambda} = \rho_\alpha \delta_{\alpha\lambda} + \rho_\alpha \rho_\lambda \int d\mathbf{r} h_{\alpha\lambda}(\mathbf{r}) \quad (3.14)$$

Para el cálculo de la compresibilidad isoterma, se utilizan además las relaciones

$$\sum_{\alpha} N_{\alpha} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial N_{\beta}} \right)_{T,P,N_{\gamma}} = 0 \quad (3.15)$$

$$(V/k_B T) (\partial \mu_{\alpha} / \partial N_{\beta})_{T,V,N_{\gamma}} = (\partial \mu_{\alpha} / \partial N_{\beta})_{T,P,N_{\gamma}} + \bar{v}_{\alpha} \bar{v}_{\beta} / (\chi_T V) \quad (3.16)$$

En la ecuación (3.16), \bar{v}_{α} es el volumen molar parcial por molécula de la especie α y χ_T , en la notación usual, la compresibilidad isoterma.

Manipulando todas estas relaciones, se llega al resultado final

$$\chi_T k_B T = |B| / \sum_{\alpha,\lambda} \rho_{\alpha} \rho_{\lambda} |B|_{\alpha\lambda} \quad (3.17)$$

En la tabla 3.2 se recogen las expresiones equivalentes a las de la tabla 3.1 en el caso de mezclas. Cuando se trata un sistema concreto, cada expresión adquirirá una forma particular, en ocasiones más sencilla, de acuerdo a las características del potencial que rija las interacciones entre las partículas. Esto se irá viendo a lo largo de esta memoria para los diferentes sistemas que se han estudiado.

Tabla 3.1: Propiedades termodinámicas en fluidos de un solo componente.

	FLUIDO SIMPLE	FLUIDO MOLECULAR
βP	$\rho - \frac{2\pi}{3}\beta\rho^2 \int_0^\infty dr r^3 \frac{du(r)}{dr} g(r)$	$\rho - \frac{2\pi}{3}\beta\rho^2 \sum_{l_1 l_2 m} \int_0^\infty dr r^3 \frac{du_{l_1 l_2 m}(r)}{dr} g_{l_1 l_2 m}(r)$
$\frac{\rho\chi_T}{\beta}$	$1 + 4\pi\rho \int_0^\infty dr r^2 [g(r) - 1]$	$1 + 4\pi\rho \int_0^\infty dr r^2 [g_{000}(r) - 1]$
$\frac{U^{ex}}{N}$	$2\pi\rho \int_0^\infty dr r^2 u(r) g(r)$	$2\pi\rho \int_0^\infty dr r^2 \sum_{l_1 l_2 m} u_{l_1 l_2 m}(r) g_{l_1 l_2 m}(r)$
$\beta\mu^{ex}$	$4\pi\rho \int_0^\infty dr r^2 [-c(r) + \frac{1}{2}h(r)s(r) + (h(r) + 1)b(r)] - S^*$	$4\pi\rho \int_0^\infty dr r^2 [-c_{000}(r) + \frac{1}{2} \sum_{l_1 l_2 m} h_{l_1 l_2 m}(r) s_{l_1 l_2 m}(r)] + \rho \int d\mathbf{1} d\mathbf{2} (h(\mathbf{12}) + 1)b(\mathbf{12}) - S^*$

Tabla 3.2: Propiedades termodinámicas en una mezcla de N componentes.

	MEZCLA-SIMPLE	MEZCLA-MOLECULAR
βP	$\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} - \frac{2\pi}{3}\beta$ $\times \sum_{\alpha\lambda} \rho_{\alpha}\rho_{\lambda} \int_0^{\infty} dr r^3 \frac{du^{\alpha\lambda}(r)}{dr} g^{\alpha\lambda}(r)$	$\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} - \frac{2\pi}{3}\beta$ $\times \sum_{\alpha\lambda} \rho_{\alpha}\rho_{\lambda} \sum_{l_1 l_2 m} \int_0^{\infty} dr r^3 \frac{du_{l_1 l_2 m}^{\alpha\lambda}(r)}{dr} g_{l_1 l_2 m}^{\alpha\lambda}(r)$
$\frac{\chi T}{\beta}$	$ B / \sum_{\alpha\lambda} \rho_{\alpha}\rho_{\lambda} B _{\alpha\lambda}$ $B_{\alpha\lambda} = \rho_{\alpha}\delta_{\alpha\lambda} + 4\pi\rho_{\alpha}\rho_{\lambda} \int dr r^2 h_{\alpha\lambda}(r)$	$ B / \sum_{\alpha\lambda} \rho_{\alpha}\rho_{\lambda} B _{\alpha\lambda}$ $B_{\alpha\lambda} = \rho_{\alpha}\delta_{\alpha\lambda} + 4\pi\rho_{\alpha}\rho_{\lambda} \int dr r^2 h_{\alpha\lambda}^{000}(r)$
$\frac{U^{ex}}{N}$	$2\pi\rho \sum_{\alpha\lambda} x_{\alpha}x_{\lambda} \int_0^{\infty} dr r^2 u^{\alpha\lambda}(r) g^{\alpha\lambda}(r)$	$2\pi\rho \sum_{\alpha\lambda} x_{\alpha}x_{\lambda} \int_0^{\infty} dr r^2 \sum_{l_1 l_2 m} u_{l_1 l_2 m}^{\alpha\lambda}(r) g_{l_1 l_2 m}^{\alpha\lambda}(r)$
$\beta\mu_{\alpha}^{ex}$	$4\pi \sum_{\lambda} \rho_{\lambda} \int_0^{\infty} r^2 [-c^{\alpha\lambda}(r)$ $+ \frac{1}{2} h^{\alpha\lambda}(r) s^{\alpha\lambda}(r)$ $+ (h^{\alpha\lambda}(r) + 1) b^{\alpha\lambda}(r)] - S^*$	$4\pi \sum_{\lambda} \rho_{\lambda} \int_0^{\infty} dr r^2 [-c_{000}^{\alpha\lambda}(r)$ $+ \frac{1}{2} \sum_{l_1 l_2 m} h_{l_1 l_2 m}^{\alpha\lambda}(r) s_{l_1 l_2 m}^{\alpha\lambda}(r)]$ $+ \sum_{\lambda} \rho_{\lambda} \int d\mathbf{1} d\mathbf{2} (h^{\alpha\lambda}(\mathbf{12}) + 1) b^{\alpha\lambda}(\mathbf{12}) - S^*$

3.2. El factor de estructura

El factor de estructura estático es una magnitud microscópica estructural medible experimentalmente. En esta Sección se verá la conexión entre éste y la función de distribución radial. Parece lógico pensar *a priori* que dicha conexión exista, ya que ambos dan información sobre la distribución espacial de los centros de masas de las partículas que forman el fluido. Se verá también la importancia del factor de estructura en la determinación de posibles transiciones de fase en un fluido (gas-líquido, líquido-líquido, líquido-sólido).

Los experimentos de difracción (de neutrones, de rayos-X) son los que permiten medir el factor de estructura. En ellos, se hace incidir sobre un sistema un haz monocromático (de neutrones, rayos-X), con un vector de onda \mathbf{k}_0 . Se mide tras el impacto la intensidad de la radiación dispersada en un ángulo ϕ . En el caso de un fluido formado por N partículas de una sola especie atómica, la intensidad de dicha radiación difractada con vector de onda \mathbf{k}_1 , es proporcional a

$$I(\mathbf{k}) \propto \left\langle \left| \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right|^2 \right\rangle = \left\langle \left(\sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right) \left(\sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right) \right\rangle \quad (3.18)$$

donde, $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$. Introduciendo ahora la definición de densidad local de una partícula y su transformada de Fourier

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{k}) &= \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\ &= \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \end{aligned} \quad (3.20)$$

se puede expresar la intensidad del haz difractado como proporcional a

$$I(\mathbf{k}) \propto S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{k}) \rho(-\mathbf{k}) \rangle \quad (3.21)$$

Esta ecuación es la que define el *factor de estructura estático* $S(\mathbf{k})$. Para ver su relación con las funciones de correlación del sistema es conveniente expresar el factor de

estructura en la forma

$$\begin{aligned}
 S(\mathbf{k}) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j,l} \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l)) \right\rangle \\
 &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=l} \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l)) \right\rangle \\
 &\quad + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j \neq l} \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l)) \right\rangle
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

El primer sumando en la última igualdad es igual a 1, y el segundo sumando puede expresarse, como cualquier promedio, como una integral de la función a promediar pesada por la función de distribución par, supuesta una de las partículas en el origen de coordenadas

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) g(\mathbf{r}) \tag{3.23}$$

Normalmente, en los cálculos de factor de estructura, se suele suprimir el término en $\mathbf{k}=\mathbf{0}$, que correspondería a la radiación difractada en la misma dirección que la incidente (*forward scattering*). Esto supone añadir a la ecuación (3.23) un término $-\rho\delta(\mathbf{k})$ de forma que, recordando la definición de la función de correlación total, la forma final para el cálculo teórico del factor de estructura estático es

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \tag{3.24}$$

Es decir, el factor de estructura estático es, esencialmente, la transformada de Fourier de la función de correlación total.

Se ha visto cómo el factor de estructura da una conexión entre teoría y experimento. Sin embargo, esta no es la única razón por la que esta función es relevante en el contexto de la teoría de fluidos. A partir de su análisis puede determinarse si un estado termodinámico es estable o si por el contrario se está próximo a una región inestable.

Puede comprobarse a partir de la ecuación (3.24) y la expresión de la compresibilidad isoterma de la tabla 3.1 que se cumple la relación

$$S(0) = \frac{\rho\chi_T}{\beta} \tag{3.25}$$

De esta forma, se ve cómo el factor de estructura en el límite de $k \rightarrow 0$ está relacionado con las fluctuaciones en la densidad del fluido. Esta propiedad puede utilizarse como

criterio para determinar si se está en una región próxima a una transición de fase, donde las fluctuaciones en densidad llegan a divergir.

Por otro lado, Hansen y Verlet (1969) propusieron un criterio empírico para determinar si se está próximo a una transición fluido-sólido. Este criterio se basa en el hecho de que en esta región próxima a la transición la altura del primer pico del factor de estructura estático permanece constante para un amplio grupo de fluidos estudiados, y toma el valor 2.85. Aunque no es aplicable a todos los sistemas, sí ha sido comprobado en una gran cantidad de fluidos simples y se toma como referencia en el estudio de los mismos desde un punto de vista teórico.

En el caso de tener un fluido molecular o un fluido multicomponente, podrán calcularse los llamados *factores de estructura parciales*

$$S_{ij}(\mathbf{k}) = 1 + (\rho_i \rho_j)^{1/2} \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) h_{ij}(\mathbf{r}) \quad (3.26)$$

donde i, j corresponderían en el primer caso (fluidos moleculares) a los diferentes átomos que forman la molécula y que actúan como centros de interacción respecto a la radiación que incide sobre las moléculas del fluido.

Cuando se trata de fluidos multicomponentes, i, j representan las diferentes especies que lo componen.

Los factores de estructura parciales dan una información muy detallada de la estructura del fluido. Sin embargo, en los casos de mezclas, puede ser interesante estudiar otras funciones, combinaciones lineales de los $S_{ij}(\mathbf{k})$, que den una descripción en función de las correlaciones en densidad y en concentración [Bhatia y Thornton (1970)].

Así, en una **mezcla binaria** se definen las funciones

$$S_{NN}(\mathbf{k}) = c_1^2 S_{11}(\mathbf{k}) + c_2^2 S_{22}(\mathbf{k}) + 2(c_1 c_2) S_{12}(\mathbf{k}) \quad (3.27)$$

$$S_{cc}(\mathbf{k}) = c_1 c_2 [1 + c_1 c_2 (S_{11}(\mathbf{k}) + S_{22}(\mathbf{k}) - 2S_{12}(\mathbf{k}))] \quad (3.28)$$

$$S_{Nc}(\mathbf{k}) = c_1 c_2 [c_1 (S_{11}(\mathbf{k}) - S_{12}(\mathbf{k})) - c_2 (S_{22}(\mathbf{k}) - S_{12}(\mathbf{k}))] \quad (3.29)$$

donde $c_i = \rho_i / \rho$ es la concentración del componente i de la mezcla, siendo ρ_i y ρ las densidades del componente i y total en la mezcla.

Al igual que en el caso de un fluido de un solo componente, el límite $k \rightarrow 0$ está relacionado con propiedades termodinámicas y en última instancia con las fluctuaciones

en la densidad total de la mezcla ($S_{NN}(0)$), en la concentración de sus componentes ($S_{cc}(0)$) o en las correlaciones cruzadas de las fluctuaciones de densidad-concentración.

En concreto, el análisis del factor de estructura concentración-concentración (S_{cc}) juega un importante papel en el estudio de la estabilidad en las mezclas binarias estudiadas en esta Tesis. Sin embargo, será necesario acudir a criterios adicionales para discernir de forma precisa entre una transición gas-líquido o una separación de fases de tipo líquido-líquido, ya que en ambos casos $S_{cc}(0)$ diverge. Más adelante se describirán estos criterios con detalle ya aplicados a sistemas concretos.

La extensión de las definiciones (3.27)-(3.29) a mezclas de más de dos componentes no es en absoluto trivial. Gazillo (1994) propone la siguiente extensión de la definición del factor de estructura concentración-concentración para una mezcla de M componentes

$$S_{cc}^{(M)}(\mathbf{k}) = \left(\prod_{m=1}^M c_m \right) \sum_{i,j=1}^M (c_i c_j)^{1/2} |\mathcal{S}(\mathbf{k})|_{ij} \quad (3.30)$$

donde, $|\mathcal{S}(\mathbf{k})|_{ij}$ es el cofactor del elemento ij de la matriz $\mathcal{S}(\mathbf{k})$ formada por los factores de estructura parciales S_{ij} definidos en la ecuación (3.26). A partir de esta nueva definición, se establece un criterio de estabilidad equivalente al visto en mezclas binarias, atribuyéndose la divergencia de $S_{cc}^{(M)}(0)$ a una inestabilidad de separación de fases fluidas (segregación o *demixing*) en el sistema, siempre y cuando la compresibilidad isoterma continúe teniendo valores finitos.

Para concluir este apartado, señalar que, en sistemas con grados de libertad orientacionales (esto es, sistemas moleculares), la integral que aparece en (3.24) se convierten en

$$\int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) h_{000}(\mathbf{r}) \quad (3.31)$$

tras realizar la integral en ángulos. Lo mismo ocurre con los factores de estructura parciales en el caso de mezclas.

3.3. Relaciones de consistencia

Se ha visto en los apartados anteriores el cálculo de propiedades termodinámicas a partir de las funciones de estructura de un fluido. Según establece la Termodinámica, existe un gran número de relaciones entre estas propiedades. Como se verá en el

Capítulo siguiente, estas relaciones adquieren gran relevancia en el contexto de la teoría de líquidos. Son relaciones que deberían cumplirse de manera exacta, siempre y cuando las funciones de correlación a partir de las cuales se calculan hayan sido obtenidas también de forma exacta. Sin embargo, ya se vio (Capítulo 2) que no es posible hacer un cálculo exacto de la estructura del fluido mediante la Teoría de Ecuaciones Integrales. Siempre se introduce algún tipo de aproximación en la forma de la función puente y esto va a provocar que alguna o varias de las relaciones que se presentan en esta Sección dejen de cumplirse, o al menos no lo hagan de forma exacta. De hecho, el análisis del cumplimiento de estas relaciones puede servir, tanto para evaluar la calidad de una teoría, como para desarrollar la propia aproximación. Pero a esto último está dedicado el siguiente Capítulo. El presente apartado se limita a presentar dichas relaciones, conocidas en este contexto como *relaciones de consistencia*, y que han sido divididas en dos subapartados: las relaciones que se dan estrictamente entre propiedades termodinámicas y una relación que ha sido especialmente relevante en el desarrollo de esta Tesis y que implica al potencial químico y a la llamada *función de cavidad*, por lo que se considera más una relación de consistencia estructural, *el teorema de separación cero*.

3.3.1. *Consistencia termodinámica*

Aunque existe una gran cantidad de relaciones entre las diferentes propiedades termodinámicas de un sistema, se van a presentar aquí únicamente aquellas a las se va a hacer referencia lo largo de la memoria.

1. **Presión-compresibilidad isoterma.** La compresibilidad isoterma puede calcularse como la inversa de la derivada de la presión respecto a la densidad a temperatura constante

$$\left(\frac{\rho\chi_T}{\beta}\right)^{-1} = \left(\frac{\partial\beta P}{\partial\rho}\right)_T \quad (3.32)$$

2. **La relación de Gibbs-Duhem.** Existe una relación entre la derivada del potencial químico respecto a la presión y la densidad del sistema

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\rho} \quad (3.33)$$

Esta relación toma la siguiente forma en el caso de sistemas multicomponentes [Lomba y Lee (1996)]

$$\sum_i c_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \quad (3.34)$$

donde se ha utilizado la notación habitual c_i para denominar a la concentración del componente i de la mezcla.

No se ha especificado el cálculo directo de la energía libre de Helmholtz (F) a partir de las funciones de correlación de un sistema en el apartado correspondiente porque no se ha realizado ningún cálculo de la misma en esta Tesis y su desarrollo es algo complejo. Sin embargo, sí se hará referencia más adelante a relaciones que involucran a esta magnitud, y este es el motivo por el se exponen aquí las dos siguientes relaciones.

La energía libre de Helmholtz es realmente un potencial termodinámico, ya que se trata de la transformada de Legendre de la energía interna tomando la entropía (S) como nueva variable independiente, en vez de la temperatura. Así

$$U = F + TS \quad (3.35)$$

$$-S = \frac{\partial F}{\partial T} \quad (3.36)$$

En forma diferencial puede escribirse

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (3.37)$$

De estas dos expresiones, pueden deducirse las dos siguientes relaciones

3. **Energía interna-energía libre.** Se relacionan mediante

$$\beta U = \beta \left(\frac{\partial \beta F}{\partial \beta} \right) \quad (3.38)$$

4. **Energía libre-presión.** Directamente de la ecuación (3.37) puede verse la relación entre la energía libre y la presión en condiciones de temperatura y número de partículas constante

$$\frac{\beta P}{\rho} = \rho \left(\frac{\partial \beta F}{\partial \rho} \right)_{T,N} \quad (3.39)$$

3.3.2. El teorema de separación cero

El término *teorema de separación cero* se utiliza de forma genérica para denominar relaciones entre alguna propiedad termodinámica y alguna función de correlación para distancia nula entre dos partículas. Así, se encuentra una relación entre el potencial químico de exceso ($\beta\mu^{ex}$) y la función cavidad ($y(r) \equiv g(r) \exp[\beta u(r)]$) evaluada en $r = 0$ (*primer teorema de separación cero*). También existe una relación entre $\partial y(r)/\partial r|_{r=0}$ y la presión del fluido (*segundo teorema de separación cero*). Sin embargo, es en el primero de estos teoremas en el que se va a centrar la atención de esta Sección. Como se verá más adelante, éste será esencial en alguno de los estudios que se presentan como trabajo original de esta Tesis.

El primer teorema de separación cero (al que se denominará a partir de ahora como ZST, siglas de *Zero Separation Theorem*) fue demostrado ya a principios de los años 60 para un fluido simple de esferas duras [Hoover y Poirier (1962)]. Posteriormente, han sido muchos los trabajos en los que este teorema se ha generalizado a diversos sistemas: sistemas formados por partículas *duras* en 1, 2 o 3 dimensiones [Meeron y Siegert (1967)], para sistemas con un núcleo *duro* y una cola atractiva finita con y sin simetría esférica [Barboy y Tenne (1976) y Barboy y Tenne (1977)], para sistemas en los que aparecen interacciones de largo alcance [Tenne *et. al.* (1982)], etc. A pesar de esto, hasta el año 1989 no se desarrolló ninguna demostración de este teorema que pudiera servir para cualquier sistema (cualquier potencial de interacción). En este año, Lee y Shing [Lee y Shing (1989)], dedujeron de forma completamente general el primer ZST. Para ello, se utiliza el método de inserción de una partícula prueba. Se considera el sistema sometido a un campo generado por una partícula fuente. Los detalles de esta demostración se presentan en el Apéndice B.

De una forma más intuitiva, se puede ver que existe una relación entre la función cavidad y el potencial químico, no sólo del fluido, sino también del correspondiente a un dímero (dos partículas separadas una distancia $L = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$) a dilución infinita. La función cavidad para un sistema con simetría esférica en el colectivo canónico se define como

$$\begin{aligned}
 y(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) &= g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) e^{\beta u(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)} & (3.40) \\
 &= \frac{V^2 N!}{N^2 (N-2)!} \frac{\int d\mathbf{1} d\mathbf{2} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{1}) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{2}) \int d\mathbf{3} \dots d\mathbf{N} e^{-\beta u_{tot}} e^{\beta u(|\mathbf{1} - \mathbf{2}|)}}{\int d\mathbf{1} d\mathbf{2} d\mathbf{3} \dots d\mathbf{N} e^{-\beta u_{tot}}}
 \end{aligned}$$

donde, en una notación simplificada, se han escrito las interacciones entre partículas en la forma

$$\beta u_{tot} = \beta \sum_{i < j=1}^N u(|\mathbf{i} - \mathbf{j}|) \quad (3.41)$$

La integral que aparece en el denominador es la integral de configuración de un sistema de N partículas idénticas, Q_N . En cuanto al numerador, puede verse que, al multiplicar por $e^{\beta u(\mathbf{12})}$, se ha eliminado la interacción entre las partículas etiquetadas como $\mathbf{1}$ y $\mathbf{2}$. El resto de interacciones puede descomponerse en la suma

$$\beta u_{tot} - \beta u(|\mathbf{1} - \mathbf{2}|) = \beta \sum_{i < j=3}^N u(|\mathbf{i} - \mathbf{j}|) + \beta \sum_{i=3}^N [u(|\mathbf{1} - \mathbf{i}|) + u(|\mathbf{2} - \mathbf{i}|)] \quad (3.42)$$

Según esta expresión, se está tratando un sistema formado por $N - 2$ partículas idénticas y un dímero formado por dos partículas que no interactúan entre sí y que aparece a dilución infinita en el fluido. La integral del numerador de la ecuación (3.40) se puede interpretar entonces como $Q_{N-2,(1+1)_L}/V$, ya que

$$Q_{N-2,(1+1)_L} = \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{R} d\Omega \int d\mathbf{1} d\mathbf{2} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{1}) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{2}) \int d\mathbf{3} \dots d\mathbf{N} e^{-\beta u_{tot}} e^{\beta u(\mathbf{12})} \quad (3.43)$$

donde se está integrando sobre el centro de masas del dímero y sobre sus posibles orientaciones en todo el espacio. La primera integral es igual al volumen y en cuanto a la segunda, $(1/\Omega) \int d\Omega = 1$.

Si ahora se multiplica y divide la expresión (3.40) por una integral de configuración de un sistema de $N - 2$ partículas idénticas Q_{N-2} , y se reordenan los diferentes factores adecuadamente, la función cavidad queda en la forma

$$y(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \frac{Q_{N-2}}{Q_N} V^2 \frac{Q_{N-2,(1+1)_L}}{Q_{N-2}} \frac{1}{V} \frac{N!}{N^2(N-2)!} \quad (3.44)$$

Por otro lado, el potencial químico de exceso del sistema de N partículas (μ^{ex}), se define a través de la energía libre de exceso F^{ex} , como

$$\beta \mu^{ex} = \left(\frac{\partial \beta F^{ex}}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (3.45)$$

Recordando que $\beta F^{ex} = -(\log Q_N/V^N)$, y sustituyendo en (3.45)

$$\begin{aligned}\beta\mu^{ex} &= -\left(\frac{\partial \log Q_N}{\partial N}\right)_{V,T} + \left(\frac{\partial \log V^N}{\partial N}\right)_{V,T} \\ &= -\frac{\log Q_N - \log Q_{N-2}}{2} + \log V \\ &= \frac{1}{2} \log \frac{Q_{N-2}}{Q_N} + \log V\end{aligned}\quad (3.46)$$

donde, para hacer la derivada respecto a la variable discreta N , se ha supuesto una variación de la misma en $\Delta N = 2$.

En cuanto al trabajo necesario para insertar un dímero en el fluido de $N-2$ partículas ($\beta\mu_{(1+1)}^{ex}$), será de nuevo la derivada de la energía libre, ahora respecto al número de dímeros

$$\begin{aligned}\beta\mu_{(1+1)}^{ex} &= \left(\frac{\partial \beta F^{ex}}{\partial N_{(1+1)_L}}\right)_{V,T} \\ &= -\frac{\log Q_{N-2,(1+1)_L} - \log Q_{N-2}}{1} + \log V \\ &= -\log \frac{Q_{N-2,(1+1)_L}}{Q_{N-2}} + \log V\end{aligned}\quad (3.47)$$

Si se toma el logaritmo de la función cavidad de la ecuación (3.44)

$$\begin{aligned}\log y(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) &= \log \frac{Q_{N-2}}{Q_N} + \log V^2 \\ &+ \log \frac{Q_{N-2,(1+1)_L}}{Q_{N-2}} - \log V \\ &+ \log \frac{N!}{N^2(N-2)!}\end{aligned}\quad (3.48)$$

pueden reconocerse las expresiones (3.46) y (3.47) entre los factores de (3.48)

$$\log y(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = 2\beta\mu^{ex} - \beta\mu_{(1+1)_L}^{ex}\quad (3.49)$$

Se ha eliminado para llegar a esta expresión el término $\log \frac{N!}{N^2(N-2)!} = \log \frac{N-1}{N}$, ya que éste es nulo en el límite termodinámico. El teorema de separación cero es una particularización de la ecuación (3.49) cuando $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = 0$ (donde las partículas que forman el dímero han unido sus centros)

$$\log y(0) = 2\beta\mu^{ex} - \beta\mu_{(1+1)}^{ex}\quad (3.50)$$

Esta es la expresión final del ZST, donde se ha simplificado un poco la notación escribiendo $\mu_{(1+1)}^{ex}$ para representar $\mu_{(1+1)L=0}^{ex}$.

Es interesante analizar el teorema cuando se trata de un sistema de esferas duras. En este caso, el dímero está formado por dos esferas duras que han solapado por completo y no puede distinguirse de cualquiera de las partículas del sistema, ya que

$$u^{HS}(|\mathbf{1} - \mathbf{i}|) + u^{HS}(|\mathbf{2} - \mathbf{i}|) = u^{HS}(|\mathbf{1} - \mathbf{i}|) \quad (3.51)$$

Ahora bien, el potencial químico mide la probabilidad de formar en el sistema una cavidad esférica de volumen igual al de la esfera dura. Esto se comprende de nuevo al pensar en la forma peculiar de la interacción, que únicamente prohíbe la ocupación total o parcial por parte de otra partícula de un cierto volumen esférico alrededor de su centro. Según esto

$$\beta\mu_{(1+1)}^{ex} = \beta\mu^{ex} \quad (3.52)$$

con lo que el ZST de la ecuación (3.50) adopta la forma

$$\log y(0) = \beta\mu^{ex} \quad (3.53)$$

Esta expresión es la que demostraron Hoover y Poirier ya en el año 1962 [Hoover y Poirier (1962)].

La generalización del ZST al caso de un fluido multicomponente sigue los mismos pasos que los de la demostración del Apéndice B, utilizando ahora una partícula de prueba del tipo α y haciéndola coincidir con una partícula fuente del tipo λ . El resultado al que se llega es

$$\log y_{\alpha\lambda}(0) = \beta\mu_{\alpha}^{ex} + \beta\mu_{\lambda}^{ex} - \beta\mu_{(\alpha+\lambda)}^{ex} \quad (3.54)$$

Como puede verse en la ecuación (3.54), ahora existirá una expresión del ZST para cada tipo de interacción. En cuanto al dímero, estará formado por una partícula de tipo α y otra del tipo λ con posiciones coincidentes. Este ZST puede también verse como una particularización de una expresión equivalente a la (3.49) [Lee (1995a)], conocida en esta forma más general como *teorema de la distribución de potencial* (PDT). Conceptualmente, esta relación puede interpretarse del siguiente modo: el valor de la función cavidad para una distancia entre partículas dada (L), corresponde a la diferencia entre dos energías; la necesaria para insertar en el fluido un dímero formado por

dos partículas separadas dicha distancia L ($\sim \beta\mu_{(\alpha+\lambda)L}^{ex}$), y la necesaria para insertar las dos partículas de forma independiente ($\sim \beta\mu_{\alpha}^{ex} + \beta\mu_{\lambda}^{ex}$).

Existen en realidad toda una jerarquía de teoremas PDT, y por tanto también ZST, que implican la función cavidad de dos, tres, cuatro, etc. partículas. Todos se deducen del mismo modo, sin más que hacer coincidir dos, tres, cuatro, etc. partículas prueba.

En los capítulos correspondientes, se verá la forma particular que el teorema adquiere en los casos en los que ha sido aplicado en esta Tesis.

Capítulo 4

RELACIONES DE CIERRE AUTOCONSISTENTES: LA RELACIÓN ZSEP

El problema de la consistencia termodinámica en la Teoría de Ecuaciones Integrales ha servido como motivación para el desarrollo de relaciones de cierre más sofisticadas: las *relaciones de cierre autoconsistentes*. En este Capítulo, se va a analizar tanto el problema como una de las propuestas para solucionarlo, la relación de cierre ZSEP. En la última Sección se presenta una aplicación de la misma a un sistema concreto, el fluido de esferas interpenetrables.

4.1. El problema de la consistencia termodinámica en la Teoría de Ecuaciones Integrales

Ya se vio en el Capítulo 2 que no es posible en general obtener una solución exacta de la ecuación integral de Ornstein-Zernike, ya que ésta pasaría por conocer la función puente $b(\mathbf{12})$ también de manera exacta. También se ha señalado cómo las aproximaciones HNC y PY, siendo las más sencillas, son muy eficaces en la descripción de la estructura de multitud de modelos de líquidos. Podría parecer entonces innecesario buscar aproximaciones más sofisticadas que compliquen el formalismo. Sin embargo, cuando además de la estructura, se intenta hacer una descripción precisa de las pro-

propiedades termodinámicas del sistema, estas aproximaciones sencillas no dan resultados que cumplan las relaciones de consistencia expuestas en el Capítulo 3. Se dice que estas teorías no son consistentes.

El porqué de esta inconsistencia podría entenderse como un simple reflejo de estar utilizando una teoría aproximada. Sin embargo, esto no da respuesta a por qué algunas aproximaciones son completamente inconsistentes (no cumplen ninguna de las relaciones), mientras que otras lo son sólo parcialmente (cumplen algunas de las relaciones y otras no). Así por ejemplo, mientras PY es completamente inconsistente, HNC sí cumple las consistencias que implican a la energía libre y sus derivadas (energía interna, presión), pero no la consistencia en compresibilidad.

Un análisis más detallado [Schlijper *et. al.* (1993)], muestra que las relaciones de cierre que se puedan formular a partir de la minimización de un funcional de energía libre (aunque sea aproximado), cumplirán las consistencias termodinámicas que impliquen a dicho funcional y estén calculadas con el mismo.

Sin embargo, no puede asegurarse lo mismo en aquellas relaciones que implican propiedades que no se calculan a través de dicho funcional (como es el caso de la relación entre la compresibilidad obtenida a partir del teorema de fluctuación y la obtenida a partir del virial).

Para intentar dar solución a este problema, surge un nuevo grupo de relaciones de cierre, las *relaciones de cierre autoconsistentes*. La filosofía general de este tipo de relaciones es la de buscar una forma funcional de $b(\mathbf{12})$, con cierta base teórica, dependiente de uno o más parámetros. Estos se determinan imponiendo algún grado de consistencia termodinámica a las soluciones a las que conducen.

Existen numerosos trabajos en este sentido [Rosenfeld y Ashcroft (1979); Verlet (1980); Hall y Conkie (1980); Rogers y Young (1984)], sugiriendo teorías más o menos sencillas de llevar a la práctica. Varias de estas teorías toman como puntos de partida las teorías HNC y PY, para la región de distancias largas y cortas respectivamente. Tal es el caso de la relación de cierre Royers-Young (RY) [Rogers y Young (1984)]. Esta supone una forma funcional de $b(r)$ que deja libre un parámetro α a fijar mediante la imposición de la consistencia en compresibilidad. Esta forma interpola la función puente entre las aproximaciones HNC y PY.

4.2. La relación de cierre ZSEP

En la búsqueda de relaciones de cierre autoconsistentes, todas las propuestas se habían centrado en imponer consistencias globales (como son las consistencias termodinámicas). Lee (1995b) propuso sin embargo una nueva aproximación, ZSEP, que impone no sólo este tipo de consistencias, sino también *consistencias locales*, como son los teoremas de separación cero. Esta característica la hace mucho más potente a la hora de resolver la ecuación integral, encontrándose una mejora especialmente relevante en el cálculo de potenciales químicos. En sistemas con potenciales acotados la imposición del cumplimiento del ZST llega a hacerse esencial para la correcta descripción de su estructura (ver Sección 4.3). Para justificar la utilización de esta nueva relación, más compleja en su desarrollo, Lee (1995b) hace un exhaustivo análisis de numerosas aproximaciones, desde las más sencillas como son las conocidas HNC o PY, hasta otras más complejas como la de Martynov-Sarkisov (MS) [Martynov y Sarkisov (1983)] o Verlet Modificada (VM) [Verlet (1981); Labík *et. al.* (1991)]. De este estudio se pueden extraer como conclusiones generales las siguientes:

- Ninguna de las relaciones de cierre estudiadas da buenos resultados para el fluido de esferas duras fuera de un rango medio de densidades. Así ocurre para densidades inferiores a 0.5, como ya habían revelado estudios anteriores (para la aproximación PY, ver Zhou y Stell (1988)). Del mismo modo, para densidades superiores a 0.7 todas las aproximaciones fallan claramente (de hecho, únicamente VM es capaz de dar resultados aceptables para valores cercanos a este estado).
- Ninguna de las funciones puente estudiadas conducen a funciones de correlación que cumplan las condiciones de contorno que revelan los diferentes teoremas de separación cero. Puede parecer que este punto carece de importancia, más en un sistema como el de esferas duras, en el que la región de distancias menores al diámetro de la partícula es una *región prohibida*. De hecho, así es para aquellas propiedades termodinámicas que se calculan a partir de la función de distribución par, ya que ésta es nula en toda esta región. Sin embargo, algunas propiedades, como la compresibilidad isoterma o el potencial químico dependen de manera esencial de los valores de ciertas funciones en dicha región. En el caso de la compresibilidad isoterma en fluidos simples, ésta dependencia aparece a través de la función de correlación directa $c(r)$. En cuanto al potencial químico, la

dependencia aparece a través de varias funciones de correlación y la función puente (ecuación (3.8)). Se ha demostrado que en el caso de esferas duras, se hace esencial la contribución de esas funciones en la región de solapamiento [Lee (1992); Zhou y Stell (1988)]. Además, el valor de la función cavidad $y(r=0)$ y el potencial químico están también relacionados (ecuación (3.50)). Parece claro por tanto que, una mala predicción en el valor de $y(0)$, conducirá a un valor poco fiable del potencial químico. Por último, y como consecuencia, no se conseguirá una teoría con la que se satisfagan las consistencias que implican a esta propiedad, como es el caso de la relación de Gibbs-Duhem (ecuación (3.33)).

Estos dos puntos resumen la motivación de proponer una relación de cierre que trate con especial cuidado el cálculo de las funciones de correlación a distancias pequeñas (y en concreto a separación cero). Se pretende además conseguir una mejora del rango de validez de la teoría, sin dejar tampoco de lado la consistencia termodinámica en sí. Siguiendo la filosofía de las relaciones de cierre autoconsistentes, se va a buscar una forma funcional suficientemente flexible de la función puente, con varios parámetros que se determinarán mediante la imposición del cumplimiento de ciertas consistencias, incluido el teorema de separación cero.

Hay que elegir ahora una forma funcional concreta para la función puente. Según lo dicho, y recordando que la aproximación VM parece ser la más potente entre las estudiadas, se toma ésta como punto de partida, modificándola ligeramente y adaptándola a la nueva filosofía de autoconsistencia.

La aproximación VM se basa en suponer la función puente como un funcional de la función de correlación indirecta, que puede expresarse en la forma

$$b[s(r)] = a_2 \frac{s(r)^2}{2!} + a_3 \frac{s(r)^3}{3!} + \dots \quad (4.1)$$

donde, como se ve, falta el primer término del desarrollo. Este término se omite basándose en el desarrollo diagramático de la función puente (ecuaciones (2.5) o (2.6)), en las que no aparecen términos de orden ρ . La idea original de Verlet consistió en utilizar el aproximante de Padé 2/1 a esta serie como función puente. Esta adquiere entonces la forma

$$b_{Verlet}[s(r)] = \frac{1}{2} \frac{a_2 s(r)^2}{1 + a s(r)} \quad (4.2)$$

Los parámetros a_2 y $a = -a_3/a_2$ se fijaron entonces ajustando a los dos primeros coeficientes del virial, convirtiendo la relación en semifenomenológica. La versión modificada (VM) [Labík *et al.* (1991)] mantiene la forma funcional de la expresión (4.3), fija el parámetro a_2 a 1, y hace depender al parámetro a de la densidad.

$$b_{VM}[s(r)] = \frac{1}{2} \frac{s(r)^2}{1 + as(r)} \quad (4.3)$$

Esta versión modificada ha resultado extremadamente eficaz en la descripción de sistemas con potenciales duros [Labík *et al.* (1991); Lombardero *et al.* (1992)].

La expresión (4.3) tiene así una cierta base teórica. Sin embargo, puede argumentarse que su elección es un tanto arbitraria. De hecho, hay toda una problemática acerca de la *existencia* y *unicidad* de la función puente $b(s)$, como particularización del funcional $b[s(r)]$. Ni una característica (posibilidad de encontrar una reducción del funcional $b[s(r)]$ a una función $b(s)$), ni otra (si existe, dicha función es única) quedan claras desde un punto de vista teórico básico, o matemático. Aún así, las relaciones de cierre habituales son intentos de establecer esta relación $b(s)$. Atendiendo a un estudio sobre líquidos cargados realizado por Duh y Haymet [Duh y Haymet (1992)], parece claro que, para encontrar una dependencia de b como función de s , es necesario renormalizar la función de correlación indirecta ($s^*(r) = s(r) + \delta s(r)$) donde la renormalización intenta eliminar la dependencia con la componente atractiva del potencial. En el caso general de un potencial con parte repulsiva y atractiva [Duh y Haymet (1992)], la teoría va a depender tanto de la forma elegida para la función puente, como del potencial atractivo supuesto (asumiendo una cierta universalidad en las interacciones repulsivas de corto alcance [Rosenfeld y Ashcroft (1979)]). Al renormalizar la $s(r)$ se pretende eliminar esa arbitrariedad en la elección del potencial, acercándose uno así a la condición de unicidad buscada. Habitualmente se renormaliza con la componente atractiva resultante de una descomposición WCA [Weeks *et al.* (1971)] del potencial total. Para potenciales repulsivos, una de las formas que se han utilizado para la $\delta s(r)$ [Lee (1995b)] es

$$\delta s(r) = \frac{\rho}{2} f(r) \quad (4.4)$$

siendo $f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1$, la función de Mayer correspondiente al potencial de interacción entre partículas. Esta forma de renormalizar la función $s(r)$, que introduce una dependencia en ρ , garantiza que, en el límite de bajas densidades, el comportamiento

de la función puente va a ser el correcto. Por otro lado, el hecho de restar la función de Mayer, hace que se consiga una mejor renormalización de las interacciones repulsivas. Otra opción que se ha considerado, es renormalizar directamente con el potencial ($\delta s(r) = -\beta u$) y no con su función de Mayer [Lee *et. al.* (1996)]. Existen también otras variaciones en cuanto al potencial a utilizar en la renormalización.

Finalmente y teniendo en cuenta todas estas consideraciones, se propone como función puente ZSEP

$$b_{ZSEP}[s^*(r)] = - \frac{\psi s^{*2}(r)}{2} \left[1 - \frac{\alpha \phi s^*(r)}{1 + \alpha s^*(r)} \right] \quad (4.5)$$

Para llegar a esta expresión, se ha aproximado la serie completa (incluyendo el primer término) por su aproximante de Padé 2/1. Los parámetros se relacionan con los coeficientes de la serie como $\psi = a_2$, $\alpha = -a_3/a_2$, $\phi = a_2/a_1$. Se recuperan las aproximaciones VM ($\psi = 1$, $\phi = 1$) y HNC ($\psi = 0$) a partir de (4.5). De otras aproximaciones, como PY, se pueden reproducir, eligiendo adecuadamente los parámetros, los primeros coeficientes del desarrollo de $b(r)$ en potencias de $s(r)$. Así, esta forma funcional resulta ser muy flexible.

Los llamados *parámetros ZSEP* α , ψ y ϕ , habrán de determinarse imponiendo que las soluciones obtenidas cumplan ciertas relaciones de consistencia. En el trabajo original, Lee [Lee (1995b)] resuelve la ecuación OZ con la relación de cierre ZSEP para esferas duras imponiendo el primer y segundo teorema de separación cero y la consistencia en compresibilidad. En trabajos posteriores [Lee *et. al.* (1996); Lee (1997)], se utilizaron diferentes tríos de consistencias, aunque manteniendo siempre el primer teorema de separación cero como una de ellas. En todos estos casos, ZSEP mejoraba notablemente los resultados de las otras aproximaciones.

Se va a presentar a continuación el esquema de la teoría ZSEP que se ha utilizado en este trabajo.

Como se ha dicho, pueden utilizarse diferentes juegos de consistencias para determinar los parámetros ZSEP (α , ψ y ϕ). Las elegidas en los casos que se han tratado en esta Tesis son:

1. Presión-compresibilidad isoterma (ecuación (3.32))
2. La relación de Gibbs-Duhem (ecuación (3.33))
3. El teorema de separación cero (ZST) (ecuación (3.50))

Para resolver la ecuación OZ en la aproximación ZSEP se siguen entonces los siguientes pasos:

- Para un determinado juego de parámetros (ψ, α, Φ) se resuelve la ecuación OZ junto con la relación de cierre ZSEP.
- Con las funciones de correlación obtenidas, se calculan las propiedades termodinámicas siguientes:
 - **la presión** (P_V), calculada por la vía del virial (ecuación (3.1)).
 - **la compresibilidad isoterma** (χ_T^f), calculada mediante la ecuación de la compresibilidad (ecuación (3.2)).
 - **el potencial químico** ($\beta\mu^{ex}$), calculado de forma directa utilizando la fórmula (3.8). Dada la forma explícita de la función puente $b_{ZSEP}[s^*(r)]$ (ecuación (4.5)), la función estrella se puede calcular analíticamente, obteniéndose

$$\int dx b[x] = -\frac{\psi(\alpha x)^3}{6\alpha^3} + \frac{\psi\phi}{6\alpha^3} \left[(1+\alpha x)^3 - \frac{9}{2}(1+\alpha x)^2 + 9(1+\alpha x) - 3\log(1+\alpha x) - \frac{11}{2} \right] \quad (4.6)$$

Los límites de esta integral no serán ahora 0 y s , como en la ecuación (3.9), sino que habrá que calcularlos según la normalización propuesta para la función de correlación indirecta y serán en general $s^*[s=0]$ y $s^*[s]$.

- Por último, para poder imponer como consistencia el ZST, hay que calcular **el potencial químico de un dímero** formado por dos partículas que han solapado por completo ($\beta\mu_{(1+1)}^{ex}$). Para ello, se plantean y resuelven las ecuaciones OZ de un fluido compuesto por dos especies:

especie 1: las partículas del fluido estudiado

especie 2: el dímero, que se encuentra en dilución infinita, es decir, $\rho_2 \rightarrow 0$.

El sistema de ecuaciones a resolver es, en el espacio de Fourier

$$\begin{aligned} \tilde{h}_{11} &= \tilde{c}_{11} + \rho_1 \tilde{h}_{11} \tilde{c}_{11} \\ \tilde{h}_{12} &= \tilde{c}_{12} + \rho_1 \tilde{h}_{11} \tilde{c}_{12} \end{aligned} \quad (4.7)$$

En estas ecuaciones, las funciones \tilde{h}_{11} y \tilde{c}_{11} son las obtenidas anteriormente al resolver la ecuación OZ, junto con la relación ZSEP, del fluido estudiado.

Así, únicamente aparecen como incógnitas las funciones \tilde{h}_{12} y \tilde{c}_{12} . La relación de cierre utilizada para resolver este nuevo sistema de ecuaciones vuelve a ser ZSEP, teniendo en cuenta por supuesto que la forma del potencial de interacción entre las especies 1 y 2 ($u_{12}(r)$) será en general diferente al $u_{11}(r)$. Siendo rigurosos, habría que utilizar además parámetros independientes de los de la ZSEP del fluido solo, y resolverlo todo de forma consistente. Sin embargo, en una primera aproximación, puede utilizarse el mismo juego de parámetros.

Con las funciones de correlación así obtenidas ($h_{12}(r)$, $c_{12}(r)$, $s_{12}(r)$) se puede calcular ya el potencial químico $\beta\mu_{(1+1)}^{ex}$ que se necesitaba para el ZST. De nuevo se aplica para ello la fórmula (3.8).

- Se tienen ya todos los elementos necesarios para comprobar si se cumplen o no las relaciones de consistencia mencionadas:

1. $\chi_T^f \iff \chi_T^V = \left(\frac{\partial \beta P^V}{\partial \rho} \Big|_T \right)^{-1}$

2. $\rho \iff \rho^{GD} = \frac{\partial \beta P^V}{\partial \mu} \Big|_T$

3. $\log y_{rc}(0) = h(0) - c(0) + b_{ZSEP}(0) \iff \log y_{zst}(0) = 2\beta\mu_1^{ex} - \beta\mu_{1+1}^{ex}$

- Una vez hechas las comparaciones **1,2** y **3**, hay que decidir si se da por válida la solución (los valores de las magnitudes calculadas por vías diferentes coinciden) o no. En caso de que la solución obtenida no cumpla las relaciones de consistencia, se tendrá que elegir un nuevo grupo de parámetros ZSEP y repetir con ellos todo el procedimiento hasta conseguir una solución válida.

4.3. Una aplicación: el fluido de esferas interpenetrables

En esta sección se va a exponer el estudio realizado sobre *el fluido de esferas interpenetrables* [Fernaund *et. al.* (2000)], como una aplicación de la relación de cierre ZSEP descrita. En él queda reflejado cómo ZSEP no se limita a mejorar las conocidas PY o HNC, sino que es la única capaz de dar soluciones con significado físico para este sistema.

Se entiende por fluido de esferas interpenetrables, aquél formado por partículas esféricas que interaccionan mediante un *potencial escalón*. Este es un potencial par con

simetría esférica que permanece constante cuando la distancia entre dos partículas es menor que el diámetro de las mismas, anulándose para distancias superiores al mismo. Puede escribirse según esto

$$u(r) = \begin{cases} \varepsilon & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (4.8)$$

siendo σ el diámetro de cada partícula, r , la distancia entre los centros de dos de ellas y ε , una cantidad positiva (barrera de energía). Un estado determinado quedará descrito por la *temperatura reducida* $t = K_B T / \varepsilon$ (balance entre energía cinética y potencial) , y la fracción de empaquetamiento ($\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3$, siendo ρ la densidad del sistema).

Este modelo de potencial fue propuesto por primera vez por Marquest y Witten (1989) para tratar de explicar la cristalización de copolímeros en disolución. Con él, y asumiendo una única ocupación por *sitio*, estos autores obtuvieron como fase estable la cristalización cúbica simple en equilibrio con el fluido, es decir, con las partículas coloidales en suspensión, de acuerdo con lo observado experimentalmente. Sin embargo, un estudio posterior más detallado realizado por Likos *et. al.* (1998) ha demostrado que estos resultados cambian radicalmente cuando se permite múltiple ocupación por *sitio* (formación de agregados de partículas), no siendo éste un buen modelo para el sistema mencionado. Habría que buscar por tanto otras causas para el tipo de cristalización observada en los experimentos.

Parece entonces que el fluido de esferas interpenetrables pierde aquí todo su interés. Sin embargo, Likos *et. al.* (1998) encontraron una nueva motivación para profundizar en él. Al estudiarlo mediante Teoría de Ecuaciones Integrales, observaron que las aproximaciones utilizadas habitualmente en este contexto (PY, HNC o RY) eran incapaces de reproducir su estructura, obtenida por los mismos autores mediante simulaciones numéricas Monte Carlo. La región de distancias cortas (distancias menores que el diámetro de la partícula) resultó ser especialmente problemática. Es más, para ciertas condiciones de temperatura y concentración de copolímero, la ecuación no llegaba siquiera a converger a ninguna solución.

En el caso de PY, esta incapacidad es fácil de entender, ya que se trata de una aproximación apropiada para la descripción de sistemas en los que las interacciones son fuertemente repulsivas. Sin embargo, en el caso de HNC o la autoconsistente RY, la explicación no es evidente. Lo que sí queda claro en el caso de esta última es que la

consistencia en compresibilidad que impone es insuficiente para describir el sistema.

Siguiendo esta línea argumental, y dada la forma del potencial acotado, parece necesario introducir alguna consistencia más, capaz de describir la estructura del fluido a distancias muy cortas y en concreto cuando las partículas solapan por completo ($r = 0$). Este parece por tanto el marco adecuado para la utilización de la relación de cierre ZSEP.

Así, se realizó el estudio del fluido de esferas interpenetrables en esta aproximación. Supuesto un potencial de interacción de la forma (4.8), se siguió el procedimiento descrito en la Sección anterior para resolver la ecuación OZ en la aproximación ZSEP.

Para renormalizar la función de correlación indirecta ($s^*(r)$) se utilizó la función de Mayer correspondiente a un potencial suave tipo WCA [Weeks *et al.* (1971)], de forma que

$$s^*(r) = s(r) + \frac{1}{2}\rho f(r) = s(r) + \frac{1}{2}\rho [\exp(-\beta u_{wca}^r(r)) - 1] \quad (4.9)$$

donde

$$\beta u_{wca}^r(r) = \begin{cases} 4((\sigma_{wca}/r)^{12} - (\sigma_{wca}/r)^6) + 1 & \text{si } r < 2^{1/6}\sigma_{wca} \\ 0 & \text{si } r > 2^{1/6}\sigma_{wca} \end{cases} \quad (4.10)$$

Al utilizar un potencial continuo como es el caso de los potenciales tipo WCA, se evitan discontinuidades en la función puente que pueden ser problemáticas en la construcción de la relación de cierre. El diámetro σ_{wca} , podría tomarse como un parámetro más de la función puente, a fijar mediante el cumplimiento de alguna relación de consistencia. Sin embargo, en este trabajo no se ha tratado así, y simplemente se ha determinado a partir del potencial de Lennard-Jones 12 – 6, de la forma

$$4\pi \int_0^{2^{1/6}\sigma_{wca}} dr r^2 f_{wca}(r) = 4\pi \int_0^1 dr r^2 f(r) \quad (4.11)$$

donde

$$f_{wca}(r) = e^{-\beta u_{wca}} - 1 \quad (4.12)$$

$$f(r) = e^{\epsilon} - 1 \quad (4.13)$$

Al poner en práctica este método numéricamente hay que tener en cuenta que puede ocurrir que no se llegue a la consistencia absoluta, ya que:

1. Por una parte, siempre habrá que admitir la existencia de un cierto error numérico.
2. Por otra, puede ocurrir que la forma funcional de la función puente no sea suficientemente flexible como para reproducir el comportamiento del fluido cambiando los tres parámetros *de forma independiente*.
3. En cuanto al desarrollo del método en sí, conviene hacer una variación sistemática de los parámetros ZSEP en la búsqueda de una solución válida.

Tomando como base los tres argumentos expuestos, en este trabajo se propuso la construcción de una función *residuo de inconsistencia* (Φ_R), de la forma

$$\Phi_R = \sqrt{w_P[1/\chi_T^f - 1/\chi_T^v]^2 + w_\rho[\rho - \rho^{GD}]^2 + w_z[\ln y(0) - \ln y_{cr}(0)]^2} \quad (4.14)$$

Como puede verse, esta función recoge la suma de los cuadrados de las diferencias entre las magnitudes calculadas por las dos vías, pesadas por w_P , w_ρ y w_z . Estos pesos permiten dar una mayor o menor importancia a una u otra consistencia. Así por ejemplo, en este caso concreto se observó que, a densidades altas, era inevitable que las desviaciones en la consistencia en compresibilidad fueran relativamente altas. Esto podría enmascarar las otras dos contribuciones al residuo de inconsistencia, por lo que se decidió fijar los valores: $w_P = 1$, $w_\rho = 2$, $w_z = 2$, compensando así en cierto modo unas y otras desviaciones.

Lo que se hace entonces, es minimizar el residuo de inconsistencia, en vez de exigir el cumplimiento de las tres consistencias de manera independiente. Para minimizar Φ_R se utilizó un algoritmo aleatorio de búsqueda directa mediante un método de *complex* [IMSL (1987)]. Este se basa en una búsqueda aleatoria dentro de ciertos rangos de los parámetros ZSEP. El problema de localizar el mínimo resultó ser demasiado inestable como para aplicar métodos habituales (Newton-Raphson o gradientes conjugados), más rápidos, pero también más sensibles a inestabilidades.

En cuanto al cálculo de las propiedades termodinámicas y estructurales necesarias, es importante destacar también ciertos aspectos:

- la expresión general para la presión, calculada por la vía del virial (ecuación (3.1)) toma una forma especialmente sencilla al particularizarse al caso del potencial

escalón

$$\beta P^v = \rho + \frac{2\pi}{3} \rho^2 [g(\sigma^+) - g(\sigma^-)] \quad (4.15)$$

donde, $g(\sigma^\pm)$ son los límites superior e inferior de la función $g(r)$ en el punto de la discontinuidad, $r = \sigma$.

- Para estimar las derivadas del cálculo de la compresibilidad del virial y de la relación de Gibbs-Duhem, ha de resolverse la ecuación para tres valores consecutivos de la densidad ($\rho, \rho \pm d\rho$). Además, en el caso del cálculo de ρ^{GD} , hay que aplicar el *método de los tres puntos* [Press *et al.* (1992)] para hacer la derivada numérica, al no tener puntos equiespaciados en μ como ocurre al derivar respecto a la densidad.
- Por último, también se calculó la energía libre de exceso por partícula mediante la expresión:

$$\beta a^{ex} = \beta \mu'_1 - \beta P / \rho + 1 \quad (4.16)$$

dando así una ruta alternativa para el cálculo de la presión según la relación:

$$\frac{\beta P^a}{\rho} = 1 + \rho \left(\frac{\partial \beta a^{ex}}{\partial \rho} \right) \quad (4.17)$$

Aunque no se utilice esta relación como una de las consistencias que determinen los valores de los parámetros ZSEP, puede servir como una evaluación más de la calidad tanto de la aproximación (ver figura 4.1), como de la consistencia termodinámica de esta teoría (ver tablas 4.1 y 4.2).

Tabla 4.1: Para la fracción de empaquetamiento, $\eta = 0.3$, propiedades termodinámicas correspondientes al fluido de esferas interpenetrables, obtenidas mediante las diferentes rutas, y parámetros ZSEP con los que se obtuvieron.

t	ψ	Φ	α	σ_{wca}	ρ	ρ_{GD}	$1/\chi_T^f$	$1/\chi_T^v$	$\ln y(0)_{rc}$	$\ln y(0)_{zst}$	$\beta P^v/\rho$	$\beta P^a/\rho$	βa^{ex}	$\beta\mu$
0.1	1.274	1.013	1.016	0.983	0.573	0.597	10.56	10.57	4.843	4.833	4.029	3.598	1.804	4.833
0.2	0.742	0.966	0.973	0.980	0.573	0.584	8.39	8.39	4.472	4.473	3.760	3.603	1.8459	4.606
0.5	0.258	0.800	1.900	0.935	0.573	0.572	4.44	4.44	2.163	2.164	2.571	2.575	1.339	2.910
1.0	0.208	0.723	0.847	0.844	0.573	0.573	2.94	2.94	0.906	0.905	1.921	1.923	0.8536	1.775

Tabla 4.2: Para la fracción de empaquetamiento, $\eta = 0.5$, propiedades termodinámicas correspondientes al fluido de esferas interpenetrables, obtenidas mediante las diferentes rutas, y parámetros ZSEP con los que se obtuvieron.

t	ψ	Φ	α	σ_{wca}	ρ	ρ_{GD}	$1/\chi_T^f$	$1/\chi_T^v$	$\ln y(0)_{rc}$	$\ln y(0)_{zst}$	$\beta P^v/\rho$	$\beta P^a/\rho$	βa^{ex}	$\beta\mu$
0.1	0.589	0.962	1.114	0.983	0.955	1.098	23.77	20.73	12.475	12.610	9.931	7.225	4.174	13.10
0.2	0.356	0.910	1.158	0.980	0.955	1.023	12.47	11.03	7.705	7.835	6.220	5.484	3.690	8.91
0.5	0.079	0.427	1.119	0.935	0.955	0.960	6.78	6.60	3.417	3.408	3.775	3.740	2.422	5.20
1.0	0.083	0.344	1.249	0.844	0.955	0.957	4.34	4.33	1.392	1.390	2.609	2.599	1.484	3.09

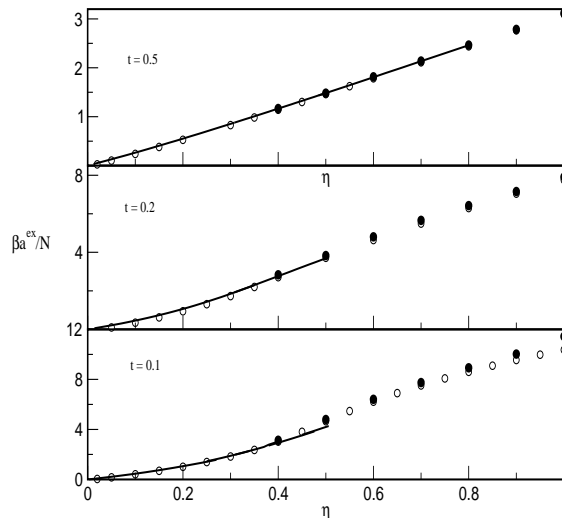


Figura 4.1: Energía libre de exceso por partícula dada por la teoría ZSEP (línea continua) y por la simulación MC, esta última calculada mediante la ruta η (círculos blancos) y la ruta t (círculos negros)

Una vez vistos los detalles del método utilizado, se describen a continuación los resultados teóricos para los diferentes estados de los que se disponían datos de simulación Monte Carlo publicados por Likos *et. al.* (1998).

Comenzando por la estructura peculiar que presenta este fluido, en la figura 4.2 aparecen las funciones de distribución par obtenidas por simulación MC (siempre representadas por círculos) y tras la resolución de la ecuación integral. Esta última se resolvió utilizando como relaciones de cierre ZSEP, PY y HNC. Se comparan todas las soluciones en la gráfica de la izquierda para una temperatura reducida de $t = 0.2$. Además de observarse una extraordinaria mejora en la solución ZSEP respecto a las otras dos, hay que señalar que para la fracción de empaquetamiento $\eta = 0.5$, HNC es incapaz de dar siquiera una solución. En la gráfica de la derecha, aparece el caso $t = 0.1$ para las mismas fracciones de empaquetamiento ($\eta = 0.3$ y $\eta = 0.5$). A esta temperatura, se produce ya una clara dispersión de los datos de simulación. Debido a la baja probabilidad de solapamiento de las partículas, la estadística sobre las muestras en los cálculos MC es mucho peor que en el caso $t = 0.2$.

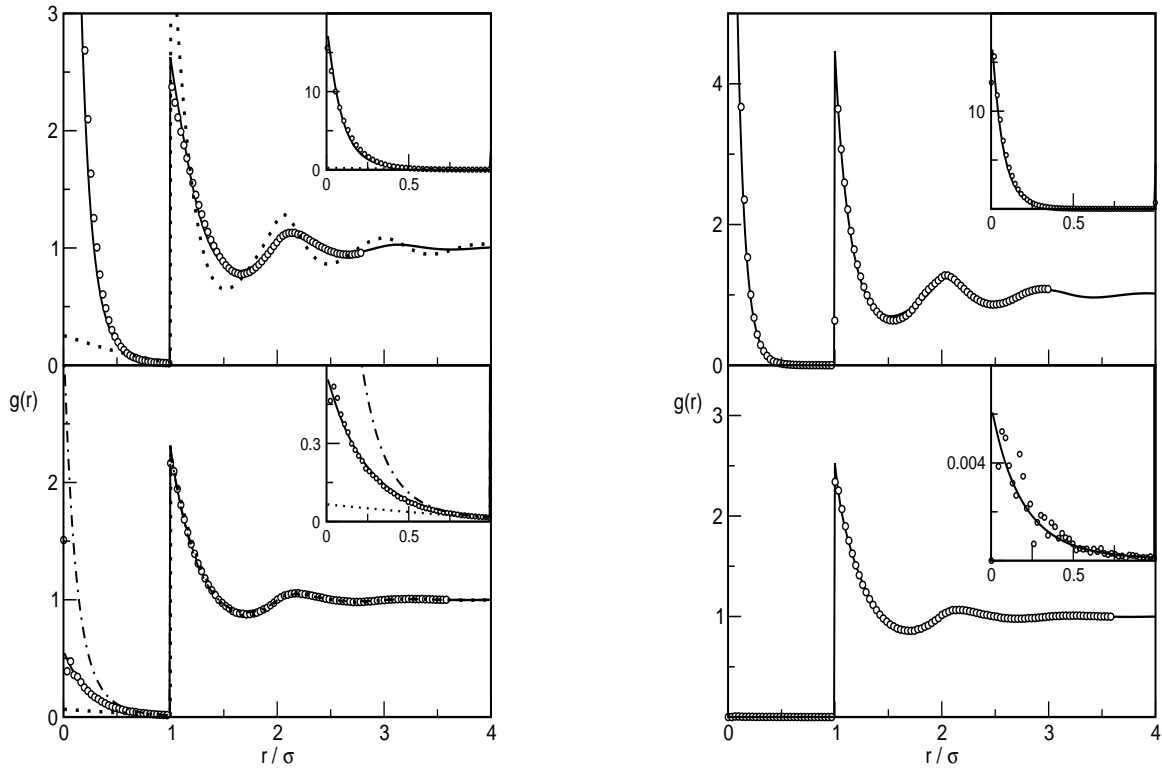
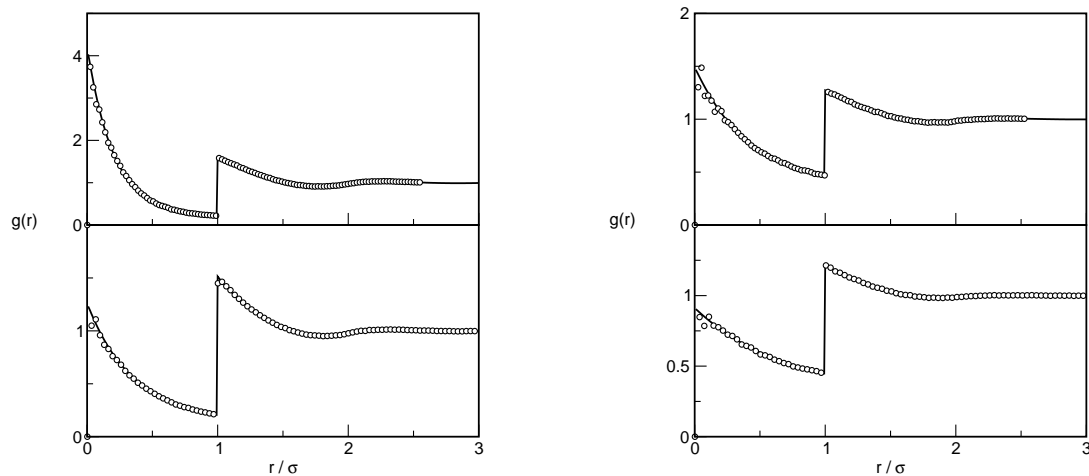


Figura 4.2: Función de distribución par del fluido de esferas interpenetrables para los siguientes estados: (izquierda) $t = 0.2$ y $\eta = 0.5$ (superior) y $\eta = 0.3$ (inferior). (derecha) $t = 0.1$ y de nuevo $\eta = 0.5$ (superior) y $\eta = 0.3$ (inferior). Los círculos representan los resultados de simulación MC y las líneas continuas son los teóricos correspondientes a las aproximaciones HNC (raya-punto), PY (línea discontinua) y ZSEP (línea continua)

Figura 4.3: Función de distribución par del fluido de esferas interpenetrables.



(a) $t = 0.5$ y $\eta = 0.5$ (gráfica superior) y $\eta = 0.3$ (gráfica inferior)

(b) $t = 1.0$ y $\eta = 0.5$ (gráfica superior) y $\eta = 0.3$ (gráfica inferior)

En ambos casos, ZSEP reproduce de forma muy precisa los resultados de simulación, en particular en la región de solapamiento. Esto último puede observarse en todo el rango de fracciones de empaquetamiento y temperaturas que se analizó (figura 4.3).

Al aumentar la densidad, la consistencia estructural que se impone (ZST) se hace crucial para la obtención de soluciones con significado físico. Para hacer patente este hecho, se calculó para un cierto estado ($t = 0.2, \eta = 0.5$) la función de distribución radial utilizando la misma forma funcional de $b(s)$, pero imponiendo únicamente las dos consistencias termodinámicas. Esta nueva $g(r)$ se presenta, comparada con la solución ZSEP para el mismo estado, en la gráfica 4.4.

Es importante insistir en el hecho de que ambas soluciones cumplen tanto la consistencia en compresibilidad, como la relación de Gibbs-Duhem, y sin embargo, la que no cumple el ZST es incapaz de reproducir la estructura del sistema físico que está tratando de describir. Esto se debe a que las propiedades que intervienen en dichas relaciones son siempre magnitudes integradas o dependientes únicamente del valor de la función

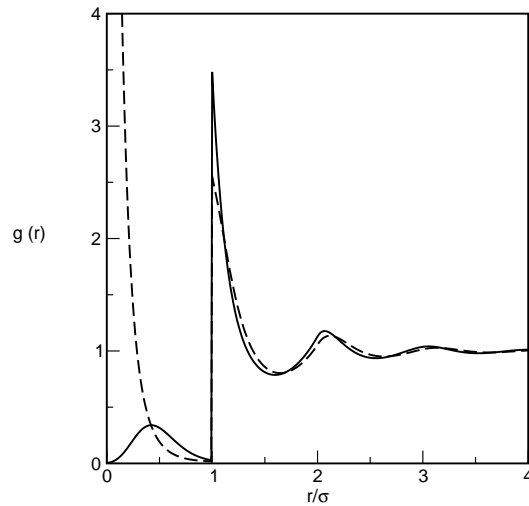


Figura 4.4: Solución de la ecuación OZ con una relación de cierre autoconsistente para el estado $t = 0.2, \eta = 0.5$. La línea continua cumple las consistencias termodinámicas, pero no el ZST. La línea discontinua representa la solución ZSEP y corresponde a la solución con significado físico.

$g(r)$ en la discontinuidad (ver ecuación (4.15)), y por tanto no van a suponer una restricción importante sobre el comportamiento a distancias cortas ($r < \sigma$), y desde luego, ninguna para $r = 0$.

Se realizó también un estudio del comportamiento observado al recorrer una isoterma en el plano $\eta - t$. Se observó que siempre se llega a un valor límite de fracción de empaquetamiento por encima del cual la ecuación integral deja de converger. Pueden extraerse algunas conclusiones analizando el comportamiento de la inversa del factor de estructura (figura 4.5) para varias fracciones de empaquetamiento y una misma temperatura de $t = 0.2$. El conjunto de gráficas no presenta la tendencia esperada en una fase parcialmente ordenada ($S^{-1}(k) \rightarrow 0$ para $k_0 \neq 0$). La falta de convergencia no parece deberse por tanto a la proximidad a la fase sólida, sino más bien a una limitación de la relación de cierre. Sin embargo, estos estados estarían en una región de coexistencia líquido-sólido atendiendo a la *regla de solidificación* de Hansen-Verlet [Hansen y Verlet (1969)], según la cual, el sistema solidifica cuando el máximo del factor de estructura alcanza un valor de 2.85. Esta regla empírica ha resultado ser válida para modelos de polímeros estrella con potenciales que presentan una singularidad lo-

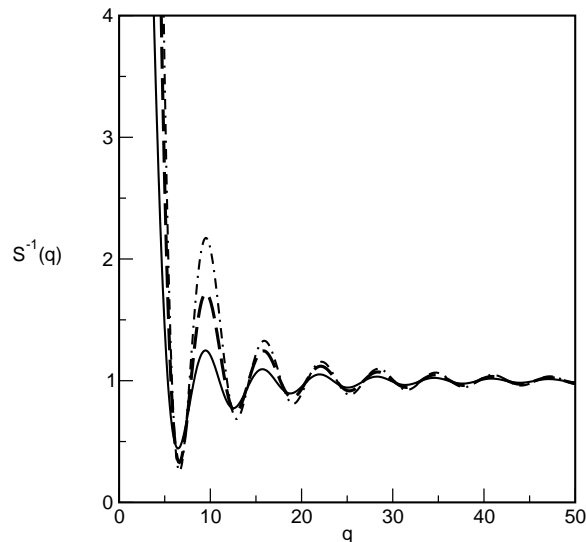


Figura 4.5: Inversa del factor de estructura del sistema para una temperatura $t = 0.2$ y fracciones de empaquetamiento $\eta = 0.5$ (línea continua), $\eta = 0.7$ (línea discontinua) y $\eta = 0.9$ (línea de raya-punto).

garítmica a distancia cero [Watzlawek *et. al.* (1999)]. Por ello, puede considerarse como un sólido argumento también en el contexto de este modelo. Por otro lado, los valores del límite de convergencia que se encontraron están de acuerdo con el diagrama de fases propuesto por Likos *et. al.* (1998).

Se pueden representar en el plano $\eta - t$ los valores límite alcanzados por la ecuación ZSEP (figura 4.6). Se entiende por *valor límite* aquél a partir del cual, estados de mayor fracción de empaquetamiento o menor temperatura, son ya inalcanzables por la ecuación integral. Aunque los resultados no son del todo concluyentes, sí parecen indicar que el fluido de esferas interpenetrables no posee un diagrama de fases con fases reentrantes como el encontrado para otros potenciales acotados [Stillinger y Stillinger (1997), Watzlawek *et. al.* (1999)]. La explicación rigurosa de este fenómeno de aparición de diagramas de fase reentrantes según el tipo de interacción supuesta, la dan Likos *et. al.* (2001) y sus conclusiones confirman aún más los resultados obtenidos en la aproximación ZSEP. Ellos analizan un potencial genérico al que imponen únicamente que sea repulsivo, acotado y que decaiga a cero suficientemente rápido a largas distancias.

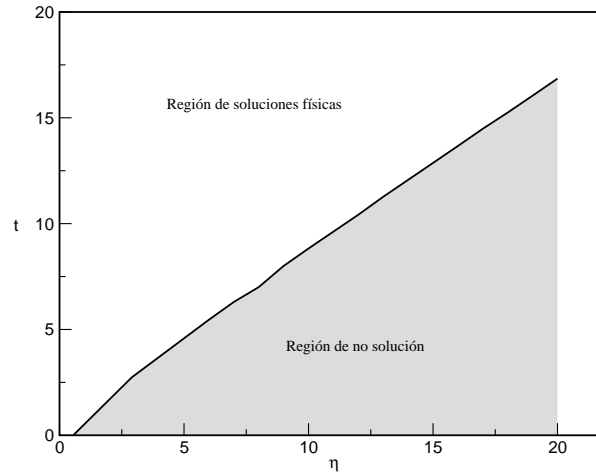


Figura 4.6: Región de soluciones accesibles a la ecuación integral con la aproximación ZSEP

Con estas condiciones, pueden afirmar que, aquellos casos en los que la transformada de Fourier del potencial es definida positiva, el diagrama de fases presentará una fase de fusión reentrante. En los que esto no ocurre (como es el caso del potencial escalón aquí estudiado), siempre habrá una densidad, dada una temperatura, a la que el sistema solidifica formando agrupamientos de partículas con múltiple ocupación (agregados).

Otro aspecto interesante de este sistema aparece en el estudio de régimen de temperatura y densidad altas. La figura 4.7 refleja la tendencia del sistema a adoptar la forma de gas ideal en estas condiciones, debido a la disminución de la barrera de energía que impide la ocupación múltiple. Como consecuencia, la estructura del fluido se difumina y partículas de esferas de coordinación vecinas solapan. En la misma gráfica, se ve este hecho al representar el *número de coordinación*

$$n(r) = 24\eta \int_0^r dx x^2 g(x) \quad (4.18)$$

que da una idea del número de partículas que (en promedio) tienen situado su centro a una distancia entre 0 y r del centro de una dada. Cuando aumenta aún más la densidad, aunque la ocupación múltiple de la región de solapamiento también aumenta (incluso deja de haber valores nulos de la $g(r)$ en esta región), el fluido vuelve a adoptar una cierta estructura en la primera y segunda esfera de coordinación. Este fenómeno puede

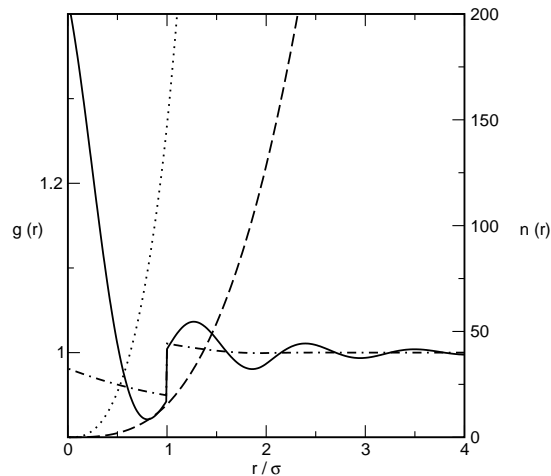


Figura 4.7: Función de correlación par y número de coordinación $n(r)$ (parte derecha del eje Y de coordenadas) en la aproximación ZSEP en condiciones extremas. Para una misma temperatura $t = 16$, se ha dibujado en línea continua (y discontinua) la $g(r)$ ($n(r)$) para $\eta = 12$. La línea de raya-punto (y línea de puntos) corresponde a la $g(r)$ ($n(r)$) para $\eta = 2$

interpretarse de una manera intuitiva. Al aumentar aún más la densidad, también lo ha hecho la cantidad de partículas que han solapado total o parcialmente. A partir de un número, este agrupamiento supone, frente a una nueva partícula que intentara formar parte de él, una barrera de energía insalvable. Así, las nuevas partículas empiezan a situarse en una segunda esfera de coordinación.

Finalmente, se analizó la forma de la función puente b_{ZSEP} para valores de los parámetros correspondientes a dos fracciones de empaquetamiento: $\eta = 0.3$ (izquierda) y $\eta = 0.5$ (derecha), y dos temperaturas: $t = 0.2$ (gráficas superiores) y $t = 0.1$ (gráficas inferiores). En la figura 4.8 está representada dicha función comparada con la extraída de los datos de simulación correspondientes. Estos se obtuvieron utilizando el *procedimiento de extensión de Verlet* [Verlet (1968)]. Como se ve en esta figura, existen importantes discrepancias entre las funciones puente ZSEP y las obtenidas a partir de datos de simulación, aun teniendo muy buena concordancia las funciones de distribución radial a las que conducen. Estas corresponden a las inconsistencias residuales que también se observan (ver tablas 4.1 y 4.2) y se deben a varias razones:

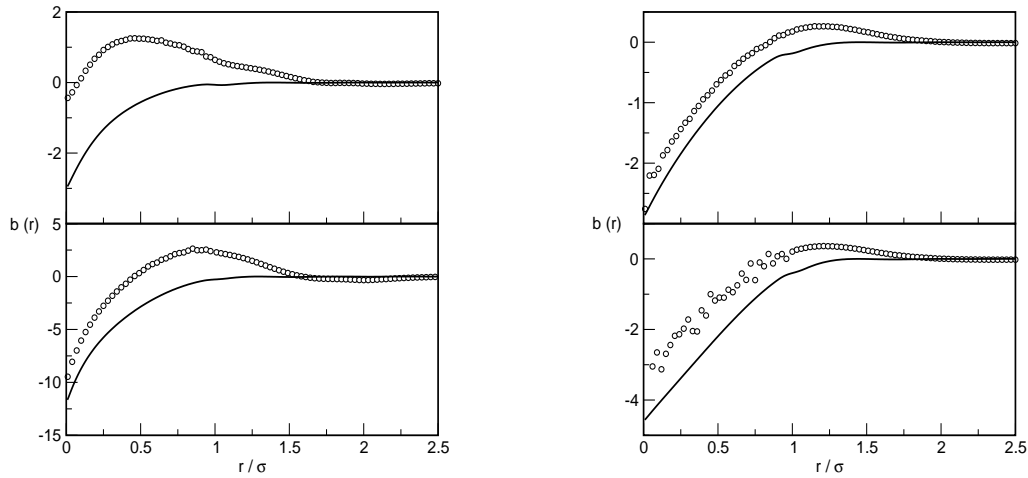


Figura 4.8: La función puente extraída de los datos de simulación (círculos) y ZSEP (línea continua). A la derecha, se representan los estados $\eta = 0.3$ para temperaturas $t = 0.2$ (superior) y $t = 0.1$ (inferior), y de forma equivalente aparecen a la derecha los resultados correspondientes a $\eta = 0.5$.

- Existen errores numéricos introducidos al aplicar el método de extracción de la función puente a partir de los datos de simulación (alcance finito de las funciones de distribución, dispersión de los datos a distancias próximas a cero, etc.).
- No puede asegurarse que, con el método de minimización utilizado, se encuentre el mínimo absoluto de Φ_R o un mínimo local acusado.
- Hay que recordar que se introdujo una aproximación en la resolución de la propia teoría ZSEP: se han utilizado los mismos valores de los parámetros ZSEP para la función puente del dímero y del monómero, cuando en la aplicación estricta de la ecuación ZSEP deberían tomar valores diferentes [Lee (1997)].

Queda vista así una aplicación de la relación de cierre ZSEP y la importancia que supone en ciertos casos la imposición de consistencias no sólo globales (como las termodinámicas), sino también locales (ZST).

La relación ZSEP se utilizará más adelante en el contexto de sistemas con grados de libertad congelados (Capítulo 5).

Parte II

FLUIDOS CONFINADOS EN UN MEDIO POROSO DESORDENADO

Capítulo 5

FORMALISMO GENERAL

Como ya se comentó en la Introducción, el estudio de fluidos confinados en medios porosos desordenados se puede llevar a cabo considerando el fluido sometido a un campo externo de confinamiento (generado por las partículas de la matriz) que varía de acuerdo a una determinada distribución de probabilidad. Sin embargo, se logra un enfoque mucho más general al considerar la matriz porosa resultado de la congelación (*quenching*) de los grados de libertad translacionales de algunas de las especies de una mezcla multicomponente. Así formulado, el fluido confinado en una matriz porosa desordenada viene a ser un caso particular de lo que se conoce como *sistemas parcialmente congelados* (*partly quenched systems*), de los que un ejemplo paradigmático es el vidrio de espín. Así, se expone en una primera parte del Capítulo cómo es posible extender el formalismo de la Física Estadística de equilibrio para tratar estos sistemas en los que el equilibrio termodinámico es sólo parcial.

Una vez vistas las bases y el desarrollo de todo el formalismo, se presenta una aplicación del mismo: el fluido de esferas duras confinado en una matriz de esferas duras. El modelo ha sido estudiado en la aproximación ZSEP, para lo cual se han tenido que extender los teoremas de separación cero al caso del sistema parcialmente congelado. El último apartado está dedicado a la extensión del formalismo al caso más general de fluido y matriz multicomponentes, lo que ha servido como base para la introducción de polidispersidad en estos sistemas.

5.1. El método de la réplica

Se va a estudiar, desde un punto de vista teórico, un fluido confinado en un medio poroso desordenado. Esta mezcla binaria tiene la peculiaridad de estar formada por dos componentes que no están en equilibrio, ya que uno de ellos tiene sus grados de libertad traslacionales *congelados*. Precisamente debido a esta característica de *no equilibrio* del sistema global, se necesita un tratamiento especial del mismo. En el sistema hay un conjunto de N_0 partículas situadas en las posiciones $\mathbf{q}^{N_0} = \{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_{N_0}\}$, con una densidad de probabilidad $P^{(N_0)}(\mathbf{q}^{N_0})$. Esta especie inmóvil forma una estructura de obstáculos (matriz porosa). Las N_1 partículas del otro componente, el fluido, pueden moverse por el espacio que la matriz ha dejado libre. Esta especie sí está equilibrada a una temperatura inversa β , con una densidad de probabilidad $P(\mathbf{r}^{N_1}|\mathbf{q}^{N_0})$, dependiente de la distribución de las partículas de la matriz. Para calcular cualquier propiedad del fluido, habrá entonces que realizar dos promedios diferentes: uno termodinámico sobre las posiciones de las partículas del fluido (utilizando $P(\mathbf{r}^{N_1}|\mathbf{q}^{N_0})$), para una configuración concreta de la matriz y otro, sobre todas las posibles configuraciones de esta última. Es este doble promedio el que hace que las relaciones que proporciona la Física Estadística de equilibrio no puedan aplicarse, al menos de manera inmediata.

Sin embargo, las técnicas que la teoría utiliza se han extendido, sentando así las bases del tratamiento de los llamados sistemas *parcialmente congelados* (también llamados *quenched-annealed systems*). Dicha extensión pasa por la utilización del método de la réplica [Edwards y Anderson (1975); Edwards y Jones (1976)], que se presenta a continuación.

Volviendo a las propiedades del sistema, y a la aplicación del doble promedio, se puede plantear el cálculo de la energía libre del fluido confinado de la siguiente manera. Manteniendo la notación utilizada hasta ahora, el subíndice 0 se va a referir a la matriz, y el subíndice 1, al fluido. Para una configuración dada de la matriz $\{\mathbf{q}^{N_0}\}$, la energía libre del fluido en el colectivo canónico tendría la expresión

$$-\beta F_1(\mathbf{q}^{N_0}) = \log Z_1(\mathbf{q}^{N_0}) = \log \left(\frac{1}{N_1!} \int d\{\mathbf{r}\}^{N_1} \exp[-\beta(H_{01}(\mathbf{r}^{N_1}, \mathbf{q}^{N_0}) + H_{11}(\mathbf{r}^{N_1}; \mathbf{q}^{N_0}))] \right) \quad (5.1)$$

donde $Z_1(\mathbf{q}^{N_0})$ es la función de partición del fluido. Se va suponer que la distribución de las partículas de la matriz puede describirse también en el colectivo canónico (N_0, V, T_0) a través de un Hamiltoniano H_{00} . Realizando el promedio sobre configuraciones de

matriz se obtiene la expresión final de la energía libre que se buscaba

$$-\beta\bar{F}_1 = \frac{1}{N_0!Z_0} \int d\{\mathbf{q}^{N_0}\} \exp[-\beta_0 H_{00}(\mathbf{q}^{N_0})] \log Z_1(\mathbf{q}^{N_0}) \quad (5.2)$$

En principio no se podría manipular más esta expresión, debido a la presencia del logaritmo dentro de la integral. Llegados a este punto, se acude a la siguiente relación matemática, resultado de la definición de la función logaritmo (o exponencial) como límite

$$\log x = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} x^s \quad (5.3)$$

Aplicándola a (5.2), y sustituyendo en un segundo paso $Z_1(\mathbf{q}^{N_0})$ por su definición

$$\begin{aligned} -\beta\bar{F}_1 &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} \frac{1}{N_0!Z_0} \int d\{\mathbf{q}^{N_0}\} \exp[-\beta_0 H_{00}(\mathbf{q}^{N_0})] \left[Z_1(\mathbf{q}^{N_0}) \right]^s \\ &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} \frac{1}{N_0!Z_0} \left(\frac{1}{N_1} \right)^s \int d\{\mathbf{q}^{N_0}\} \left(d\{\mathbf{r}^{N_1}\} \right)^s \\ &\times \exp \left[-\beta_0 H_{00}(\mathbf{q}^{N_0}) - \beta \sum_{\lambda=1}^s \left(H_{01}^{(\lambda)}(\mathbf{r}^{N_1}, \mathbf{q}^{N_0}) + H_{11}^{(\lambda)}(\mathbf{r}^{N_1}; \mathbf{q}^{N_0}) \right) \right] \end{aligned} \quad (5.4)$$

El exponente de la relación (5.4) se puede agrupar en un único Hamiltoniano al que se denota por $H^{rep}(\mathbf{r}^{N_1}, \mathbf{q}^{N_0})$

$$\beta H^{rep}(\mathbf{r}^{N_1}, \mathbf{q}^{N_0}) = \frac{\beta_0}{\beta} H_{00}(\mathbf{q}^{N_0}) + \sum_{\lambda=1}^s \left(H_{01}^{(\lambda)}(\mathbf{r}^{N_1}, \mathbf{q}^{N_0}) + H_{11}^{(\lambda)}(\mathbf{r}^{N_1}; \mathbf{q}^{N_0}) \right) \quad (5.5)$$

El Hamiltoniano así escrito es el que describiría a un sistema completamente equilibrado de $(s + 1)$ componentes: la matriz y s copias idénticas que no interactúan entre sí (*réplicas*) - de ahí el nombre del método - de un componente *tipo fluido*. Se denomina a esta peculiar mezcla *sistema replicado*.

Supuestos potenciales de interacción par entre las partículas de matriz, de fluido y

en las interacciones cruzadas matriz-fluido, puede escribirse

$$\begin{aligned}
\beta H^{rep} &= \sum_{i < j=1}^{N_0} \frac{\beta_0}{\beta} u_{00}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) \\
&+ \sum_{i=1}^{N_0} \sum_{j=1}^{sN_1} u_{01}(\mathbf{q}_i, \mathbf{r}_j^{(\lambda)}) \\
&+ \sum_{i < j=1}^{sN_1} u_{11}(\mathbf{r}_i^{(\lambda)}, \mathbf{r}_j^{(\gamma)}) \delta_{\lambda\gamma}
\end{aligned} \tag{5.6}$$

donde ahora los sumatorios se extienden a las posiciones de la matriz, y de las sN_1 partículas de las s réplicas de fluido. En el último sumando, la $\delta_{\lambda\gamma}$ asegura que sólo hay interacción entre partículas pertenecientes a la misma réplica.

De esta manera *se ha reducido el problema del sistema parcialmente congelado al de una mezcla completamente equilibrada*. Puede por tanto ser estudiado directamente por la Física Estadística de equilibrio, llevando todas las expresiones en último término al caso límite $s \rightarrow 0$ para reproducir el sistema parcialmente congelado.

Así por ejemplo, volviendo al cálculo de la energía libre, sustituyendo (5.5) en (5.4)

$$-\beta \bar{F}_1 = \frac{1}{Z_0} \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} \frac{1}{N_0!(N_1!)^s} \int d\{\mathbf{q}^{N_0}\} \left(d\{\mathbf{r}^{N_1}\} \right)^s \exp[-\beta H^{rep}] \tag{5.7}$$

La integral que aparece en (5.7) es precisamente la función de partición del sistema replicado $Z^{rep}(s)$, de forma que puede escribirse

$$-\beta \bar{F}_1 = \frac{1}{Z_0} \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} Z^{rep}(s) \tag{5.8}$$

Es importante tener en cuenta que $Z^{rep}(s=0) = Z_0$, y puede por tanto conmutar con el límite, de forma que

$$\frac{1}{Z_0} \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} Z^{rep}(s) = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{Z^{rep}(s)} \frac{d}{ds} Z^{rep}(s) = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} \log Z^{rep}(s) \tag{5.9}$$

donde se reconoce la energía libre del sistema replicado $-\beta F^{rep}(s) = \log Z^{rep}(s)$. Así se obtiene finalmente la relación entre la energía libre del sistema parcialmente congelado (no equilibrado) y el replicado (equilibrado y tratable mediante la Física Estadística de Equilibrio).

$$-\beta \bar{F}_1 = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} [-\beta F^{rep}(s)] \tag{5.10}$$

5.2. Las ecuaciones ROZ

La estructura del sistema parcialmente congelado vendrá descrita por el correspondiente conjunto de funciones de correlación. Estas se definen a partir de las funciones densidad de probabilidad asociadas a cada tipo de interacción [Rosinberg *et. al.* (1994)]. Así por ejemplo, la fluido-fluido

$$\rho(\mathbf{1})\rho(\mathbf{2})h_{11}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \rho_{11}^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \rho(\mathbf{1})\rho(\mathbf{2}) \quad (5.11)$$

donde, por definición

$$\rho_{11}^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \overline{\rho_{11}^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}; \mathbf{q}^{N_0})} \quad (5.12)$$

representando mediante la barra el promedio sobre configuraciones de matriz. Por otro lado, para una $\{\mathbf{q}^{N_0}\}$ determinada, el fluido es un sistema equilibrado, por lo que

$$\rho_{11}^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}; \mathbf{q}^{N_0}) = -\frac{2}{\beta} \frac{\delta \log \Xi_1(\mathbf{q}^{N_0})}{\delta u_{11}(\mathbf{1}, \mathbf{2})} \quad (5.13)$$

supuesto un potencial par $u_{11}(\mathbf{1}, \mathbf{2})$. Sustituyendo en la ecuación (5.12) y recordando que en el sistema replicado las copias del fluido no interactúan entre sí, se puede escribir

$$\begin{aligned} \rho_{11}^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) &= 2 \frac{\delta \bar{F}_1}{\delta u_{11}(\mathbf{1}, \mathbf{2})} \\ &= 2 \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} \frac{\delta F^{rep}(s)}{\delta u_{11}(\mathbf{1}, \mathbf{2})} \\ &= \lim_{s \rightarrow 0} \rho_{11}^{(2)rep}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \end{aligned} \quad (5.14)$$

y según esto $h_{11} = \lim_{s \rightarrow 0} h_{11}^{rep}$. Además, como la matriz es estadísticamente homogénea, podrá escribirse $\rho(\mathbf{1}) = \rho_1$ y $h_{11}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = h_{11}(\mathbf{12})$, manteniendo la notación de capítulos anteriores. Queda así establecida la relación entre la estructura del sistema parcialmente congelado y del sistema replicado asociado a él.

Esta relación permite además plantear las ecuaciones OZ del sistema matriz-fluido como caso límite de las correspondientes al sistema replicado [Given y Stell (1992); Given y Stell (1994)].

Así, para la mezcla equilibrada de $(s + 1)$ componentes, el conjunto de ecuaciones

OZ desglosado en las diferentes interacciones que en ella se dan es

$$\begin{aligned}
h_{00}^{rep} &= c_{00}^{rep} + \rho_0 c_{00}^{rep} \otimes h_{00}^{rep} + s\rho_1 c_{01}^{rep} \otimes h_{10}^{rep} \\
h_{10}^{rep} &= c_{10}^{rep} + \rho_0 c_{10}^{rep} \otimes h_{00}^{rep} + \rho_1 c_{11}^{rep} \otimes h_{10}^{rep} + (s-1)\rho_1 c_{12}^{rep} \otimes h_{10}^{rep} \\
h_{11}^{rep} &= c_{11}^{rep} + \rho_0 c_{10}^{rep} \otimes h_{01}^{rep} + \rho_1 c_{11}^{rep} \otimes h_{11}^{rep} + (s-1)\rho_1 c_{12}^{rep} \otimes h_{12}^{rep} \\
h_{12}^{rep} &= c_{12}^{rep} + \rho_0 c_{10}^{rep} \otimes h_{01}^{rep} + \rho_1 c_{11}^{rep} \otimes h_{12}^{rep} + \rho_1 c_{12}^{rep} \otimes h_{11}^{rep} \\
&\quad + (s-2)\rho_1 c_{12}^{rep} \otimes h_{12}^{rep}
\end{aligned} \tag{5.15}$$

Se han hecho las siguientes consideraciones al escribir el conjunto de ecuaciones (5.15):

1. Se ha utilizado el superíndice *rep* para hacer explícito que estas funciones de correlación son las correspondientes al sistema replicado.
2. Para simplificar la notación, se ha omitido la dependencia de cada función en las variables **12**, y se ha representado simbólicamente la convolución de cada ecuación OZ, de forma que $c_{ij}^{rep} \otimes h_{ij}^{rep} = \int d\mathbf{3} c_{ij}^{rep}(\mathbf{13})h_{ij}^{rep}(\mathbf{32})$.
3. Para que el sistema fuera completo, habría que añadir una ecuación para las correlaciones matriz-fluido (01). No se ha escrito explícitamente porque se va a utilizar siempre la simetría del sistema, que fuerza a que las correlaciones matriz-fluido sean iguales a las fluido-matriz ($f_{01}^{rep} = f_{10}^{rep}$, para cualquier función del sistema).
4. Al desarrollar las ecuaciones de las correlaciones fluido-fluido y réplica-réplica, hay que tener en cuenta dos situaciones: que las partículas pertenezcan a una misma réplica (f_{11}^{rep}) y que pertenezcan a réplicas diferentes (f_{12}^{rep}).

Una vez planteado el sistema de ecuaciones para el sistema replicado, debe tomarse el caso límite $s \rightarrow 0$, quedando las llamadas ecuaciones ROZ (*Replicated Ornstein-Zernike*) correspondientes al sistema parcialmente congelado

$$\begin{aligned}
h_{00} &= c_{00} + \rho_0 c_{00} \otimes h_{00} \\
h_{10} &= c_{10} + \rho_0 c_{10} \otimes h_{00} + \rho_1 c_{11} \otimes h_{10} - \rho_1 c_{12} \otimes h_{10} \\
h_{11} &= c_{11} + \rho_0 c_{10} \otimes h_{01} + \rho_1 c_{11} \otimes h_{11} - \rho_1 c_{12} \otimes h_{12} \\
h_{12} &= c_{12} + \rho_0 c_{10} \otimes h_{01} + \rho_1 c_{11} \otimes h_{12} + \rho_1 c_{12} \otimes h_{11} \\
&\quad - 2\rho_1 c_{12} \otimes h_{12}
\end{aligned} \tag{5.16}$$

donde, las funciones $f_{ij} = \lim_{s \rightarrow 0} f_{ij}^{rep}$.

Como puede verse, la ecuación para las correlaciones matriz-matriz ha quedado desacoplada del resto, reproduciendo una vez más la situación experimental, en la que la distribución de la matriz es independiente de la del fluido. Otro aspecto a comentar al observar estas ecuaciones es que *existen* correlaciones entre partículas pertenecientes a réplicas diferentes, aunque no haya interacción entre ellas. Será importante recordarlo a la hora de dar una interpretación física a las funciones h_{12} y c_{12} .

Es habitual en el ámbito de medios porosos y teoría de percolación descomponer las funciones de correlación fluido-fluido en dos sumandos [Given y Stell (1992)]

$$h_{11} = h_c + h_b \quad (5.17)$$

$$c_{11} = c_c + c_b \quad (5.18)$$

donde el subíndice c está asociado a la llamada *parte conexa* de la función, y el b a la *parte de bloqueo* (en inglés *connected* y *blocking part*, respectivamente). El nombre de estas funciones está directamente relacionado con su significado físico. La primera corresponde a las correlaciones entre dos partículas de fluido mediadas únicamente por otras partículas de fluido. Por contra, en la función h_b están recogidas correlaciones entre dos partículas de fluido mediadas por una o más partículas de matriz. En una situación límite de densidad de matriz muy alta, el espacio libre al que el fluido puede acceder queda dividido en cavidades, sin que haya conectividad entre ellas. Puede decirse que en este caso h_c estaría describiendo las correlaciones entre partículas de fluido localizadas en una misma cavidad, mientras que h_b se referiría a partículas de cavidades diferentes.

Esta idea intuitiva es la conclusión de un análisis riguroso del desarrollo en diagramas de Mayer de la función h_{11} . En todos ellos habrá dos puntos raíz (coordenadas no integradas) correspondientes a partículas de fluido unidos a través de caminos de enlaces de funciones de Mayer y puntos campo (coordenadas integradas). Estos últimos corresponderán tanto a partículas de fluido como de matriz. Así, la parte conexa h_c , es la suma de aquellos diagramas en los que todos los caminos que unen dos puntos raíz pasan *únicamente* por puntos campo de la especie 1, es decir, del fluido. Por contra, la parte de bloqueo h_b agrupa a todos aquellos diagramas en los que cualquier camino que una los dos puntos raíz pasa al menos por un punto campo de la especie 0 (matriz).

Por otro lado, y en función de la densidad de probabilidad de una y dos partículas, estas funciones se definen como

$$\rho_1^2 h_c(\mathbf{12}) = \rho_{11}^{(2)}(\mathbf{12}) - \overline{\rho_1(\mathbf{1}; \mathbf{q}^{N_0}) \rho_1(\mathbf{2}; \mathbf{q}^{N_0})} \quad (5.19)$$

$$\rho_1^2 h_b(\mathbf{12}) = \overline{\rho_1(\mathbf{1}; \mathbf{q}^{N_0}) \rho_1(\mathbf{2}; \mathbf{q}^{N_0})} - \rho_1^2 \quad (5.20)$$

Al utilizar el método de la réplica, se ha definido de manera indirecta la función h_b . Recordando que dos partículas de réplicas diferentes no interaccionan entre sí, está claro que las correlaciones entre ellas aparecen exclusivamente por mediación de la matriz, con la que sí interaccionan. Dicho de otro modo, en los diagramas del desarrollo de h_{12} únicamente se encontrarán caminos que pasen por uno o más puntos campo de la especie matriz. Es decir, $h_{12} = h_b$ y puede escribirse

$$h_{11} = h_c + h_{12} \quad (5.21)$$

$$c_{11} = c_c + c_{12} \quad (5.22)$$

ya que todo lo dicho es aplicable tanto a la función de correlación total como directa.

Finalmente, las ecuaciones ROZ (5.16) se pueden reescribir según las nuevas funciones, eliminando las contribuciones de la parte de bloqueo. Quedan entonces de la forma

$$\begin{aligned} h_{00} &= c_{00} + \rho_0 c_{00} \otimes h_{00} \\ h_{10} &= c_{10} + \rho_0 c_{10} \otimes h_{00} + \rho_1 c_c \otimes h_{10} \\ h_{11} &= c_{11} + \rho_0 c_{10} \otimes h_{01} + \rho_1 c_{11} \otimes h_c + \rho_1 c_c \otimes h_{11} - \rho_1 c_c \otimes h_c \\ h_c &= c_c + \rho_1 c_c \otimes h_c \end{aligned} \quad (5.23)$$

Así escrito el sistema de ecuaciones, parece que se ha desacoplado por completo la parte conexas de la función fluido-fluido (h_c). Sin embargo, esto es algo engañoso, ya que el sistema necesita para su resolución las relaciones de cierre correspondientes a cada interacción. Es decir, habrá una relación para las interacciones matriz-matriz, fluido-matriz, fluido-fluido y réplica-réplica (con la peculiaridad de que $u_{12} = 0$); pero no hay una interacción asociada a la parte conexas. De modo que de una forma o de otra, la única ecuación del sistema que puede resolverse de manera independiente (junto con su relación de cierre) es la correspondiente a h_{00} .

5.3. Propiedades del fluido confinado

Se plantea en esta sección el cálculo de propiedades termodinámicas del fluido confinado, así como de su factor de estructura.

En la Sección anterior se ha llegado a una expresión para la energía libre del fluido en función de la energía libre del sistema replicado. Por sencillez, se ha presentado el desarrollo completo en el colectivo canónico. Sin embargo parece más apropiado utilizar un colectivo canónico para la descripción de la matriz, y macrocanónico para el fluido [Rosinberg *et. al.* (1994)]. Puede decirse que esta elección reproduce mejor la situación experimental. En ella, la matriz fija queda caracterizada por su densidad, por lo que no parece necesario tener en cuenta fluctuaciones en el número de partículas (colectivo canónico). En cuanto a las partículas de fluido que se van insertando en ella, se encontrarán en contacto con un baño que fije el valor de su potencial químico (colectivo macrocanónico). Se puede demostrar que existe la equivalencia habitual entre este colectivo y el canónico [Rosinberg *et. al.* (1994)].

Desde este punto de vista, puede calcularse la variación de la energía libre del sistema. Se seguirán para ello los pasos marcados por el método de la réplica

1. Se calcula la variación de la energía libre del sistema replicado

$$dF^{rep}(s) = -P^{rep}(s)dV - S^{rep}(s)dT - sN_1^{rep}(s)d\mu_1 + \mu_0^{rep}(s)dN_0 \quad (5.24)$$

donde, con la notación habitual, $P^{rep}(s)$ y $S^{rep}(s)$ corresponden a la presión y entropía respectivamente, y $\mu_i^{rep}(s)$, al potencial químico del componente i , todo ello referido al sistema replicado.

2. Se lleva la expresión $dF^{rep}(s)/ds$ al caso límite $s \rightarrow 0$ para obtener $d\bar{F}_1$

$$\begin{aligned} d\bar{F}_1 &= \lim_{s \rightarrow 0} \left[-\frac{dP^{rep}(s)}{ds} + \rho_0 \frac{d\mu_0^{rep}(s)}{ds} \right] dV \\ &- \lim_{s \rightarrow 0} \frac{dS^{rep}(s)}{ds} dT - N_1^{rep}(s=0)d\mu_1 \\ &+ \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d\mu_0^{rep}(s)}{ds} V d\rho_0 \end{aligned} \quad (5.25)$$

donde, se han agrupado los factores de dV , dejando además la expresión en función de la densidad de la matriz ρ_0 en vez de en su número de partículas N_0 .

De la ecuación (5.25) pueden extraerse de la manera habitual las relaciones entre las propiedades termodinámicas, del fluido confinado

$$P_1 \equiv -\left.\frac{\partial \bar{F}_1}{\partial V}\right|_{T, \mu_1, \rho_0} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} [P^{rep}(s) - \rho_0 \mu_0^{rep}(s)] \quad (5.26)$$

$$S_1 \equiv -\left.\frac{\partial \bar{F}_1}{\partial T}\right|_{V, \mu_1, \rho_0} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{dS^{rep}(s)}{ds} \quad (5.27)$$

$$N_1 \equiv -\left.\frac{\partial \bar{F}_1}{\partial \mu_1}\right|_{V, T, \rho_0} = N_1^{rep}(s=0) \quad (5.28)$$

donde, en todas las relaciones se mantiene la densidad de la matriz constante, acorde con la situación experimental. La ecuación (5.28) muestra una vez más que del sistema replicado se recuperan las propiedades del parcialmente congelado, como asegura el método de la réplica.

Para el cálculo del potencial químico del fluido, apelando a la equivalencia entre colectivos antes mencionada, se puede expresar \bar{F}_1 en el canónico y calcular de nuevo $d\bar{F}_1$. Todos los términos de la relación (5.24) se mantendrían iguales, excepto $-sN_1 d\mu_1$, que se sustituiría por $s\mu_1 dN_1$.

$$\mu_1 \equiv \left.\frac{\partial \bar{F}_1}{\partial N_1}\right|_{V, T, \rho_0} = \mu_1^{rep}(s=0) \quad (5.29)$$

Las relaciones (5.26)-(5.28) y (5.29), permiten trabajar directamente sobre el sistema replicado, pudiendo acudir a las expresiones de los sistemas equilibrados para calcular las diferentes magnitudes (ver Capítulo 3).

Sin embargo, hay que ser muy cuidadoso al pasar al caso límite $s \rightarrow 0$, ya que en ocasiones habrá que realizar la derivada respecto al número de réplicas de forma explícita, problema que en general no se sabe resolver.

Empezando por **la presión**, la expresión para el sistema replicado tendrá la forma

$$\begin{aligned} \beta P^{rep}(s) = \rho_0 + s\rho_1(s) - \frac{\beta}{6} \int d\mathbf{12} r \quad [& \rho_0^2 g_{00}^{rep}(s) (\mathbf{r}_{12} \cdot \nabla (\frac{\beta_0}{\beta} u_{00})) \\ & + s\rho_1^2 g_{11}^{rep}(s) (\mathbf{r}_{12} \cdot \nabla u_{11}) \\ & + s\rho_1 \rho_0 g_{10}^{rep}(s) (\mathbf{r}_{12} \cdot \nabla u_{10})] \end{aligned} \quad (5.30)$$

donde, para aligerar la notación, se ha optado por no hacer explícita la dependencia en las coordenadas de las partículas de las funciones de correlación y los potenciales

de interacción. Se ha tenido en cuenta además que $u_{12} = 0$. Sustituyendo (5.30) en la expresión (5.26)

$$\begin{aligned}
 P_1 - \rho_0 \frac{\partial \beta P_1}{\partial \rho_0} \Big|_{T, \mu_1} &= \rho_1 - \frac{\beta}{6} \int d\mathbf{12} r \left[\rho_0^2 \frac{dg_{00}^{rep}(s)}{ds} (\mathbf{r}_{12} \cdot \nabla \left(\frac{\beta_0}{\beta} u_{00} \right)) \right. \\
 &+ \rho_1^2 g_{11} (\mathbf{r}_{12} \cdot \nabla u_{11}) \\
 &+ \left. \rho_1 \rho_0 g_{10} (\mathbf{r}_{12} \cdot \nabla u_{10}) \right]
 \end{aligned} \tag{5.31}$$

El término $\frac{dg_{00}^{rep}(s)}{ds}$ impide en general calcular la presión del fluido confinado.

En cuanto al **potencial químico**, siguiendo la ecuación (5.29), se trata únicamente de tomar el límite $s \rightarrow 0$ de la expresión para la misma magnitud del componente 1 del sistema replicado. De tal manera que

$$\begin{aligned}
 \mu_1^{ex} &= \lim_{s \rightarrow 0} \left(\rho_0 [10]^{rep} + \rho_1 [11]^{rep} + (s-1)\rho_1 [12]^{rep} \right) \\
 &= \rho_0 [10] + \rho_1 [11] - \rho_1 [12]
 \end{aligned} \tag{5.32}$$

donde, cada corchete representa la suma

$$\begin{aligned}
 [1i] &= \int d\mathbf{1d2} \left[s_{1i}(\mathbf{12}) + b_{1i}(\mathbf{12}) - h_{1i}(\mathbf{12}) + \frac{1}{2} h_{1i}(\mathbf{12}) s_{1i}(\mathbf{12}) + h_{1i}(\mathbf{12}) b_{1i}(\mathbf{12}) \right] \\
 &- S_{1i}^*
 \end{aligned} \tag{5.33}$$

siendo S_{1i}^* la función estrella definida en la ecuación (3.9).

Puede calcularse también la **energía interna** del fluido confinado

$$\begin{aligned}
 U_1 &= \frac{\partial(\beta \bar{F}_1)}{\partial \beta} \Big|_{V, \rho_0} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} \frac{\partial(\beta F^{rep})}{\partial \beta} \Big|_{V, \rho_0} \\
 &= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} U_1^{rep}
 \end{aligned} \tag{5.34}$$

Así, puede escribirse la expresión de la energía interna de exceso, de nuevo recordando que $u_{12} = 0$

$$\frac{U_1^{ex}}{V} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{12} \left[\rho_1^2 g_{11} u_{11} + 2\rho_1 \rho_0 g_{10} u_{10} \right] \tag{5.35}$$

Finalmente, se puede deducir la **ecuación de la compresibilidad** en este sistema. Para ello, hay que analizar las fluctuaciones en el número de partículas de fluido.

Considerando únicamente el fluido para una configuración dada de la matriz, se cumple que

$$\int d\mathbf{1} \rho_1(\mathbf{1}; \mathbf{q}^{N_0}) = \langle N_1(\mathbf{q}^{N_0}) \rangle \quad (5.36)$$

$$\int d\mathbf{1} d\mathbf{2} \rho_1^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}; \mathbf{q}^{N_0}) = \langle N_1(\mathbf{q}^{N_0})^2 \rangle - \langle N_1(\mathbf{q}^{N_0}) \rangle^2 \quad (5.37)$$

En estas expresiones hay que realizar el promedio sobre configuraciones de matriz. Introduciendo en (5.37) la definición de h_c (5.19), y reordenando términos

$$\int d\mathbf{1} \rho_1(\mathbf{1}) = N_1 \quad (5.38)$$

$$1 + \int d\mathbf{1} d\mathbf{2} \rho_1^2 h_c(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{1}{N_1} \left[\langle N_1(\mathbf{q}^{N_0})^2 \rangle - \left(\langle N_1(\mathbf{q}^{N_0}) \rangle \right)^2 \right] \quad (5.39)$$

donde se reconoce la definición de la compresibilidad isoterma en el segundo miembro de la igualdad

$$1 + \rho_1 \int d\mathbf{1} d\mathbf{2} h_c(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{\rho_1}{\beta} \chi_1 \quad (5.40)$$

Si se tiene en cuenta la ecuación ROZ correspondiente a h_c en (5.23), se puede escribir la ecuación de la compresibilidad (5.40) en función de c_c

$$\left[1 - \rho_1 \int d\mathbf{1} d\mathbf{2} c_c(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \right]^{-1} = \frac{\rho_1}{\beta} \chi_1 \quad (5.41)$$

Existe un paralelismo entre esta expresión y la equivalente en sistemas equilibrados (ecuación (3.2)), de hecho son formalmente iguales, pero no aparece aquí la función de correlación 11, sino su parte conexas.

Esta característica se presenta también en otra de las funciones respuesta del fluido, **el factor de estructura**. Se plantea una expresión para esta magnitud en el caso del fluido confinado, generalizando las relaciones encontradas en líquidos simples [Hansen y McDonald (1986)]

$$\begin{aligned} S(k) &= 1 + \frac{1}{N} \int e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \overline{\rho_{11}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{q}^N)} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (5.42) \\ &= 1 + \frac{1}{N} \int e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \overline{\rho_{11}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{q}^N) - \rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{q}^N) \rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{q}^N)} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &\quad + \frac{1}{N} \int e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \overline{\rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{q}^N) \rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{q}^N)} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \end{aligned}$$

siguiendo con la notación utilizada anteriormente. El último término de esta expresión es la contribución de la radiación dispersada en la misma dirección que la incidente (*forward scattering*) y se suele excluir de la definición de $S(k)$. Dicho término de *forward scattering* refleja en este caso la estructura de la matriz, que induce en el fluido inhomogeneidades locales. En el primer sumando de la expresión se reconoce la presencia de la parte conexas de la función de correlación fluido-fluido (ecuación (5.19)), por lo que finalmente

$$S(k) = 1 + \rho_1 \tilde{h}_c(k) \quad (5.43)$$

donde de nuevo se aprecia la misma forma funcional que en el caso de un fluido simple, habiéndose reemplazado la función 11 por su parte conexas.

Comparando las relaciones (5.43) y (5.40) se observa además que se conserva la relación entre factor de estructura y compresibilidad isoterma, conocida ya en fluidos en equilibrio (Capítulo 3)

$$\left(\frac{\partial \rho_1}{\partial \beta P} \right)_T = 1 + \rho_1 \tilde{h}_c(0) = S(0) \quad (5.44)$$

Es comprensible que estas funciones no dependan de correlaciones mediadas por partículas de matriz (parte de bloqueo). Ambas reflejan una respuesta del sistema frente a un campo externo, que afecta a los grados de libertad traslacionales del mismo. Sin embargo, las partículas de matriz tienen dichos grados de libertad congelados, por lo que esta especie no puede *responder* al campo externo, aunque éste actúa sobre todo el sistema. Esta dependencia en la parte conexas de las correlaciones fluido-fluido será una característica general de cualquier función respuesta. Un ejemplo más se verá en el Capítulo 8, al deducir una expresión para la constante dieléctrica del fluido dipolar confinado.

Con esta extensión de la Teoría de Ecuaciones Integrales a los sistemas parcialmente congelados se puede ya describir tanto su estructura como la termodinámica asociada a ellos.

5.4. Simulación GCMC del fluido confinado

Se presenta a continuación y a grandes rasgos lo que sería un estudio mediante simulación numérica de un fluido que se mueve en el seno de una matriz porosa desor-

denada [Lomba *et. al.* (1993)]. Estos cálculos se suelen llevar a cabo mediante métodos Monte Carlo en el colectivo macrocanónico (GCMC) [Allen y Tildesley (1982)]. Esta técnica es la más apropiada cuando el volumen accesible al líquido ha quedado como en este caso, dividido en regiones (poros) con una mayor o menor conectividad entre ellas.

De forma esquemática, el procedimiento consta de los siguientes pasos:

1. Se generan las posibles configuraciones de matriz. Para ello, se realiza una simulación Monte Carlo de las partículas de la matriz interaccionando mediante el potencial $u_{00}(\mathbf{12})$ y con una densidad $\rho_0 = N_0/V$. De entre las configuraciones de equilibrio de dicha simulación se extraen posteriormente un número determinado configuraciones que puedan considerarse independientes.
2. Para cada una de las configuraciones de matriz escogidas se realiza una simulación GCMC, equilibrando ahora las partículas de fluido y manteniendo fijas las posiciones de las partículas de matriz. Para ello, se insertan las partículas de fluido: se escoge de forma aleatoria una posición del espacio y se acepta o rechaza dicha posición teniendo en cuenta la interacción con el resto de partículas de fluido y con las partículas de matriz. En la simulación GCMC hay tres posibles tipos de movimiento:
 - Desplazamiento de una partícula.
 - Eliminación de una partícula.
 - Inserción de una partícula.

Cada uno de estos movimientos tiene asociado una probabilidad de aceptación dependiente del potencial químico μ_1 y de las interacciones de la partícula. Este es el dato de entrada de la simulación, obteniendo como resultado después de equilibrar el sistema una densidad media $\rho_1 = \overline{N}_1/V$.

3. Las funciones de correlación, así como las propiedades del fluido se calcularán entonces para cada configuración de matriz de la manera habitual.
4. Finalmente se realiza el promedio sobre configuraciones de matriz de las propiedades calculadas en cada simulación de fluido.

Mención especial merece el cálculo de la función h_{12} mediante simulación. Este se realiza a partir de la definición (5.20). Para cada configuración de matriz, se determina la función densidad de una partícula del fluido de la forma

$$\langle \rho_1(\mathbf{1}) \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{N_1} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i) \right\rangle \quad (5.45)$$

donde $\langle \dots \rangle$ representaría el promedio sobre configuraciones del fluido. Se sobreentiende en esta notación simplificada la dependencia de $\rho_1(\mathbf{1})$ en la configuración de la matriz $\rho_1(\mathbf{1}; \mathbf{q}_0^N)$. En la expresión (5.20) aparece también la densidad media del fluido

$$\rho_1 = \frac{\overline{\langle N_1(\mathbf{q}^{N_0}) \rangle}}{V} \quad (5.46)$$

donde aparecen los dos tipos de promedio realizados: $\langle \dots \rangle$, sobre configuraciones de fluido para cada configuración de matriz y $\overline{\dots}$, sobre las configuraciones de matriz utilizadas (esto es, sobre el desorden topológico).

Para determinar $\langle \rho_1(\mathbf{1}) \rangle$, se divide el volumen de simulación en celdas. Cerca del punto $r = 0$ los errores estadísticos de h_{12} son mayores. La razón de este hecho se ha atribuido [Meroni *et. al.* (1996)] a la lenta difusión de las partículas de una celda a otra. También ocurre en general que el muestreo de una propiedad que depende de la posición absoluta es bastante más pobre que el de funciones dependientes de la separación entre pares de partículas. Este es precisamente el caso de la parte de bloqueo cuando $r = 0$

$$\rho_1^2 h_{12}(0) = \overline{\rho_1(\mathbf{1}; \mathbf{q}^{N_0}) \rho_1(\mathbf{1}; \mathbf{q}^{N_0})} - \rho_1^2 \quad (5.47)$$

según la definición (5.20). Será importante tener en cuenta esta dificultad cuando se tomen los resultados de simulación como referencia para determinar la calidad de una aproximación teórica.

5.5. Una aplicación: el fluido de esferas duras confinado en una matriz porosa

Se ha expuesto el formalismo general que permite analizar la estructura y propiedades termodinámicas de un fluido confinado en una matriz porosa desordenada. Dicho formalismo se ha aplicado al estudio del fluido de esferas duras confinado.

Siendo éste el potencial de interacción más sencillo para la descripción de un fluido simple libre, se presenta también como una buena opción para validar la teoría de fluidos confinados. De hecho, la estructura de este modelo había sido estudiada anteriormente mediante teoría (en las aproximaciones HNC, PY, RHNC y RPY) y simulación [Lomba *et. al.* (1993); Meroni *et. al.* (1996)]. Se puede determinar al comparar los resultados obtenidos mediante ambas técnicas que la calidad de las aproximaciones teóricas es equivalente a la que presentan en fluidos libres. Por otro lado, en cuanto a las propiedades termodinámicas, hay estudios para diferentes modelos que revelan que las inconsistencias a las que conducen las aproximaciones teóricas comunes en fluidos libres se ven incluso acentuadas en su aplicación a fluidos confinados. Un ejemplo de esto se puede encontrar en el análisis que Vega *et. al.* (1993) realizan sobre el fluido de Lennard-Jones confinado.

Esto último motivó volver sobre el modelo del fluido de esferas duras confinado, esta vez bajo la teoría autoconsistente ZSEP [Fernaud *et. al.* (1999)] y tomando como referencia los resultados de simulación de Meroni *et. al.* (1996). Por una parte, se comprueba si la aproximación es suficientemente flexible como para adaptarse al nuevo sistema. Por otra, su uso obliga a utilizar las expresiones del potencial químico de las ecuaciones (5.32) y (5.33), y a generalizar el teorema de separación cero para cada interacción. De esta manera se amplía la aplicación del método de la réplica a la vez que se profundiza en el análisis de los sistemas parcialmente congelados.

En este trabajo, se han resuelto las ecuaciones ROZ (5.23) en las aproximaciones HNC y PY y en la autoconsistente ZSEP para el fluido de esferas duras confinado, suponiendo varios modelos para la matriz. Se ha establecido de este modo la calidad de las tres teorías al compararlas entre sí y con los resultados de la simulación.

El esquema de la aproximación ZSEP viene a ser el mismo que en el caso equilibrado. Cada una de las interacciones que aparecen en el sistema (matriz-matriz (00), fluido-matriz (10), fluido-fluido (11), réplica-réplica (12)) tiene asociada una relación de cierre de la forma habitual

$$h_{ij}(r) = \exp[-\beta u_{ij}(r) + h_{ij}(r) - c_{ij}(r) + b_{ij}^{ZSEP}(r)] ; i, j = 0, 1, 2 \quad (5.48)$$

Cada función puente $b_{ij}^{ZSEP}(r)$ presenta la forma funcional expuesta en el Capítulo

4, ecuación (4.5)

$$b_{ij}^{ZSEP}[s_{ij}^*(r)] = -\frac{\psi_{ij}s_{ij}^{*2}(r)}{2} \left[1 - \frac{\alpha_{ij}\phi_{ij}s_{ij}^*(r)}{1 + \alpha_{ij}s_{ij}^*(r)} \right] \quad (5.49)$$

Para renormalizar la función de correlación indirecta, se va a utilizar de nuevo un potencial suave tipo WCA 6:3, esta vez con un valor de $k_B T/\varepsilon = 9$. Este es un valor, *ad hoc* que no obstante resultó ser adecuado para obtener los parámetros ZSEP que conducen a soluciones consistentes. La función de correlación indirecta renormalizada es entonces

$$s_{ij}^*(r) = s_{ij}(r) + \frac{1}{2}\sqrt{\rho_i\rho_j}f^{WCA}(r) \quad (5.50)$$

Como puede verse en la expresión (5.49), ahora aparece un juego de parámetros ZSEP para cada interacción. Estos se determinarán al requerir el cumplimiento de relaciones de consistencia, a saber, una termodinámica (la relación de Gibbs-Duhem), y las consistencias estructurales ZST de cada interacción.

1. La relación de Gibbs-Duhem.

La relación de Gibbs-Duhem para el fluido confinado se deduce aplicando una vez más el método de la réplica [Rosinberg *et. al.* (1994)]. En un primer paso, para el sistema replicado, se tiene la relación

$$0 = -VdP^{rep}(s) + S^{rep}(s)dT + sN_1^{rep}(s)d\mu_1 + N_0d\mu_0(s) \quad (5.51)$$

Una vez se toma el límite $s \rightarrow 0$, suponiendo condiciones de temperatura constante ($dT = 0$) y teniendo en cuenta que la densidad de la matriz es también constante ($d\rho_0$), se llega a la expresión final

$$\rho_1d\mu_1 = dP_1 \quad (5.52)$$

Como ya se vio (ecuación (5.31)), no es posible en general calcular la presión del virial, por lo que en este caso, la relación de Gibbs-Duhem se utilizará para llegar mediante ella a un valor que se pueda comparar con la inversa de la compresibilidad isoterma. Así, se obtiene la derivada de la presión respecto a la densidad a temperatura constante por dos vías:

- La relación de Gibbs-Duhem

$$\left. \frac{\partial \beta P_1}{\partial \rho_1} \right|_T = \rho_1 \frac{\partial \beta \mu_1}{\partial \rho_1} \quad (5.53)$$

para lo cual se necesita el potencial químico del fluido, obtenido de forma directa mediante las expresiones (5.32) y (5.33) más la parte ideal, para dos densidades ρ_1 y $\rho_1 + \delta\rho_1$. Con estos dos valores se realiza la derivada numérica de la manera habitual.

- La fórmula directa (ecuación (5.41))

$$\left. \frac{\partial \beta P_1}{\partial \rho_1} \right|_T = 1 - \rho_1 \int d\mathbf{r} c_c(r) \quad (5.54)$$

2. Teoremas de separación cero (ZST).

El ZST para cada interacción se puede extender de manera directa al caso de sistemas parcialmente congelados utilizando el método de la réplica. De hecho, la expresión del mismo para el sistema replicado no depende del número de copias s (ver la expresión del ZST en una mezcla equilibrada, ecuación (3.54)). Por tanto, el ZST es formalmente igual, cambiando, eso sí, las expresiones de los potenciales químicos a calcular.

En concreto, se van a poder escribir 4 diferentes ZST

$$\log y_{00}(0) = 2\beta\mu_0^{ex} - \beta\mu_{(0+0)}^{ex} \quad (5.55)$$

$$\log y_{10}(0) = \beta\mu_0^{ex} + \beta\mu_1^{ex} - \beta\mu_{(1+0)}^{ex} \quad (5.56)$$

$$\log y_{11}(0) = 2\beta\mu_1^{ex} - \beta\mu_{(1+1)}^{ex} \quad (5.57)$$

$$\log y_{12}(0) = 2\beta\mu_1^{ex} - \beta\mu_{(1+2)}^{ex} \quad (5.58)$$

En cuanto a los potenciales químicos que en ellos aparecen, calculados mediante el método de la réplica explicado en el apartado anterior

$$\beta\mu_0^{ex} = \rho_0 [00] \quad (5.59)$$

$$\beta\mu_1^{ex} = \rho_0 [10] + \rho_1 [11] - \rho_1 [12] \quad (5.60)$$

y para los posibles dímeros

$$\beta\mu_{(0+0)}^{ex} = \rho_0 [(0+0)0] \quad (5.61)$$

$$\beta\mu_{(1+0)}^{ex} = \rho_0 [(1+0)0] + \rho_1 [(1+0)1] - \rho_1 [(1+0)2] \quad (5.62)$$

$$\beta\mu_{(1+1)}^{ex} = \rho_0 [(1+1)0] + \rho_1 [(1+1)1] - \rho_1 [(1+1)2] \quad (5.63)$$

$$\begin{aligned} \beta\mu_{(1+2)}^{ex} &= \rho_0 [(1+2)0] + \rho_1 [(1+2)1] + \rho_1 [(1+2)2] \\ &\quad - 2\rho_1 [(1+2)3] \end{aligned} \quad (5.64)$$

donde, en el caso del dímero formado por dos partículas pertenecientes a réplicas diferentes se contemplan tres posibilidades de interacción con una partícula de tipo fluido: que ésta pertenezca a la misma réplica que la partícula 1 ($[(1+2)1]$), a la misma que la partícula 2 ($[(1+2)2]$), o que no pertenezca a ninguna de esas dos réplicas ($[(1+2)3]$). Aunque se ha querido hacer explícito el hecho de que se puedan dar estas tres situaciones, realmente

$$[(1+2)1] = [(1+2)2] \quad (5.65)$$

ya que en ambos casos, la interacción con una de las partículas que forman el dímero será de tipo fluido-fluido y con la otra, por pertenecer a una réplica diferente, la interacción será nula.

Estas expresiones generales adquieren formas aún más sencillas cuando, como en este trabajo, las partículas de fluido y de matriz interaccionan entre sí mediante potenciales tipo esferas duras. Recordando los argumentos que ya se dieron en el Capítulo 3, un dímero formado por dos esferas duras interaccionará con otra partícula como una sola esfera dura. En este sistema, existirán cuatro diámetros de interacción, en general diferentes: d_{00} , d_{10} , d_{11} y d_{12} , este último, siempre nulo. Según esto, un dímero se comportará como una partícula de una u otra especie dependiendo de la relación de diámetros, la composición del dímero y la partícula con la que éste interacciona. Teniendo esto en cuenta, las expresiones (5.55) y (5.57) adquirirían la forma

$$\log y_{00}(0) = \beta\mu_0^{ex} \quad (5.66)$$

$$\log y_{11}(0) = \beta\mu_1^{ex} \quad (5.67)$$

ya que el dímero $(i+i)$ se comporta como una sola esfera de la especie i , y por tanto $\mu_{(i+i)}^{ex} = \mu_i^{ex}$.

En cuanto a la expresión (5.58), sustituyendo las expresiones de los potenciales químicos que en ella aparecen (ecuaciones (5.60) y (5.64), ya particularizadas al caso de esferas duras) se puede escribir

$$\begin{aligned}\log y_{12}(0) &= 2(\rho_0[10] + \rho_1[11] - \rho_1[12]) - (\rho_0[10] + 2\rho_1[11] - 2\rho_1[12]) \\ &= \rho_0[10]\end{aligned}\quad (5.68)$$

es decir, la función cavidad en el punto $r = 0$ de dos partículas pertenecientes a réplicas diferentes únicamente depende de las correlaciones fluido-matriz.

Finalmente, en cuanto al ZST que se refiere a las correlaciones del tipo fluido-matriz, hay que tener en cuenta diferentes situaciones según la relación entre los diámetros de las posibles interacciones. Si se sustituyen ahora en (5.56) las expresiones del potencial químico de la matriz (5.59), del fluido (5.60) y el dímero correspondiente (5.62), se pueden distinguir varios casos

- Caso A: $d_{11} > d_{00}$ y $d_{10} = (d_{11} + d_{00})/2$.

El dímero se comportará como una partícula de fluido tanto frente a una partícula de matriz, como frente a una de fluido que pertenezca a su misma réplica. En caso de que pertenezca a una réplica diferente, ésta sólo *verá* a la partícula de matriz que compone el dímero, recordando que $u_{12} = 0$. Según esto la expresión del ZST quedaría

$$\begin{aligned}\log y_{10}(0) &= (\rho_0[10] + \rho_1[11] - \rho_1[12]) + (\rho_0[00]) - (\rho_0[10] + \rho_1[11] - \rho_1[10]) \\ &= \rho_0[00] + \rho_1[10] - \rho_1[12]\end{aligned}\quad (5.69)$$

- Caso B: $d_{11} < d_{00}$ y $d_{10} = (d_{11} + d_{00})/2$.

Ahora el dímero se comportará como una partícula de matriz al interactuar con otra partícula de matriz o con una partícula de fluido, sin hacer distinción alguna entre si pertenece o no a la misma réplica que la otra partícula que compone dicho dímero

$$\begin{aligned}\log y_{10}(0) &= (\rho_0[10] + \rho_1[11] - \rho_1[12]) + (\rho_0[00]) - (\rho_0[00] + \rho_1[10] - \rho_1[10]) \\ &= \rho_0[10] + \rho_1[11] - \rho_1[12] = \beta\mu_1^{ex}\end{aligned}\quad (5.70)$$

- Caso C: $d_{10} > d_{11} = d_{00}$.

Las interacciones son ahora no aditivas. Esta situación tiene como límite el equivalente parcialmente congelado de una mezcla tipo Widom-Rowlinson (WR),

que se denominará de aquí en adelante como modelo QWR (del inglés *quenched Widom-Rowlinson*). En estas mezclas, las interacciones entre partículas de un mismo componente son nulas. Sin embargo, si pertenecen a componentes diferentes, las partículas interactúan mediante un potencial de esferas duras de diámetro d_{10} .

Al suponer este modelo, cada partícula al interactuar con el dímero, lo hará únicamente con una de las partículas que lo componen; aquella que no sea de su misma especie. Así, el ZST correspondiente a las correlaciones cruzadas adquiere la expresión

$$\begin{aligned} \log y_{10}(0) &= (\rho_0[10] + \rho_1[11] - \rho_1[12]) + (\rho_0[00]) - (\rho_0[10] + \rho_1[10] - \rho_1[10]) \\ &= \rho_0[00] + \rho_1[11] - \rho_1[12] \end{aligned} \quad (5.71)$$

Una vez extendidas las relaciones de consistencia necesarias, se podría aplicar ya la teoría ZSEP, como se hizo para un sistema equilibrado. Sin embargo, desde un punto de vista numérico, el resolver de manera autoconsistente todo el sistema supone un elevado coste computacional. Por este motivo, y tomando como base el estudio del fluido libre de esferas duras en la aproximación ZSEP [Lee (1995b)], se propone una importante simplificación: realizar los cálculos fijando el valor de los parámetros α_{ij} y ψ_{ij} a la unidad, para las correlaciones 01, 11 y 12.

Por otra parte, no es necesario resolver de nuevo la ecuación correspondiente a las correlaciones matriz-matriz, ya que se trata de la ecuación OZ del fluido libre de esferas duras y de nuevo se puede acudir a los resultados que presenta Lee (1995b), interpolando los valores de los parámetros para las densidades aquí requeridas.

De este modo, sólo se considera el sistema formado por las tres ecuaciones ROZ restantes (las correspondientes a las correlaciones fluido-matriz, fluido-fluido y réplica-réplica). Además, el número de parámetros a determinar mediante la imposición de las consistencias ha quedado reducido a tres (ϕ_{10}, ϕ_{11} y ϕ_{12}). Este es también el número de consistencias estructurales (ZST), por lo que la consistencia termodinámica (relación de Gibbs-Duhem) sirve únicamente para comprobar la calidad de los resultados.

Se han analizado con esta teoría ZSEP simplificada cuatro modelos diferentes del fluido de esferas duras confinado en una matriz de esferas duras. Para cada modelo se han elegido varios estados, coincidentes con los estudiados mediante simulación

numérica por Meroni *et. al.* (1996). De este modo se establece una comparación entre la teoría ZSEP y la simulación GCMC. Por último, se recogen también los resultados teóricos que proporcionan las teorías HNC y PY, sobre los que se espera observar una mejora al utilizar la teoría ZSEP.

El primer sistema que se ha propuesto es el llamado **modelo QWR**, para el que $\mathbf{d}_{00} = \mathbf{0}$, $\mathbf{d}_{10} = \sigma$ y $\mathbf{d}_{11} = \mathbf{0}$.

Como se ha dicho anteriormente, este modelo es la versión parcialmente congelada de una mezcla tipo WR. La aproximación HNC es exacta para este modelo QWR [Lomba *et. al.* (1993)]. Se dispone así de una forma de confirmar la validez de todo el proceso numérico utilizado, estableciendo además su precisión.

Se detallan a continuación las características que hacen que la aproximación HNC ($b_{ij} = 0$, $\forall i, j$) sea exacta para el modelo QWR y resoluble analíticamente.

Por una parte, las correlaciones 00 serán las de un gas ideal, por tanto, conocidas. Las interacciones fluido-fluido son ahora idénticas a las réplica-réplica, por lo que no habrá que hacer distinción alguna entre las correlaciones 11 y 12. Según todo esto, se pueden establecer las siguientes igualdades provenientes tanto de las relaciones de cierre como de las ecuaciones ROZ correspondientes

$$h_{00}(r) = 0 \quad (5.72)$$

$$h_{10}(r) = f_{10}(r) \quad (5.73)$$

$$h_{11}(r) = h_{12}(r) = \exp(\rho_0 \Omega_0(r)) - 1 \quad (5.74)$$

donde, $f_{10}(r)$ es la función de Mayer de la interacción 10. Por otro lado, $\Omega_0(r)$ representa en la expresión (5.74) el volumen de solapamiento de dos esferas separadas una distancia r . Esta igualdad se deduce de la relación de cierre, teniendo en cuenta que la ecuación ROZ correspondiente a las correlaciones fluido-fluido (y de igual modo las réplica-réplica) se reduce a

$$h_{11}(r) - c_{11}(r) = \rho_0 c_{10}(r) \otimes h_{10}(r) = \rho_0 f_{10}(r) \otimes f_{10}(r) \quad (5.75)$$

En cuanto a las funciones de correlación directa, se conocen también las igualdades

$$c_{00}(r) = 0 \quad (5.76)$$

$$c_{10}(r) = f_{10}(r) \quad (5.77)$$

$$c_{11}(r) = c_{12}(r) = \exp(\rho_0 \Omega_0(r)) - 1 - \rho_0 \Omega_0(r) \quad (5.78)$$

Estas igualdades hacen que se pueda hallar analíticamente el potencial químico del fluido, ya que

$$[10] = - \int d\mathbf{r} h_{10}(r) = - \int d\mathbf{r} f_{10}(r) \quad (5.79)$$

$$[11] = [12] \quad (5.80)$$

y por tanto

$$\beta\mu_1^{ex} = -\rho_0 \int d\mathbf{r} f_{10}(r) = \frac{4\pi}{3}\rho_0\sigma^3 \quad (5.81)$$

Finalmente, en cuanto a los teoremas de separación cero, las expresiones se simplifican también de manera drástica. Siguiendo razonamientos equivalentes a los que han conducido a la ecuación (5.81), se obtienen las relaciones

$$\begin{aligned} \log y_{11}(0) = \log y_{12}(0) &= -\rho_0 \int d\mathbf{r} f_{10}(r) \\ &= \frac{4\pi}{3}\rho_0\sigma^3 \end{aligned} \quad (5.82)$$

Para el teorema correspondiente a las correlaciones fluido-matriz, hay que tener en cuenta que el modelo QWR tiene las características del denotado anteriormente como Caso C (ecuación (5.71)). Según esto, se obtiene que

$$\log y_{10}(0) = 0 \quad (5.83)$$

El modelo QWR se ha resuelto numéricamente para una densidad de matriz de $\rho_0\sigma^3 = 0.1593$ y una densidad de fluido de $\rho_1\sigma^3 = 0.05163$ en la aproximación HNC. Los resultados obtenidos han servido para confirmar que las expresiones deducidas son correctas, así como para validar el método numérico. Dichos resultados se recogen en la tabla 5.1 (Caso 1), mostrando una gran precisión respecto a los obtenidos analíticamente, con una diferencia de tan solo el 0.02%. Asimismo, se puede precisar un cierto error estadístico (entorno a 0.75%) en los resultados de simulación, que habrá que tener en cuenta a la hora de utilizarlos como medida de la calidad de los resultados teóricos.

Una vez se ha confirmado la validez y precisión del método numérico, se pueden analizar, ya en aproximación ZSEP otros sistemas de fluido confinado.

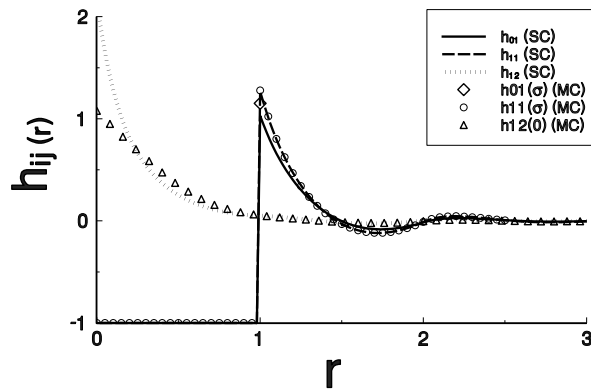


Figura 5.1: Caso 2: $d_{00} = 0, d_{10} = \sigma, d_{11} = \sigma$. Funciones de correlación total $h_{10}(r)$, línea continua, $h_{11}(r)$, línea discontinua y $h_{12}(r)$, línea de puntos obtenidas mediante la teoría ZSEP. Los símbolos corresponden a resultados de simulación GCMC [Meroni *et. al.* (1996)].

El siguiente caso (en la tabla 5.1, Caso 2) se caracteriza por interacciones con diámetros $\mathbf{d}_{00} = \mathbf{0}$, $\mathbf{d}_{10} = \sigma$ y $\mathbf{d}_{11} = \sigma$. Es decir, se confina un fluido de esferas duras en una matriz cuyas partículas están distribuidas aleatoriamente. En concreto, se estudió el sistema para una densidad de matriz $\rho_0\sigma^3 = 0.159$ y de fluido, $\rho_1\sigma^3 = 0.381$.

En la figura 5.1 se presentan las funciones de correlación total correspondientes a las interacciones fluido-matriz, fluido-fluido y réplica-réplica obtenidas mediante la relación ZSEP y mediante simulación GCMC. La concordancia es bastante buena para las correlaciones fluido-matriz y fluido-fluido. En el caso de las correlaciones réplica-réplica, la función teórica toma valores muy superiores a los de simulación, especialmente en la región de distancias próximas a $r = 0$. Esta característica va a repetirse en todos los casos analizados. En la figura 5.2 se representan las funciones puente ZSEP $b_{10}(r)$, $b_{11}(r)$, y $b_{12}(r)$ que han dado lugar a las soluciones finales consistentes. Como se ve en ella, los valores de la función puente $b_{12}(r)$ son muy próximos a cero en todo el rango de distancias. También es ésta una característica que se puede observar en todos los casos analizados. Asimismo se han representado en esta gráfica los valores del logaritmo neperiano de la función cavidad obtenida al resolver la ecuación ROZ correspondiente. En $r = 0$ se denota mediante un círculo el valor de dicho logaritmo obtenido mediante la aplicación de los ZST de cada correlación. Se ha querido de este modo visualizar el cumplimiento de dichos teoremas, al observar la coincidencia de círculos y funciones

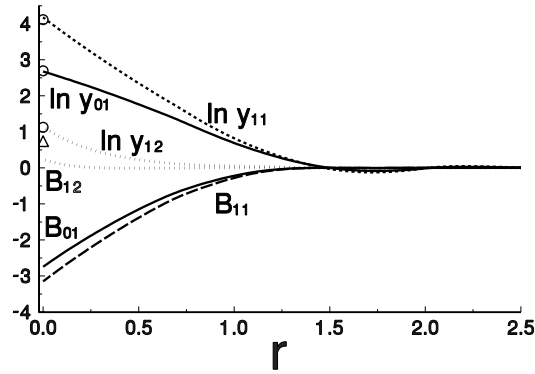


Figura 5.2: Caso 2: $d_{00} = 0, d_{10} = \sigma, d_{11} = \sigma$. Funciones puente ZSEP, logaritmo de las funciones cavidad y valor resultante del ZST (círculos) para las correlaciones 10, 11 y 12. El triángulo es el valor GCMC de $\log y_{12}(0)$.

en $r = 0$. Por último, aparece otro símbolo, un triángulo, que es el valor de $\log y_{12}(0)$ obtenido mediante simulación GCMC. Como puede verse, su valor es inferior al que proporciona la teoría ZSEP. Este resultado es consistente con la sobreestimación de la función $h_{12}(r)$ observada en la figura 5.1. Sin embargo, a la hora de tomar la simulación como referencia para la teoría, se debe tener en cuenta la dificultad que supone para ésta el cálculo de la parte de bloqueo a distancias cortas (ver Sección 5.4).

Otro sistema que se consideró fue el formado por un fluido de esferas duras confinado en una matriz de esferas duras del mismo tamaño, es decir $\mathbf{d}_{00} = \sigma, \mathbf{d}_{10} = \sigma$ y $\mathbf{d}_{11} = \sigma$ (Caso 3 de la tabla 5.1). El estado que se considera es aquél de densidad de matriz $\rho_0\sigma^3 = 0.2404$ y de fluido, $\rho_1\sigma^3 = 0.383$.

Se representa en la figura 5.3 la estructura encontrada para este caso. Los resultados de simulación se comparan con las tres teorías HNC, PY y ZSEP. Las características observadas en las diferentes funciones de correlación se pueden generalizar a todos los casos estudiados. En todos ellos se observa que HNC sobreestima los resultados de simulación, PY, los subestima y ZSEP se sitúa entre ambas, siendo además la más coincidente con los resultados GCMC.

De forma equivalente al caso anterior, se representan en la figura 5.4 las funciones puente ZSEP que conducen a la solución considerada como consistente. Junto a

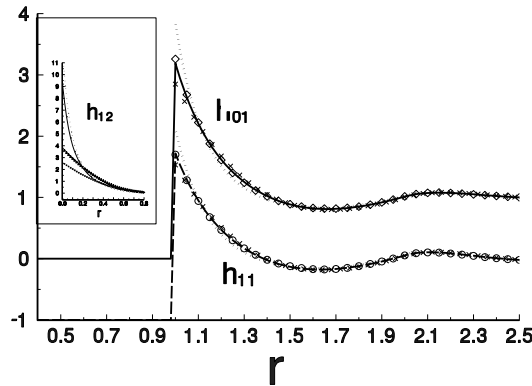


Figura 5.3: Caso 3: $d_{00} = \sigma, d_{10} = \sigma, d_{11} = \sigma$. Funciones de correlación total $h_{10}(r)$, $h_{11}(r)$ y $h_{12}(r)$. La línea continua corresponde a la solución ZSEP, la línea de puntos, a la HNC y la línea de cruces a la PY. Los símbolos son los resultados GCMC.

ellas aparecen de nuevo las funciones $\log y_{ij}(r)$ y los valores de las mismas en $r = 0$ provenientes del ZST correspondiente. Se observa el mismo comportamiento que en la gráfica 5.2

Finalmente se estudiaron dos sistemas en los que las partículas de matriz tiene mayor tamaño que las de fluido. En el primero de ellos, se supuso una relación de diámetros tal que $\mathbf{d}_{00} = 3\sigma$, $\mathbf{d}_{10} = 2\sigma$ y $\mathbf{d}_{11} = \sigma$. Para una misma densidad de matriz $\rho_0\sigma^3 = 0.0179$, se consideraron dos estados diferentes, $\rho_1\sigma^3 = 0.369$ (Caso 4) y $\rho_1\sigma^3 = 0.4811$ (Caso 5). Los resultados se recogen en detalle en la tabla 5.1. Hay que señalar que los valores de simulación se obtuvieron promediando sobre un menor número de configuraciones de matriz (8 y 10 configuraciones, frente a 40 de casos anteriores), por lo que se espera que la estadística sea más pobre. Los resultados ZSEP comienzan a diferir sensiblemente respecto a los GCMC, aunque continúan siendo los más precisos entre las tres teorías consideradas. En la figura 5.5 se presentan las funciones de correlación total y en la figura 5.6 las funciones puente ZSEP y los ZST, como en casos anteriores. Ambas gráficas corresponden al Caso 5, en el que $\rho_1\sigma^3 = 0.4811$. Cabe resaltar únicamente la región $r < \sigma$ en la figura 5.6, en la que $\log y_{10}$ permanece constante. Este efecto aparece debido a la relación de tamaños entre las partículas de fluido y matriz ($d_{00}/d_{11} = 3$). Se ha observado el mismo comportamiento en las mezclas equilibradas de esferas duras de tamaños dispares.

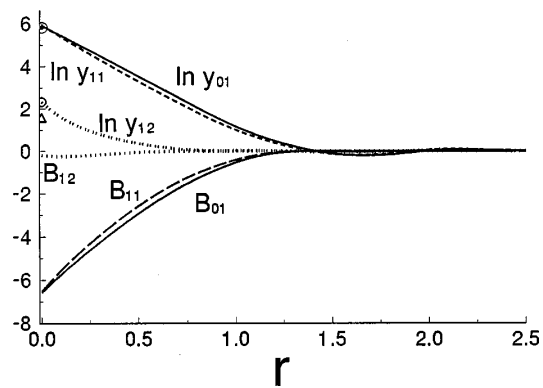


Figura 5.4: Caso 3: $d_{00} = \sigma, d_{10} = \sigma, d_{11} = \sigma$. Funciones puente ZSEP, logaritmo de las funciones cavidad y valor resultante del ZST (círculos), para las correlaciones 10, 11 y 12. El triángulo es el valor GCMC de $\log y_{12}(0)$.

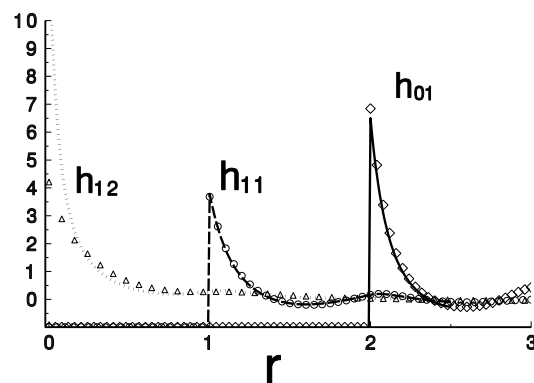


Figura 5.5: Caso 5: $d_{00} = 3\sigma, d_{10} = 2\sigma, d_{11} = \sigma$. Funciones de correlación total ZSEP $h_{10}(r)$, $h_{11}(r)$ y $h_{12}(r)$. Los símbolos son los resultados GCMC.

Tabla 5.1: En esta tabla se recogen los detalles numéricos de los Casos 1-6. Se han utilizado los siguientes símbolos: $\langle \text{GD} \dots \rangle$ = resultado de la relación de Gibbs-Duhem, $\langle \langle \dots \rangle \rangle$ = resultados de los ZST, $[\dots]$ = HNC, (\dots) = PY, ROZ/SC = resultado de las ecuaciones ROZ bajo la aproximación ZSEP autoconsistente. La tabla continúa en la página siguiente.

	MC	ROZ/SC (calc)	ZST and other theorems
Pair	00	01	11
Case 1	0	σ	0
	$\rho_0^* = 0.1593$	$\rho_1^* = 0.05165$	
$\beta\mu'$	0.6623 (0.667274, exact)	0.667407	
$\beta\partial P_1 / \partial \rho_1$	0.982 (1, exact)	1.0	
Contact values			
$h_{01}(d_{10}^+)$	— (0, exact)	0	
$h_{11}(0)$	— (0.9489179, exact)	0.949082	
$h_{12}(0)$	— (0.9489179, exact)	0.949082	
Zero separation values			
$\ln y_{01}(0)$	— (0, exact)	0	
$\ln y_{11}(0)$	— (0.667274, exact)	0.667358	
$\ln y_{12}(0)$	— (0.667274, exact)	0.667358	
Parameters (= HNC: i.e., $\zeta = 0.0$)			
Case 2:	0	σ	σ
	$\rho_0^* = 0.159$	$\rho_1^* = 0.381$	
$\beta\mu'$	4.168	4.11	[4.515] (4.005)
$\beta\partial P_1 / \partial \rho_1$	6.40	6.28	$\langle \text{GD } 6.278 \rangle$ [5.551] (6.474)
Contact values			
$h_{01}(d_{10}^+)$	1.15	1.0	[1.187] (0.937)
$h_{11}(d_{11}^+)$	1.28	1.27	[1.555] (1.149)
$h_{12}(0)$	1.09	2.12	[1.557] (0.912)
Zero-separation values			
$\ln y_{01}(0)$		2.67	$\langle \langle 2.69 \rangle \rangle$ [5.090] (1.857)
$\ln y_{11}(0)$		4.17	$\langle \langle 4.11 \rangle \rangle$ [6.920] (2.119)
$\ln y_{12}(0)$	~ 0.737	1.138	$\langle \langle 1.125 \rangle \rangle$ [0.988] (0.648)
Parameters	α	ϕ	ζ
00	1	1.17553	1.04834
01	1	0.956	1.0
11	1	0.999	1.0
12	1	3.2970161	1.0
Pair	00	01	11
Case 3	σ	σ	σ
	$\rho_0^* = 0.2404$	$\rho_1^* = 0.383$	
$\beta\mu'$	5.97	5.815	[7.23] (5.98)
$\beta\partial P_1 / \partial \rho_1$	9.003	8.149	$\langle \text{GD } 8.0 \rangle$ [7.15] (9.06)
Contact values			
$h_{01}(d_{10}^+)$	2.2603	2.186	[3.482] (2.131)
$h_{11}(d_{11}^+)$	1.6998	1.716	[2.154] (1.586)
$h_{12}(0)$	3.7975	9.240	[17.2] (2.965)
Zero-separation values:			
$\ln y_{01}(0)$		5.822	$\langle \langle 5.815 \rangle \rangle$ [13.6] (2.807)
$\ln y_{11}(0)$		5.819	$\langle \langle 5.815 \rangle \rangle$ [12.4] (2.706)
$\ln y_{12}(0)$	1.590	2.326	$\langle \langle 2.327 \rangle \rangle$ [2.89] (1.377)
Parameters	α	ϕ	ζ
00	1	1.17553	1.04834
01	1	0.98638225	1.0
11	1	0.98611803	1.0
12	1	1.3160243	1.0
Pair	00	01	11
Case 4	3σ	2σ	σ
	$\rho_0^* = 0.0179$	$\rho_1^* = 0.4811$	
$\beta\mu'$	9.754	8.674	[9.493] (8.637)
$\beta\partial P_1 / \partial \rho_1$	8.66	15.72	$\langle \text{GD } 16.5 \rangle$ [11.77] (13.07)
Contact values			
$h_{01}(d_{10}^+)$	6.842	6.501	[8.929] (3.351)
$h_{11}(d_{11}^+)$	3.681	3.778	[4.83] (1.798)
$h_{12}(0)$	4.208	12.93	[23.0] (1.780)
Zero-separation values			
$\ln y_{01}(0)$		8.687	$\langle \langle 8.674 \rangle \rangle$ [17.37] (2.939)
$\ln y_{11}(0)$		8.6705	$\langle \langle 8.674 \rangle \rangle$ [23.63] (2.963)
$\ln y_{12}(0)$	~ 1.65	2.635	$\langle \langle 2.6435 \rangle \rangle$ [3.177] (1.023)
Parameters	α	ϕ	ζ
00	1	0.998092	1.018157

	MC	ROZ/SC (calc)	ZST and other theorems
01	1	0.986 698 02	1.0
11	1	0.984 532 43	1.0
12	1	1.280 765 1	1.0
Case 5	00 3σ $\rho_0^* = 0.0179$	01 2σ $\rho_1^* = 0.369$	11 σ
$\beta\mu'$	5.902	5.46	
$\beta\partial P_1 / \partial \rho_1$	10.42	8.75	(GD 8.786)
Contact values			
$h_{01}(d_{10}^+)$	4.336	4.039	
$h_{11}(d_{11}^+)$	2.447	2.473	
$h_{12}(0)$	2.295	5.789	
Zero-separation values			
$\ln y_{01}(0)$		5.47	((5.46))
$\ln y_{11}(0)$		5.47	((5.46))
$\ln y_{12}(0)$	1.192	1.917	((1.910))
Parameters	α	ϕ	ζ
00	1	0.998 092	1.018157
01	1	0.980 512 72	1.0
11	1	0.976 392 96	1.0
12	1	1.519 164	1.0
Case 6	σ $\rho_0^* = 0.30$	$1/2\sigma$ $\rho_1^* = 0.30$	0
$\beta\mu'$	0.170 97 (0.170 88, exact)	0.1713	[1.714]
$\beta\partial P_1 / \partial \rho_1$	0.992 06	1.000 013	(GD 1.0)[1.0]
Contact values			
$h_{01}(d_{10}^+)$	0.188	0.189	[0.198]
$h_{11}(0)$		0.187	[0.186]
$h_{12}(0)$	0.158	0.188	[0.186]
Zero-separation values			
$\ln y_{01}(0)$		0.1855	((0.1713)) [0.1782]
$\ln y_{11}(0)$		0.1718	((0.1713)) [0.1865]
$\ln y_{12}(0)$	0.147	0.172 65	((0.1713)) [0.1865]
Parameters	α	ϕ	ζ
00	1	1.0745	1.0352
01	1	0.809 1418	1.0
11	1	0.984 5324	1.0
12	1	1.280 765 1	1.0

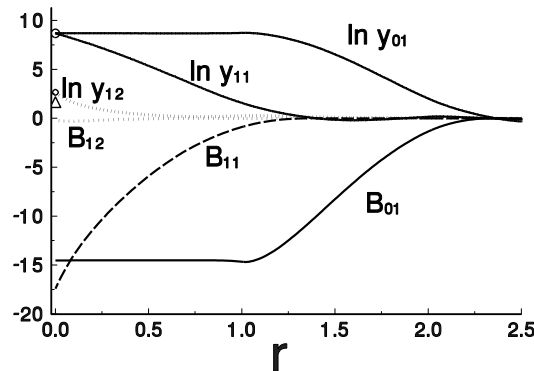


Figura 5.6: Caso 5: $d_{00} = 3\sigma$, $d_{10} = 2\sigma$, $d_{11} = \sigma$. Funciones puente ZSEP, logaritmo de las funciones cavidad y valor resultante del ZST (círculos), para las correlaciones 10, 11 y 12. El triángulo es el valor GCMC de $\log y_{12}(0)$.

Por último, se consideró otro sistema en el que también las partículas de matriz tienen un tamaño superior a las de fluido, siendo éste un gas ideal: $\mathbf{d}_{00} = \sigma$, $\mathbf{d}_{10} = \sigma/2$ y $\mathbf{d}_{11} = \mathbf{0}$. Se realizaron cálculos para las densidades $\rho_0\sigma^3 = \rho_1\sigma^3 = 0.3$. Este caso era de nuevo interesante para analizar la precisión de la relación de cierre y el método numérico utilizados. Esto se debe a que se conocen de manera exacta algunos valores de propiedades termodinámicas. Así por ejemplo, el potencial químico toma la forma

$$\beta\mu_1^{ex} = -\log\left(1 - \frac{\pi}{6}\rho_0\sigma^3\right) \quad (5.84)$$

Como se recoge en la tabla 5.1 para el Caso 6, el error del valor ZSEP para esta magnitud es del orden del 0.2%, lo que supone un valor muy preciso.

5.6. Las ecuaciones ROZ generales para sistemas multicomponentes; tratamiento de la polidispersidad

Una vez establecidas las bases de la teoría de ecuaciones integrales para sistemas parcialmente congelados, se tiende a considerar modelos realistas comparables con el experimento. Esto obliga a desarrollar extensiones del formalismo básico. Una de estas extensiones está encaminada al tratamiento de fluidos multicomponentes confinados en matrices formadas también por más de un componente. Existen estudios previos

que consideran modelos concretos de fluidos multicomponentes (ver por ejemplo el estudio de mezclas binarias confinadas llevado a cabo por Paschinger y Kahl (2000) y Schöll-Paschinger *et. al.* (2001)). Sin embargo, no había un formalismo general para el tratamiento de mezclas de n componentes. Lo que se pretende en este apartado es establecer dicho formalismo general que, como en el caso de mezclas equilibradas, se pueda particularizar a un número concreto de componentes de una y otra especie.

Este formalismo general ha servido además como punto de partida del tratamiento de la polidispersidad en sistemas parcialmente congelados [Jorge *et. al.* (2003)]. Esto abre una puerta al tratamiento de sistemas muy interesantes desde el punto de vista experimental, como son las suspensiones coloidales. La polidispersidad es una característica inherente a ellas, y por tanto todos los modelos teóricos que intenten describirlas deben considerarla. Por otra parte, el hecho de suponer partículas con diferentes tamaños puede jugar un papel determinante en cuanto a la geometría de la matriz, que influye de manera drástica sobre el comportamiento del fluido. Supone además un acercamiento a la situación experimental, en la que los sustratos porosos se encuentran formados normalmente por partículas de diversos tamaños.

Se va a exponer primero la extensión de las ecuaciones ROZ a sistemas multicomponentes. Antes de plantear el conjunto de ecuaciones en sí, es importante detallar cual es el sistema que se va a describir, el sistema replicado asociado a él y la notación utilizada.

Se quiere estudiar un fluido constituido por n_f componentes en contacto con una matriz formada a su vez por n_m componentes. Así, y continuando con esta notación, se hará referencia a una partícula que pertenezca a la especie congelada (matriz) mediante un subíndice subrayado \underline{i} . Los subíndices que no estén subrayados (i) harán referencia a una partícula de cualquiera de las componentes de la especie fluida.

Se construye el sistema replicado asociado como primer paso en el planteamiento de las ecuaciones ROZ. Este es ahora un sistema de $(n_f s + n_m)$ componentes, de las que n_m corresponden a la matriz y el resto son s copias idénticas del fluido multicomponente. Como siempre, partículas pertenecientes a copias diferentes no interaccionan entre sí. Hay que introducir en este punto una notación que identifique las correlaciones entre partículas de réplicas diferentes: $f_{ij'}$, siendo f la función de correlación total, directa o indirecta. Según esto, se escribirá que $u_{ij'} = 0$.

Tras plantear las ecuaciones OZ del sistema replicado y tomar el límite $s \rightarrow 0$, se obtienen las del sistema parcialmente congelado

$$h_{\underline{ij}} = c_{\underline{ij}} + \sum_{\underline{k}=1}^{n_m} \rho_{\underline{k}} c_{\underline{ik}} \otimes h_{\underline{kj}} \quad (5.85)$$

$$h_{\underline{ij}} = c_{\underline{ij}} + \sum_{\underline{k}=1}^{n_m} \rho_{\underline{k}} c_{\underline{ik}} \otimes h_{\underline{kj}} + \sum_{l=1}^{n_f} \rho_l c_{\underline{il}} \otimes h_{lj} - \sum_{l=1}^{n_f} \rho_l c_{\underline{il}} \otimes h_{l'j} \quad (5.86)$$

$$h_{ij} = c_{ij} + \sum_{\underline{k}=1}^{n_m} \rho_{\underline{k}} c_{\underline{ik}} \otimes h_{\underline{kj}} + \sum_{l=1}^{n_f} \rho_l c_{il} \otimes h_{lj} - \sum_{l=1}^{n_f} \rho_l c_{i'l'} \otimes h_{l'j} \quad (5.87)$$

$$h_{ij'} = c_{ij'} + \sum_{\underline{k}=1}^{n_m} \rho_{\underline{k}} c_{\underline{ik}} \otimes h_{\underline{kj}} + \sum_{l=1}^{n_f} \rho_l c_{il} \otimes h_{lj'} + \sum_{l=1}^{n_f} \rho_l c_{i'l'} \otimes h_{lj} - 2 \sum_{l=1}^{n_f} \rho_l c_{i'l'} \otimes h_{lj'} \quad (5.88)$$

Introduciendo como en el caso monocomponente la separación de las correlaciones fluido-fluido en parte conexas y parte de bloqueo, se puede sustituir la última ecuación por

$$h_{ij}^c = c_{ij}^c + \sum_{l=1}^{n_f} \rho_l c_{il}^c \otimes h_{lj}^c \quad (5.89)$$

Las relaciones de simetría existentes en las diferentes correlaciones, se reflejan ahora en el siguiente conjunto de igualdades, que se han tenido en cuenta a la hora de plantear y resolver las ecuaciones ROZ

$$h_{ij} = h_{ji} ; \quad h_{ij'} = h_{j'i} ; \quad h_{ij'} = h_{j'i'} ; \quad (5.90)$$

donde, de acuerdo a la notación explicada, la primera igualdad hace referencia a correlaciones fluido-fluido y las segunda y tercera, a correlaciones réplica-réplica. En cuanto a las relaciones que involucran a los componentes de la especie matriz

$$h_{\underline{ij}} = h_{\underline{ji}} ; \quad h_{\underline{ij}} = h_{\underline{j\underline{i}}} ; \quad h_{\underline{ij}'} = h_{\underline{j\underline{i}'}} ; \quad (5.91)$$

Es importante señalar algunas características del conjunto de ecuaciones ROZ escrito. Ahora, hay todo un sistema de ecuaciones correspondiente a las correlaciones matriz-matriz, resumido en la ecuación genérica (5.85). Este se podrá resolver de manera

independiente junto con las relaciones de cierre asociadas a cada interacción matriz-matriz.

Del mismo modo (5.86), (5.87) y (5.88) representan, cada una de ellas, un sistema de ecuaciones. En él se ven implicados todos los componentes de cada especie representada por los subíndices (fluido y matriz en la primera, y fluido en la segunda y tercera).

Según esto, parece lógico pensar en una representación matricial, para lo que se construyen las siguientes matrices

$$\boldsymbol{\rho}_m = \begin{pmatrix} \rho_{\underline{1}} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & \rho_{n_m} \end{pmatrix} \quad (5.92)$$

cuyos elementos de la diagonal son las densidades numéricas parciales de cada componente de la especie matriz ($\rho_m = \sum_{\underline{i}} c_{\underline{i}}$, siendo $c_{\underline{i}}$ la concentración del componente \underline{i}).

De la misma manera, las densidades parciales del fluido ($\rho_f = \sum_i c_i$) forman la matriz

$$\boldsymbol{\rho}_f = \begin{pmatrix} \rho_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & \rho_{n_f} \end{pmatrix} \quad (5.93)$$

En cuanto a las funciones de correlación, pasan a ser elementos de las siguientes matrices

$$\begin{aligned} (\mathbf{h}_{mm})_{ij} &= h_{\underline{ij}} & (\mathbf{h}_{fm})_{ij} &= h_{\underline{ij}} \\ (\mathbf{h}_{ff})_{ij} &= h_{ij} & (\mathbf{h}_{fr})_{ij} &= h_{ij'} \end{aligned} \quad (5.94)$$

y lo mismo para las funciones de correlación directa.

En esta notación, \underline{m} se refiere a la especie matriz y f al fluido. Para las correlaciones réplica-réplica se ha utilizado el subíndice fr , de forma equivalente al caso monocomponente, en el éstas se etiquetan como 12.

Las matrices \mathbf{h}_{mm} , \mathbf{h}_{ff} y \mathbf{h}_{fr} son simétricas, y lo mismo para las matrices de las funciones de correlación directa. En cuanto a las matrices fluido-matriz, lo que se cumple es $\mathbf{h}_{fm} = \mathbf{h}_{mf}^T$ y $\mathbf{c}_{fm} = \mathbf{c}_{mf}^T$.

Con estas definiciones, se puede escribir el conjunto de ecuaciones ROZ en forma matricial

$$\begin{aligned}
\mathbf{h}_{mm} &= \mathbf{c}_{mm} + \mathbf{h}_{mm} \otimes \boldsymbol{\rho}_m \mathbf{c}_{mm} \\
\mathbf{h}_{fm} &= \mathbf{c}_{fm} + \mathbf{h}_{fm} \otimes \boldsymbol{\rho}_m \mathbf{c}_{mm} + \mathbf{h}_{ff} \otimes \boldsymbol{\rho}_f \mathbf{c}_{fm} - \mathbf{h}_{fr} \otimes \boldsymbol{\rho}_f \mathbf{c}_{fm} \\
\mathbf{h}_{ff} &= \mathbf{c}_{ff} + \mathbf{h}_{fm} \otimes \boldsymbol{\rho}_m \mathbf{c}_{fm}^T + \mathbf{h}_{ff} \otimes \boldsymbol{\rho}_f \mathbf{c}_{ff} - \mathbf{h}_{fr} \otimes \boldsymbol{\rho}_f \mathbf{c}_{fr} \\
\mathbf{h}_{fr} &= \mathbf{c}_{fr} + \mathbf{h}_{fm} \otimes \boldsymbol{\rho}_m \mathbf{c}_{fm}^T + \mathbf{h}_{fr} \otimes \boldsymbol{\rho}_f \mathbf{c}_{ff} + \\
&\quad \mathbf{h}_{ff} \otimes \boldsymbol{\rho}_f \mathbf{c}_{fr} - 2\mathbf{h}_{fr} \otimes \boldsymbol{\rho}_f \mathbf{c}_{fr}
\end{aligned} \tag{5.95}$$

Estas ecuaciones permiten la descripción de un fluido multicomponente confinado en una matriz formada por uno o más componentes.

El paso siguiente sería el tratamiento de sistemas polidispersos [Jorge *et. al.* (2003)], en los que se considera una distribución continua de tamaños tanto en las partículas de matriz como en las de fluido. Uno de los tratamientos teóricos más sencillos de la polidispersidad en sistemas equilibrados ha sido desarrollado por Lado (1996). La forma de enfocar el problema es suponer un número infinito de componentes en la mezcla, caracterizando cada uno de ellos por su tamaño mediante su diámetro σ , siendo éste ahora una variable continua. Se considera una distribución de probabilidad $f(\sigma)$ que sustituye al conjunto finito de concentraciones de los componentes de la mezcla. Esta función es, por definición, positiva y está normalizada. La idea de Lado (1996) es aplicar la técnica de la descomposición en polinomios ortogonales, matemáticamente muy elegante y numéricamente eficiente. Así, se van a desarrollar todas las funciones que dependan de la variable σ sobre una base de polinomios ortogonales $p_i(\sigma)$ asociados a la función peso $f(\sigma)$. Como puede observarse, la base teórica de esta técnica viene a ser la misma que la aplicada en el tratamiento de fluidos moleculares, allí para considerar de forma explícita los grados de libertad orientacionales.

Según esto se va a desarrollar cualquier función que dependa de σ en la forma

$$x(r; \sigma) = \sum_{i=0}^{\infty} x_i(r) p_i(\sigma) \tag{5.96}$$

$$y(r; \sigma_1, \sigma_2) = \sum_{i,j=0}^{\infty} y_{ij}(r) p_i(\sigma_1) p_j(\sigma_2) \tag{5.97}$$

donde, los coeficientes del desarrollo, $x_i(r)$ e $y_{ij}(r)$, se calculan a partir de los polinomios

y la función peso de la forma

$$x_i(r) = \int_0^\infty d\sigma f_i(\sigma)x(r; \sigma)p_i(\sigma) \quad (5.98)$$

$$y_{ij}(r) = \int_0^\infty d\sigma_1 d\sigma_2 f_i(\sigma_1)f_j(\sigma_2)y(r; \sigma_1, \sigma_2)p_i(\sigma_1)p_j(\sigma_2) \quad (5.99)$$

La notación que se va a utilizar es equivalente a la del caso discreto, asociando a una partícula de matriz la variable continua $\underline{\sigma}_i$ y la etiqueta \underline{i} , y a una de fluido, σ_i e i . En el caso de querer diferenciar dos partículas de fluido que pertenezcan a réplicas diferentes, se escribirá una función dependiente de las variables r, σ_i, σ'_j , y los coeficientes llevarán asociados los subíndices ij' . Por último, señalar que existirán en general dos funciones de distribución diferentes, una asociada a la especie matriz ($f_m(\underline{\sigma})$), y otra a la especie fluido ($f(\sigma)$). Los polinomios ortogonales elegidos cumplirán las relaciones de ortonormalidad regidas por dichas funciones, de forma que

$$\int_0^\infty d\sigma f_m(\underline{\sigma})p_{\underline{i}}(\underline{\sigma})p_{\underline{j}}(\underline{\sigma}) = \delta_{ij} \quad (5.100)$$

$$\int_0^\infty d\sigma f_f(\sigma)p_i(\sigma)p_j(\sigma) = \delta_{ij} \quad (5.101)$$

Así establecida la notación, las ecuaciones ROZ adquieren la siguiente expresión para el sistema polidisperso

$$h(r_{12}; \underline{\sigma}_1, \underline{\sigma}_2) = c(r_{12}; \underline{\sigma}_1, \underline{\sigma}_2) + \rho_{\underline{m}} \int d\mathbf{r}_3 \int d\underline{\sigma}_3 f_{\underline{m}}(\underline{\sigma}_3) c(r_{13}; \underline{\sigma}_1, \underline{\sigma}_3) h(r_{32}; \underline{\sigma}_3, \underline{\sigma}_2)$$

$$\begin{aligned} h(r_{12}; \sigma_1, \underline{\sigma}_2) &= c(r_{12}; \sigma_1, \underline{\sigma}_2) + \rho_{\underline{m}} \int d\mathbf{r}_3 \int d\underline{\sigma}_3 f_{\underline{m}}(\underline{\sigma}_3) h(r_{13}; \sigma_1, \underline{\sigma}_3) c(r_{32}; \underline{\sigma}_3, \underline{\sigma}_2) \\ &+ \rho_f \int d\mathbf{r}_3 \int d\sigma_3 f_f(\sigma_3) h(r_{13}; \sigma_1, \sigma_3) c(r_{32}; \sigma_3, \underline{\sigma}_2) \\ &- \rho_f \int d\mathbf{r}_3 \int d\sigma_3 f_f(\sigma_3) h(r_{13}; \sigma_1, \sigma'_3) c(r_{32}; \sigma_3, \underline{\sigma}_2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} h(r_{12}; \sigma_1, \sigma_2) &= c(r_{12}; \sigma_1, \sigma_2) + \rho_{\underline{m}} \int d\mathbf{r}_3 \int d\underline{\sigma}_3 f_{\underline{m}}(\underline{\sigma}_3) h(r_{13}; \sigma_1, \underline{\sigma}_3) c(r_{32}; \underline{\sigma}_3, \sigma_2) \\ &+ \rho_f \int d\mathbf{r}_3 \int d\sigma_3 f_f(\sigma_3) h(r_{13}; \sigma_1, \sigma_3) c(r_{32}; \sigma_3, \sigma_2) \\ &- \rho_f \int d\mathbf{r}_3 \int d\sigma_3 f_f(\sigma_3) h(r_{13}; \sigma_1, \sigma'_3) c(r_{32}; \sigma'_3, \sigma_2) \end{aligned} \quad (5.102)$$

$$\begin{aligned}
h(r_{12}; \sigma_1, \sigma'_2) &= c(r_{12}; \sigma_1, \sigma'_2) + \rho_m \int d\mathbf{r}_3 \int d\sigma_3 f_m(\sigma_3) h(r_{13}; \sigma_1, \sigma_3) c(r_{32}; \sigma_3, \sigma'_2) \\
&+ \rho_f \int d\mathbf{r}_3 \int d\sigma_3 f_f(\sigma_3) h(r_{13}; \sigma_1, \sigma_3) c(r_{32}; \sigma_3, \sigma'_2) \\
&+ \rho_f \int d\mathbf{r}_3 \int d\sigma_3 f_f(\sigma_3) h(r_{13}; \sigma_1, \sigma'_3) c(r_{32}; \sigma_3, \sigma_2) \\
&- 2\rho_f \int d\mathbf{r}_3 \int d\sigma_3 f_f(\sigma_3) h(r_{13}; \sigma_1, \sigma'_3) c(r_{32}; \sigma_3, \sigma'_2)
\end{aligned}$$

La ecuación asociada a la parte conexas de las correlaciones fluido-fluido sería ahora

$$\begin{aligned}
h^c(r_{12}; \sigma_1, \sigma_2) &= c^c(r_{12}; \sigma_1, \sigma_2) \\
&+ \rho_f \int d\mathbf{r}_3 \int d\sigma_3 f_f(\sigma_3) c^c(r_{13}; \sigma_1, \sigma_3) h^c(r_{32}; \sigma_3, \sigma_2) \quad (5.103)
\end{aligned}$$

Como es habitual, el sistema de ecuaciones (5.102) se resolverá en el espacio de Fourier, donde las convoluciones se convierten en productos algebraicos. Por otro lado, las integrales en la variable continua σ se pueden realizar si se sustituyen los desarrollos de cada función. Tras ambas operaciones, las ecuaciones se pueden reescribir en forma matricial, como se hizo en el caso de fluidos moleculares. Cada matriz se construye con los coeficientes del desarrollo correspondiente, de forma que

$$\begin{aligned}
[\tilde{\mathbf{H}}_{mm}]_{ij} &= \tilde{h}_{ij}(k) \\
[\tilde{\mathbf{H}}_{fm}]_{ij} &= \tilde{h}_{ij}(k) \\
[\tilde{\mathbf{H}}_{ff}]_{ij} &= \tilde{h}_{ij}(k) \\
[\tilde{\mathbf{H}}_{fr}]_{ij} &= \tilde{h}_{ij'}(k)
\end{aligned}$$

donde la tilde denota la transformada de Fourier de la función, y se mantiene en la notación matricial para hacer explícito que sus elementos pertenecen a este espacio. Los coeficientes de las funciones de correlación directa forman matrices equivalentes.

Las ecuaciones ROZ del fluido polidisperso, confinado en una matriz en la que también se considera polidispersidad, pueden escribirse finalmente como

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathbf{H}}_{mm} &= \tilde{\mathbf{C}}_{mm} + \rho_m \tilde{\mathbf{C}}_{mm} \tilde{\mathbf{H}}_{mm} \\
\tilde{\mathbf{H}}_{fm} &= \tilde{\mathbf{C}}_{fm} + \rho_m \tilde{\mathbf{H}}_{fm} \tilde{\mathbf{C}}_{mm} + \rho_f \tilde{\mathbf{H}}_{ff} \tilde{\mathbf{C}}_{fm} - \rho_f \tilde{\mathbf{H}}_{fr} \tilde{\mathbf{C}}_{fm} \\
\tilde{\mathbf{H}}_{ff} &= \tilde{\mathbf{C}}_{ff} + \rho_m \tilde{\mathbf{H}}_{fm} \tilde{\mathbf{C}}_{fm}^T + \rho_f \tilde{\mathbf{H}}_{ff} \tilde{\mathbf{C}}_{ff} - \rho_f \tilde{\mathbf{H}}_{fr} \tilde{\mathbf{C}}_{fr} \\
\tilde{\mathbf{H}}_{fr} &= \tilde{\mathbf{C}}_{fr} + \rho_m \tilde{\mathbf{H}}_{fm} \tilde{\mathbf{C}}_{fm}^T + \rho_f \tilde{\mathbf{H}}_{fr} \tilde{\mathbf{C}}_{ff} + \rho_f \tilde{\mathbf{H}}_{ff} \tilde{\mathbf{C}}_{fr} - \\
&2\rho_f \tilde{\mathbf{H}}_{fr} \tilde{\mathbf{C}}_{fr}
\end{aligned} \quad (5.104)$$

Aunque así escritas las matrices son de dimensión infinita, en la práctica habrá que truncar las series en un orden finito n_{num} . Uno de los aspectos que más peso tiene a la hora de elegir este valor de truncamiento es el ancho de las funciones de distribución $f(\sigma)$.

Las expresiones de las propiedades termodinámicas de este sistema se pueden deducir teniendo en cuenta que se está tratando un fluido multicomponente y aplicando la misma técnica del desarrollo en polinomios ortogonales con las funciones peso $f_m(\underline{\sigma})$ y $f_f(\sigma)$ [Jorge *et. al.* (2003)]. Así, siendo el punto de partida la relación

$$d\bar{\Omega} = -PdV - SdT - \sum_{i=1}^{n_f} N_i d\mu_i + V \sum_{i=1}^{n_m} \mu_i d\rho_i \quad (5.105)$$

se deducen expresiones equivalentes a las del caso monocomponente para la presión

$$\begin{aligned} \beta P - \sum_{\underline{k}=1}^{n_m} \rho_{\underline{k}} \left(\frac{\partial \beta P}{\partial \rho_{\underline{k}}} \right)_{V,T,\{\mu_i\},\{\rho_i\}_{\underline{k}}} = \\ \sum_{i=1}^{n_f} \rho_i - \frac{\beta}{6} \int d\mathbf{r} r \left\{ \sum_{\underline{i},\underline{j}=1}^{n_m} \rho_i \rho_{\underline{j}} \left[\lim_{s \rightarrow 0} \frac{dg_{\underline{i}\underline{j}}(r; s)}{ds} \right] u'_{\underline{i}\underline{j}}(r) + \right. \\ \left. \sum_{i,j=1}^{n_f} \rho_i \rho_j g_{ij}(r) u'_{ij}(r) + 2 \sum_{i=1}^{n_f} \sum_{\underline{j}=1}^{n_m} \rho_i \rho_{\underline{j}} g_{i\underline{j}}(r) u'_{i\underline{j}}(r) \right\} \end{aligned} \quad (5.106)$$

la energía interna

$$\frac{\bar{U}^{ex}}{V} = \sum_{i=1}^{n_m} \sum_{j=1}^{n_f} \rho_i \rho_j \int d\mathbf{r} g_{ij}(r) u_{ij}(r) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{n_f} \rho_i \rho_j \int d\mathbf{r} g_{ij}(r) u_{ij}(r) \quad (5.107)$$

o la compresibilidad isoterma

$$\left(\frac{\partial \beta P}{\partial \rho_i} \right)_{V,T,\{N_j\}_i,\{\rho_k\}} = 1 - \sum_{l=1}^{n_f} \rho_l \tilde{c}_{li}^c(k=0) \quad (5.108)$$

Se ha utilizado la notación habitual para los diferentes potenciales de interacción ($u_{ij}(r)$) y sus derivadas ($u'_{ij}(r)$).

Se puede introducir el tratamiento de la polidispersidad directamente en estas expresiones. Para ello habrá que sustituir cada función por su desarrollo en polinomios

ortogonales. Según esto, las derivadas respecto a ρ_i o $\rho_{\underline{i}}$ se convierten en derivadas funcionales respecto a $[\rho_f f_f(\sigma_i)]$ y $[\rho_m f_m(\sigma_i)]$ respectivamente. Así, en función de los coeficientes de los desarrollos, las expresiones finales se reducen a

$$\begin{aligned} \beta P - \int_0^\infty d\sigma f_m(\sigma) \left(\frac{\delta \beta P}{\delta [f_m(\sigma)]} \right)_{V,T,\mu(\sigma)} = \\ \rho_f - \frac{\beta}{6} \int dr r \left\{ \rho_m^2 \sum_{\underline{ij}} \left[\lim_{s \rightarrow 0} \frac{dg_{\underline{ij}}(r; s)}{ds} \right] \frac{du_{\underline{ij}}(r)}{dr} + \right. \\ \left. \rho_f^2 \sum_{ij} g_{ij}(r) \frac{du_{ij}(r)}{dr} + 2\rho_f \rho_m \sum_{\underline{ij}} g_{\underline{ij}}(r) \frac{du_{\underline{ij}}(r)}{dr} \right\} \end{aligned} \quad (5.109)$$

para el cálculo de la presión,

$$\frac{\bar{U}^{\text{ex}}}{V} = \rho_m \rho_f \sum_{\underline{ij}} \int dr g_{\underline{ij}}(r) u_{\underline{ij}}(r) + \frac{\rho_f^2}{2} \sum_{ij} \int dr g_{ij}(r) u_{ij}(r) \quad (5.110)$$

para el de la energía interna y

$$\frac{1}{\rho_f} \left(\frac{\delta \beta P}{\delta [f_f(\sigma_1)]} \right)_{V,T,f_m} = 1 - \rho_f \int_0^\infty d\sigma_2 f_f(\sigma_2) \tilde{c}^c(k=0; \sigma_1, \sigma_2) \quad (5.111)$$

para la compresibilidad isoterma.

Capítulo 6

FLUIDO MOLECULAR CONFINADO

Se presenta en este Capítulo la extensión del formalismo de la réplica al tratamiento de fluidos moleculares confinados [Fernaud *et. al.* (2001)]. En él se utilizará el mismo método que en el caso de mezclas equilibradas en las que algún componente es molecular, haciendo uso del desarrollo en armónicos esféricos de potenciales de interacción y funciones de correlación (Capítulo 2). Aunque esta extensión no supone en principio una innovación a nivel conceptual, se hace imprescindible en el análisis de modelos moleculares, más cercanos a las situaciones experimentales. Este es además el formalismo adecuado para el estudio de un modelo de fluido dipolar confinado, lo que constituye uno de los objetivos de esta Tesis.

En el último apartado se analiza la estructura y propiedades termodinámicas de un fluido de moléculas diatómicas duras confinado en una matriz de esferas duras. Mediante este estudio se pudo validar la teoría, dejando así una puerta abierta a esos modelos más realistas antes mencionados.

6.1. Las ecuaciones ROZ para fluidos moleculares

Como en el caso atómico, se va a seguir el método de la réplica para deducir el sistema de ecuaciones ROZ asociado al sistema parcialmente congelado. El sistema replicado estará formado por un componente atómico (la matriz) y s copias idénti-

cas del componente tipo fluido, ahora molecular. Cada una de las ecuaciones OZ que corresponden a esta mezcla equilibrada puede escribirse en la forma

$$h^{ij}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = \sum_t \rho_t \int d\mathbf{r}_3 d\omega_3 c^{it}(\mathbf{r}_{13}, \omega_1, \omega_3) h^{tj}(\mathbf{r}_{32}, \omega_3, \omega_2) \quad (6.1)$$

donde, los índices recorren las $s + 1$ especies que componen la mezcla, es decir, $i, j, t = 0, 1, (s-1)2$. Para simplificar la notación, se ha omitido la referencia explícita al sistema replicado mediante la etiqueta *rep*, utilizada en Capítulo 5.

Para incluir el tratamiento de los grados de libertad orientacionales, se debe desarrollar cada una de las funciones en armónicos esféricos, teniendo en cuenta que la especie 0 (la matriz) es atómica. Así, para una función genérica f , se tendrá

$$f^{00}(\mathbf{r}_{12}) = f^{00}(r_{12})$$

$$f^{01}(\mathbf{r}_{12}, \omega_2) = \sqrt{4\pi} \sum_{l_2, m} f_{0 l_2 m}^{01}(r_{12}) Y_{l_2 m}(\omega_2)$$

$$f^{10}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1) = \sqrt{4\pi} \sum_{l_1, m} f_{l_1 0 m}^{10}(r_{12}) Y_{l_1 m}(\omega_1)$$

$$f^{11}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = 4\pi \sum_{l_1, l_2, m} f_{l_1 l_2 m}^{11}(r_{12}) Y_{l_1 m}(\omega_1) Y_{l_2 \bar{m}}(\omega_2)$$

$$f^{12}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = 4\pi \sum_{l_1, l_2, m} f_{l_1 l_2 m}^{12}(r_{12}) Y_{l_1 m}(\omega_1) Y_{l_2 \bar{m}}(\omega_2)$$

Las ecuaciones ROZ se van a resolver en el espacio de Fourier, utilizando la notación habitual para la función transformada, $\tilde{f}(\mathbf{k})$. Al pasar a dicho espacio y sustituir los desarrollos de cada función en la ecuación (6.1), se pueden aprovechar las propiedades de ortogonalidad de los armónicos esféricos para realizar las integrales sobre la variable angular, obteniendo

$$\tilde{h}_{l_1 l_2 m}^{ij}(k) = (-1)^m \sum_{t=0}^s \rho_t \sum_{l_3} \tilde{c}_{l_1 l_3 m}^{it}(k) \tilde{h}_{l_3 l_2 m}^{tj}(k) \quad (6.2)$$

El conjunto de ecuaciones que representa la expresión (6.2) se puede expresar en forma matricial (ver Capítulo 2), definiendo las diferentes matrices $[\tilde{\mathbf{F}}_m^{ij}]_{l_1 l_2} = \tilde{f}_{l_1 l_2 m}^{ij}(k)$ que reúnen los coeficientes de las funciones de correlación $f^{ij}(k)$. El conjunto de ecuaciones matriciales del sistema replicado queda representado por la ecuación genérica

$$\tilde{\mathbf{H}}_m^{ij}(k) = (-1)^m \sum_{t=0}^s \tilde{\mathbf{C}}_m^{it}(k) \rho_t \tilde{\mathbf{H}}_m^{tj}(k) \quad (6.3)$$

Para llegar al conjunto de ecuaciones para el fluido molecular confinado [Fernaud *et. al.* (2001)], no hay más que tomar el límite $s \rightarrow 0$. Estas se presentan como es habitual desglosadas en todas las posibles correlaciones y en función de la parte conexas de la correlación fluido-fluido

$$\tilde{h}^{00} = \tilde{c}^{00} + \rho_0 \tilde{c}^{00} \tilde{h}^{00} \quad (6.4)$$

$$\tilde{\mathbf{H}}_m^{10} = \tilde{S}^{00} \tilde{\mathbf{C}}_m^{10} + (-1)^m \rho_1 \tilde{\mathbf{C}}_m^c \tilde{\mathbf{H}}_m^{10} \quad (6.5)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{H}}_m^{11} &= \tilde{\mathbf{C}}_m^{11} + (-1)^m [\rho_0 \tilde{\mathbf{C}}_m^{10} \tilde{\mathbf{H}}_m^{01} + \rho_1 \tilde{\mathbf{C}}_m^c \tilde{\mathbf{H}}_m^{11} \\ &\quad + \rho_1 \tilde{\mathbf{C}}_m^{11} \tilde{\mathbf{H}}_m^c - \rho_1 \tilde{\mathbf{C}}_m^c \tilde{\mathbf{H}}_m^c] \end{aligned} \quad (6.6)$$

$$\tilde{\mathbf{H}}_m^c = \tilde{\mathbf{C}}_m^c + (-1)^m \rho_1 \tilde{\mathbf{C}}_m^c \tilde{\mathbf{H}}_m^c \quad (6.7)$$

donde, en (6.5) aparece el factor de estructura de la especie matriz

$$\tilde{S}^{00} = 1 + \rho_0 \tilde{h}^{00} \quad (6.8)$$

Hay que señalar además que $\tilde{\mathbf{H}}_m^{10} = [\tilde{\mathbf{H}}_m^{01}]^\dagger$, siendo esta última la matriz adjunta de la primera.

Estas ecuaciones se pueden manipular de manera que en el segundo miembro de cada ecuación aparezcan únicamente funciones de correlación directa. El conjunto final de ROZ es entonces

$$\tilde{h}^{00} = \frac{\tilde{c}^{00}}{1 - \rho_0 \tilde{c}^{00}} \quad (6.9)$$

$$\tilde{\mathbf{H}}_m^{10} = \tilde{S}^{00} \tilde{\mathbf{G}}_m \tilde{\mathbf{C}}_m^{10} \quad (6.10)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{H}}_m^{11} &= \tilde{\mathbf{G}}_m [\tilde{\mathbf{C}}_m^{11} \tilde{\mathbf{G}}_m + (-1)^m \rho_0 \tilde{S}^{00} \tilde{\mathbf{C}}_m^{10} \tilde{\mathbf{C}}_m^{01} \tilde{\mathbf{G}}_m \\ &\quad - (-1)^m \rho_1 \tilde{\mathbf{C}}_m^c \tilde{\mathbf{G}}_m \tilde{\mathbf{C}}_m^c] \end{aligned} \quad (6.11)$$

$$\tilde{\mathbf{H}}_m^c = \tilde{\mathbf{C}}_m^c + (-1)^m \rho_1 \tilde{\mathbf{G}}_m (\tilde{\mathbf{C}}_m^c)^2 \quad (6.12)$$

donde se ha definido una nueva matriz

$$\tilde{\mathbf{G}}_m = [\mathbf{I} - (-1)^m \rho_1 \tilde{\mathbf{C}}_m^c]^{-1} \quad (6.13)$$

Como era de esperar, la ecuación de la matriz queda desacoplada del resto y es una ecuación escalar, no matricial, ya que se trata de una especie atómica. En la

práctica esta ecuación se resolverá de manera independiente, junto con su relación de cierre. El resto de ecuaciones matriciales se resolverá siguiendo el método propuesto para las mezclas equilibradas con componentes moleculares (Capítulo 2), truncando los desarrollos en un determinado orden m_{max} .

En cuanto a las relaciones de cierre, se necesita una para cada correlación 00, 10, 11 y 12. La correspondiente a la correlación matriz-matriz no presenta ninguna dificultad, ya que se está considerando que este componente es atómico. Para el resto, habrá que tener en cuenta que las especies tipo fluido (réplicas) son moleculares, sin que haya diferencia alguna con el caso de mezclas completamente equilibradas descrito en el Capítulo 2.

6.2. *Propiedades del fluido molecular confinado*

Respecto a las propiedades termodinámicas, se trata de incluir el tratamiento de los grados de libertad orientacionales en las deducciones que se hicieron en el caso del fluido atómico. Las expresiones que proporciona el método de la réplica (Capítulo 5) son formalmente idénticas a dicho caso, pero ahora no pueden realizarse de manera trivial las integraciones sobre los ángulos. Sin embargo, la técnica de los desarrollos en armónicos esféricos permite realizarlas de forma sencilla sin más que sustituir los desarrollos en armónicos esféricos de cada función y, hacer uso de las propiedades de ortogonalidad de los armónicos esféricos. De este modo se pueden calcular la energía interna, el potencial químico o la compresibilidad isoterma como se expone a continuación:

1. **La energía interna.** En la ecuación de la energía interna aparece el potencial de interacción explícitamente, con su desarrollo en armónicos esféricos. En función de los coeficientes de dicho desarrollo, se puede escribir la relación

$$\frac{U_1^{ex}}{V} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_{12} [\rho_1^2 g_{l_1 l_2 m}^{11} u_{l_1 l_2 m}^{11} + 2\rho_1 \rho_0 g_{l_1 l_2 m}^{10} u_{l_1 l_2 m}^{10}] \quad (6.14)$$

2. **El potencial químico.** La forma general de la ecuación (5.32) es también válida en el caso del fluido molecular. Sin embargo, ahora cada corchete representa la

siguiente suma de integrales

$$\begin{aligned}
 [1i] &= \rho_i \int d\mathbf{r}_{12} d\omega_1 d\omega_2 [s^{1i}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) + b^{1i}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) - h^{1i}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) \\
 &+ \frac{1}{2} h^{1i}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) s^{1i}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) + h^{1i}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) b^{1i}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)] - S_{1i}^* \\
 &= \rho_i \int [-c^{1i}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) + b^{1i}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) (h^{1i}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) + 1) \\
 &+ \frac{1}{2} h^{1i}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) s^{1i}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)] - S_{1i}^* \quad (6.15)
 \end{aligned}$$

donde la función estrella se calcula ahora mediante la relación

$$S_{1i}^* = \rho_1 \int d\mathbf{r}_{12} \frac{h^{1i}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)}{s^{1i}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)} \int_0^{s^{1i}} ds' b^{1i}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2; s'^{1i}) \quad (6.16)$$

Cuando se sustituyen los desarrollos de cada función, se pueden realizar algunas de las integrales angulares. Desglosando cada uno de los corchetes, la expresión final del potencial químico del fluido molecular confinado en una matriz atómica es

$$\begin{aligned}
 \beta\mu_1^{ex} &= \\
 &\rho_0 \left[-\tilde{c}_{000}^{10}(0) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_{12} \sum_{l_1} h_{l_1 00}^{10} s_{l_1 00}^{10} \right. \\
 &+ \frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r}_{12} d\omega_1 b^{10}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1) [h^{10}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1) + 1] \\
 &- \left. \frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r}_{12} d\omega_1 \frac{h^{10}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1)}{s^{10}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1)} \int_0^{s^{10}} ds' b^{10}[s'^{10}] \right] \\
 &+ \rho_1 \left[-\tilde{c}_{000}^{11}(0) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_{12} \sum_{l_1 l_2 m} h_{l_1 l_2 m}^{11} s_{l_1 l_2 m}^{11} \right. \\
 &+ \frac{1}{(4\pi)^2} \int d\mathbf{r}_{12} d\omega_1 d\omega_2 b^{11}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) [h^{11}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) + 1] \\
 &- \left. \frac{1}{(4\pi)^2} \int d\mathbf{r}_{12} d\omega_1 d\omega_2 \frac{h^{11}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)}{s^{11}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)} \int_0^{s^{11}} ds' b^{11}[s'^{11}] \right] \quad (6.17) \\
 &- \rho_1 \left[-\tilde{c}_{000}^{12}(0) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_{12} \sum_{l_1 l_2 m} h_{l_1 l_2 m}^{12} s_{l_1 l_2 m}^{12} \right. \\
 &+ \frac{1}{(4\pi)^2} \int d\mathbf{r}_{12} d\omega_1 d\omega_2 b^{12}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) [h^{12}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) + 1] \\
 &- \left. \frac{1}{(4\pi)^2} \int d\mathbf{r}_{12} d\omega_1 d\omega_2 \frac{h^{12}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)}{s^{12}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)} \int_0^{s^{12}} ds' b^{12}[s'^{12}] \right]
 \end{aligned}$$

donde se ha utilizado la propiedad

$$\int d\mathbf{r}_{12}d\omega_1d\omega_2 c^{1i}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = \tilde{c}_{000}^{1i}(0) \quad (6.18)$$

Como puede verse, no se ha podido hacer ninguna simplificación en los términos de (6.17) en los que aparece la función puente. Esto se debe a que, en general, no se van a conocer los coeficientes de un posible desarrollo de la función puente en armónicos esféricos. Así, será necesario reconstruir las funciones $h^{1i}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)$ a partir de sus coeficientes para poder calcular las integrales de dichos términos.

Lo mismo ocurre en el caso de las integrales del cociente entre la función de correlación total e indirecta, ya que tampoco se conoce en general el desarrollo de dicho cociente. Desde un punto de vista numérico, el desarrollo de $s^{1i}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)$ converge rápidamente, pero no sucede lo mismo con el de la función de correlación total, por lo que esta última ha de obtenerse mediante la relación de cierre.

3. **La compresibilidad isoterma.** La expresión de la compresibilidad isoterma es equivalente a la obtenida para el fluido atómico, teniendo en cuenta una vez más las integraciones sobre las variables angulares. Su inversa es

$$\beta \left. \frac{\partial P_1}{\partial \rho_1} \right|_T = 1 - 4\pi\rho_1 \int dr_{12} r_{12}^2 c_{000}^c(r_{12}) \quad (6.19)$$

Finalmente, se puede generalizar la expresión del **factor de estructura** (5.43). Sustituyendo el desarrollo de la función h_c en armónicos esféricos se llega a la expresión final

$$S(k) = 1 + \rho_1 \tilde{h}_c^{000}(0) \quad (6.20)$$

manteniéndose además el límite del comportamiento a vectores de onda pequeños, dado por la relación (5.44).

6.3. *Una aplicación: el fluido de moléculas diatómicas duras confinado en una matriz porosa de esferas duras*

El formalismo extendido a fluidos moleculares va a permitir el uso de modelos realistas, más cercanos a las situaciones experimentales. Sin embargo, es interesante realizar el estudio de un modelo sencillo que permita validar la teoría. Además, se

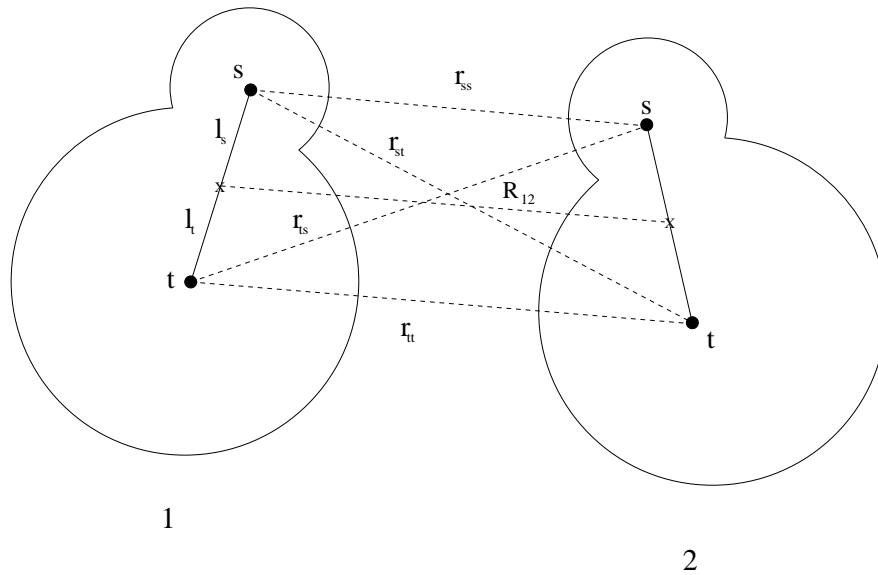


Figura 6.1: Interacción entre dos moléculas diatómicas duras heteronucleares.

puede analizar si la calidad de los resultados a los que conducen las aproximaciones habituales es la misma que en el caso de mezclas equilibradas o de fluidos simples confinados.

Por estos motivos se propuso un modelo de fluido de moléculas diatómicas duras (HD, del inglés *hard-dumbbells*) homonucleares confinado en una matriz de esferas duras (HS).

En un fluido HD cada una de las moléculas está formada por dos esferas duras fusionadas. La separación L entre los centros de estas dos esferas se denomina elongación. El caso más general es de las moléculas heteronucleares, en el que las esferas que componen una molécula son de diferente tamaño. En la figura 6.1, se puede ver de forma esquemática cómo interaccionan dos de estas moléculas.

Como se ve en la figura, las distancias entre los centros de interacción s y t varían según la orientación relativa entre las moléculas, por lo que existe una dependencia angular explícita del potencial de interacción.

En el caso que ahora se va a tratar, las moléculas se supondrán homonucleares (las partículas que las forman son idénticas), por lo que $l_s = l_t = L/2$. Esto implica la presencia de un centro de simetría en el sistema, por lo que estas moléculas pertenecen

al grupo de simetría $D_{\infty h}$. La interacción (y por tanto las correlaciones) entre dos moléculas permanece invariante al intercambiar las partículas de cualquiera de ellas. Así, supuesto el sistema de referencia axial, puede decirse que tanto la interacción, como las funciones de correlación, van a ser invariantes bajo la rotación

$$\theta \rightarrow \pi - \theta$$

$$\phi \rightarrow \pi - \phi$$

lo que conlleva, como regla de simetría en los coeficientes de los desarrollos de cualquiera de las funciones, que $f_{l_1 l_2 m} = 0$ siempre que l_1 o l_2 sea impar.

Según esto, y teniendo en cuenta el resto de especies del sistema a considerar, los potenciales de interacción que aparecen en él se pueden escribir como

$$u^{00}(r_{12}) = u^{HS}(r_{12}) \quad (6.21)$$

$$u^{11}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) = \sum_{st} u_{st}^{HS}(r_{12}^{st}) \quad (6.22)$$

$$u^{10}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1) = \sum_s u_s^{HS}(r_{12}^s) \quad (6.23)$$

$$u^{12} = 0 \quad (6.24)$$

donde, el potencial matriz-matriz (6.21) es un potencial de esferas duras. El potencial fluido-fluido (6.22) es una suma de potenciales de esferas duras con centros en las posiciones s de la molécula 1 y t , de la 2. De la misma manera, el potencial que describe la interacción entre una molécula del fluido y una esfera de la matriz (ecuación (6.23)) es una suma sobre centros de interacción de la primera de potenciales tipo HS. Así, existe también en él dependencia en la orientación de la molécula. Finalmente, la interacción réplica-réplica es por definición nula.

Se resuelve entonces el conjunto de ecuaciones ROZ (6.9)-(6.12) junto con las relaciones de cierre correspondientes.

Las correlaciones matriz-matriz, son las de un fluido libre de esferas duras. Se va a tomar, para realizar los cálculos, la función de correlación que se obtiene mediante una parametrización de Verlet-Weis [Hansen y McDonald (1986)].

En cuanto al resto de correlaciones, y dada la dependencia de las interacciones en los grados de libertad orientacionales, se plantean los desarrollos en armónicos esféricos de

todas las funciones, truncados a orden 4. Los coeficientes de cada función de correlación total vienen dados por la propia relación de cierre

$$h_{l_1 l_2 m}^{ij}(r) + \delta_{l_1 l_2 m, 000} = \langle e^{[-\beta u^{ij}(12) + h^{ij}(12) - c^{ij}(12) + b^{ij}(12)]} | l_1 l_2 m \rangle \quad (6.25)$$

donde, $i, j = 0, 1, 2$, excluyendo la combinación $i = 0, j = 0$. Como en capítulos anteriores, $\langle \dots | l_1 l_2 m \rangle$ representa la proyección sobre los armónicos esféricos correspondientes.

Se analizaron dos aproximaciones diferentes: HNC y una versión de la relación de Verlet modificada (VM). En el caso de HNC, $b^{ij}(\mathbf{r}_{12}) = 0 \forall i, j = 0, 1, 2$. En el caso de VM, se acudió a la propuesta de Anta *et. al.* (1997), que toma como base una extensión de esta aproximación planteada por Henderson *et. al.* (1996) para mezclas de esferas duras. Anta *et. al.* (1997) adaptaron esta extensión al caso de una mezcla equilibrada de esferas y moléculas diatómicas duras. En su análisis, la teoría VM se mostró como una importante mejora respecto a HNC. Era por tanto interesante estudiar si, en la versión parcialmente congelada de este sistema, ocurría lo mismo.

La función puente tiene la siguiente forma funcional VM

$$b^{ij}(12) = -\frac{1}{2} \frac{s^{ij}(12)^2}{1 + \eta^{ij} s^{ij}(12)} \quad (6.26)$$

para las interacciones 10 y 11. Los parámetros η^{ij} se calculan, siguiendo a Henderson *et. al.* (1996) y Anta *et. al.* (1997), mediante expresiones que garantizan que las $b^{ij}(0)$ sean exactas a bajas densidades. Adaptando su notación a la empleada aquí, dichas expresiones son

$$\eta^{ij} = a^{ij} e^{2\xi} + 0.8 - 0.45\xi \quad (6.27)$$

y

$$\xi = \frac{\pi}{6} \rho (x_0 d_{00}^3 + x_1 d_{11}^3) \quad (6.28)$$

$$a_{00} = \frac{3}{4\pi\rho(x_0 d_{00}^3 + x_1 d_{10}^3)} \left[-\frac{16\pi^2(x_0 d_{00}^3 + x_1 d_{10}^3)^2}{9(x_0^2 C_{000} + 2x_0 x_1 C_{001} + x_1^2 C_{011})} - 1 \right]$$

$$a_{11} = \frac{3}{4\pi\rho(x_0 d_{10}^3 + x_1 d_{11}^3)} \left[-\frac{16\pi^2(x_0 d_{10}^3 + x_1 d_{11}^3)^2}{9(x_0^2 C_{001} + 2x_0 x_1 C_{011} + x_1^2 C_{111})} - 1 \right] \quad (6.29)$$

$$a_{10} = a_{ii}$$

donde, i denota la especie de menor tamaño. Además, en la ecuación (6.29) aparecen

$$\begin{aligned}
C_{000} &= -\frac{5\pi^2}{6}d_{00}^6 \\
C_{001} &= -\frac{\pi^2}{18}(32d_{10}^3 - 18d_{00}d_{10}^2 + d_{00}^3)d_{00}^3 \\
C_{011} &= -\frac{\pi^2}{18}(32d_{10}^3 - 18d_{11}d_{10}^2 + d_{11}^3)d_{11}^3 \\
C_{111} &= -\frac{5\pi^2}{6}d_{11}^6
\end{aligned} \tag{6.30}$$

En todas ellas, $\rho = \rho_0 + \rho_1$ sería la densidad del sistema completo y x_0 y x_1 , las fracciones molares de las especies matriz y fluido respectivamente; d_{00} es el diámetro de la interacción matriz-matriz y se define d_{11} como el diámetro de una esfera de igual volumen que la molécula (*esfera equivalente*)

$$d_{11}^3 = \frac{1}{2}d_a^3 \left[(1 + \gamma^3) + \frac{3}{2}L^*(1 + \gamma^2) - L^{*3} + \frac{3}{16} \frac{(1 - \gamma^2)^2}{L^*} \right] \tag{6.31}$$

Aquí, se ha representado por γ al cociente entre los diámetros de las esferas que componen la molécula d_b/d_a . En el caso de moléculas homonucleares considerado, $\gamma = 1$. Por otra parte, el valor de la elongación también se ha reducido con el diámetro de la partícula a ($L^* = L/d_a$), tomando éste como unidad de longitud. Por último, para la interacción 10, se ha supuesto aditividad, de forma que $d_{10} = (d_{00} + d_{11})/2$.

Faltaría, para completar el conjunto de funciones puente en esta aproximación, la correspondiente a las correlaciones réplica-réplica. Los resultados expuestos en el Capítulo 5 para el fluido de esferas duras confinado [Fernaud *et. al.* (1999)] muestran que la función puente b^{12} toma valores muy próximos a cero en todo el rango de densidades. No hay motivos para pensar que esta situación cambie en el caso de que el fluido esté formado por moléculas diatómicas en vez de esferas, si se mantiene el mismo tipo de interacción. Basándose en este razonamiento, se supuso $b^{12} = 0$.

Las ecuaciones ROZ se resuelven con el procedimiento habitual de los fluidos moleculares descrito en el Capítulo 2. En cuanto a los detalles del cálculo numérico, el espacio en r está discretizado en 1024 puntos con un espaciado entre ellos $\Delta r = 0.02d_a$. Como ya se ha indicado, las series en armónicos esféricos se truncaron en $m_{max} = 4$, de forma que el coeficiente más alto a considerar en cada función es el f_{444} .

Además de la estructura, se van a presentar resultados de dos propiedades termodinámicas del fluido: la compresibilidad isoterma y el potencial químico. Para calcularlas, se acude a las expresiones deducidas, ecuaciones (6.19) y (6.17), respectivamente. La expresión general del potencial químico se particulariza a cada aproximación. En el caso de utilizar HNC, la relación (6.17) se simplifica de manera drástica, ya que todas las integrales en las que aparece una función puente son ahora nulas. Así, en esta aproximación el potencial químico se calcula mediante

$$\begin{aligned} \beta\mu_1^{ex} = & \rho_0 \left[-\tilde{c}_{000}^{10}(0) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_{12} \sum_{l_1} h_{l_1 00}^{10} s_{l_1 00}^{10} \right] \\ & + \rho_1 \left[-\tilde{c}_{000}^{11}(0) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \sum_{l_1 l_2 m} h_{l_1 l_2 m}^{11} s_{l_1 l_2 m}^{11} \right] \\ & - \rho_1 \left[-\tilde{c}_{000}^{12}(0) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_{12} \sum_{l_1 l_2 m} h_{l_1 l_2 m}^{12} s_{l_1 l_2 m}^{12} \right] \end{aligned} \quad (6.32)$$

donde una vez más por simplificar la notación, se ha omitido la dependencia de los coeficientes de cualquiera de las funciones en r_{12} .

En el caso de la aproximación VM, hay que mantener la expresión general, pero sí puede realizarse de forma analítica la integral funcional sobre s^{ij} de la función puente (6.26)

$$\int_0^{s^{ij}} ds^{ij} b[s^{ij}; \mathbf{r}_{12}] = -\frac{1}{4(\eta^{ij})^3} [(1 + \eta^{ij} s^{ij})^2 - 4(1 + \eta^{ij} s^{ij}) + 2 \log(1 + \eta^{ij} s^{ij}) + 3] \quad (6.33)$$

para los términos 10 y 11. Los términos en los que aparezca la función puente b^{12} desaparecen al ser ésta nula.

Se han tratado varios sistemas, intentando abarcar un amplio rango de densidades tanto de matriz como de fluido. Por una parte se consideraron dos relaciones entre los diámetros de una partícula de matriz y una de las esferas que componen cada molécula: $d_{00}/d_a = 1$ y $d_{00}/d_a = 3$. En el primer caso, se estudiaron cuatro densidades de matriz diferentes $\rho_0 d_a^3 = 0.05, 0.1, 0.2$ y 0.3 . En el segundo caso, se trataron dos densidades de matriz $\rho_0 d_a^3 = 0.025$ y 0.0275 . Para cada una de estas densidades de matriz, se hizo un recorrido en densidades de fluido, partiendo de densidades muy bajas, y aumentando su valor hasta que la resolución de las ecuaciones dejaba de convergir. La elongación de las moléculas es en todos los casos de $L = 0.6d_a$, que es el valor característico de algunas moléculas reales, como por ejemplo las de Cl_2 o Br_2 .

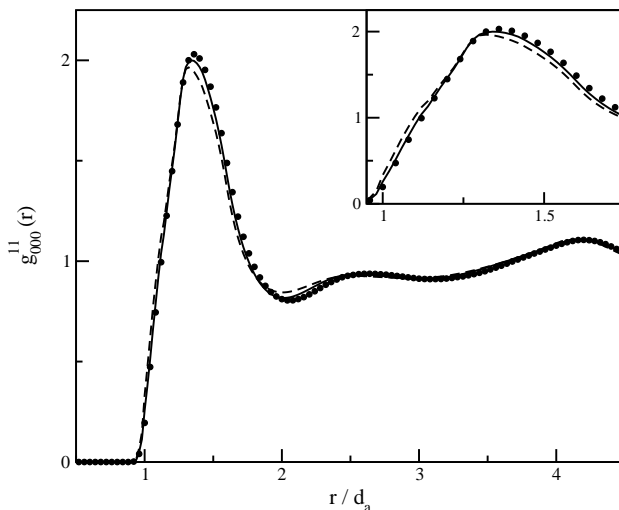


Figura 6.2: La función de distribución centro-centro $g_{000}^{11}(r)$ para un sistema de características $d_{00}/d_a = 3$, $\rho_0 d_a^3 = 0.0275$ y $\rho_1 d_a^3 = 0.1605$. Los resultados de simulación están representados por los círculos, y los teóricos por las líneas discontinua (HNC) y continua (VM).

Los resultados teóricos se presentan comparados con los obtenidos mediante simulación GCMC, según el método descrito en la Sección 5.4. Para cada configuración de matriz se realizan después de la fase de equilibrado unos 12×10^6 movimientos, que pueden ser aceptados o rechazados. Además se llevan a cabo promedios sobre 4 o 15 configuraciones de matriz, dependiendo del estado termodinámico a considerar. El volumen de la caja de simulación es de $V = 1000d_a^3$ para la relación de diámetros $d_{00}/d_a = 1$. Para la relación de diámetros 3, el volumen se toma de $3200d_a^3$ para la densidad de matriz $\rho_0 d_a^3 = 0.025$ y $2909d_a^3$ en el caso de $\rho_0 d_a^3 = 0.0275$.

En cuanto a la estructura, es interesante analizar el primer coeficiente de la función de correlación radial, $g_{000}(r)$, ya que éste representa la distribución de los centros de masas de las partículas. Se suele denominar a $g_{000}(r)$ por este motivo *función de correlación centro-centro*. Así por ejemplo, en la figura 6.2 se representa dicha función para las correlaciones fluido-fluido en las dos aproximaciones utilizadas en teoría (HNC y VM) y junto con los datos de simulación GCMC. Este caso corresponde a un sistema en el que $d_{00}/d_a = 3$, $\rho_0 d_a^3 = 0.0275$ y $\rho_1 d_a^3 = 0.1605$, uno de los estados más extremos. En él, aparecen las diferencias entre ambas aproximaciones teóricas.

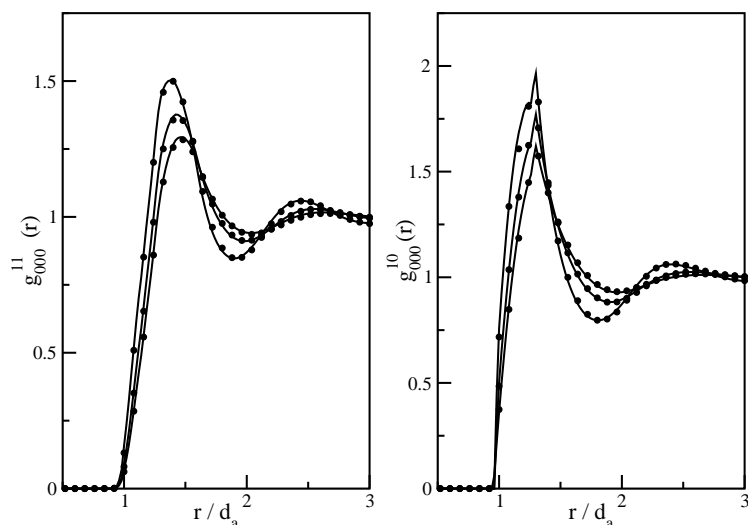


Figura 6.3: La función de distribución centro-centro $g_{000}^{11}(r)$ (izquierda) y $g_{000}^{10}(r)$ (derecha) para un sistema en el que $d_{00}/d_a = 1$, $\rho_0 d_a^3 = 0.2$, para $\rho_1 d_a^3 = 0.1289, 0.1847, 0.2696$. La línea continua corresponde a la teoría VM y los círculos, a la simulación GCMC.

Hay que señalar que para todos los estados termodinámicos estudiados, la relación de cierre VM mejora los resultados que proporciona HNC. Esta mejora se hace patente sobre todo en la altura del primer pico de las funciones de correlación y en el desplazamiento de la fase. Se sabe, de su utilización en fluidos libres, que HNC suele fallar en la reproducción precisa de ambas características. Así sucede también en estos sistemas. En lo sucesivo se presentan únicamente los resultados VM comparados con los de simulación, ya que las diferencias entre éstos y HNC se aprecian en menor medida.

En las figuras 6.3 y 6.4, se representa de nuevo la función de distribución centro-centro, esta vez para las correlaciones fluido-fluido y fluido-matriz, para una densidad fija de matriz y varias densidades de fluido en orden creciente. Así, en la figura 6.3 se representa un sistema caracterizado por tener una relación de diámetros $d_{00}/d_a = 1$ y una densidad de matriz $\rho_0 d_a^3 = 0.2$, para tres densidades de fluido, $\rho_1 d_a^3 = 0.1289, 0.1847, 0.2696$.

La figura 6.4 corresponde a un sistema en el que $d_{00}/d_a = 3$, $\rho_0 d_a^3 = 0.025$, y se representan tres densidades de fluido $\rho_1 d_a^3 = 0.0478, 0.1276, 0.1824$.

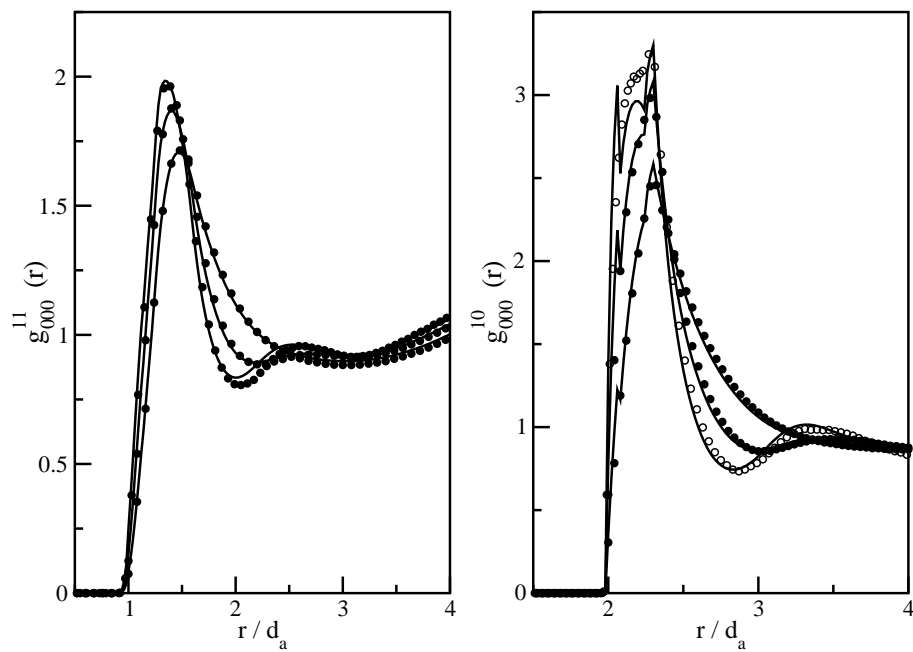


Figura 6.4: La función de distribución centro-centro $g_{000}^{11}(r)$ (izquierda) y $g_{000}^{10}(r)$ (derecha) para un sistema en el que $d_{00}/d_a = 3$, $\rho_0 d_a^3 = 0.025$ para tres densidades crecientes de fluido $\rho_1 d_a^3 = 0.0478, 0.1276, 0.1824$. Los símbolos son los de la figura 6.3.

En ambos casos, la teoría VM proporciona resultados muy precisos respecto a los de simulación, especialmente en el caso de las correlaciones fluido-fluido. Las funciones de distribución fluido-matriz presentan algunas peculiaridades en los casos en los que las partículas de matriz tiene un mayor tamaño. Como se puede observar en la figura 6.4 (derecha), en la primera esfera de coordinación se diferencian dos picos muy acusados. Esta separación se ve amplificada al aumentar la densidad del fluido. En los resultados de simulación también parece apreciarse un indicio de este efecto, que en cualquier caso, los resultados teóricos sobreestiman.

Se realizaron también cálculos de la llamada función de correlación entre centros de interacción de las moléculas, que no coinciden con el centro de masas de la misma. Estas se calculan mediante la expresión [Alvarez *et. al.* (1995)]

$$g_{st}^{ij}(r) = \frac{1}{(4\pi)^2} \int \int \int d\mathbf{R}_{12} d\omega_1 d\omega_2 \exp [-\beta u^{ij}(12) + h^{ij}(12) - c^{ij}(12) + b^{ij}(12)] \\ \times \delta(\mathbf{R}_{12} + \mathbf{l}_{2t}(\omega_2) - \mathbf{l}_{1s}(\omega_1) - \mathbf{r}) \quad (6.34)$$

donde, como en la figura 6.1, \mathbf{R}_{12} es el vector que une los centros de masas de las partículas 1 y 2. Los vectores \mathbf{l}_{1s} y \mathbf{l}_{2t} definen la posición del centro de interacción s de la partícula 1 y t de la 2. Además, los índices i y j se refieren a las especies a las que pertenecen las partículas 1 y 2 respectivamente. La forma de calcular numéricamente integral (6.34) es mediante una cuadratura de Gauss, que permite escribirla en la forma

$$g_{st}^{ij}(r) = w \sum_{k=1}^{n_r} \sum_{p_1, p_2, q=1}^{NG} \left[w_{p_1} w_{p_2} \exp [-\beta u^{ij}(12) + h^{ij}(12) - c^{ij}(12) + b^{ij}(12)] \left(\frac{R_k}{r} \right)^2 \right] \\ \times \Delta R_k \delta(r - r_{st}(R_k, x_{p_1}, x_{p_2}, y_q)) \quad (6.35)$$

siendo w_{p_1} y w_{p_2} los pesos de la cuadratura de Gauss-Legendre, y w , el de la cuadratura de Gauss-Chebyshev. Este último es simplemente la inversa del número de raíces del polinomio de Chebyshev que se vayan a utilizar en la integración. Por otra parte, n_r es el número de puntos empleados en la discretización de la variable R (distancia entre los centros moleculares). El factor $(R_k/r)^2$ es el jacobiano de la transformación que pasa de coordenadas referidas a los centros moleculares, a las referidas a los centros de interacción. La distancia entre dichos centros se ha denominado en la ecuación (6.35) r_{st} y se ha escrito explícitamente su dependencia en las variables angulares x_{p_1}, x_{p_2}, y_q , tabuladas para un cierto número NG de raíces de los polinomios de Legendre (x_{p_1}, x_{p_2}) y Chebyshev (y_q).

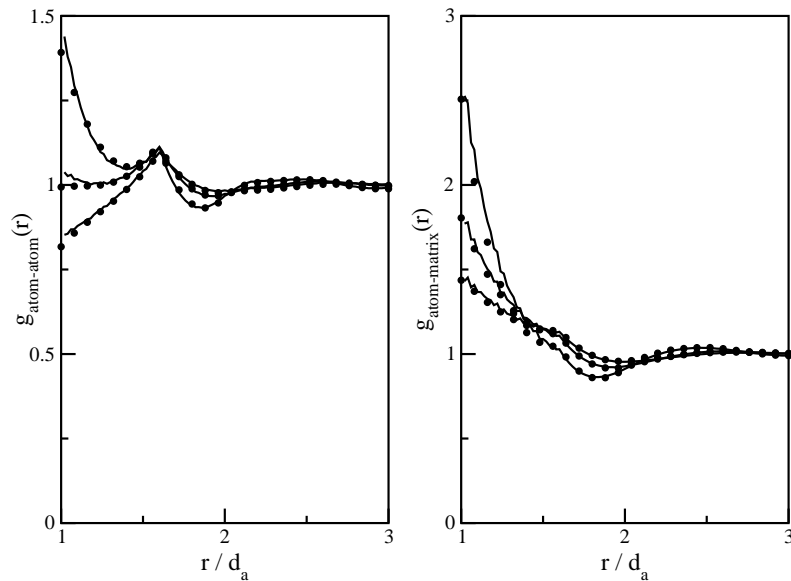


Figura 6.5: La función de distribución átomo-átomo (izquierda) y átomo-matriz (derecha) para los mismos estados que en la figura 6.3. Los símbolos también se mantienen iguales.

Estas funciones de correlación entre centros de interacción se han denominado como $g_{atom-atom}$ en el caso de que los centros s y t pertenezcan a moléculas del fluido y $g_{atom-matrix}$ cuando s pertenezca a una molécula y t sea el centro de una partícula de matriz. Se presentan ambas en las figuras 6.5 y 6.6 para los sistemas descritos en las dos figuras anteriores.

Una vez más, destaca la precisión de los resultados teóricos de la aproximación VM. Únicamente en los casos de densidad de fluido muy alta y para la relación de diámetros 3 aparecen desviaciones importantes respecto a los datos de simulación.

Se midió también la dependencia radial del *parámetro de orden orientacional* $G(r)$. Para una distancia determinada, esta magnitud da una idea de la orientación relativa más probable de dos moléculas separadas dicha distancia r . De esta manera se puede visualizar la distribución de orientaciones en el espacio. El parámetro de orden orientacional se calcula promediando el polinomio de Legendre $P_2(\cos \theta_{12})$

$$G(r) = \langle P_2(\cos \theta_{12}) \rangle (r) = \frac{1}{(4\pi)^2} \int d\mathbf{r}_{12} d\omega_1 d\omega_2 g(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) P_2(\cos \theta_{12}) \quad (6.36)$$

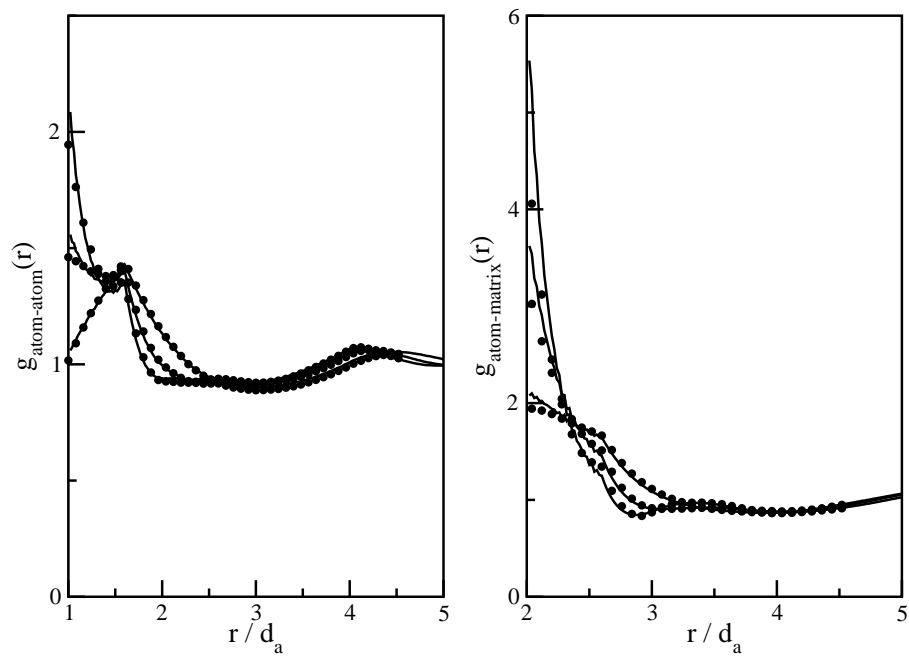


Figura 6.6: La función de distribución átomo-átomo (izquierda) y átomo-matriz (derecha) para los mismos estados que en la figura 6.4. Los símbolos también se mantienen iguales.

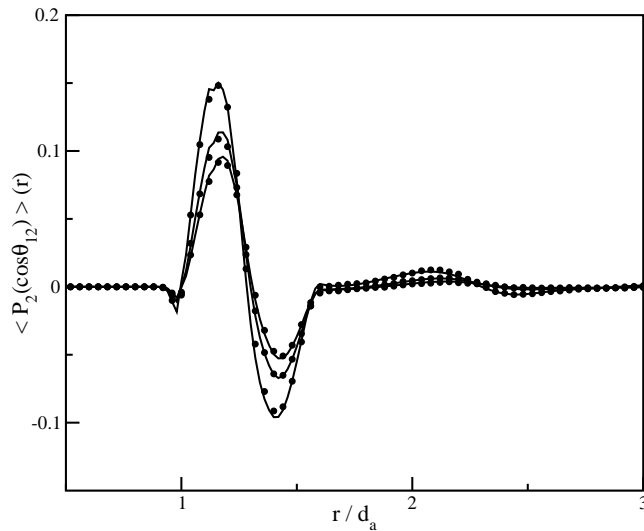


Figura 6.7: Dependencia radial del parámetro de orden orientacional. Para una misma densidad de matriz $\rho_0 d_a^3 = 0.2$, se representan tres densidades de fluido, $\rho_1 d_a^3 = 0.1289, 0.1847$ y 0.2696 , con $d_{00}/d_a = 1$.

o, en términos de coeficientes del desarrollo en armónicos esféricos

$$G(r) = \langle \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta_{12} - 1) \rangle = \frac{1}{5} (g_{220}(r_{12}) - 2g_{221}(r_{12}) + 2g_{222}(r_{12})). \quad (6.37)$$

Esta función se puede observar en la figura 6.7 para un sistema en el que $d_{00}/d_a = 1$ y $\rho_0 d_a^3 = 0.2$. Las tres curvas corresponden a tres densidades de fluido, a saber $\rho_1 d_a^3 = 0.1289, 0.1847, 0.2696$.

En cuanto a las propiedades termodinámicas, se recogen en las tablas 6.1 y 6.2 los valores de la compresibilidad isoterma y el potencial químico. Ambas están calculadas en un amplio rango de densidades de fluido, para cada densidad de matriz. En las tablas se comparan los resultados teóricos que proporcionan las aproximaciones HNC y VM, con los valores de la simulación GCMC. Es importante recordar que el potencial químico es un dato de entrada de la simulación, de la que se obtiene como salida el valor medio de la densidad del fluido.

En la figura 6.8 se ha representado el conjunto completo de valores teóricos del

Tabla 6.1: Valores teóricos (HNC y VM) de la compresibilidad isoterma y el potencial químico del fluido de moléculas diatómicas duras confinado en una matriz de esferas duras, y de simulación GCMC de este último. La relación de diámetros es $d_{00}/d_a = 1$.

$\rho_0 d_a^3$	$\rho_1 d_a^3$	$\beta \partial P_1 / \partial \rho_1$ (HNC)	$\beta \partial P_1 / \partial \rho_1$ (VM)	$\beta \mu_1$ (GCMC)	$\beta \mu_1$ (HNC)	$\beta \mu_1$ (VM)
0.05	0.0549 ± 0.0001	1.641	1.651	-2	-1.992	-2.001
0.05	0.0923 ± 0.0001	2.237	2.272	-1	-0.974	-1.002
0.05	0.1337 ± 0.0002	3.087	3.192	0	0.066	0.001
0.05	0.1543 ± 0.0002	3.600	3.762	0.5	0.598	0.505
0.05	0.1742 ± 0.0001	4.164	4.400	1	1.138	1.010
0.05	0.2112 ± 0.0001	5.423	5.857	2	2.243	2.023
0.05	0.2741 ± 0.0002	8.374	9.413	4	4.562	4.092
0.05	0.3233 ± 0.0004	11.694	13.562	6	6.965	6.180
0.05	0.3627 ± 0.0004	15.285	18.145	8	9.451	8.284
0.10	0.0421 ± 0.0002	1.537	1.547	-2	-1.978	-1.995
0.10	0.0737 ± 0.0001	2.049	2.083	-1	-0.961	-0.997
0.10	0.1299 ± 0.0002	3.267	3.405	0.5	0.620	0.513
0.10	0.1839 ± 0.0003	4.935	5.310	2	2.267	2.040
0.10	0.2448 ± 0.0002	7.667	8.577	4	4.577	4.108
0.10	0.2928 ± 0.0002	10.758	12.398	6	6.962	6.181
0.10	0.3320 ± 0.0002	14.164	16.652	8	9.461	8.281
0.20	0.0211 ± 0.0002	1.343	1.354	-2	-1.957	-2.010
0.20	0.0411 ± 0.0003	1.695	1.723	-1	-0.927	-1.004
0.20	0.0682 ± 0.0002	2.246	2.314	0	0.126	0.005
0.20	0.1289 ± 0.0003	3.913	4.175	2	2.297	2.031
0.20	0.1847 ± 0.0003	6.181	6.836	4	4.594	4.100
0.20	0.2312 ± 0.0004	8.863	10.087	6	6.998	6.197
0.20	0.2696 ± 0.0006	11.827	13.811	8	9.475	8.346
0.30	0.078 ± 0.001	2.932	3.104	2	2.383	2.032
0.30	0.168 ± 0.001	6.859	7.690	6	7.042	6.170

Tabla 6.2: Valores teóricos (HNC y VM) de la compresibilidad isoterma y el potencial químico del fluido de moléculas diatómicas duras confinado en una matriz de esferas duras, y de simulación GCMC de este último. La relación de diámetros es $d_{00}/d_a = 3$.

$\rho_0 d_a^3$	$\rho_1 d_a^3$	$\beta \partial P_1 / \partial \rho_1$ (HNC)	$\beta \partial P_1 / \partial \rho_1$ (VM)	$\beta \mu_1$ (GCMC)	$\beta \mu_1$ (HNC)	$\beta \mu_1$ (VM)
0.025	0.0478 ± 0.0001	2.160	2.477	0	0.476	0.082
0.025	0.0895 ± 0.0002	3.525	4.223	2	2.849	2.231
0.025	0.1276 ± 0.0002	5.325	6.559	4	5.380	4.435
0.025	0.1594 ± 0.0002	7.431	9.289	6	8.035	6.672
0.025	0.1824 ± 0.0006	9.431	11.911	8	10.405	8.657
0.0275	0.0381 ± 0.0002	2.013	2.332	0	0.605	0.105
0.0275	0.0750 ± 0.0002	3.219	3.943	2	3.002	2.267
0.0275	0.1098 ± 0.0002	4.877	6.092	4	5.556	4.480
0.0275	0.1391 ± 0.0002	6.781	8.598	6	8.197	6.715
0.0275	0.1605 ± 0.0004	8.581	10.987	8	10.527	8.674

potencial químico, comparado con los utilizados para la simulación GCMC. La mejora que supone la aproximación VM respecto a HNC es mucho más notable en esta magnitud que en las propiedades estructurales. Como característica general, la aproximación HNC sobreestima el valor del potencial químico, efecto que ya se había observado en el caso del fluido de esferas duras [Fernaud *et. al.* (1999)]. La aproximación VM conduce sin embargo a valores coincidentes con los de simulación en un amplio rango de densidades de fluido. Aunque las discrepancias comienzan a ser significativas cuando la relación de diámetros matriz-fluido es $d_{00}/d_a = 3$ (figura 6.8(b)), VM supone en todos los casos una importante mejora respecto a HNC. Estas discrepancias se deben sin duda a las aproximaciones implícitas en la generalización de la relación de cierre a mezclas asimétricas.

Es también interesante estudiar el efecto de la geometría de las moléculas sobre las isotermas de adsorción. Este análisis queda resumido en las gráficas de la figura 6.9. Se eligió un sistema en el que $\rho_0 d_a^3 = 0.0275$ y $d_{00}/d_a = 3$. Para él, se ha representado (figura 6.9(a)) el potencial químico del fluido frente a la densidad reducida $\rho_1 d_a^3$ para diferentes elongaciones de la molécula, partiendo de esferas duras ($L = 0$) y llegando hasta $L = d_a$, en la que los dos átomos son tangentes. Todos ellos son resultados VM, comparados con los de simulación para los casos $L = 0$ y $L = 0.6d_a$. Se puede ver

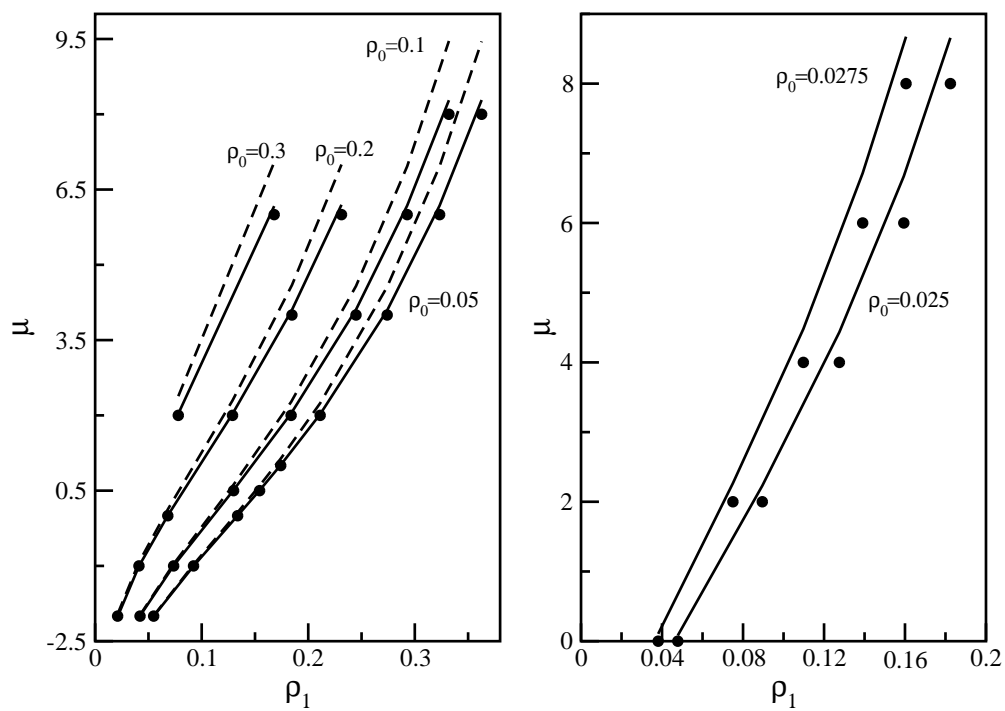


Figura 6.8: Potencial químico del fluido frente a la densidad para diferentes densidades de matriz y relación de diámetros. Los círculos corresponden a datos GCMC, y las líneas, a datos teóricos VM (continua) y HNC (discontinua).

claramente en la gráfica que el potencial químico toma valores considerablemente más altos al aumentar la elongación de la molécula. Esto podría atribuirse simplemente a un efecto de volumen, ya que el trabajo necesario para insertar una partícula en el sistema aumenta al hacerlo el volumen de la misma. Para discernir entre este efecto de volumen y la influencia de la geometría de la partícula, se han representado las mismas curvas frente a $\rho_1 d_{11}^3$ en la figura 6.9(b). Siendo d_{11}^3 el diámetro equivalente definido en la ecuación (6.31), esta cantidad será proporcional a la fracción de volumen ocupada por las partículas de fluido. De nuevo en la gráfica se observa un aumento del potencial químico con la elongación, aunque en menor medida que cuando se representa frente a la densidad numérica del fluido $\rho_1 d_a^3$. Esto se debe a que el volumen excluido por la molécula es mayor que el excluido por una esfera de volumen equivalente. Puede afirmarse entonces que sí hay una influencia de la geometría molecular sobre las isothermas de adsorción.

Queda así estudiado el sistema parcialmente congelado formado por una matriz atómica de esferas duras y un fluido de moléculas diatómicas duras. Hay que señalar que, de acuerdo con lo observado por Ford *et. al.* (1995), se obtienen resultados muy similares cuando se estudia la mezcla equilibrada de estas dos especies. Esto se comprobó resolviendo las ecuaciones OZ de dicha mezcla equilibrada tanto en la aproximación HNC, como en la VM. En todos los casos considerados anteriormente, los resultados obtenidos son parecidos a los del sistema parcialmente congelado.

Cuando el tamaño de las partículas de matriz es superior a de las de fluido, esto es una consecuencia de la similitud en la estructura de ambos sistemas, como ya señalaron Vega *et. al.* (1993). Sin embargo, incluso en los casos en los que las funciones de correlación son diferentes, las propiedades termodinámicas continúan siendo semejantes [Ford *et. al.* (1995)]. Se ha observado sin embargo que la presencia de fuerzas atractivas tiende a disminuir esta similitud entre los sistemas equilibrados y parcialmente congelados [Padilla y Vega (1997)].

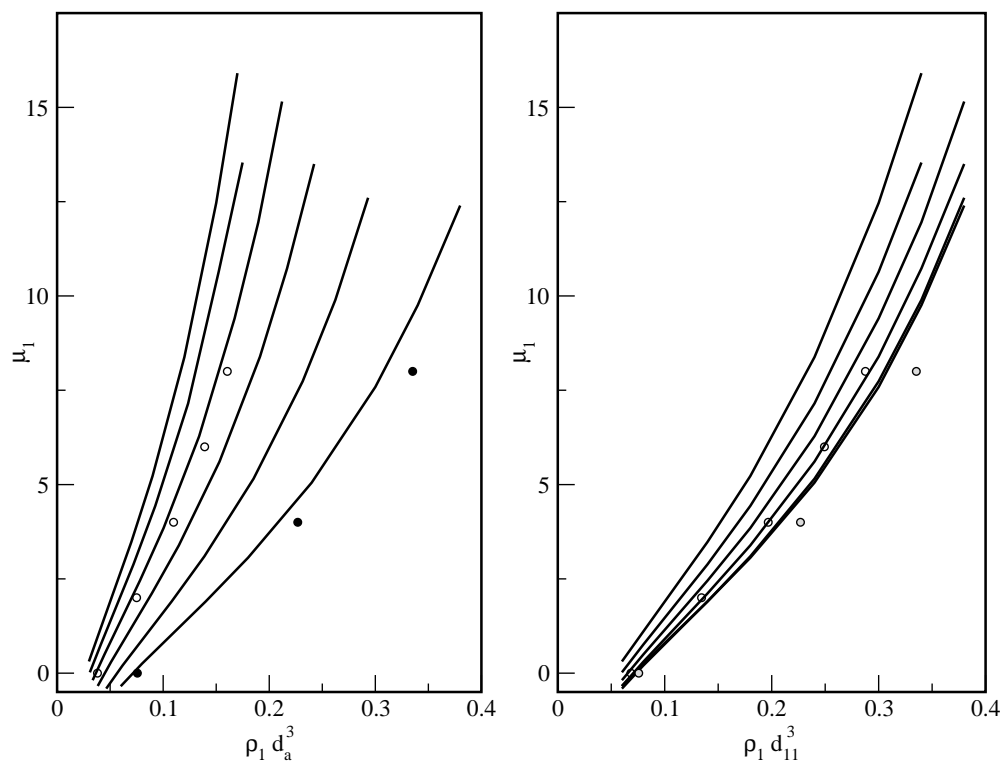


Figura 6.9: Potencial químico del fluido frente a $\rho_1 d_a^3$ (a) y frente a $\rho_1 d_{11}^3$ (b). Las curvas corresponden a elongaciones crecientes ($L/d_a = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$, de derecha a izquierda) en un sistema en el que $\rho_0 d_a^3 = 0.0275$ y $d_{00}/d_a = 3$.

Parte III

EL FLUIDO DIPOLAR

Capítulo 7

SISTEMAS POLARES EN EQUILIBRIO

Se van a describir en este Capítulo tres sistemas en los que las interacciones dipolares juegan un importante papel: el fluido dipolar puro, la mezcla de dipolos y esferas neutras y la mezcla de dipolos y esferas cargadas. No se pretende hacer aquí un estudio detallado de cada uno de ellos, sino más bien describir sus aspectos más característicos. Se quiere resaltar sobre todo cómo influye la presencia de una especie neutra o cargada sobre el comportamiento del componente dipolar.

Será importante tener presente estas características a la hora de estudiar los sistemas parcialmente congelados equivalentes.

7.1. Características generales del fluido dipolar

Antes de describir el conocimiento actual sobre el comportamiento de los fluidos dipolares, conviene detallar a qué se hace referencia con este término. Las moléculas que forman un fluido dipolar presentan una asimetría en la distribución de carga, que queda descrita por el llamado *momento dipolar*. Se define el momento dipolar de una distribución de carga $\rho(\mathbf{r})$ como

$$\mathbf{m} = \int d\mathbf{r} \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \quad (7.1)$$

que para el caso simple de cargas puntuales se reduce a

$$\mathbf{m} = \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \quad (7.2)$$

La asimetría en la distribución de las cargas de una molécula puede estar provocada por diferentes causas: puede presentarse de forma permanente dada su geometría de equilibrio (*dipolo permanente*); puede aparecer en un determinado instante debido a una fluctuación momentánea (*dipolo instantáneo*) o formarse debido a la presencia de un campo externo (*dipolo inducido*). Sin embargo, al hablar de *fluido dipolar* se hará referencia únicamente al constituido por moléculas que presentan un dipolo permanente.

Por otra parte, se van a tratar sistemas en equilibrio, obviando por tanto propiedades dinámicas como el transporte de carga o la constante dieléctrica dinámica. Esta última, como medida de la respuesta del sistema a un campo eléctrico externo fluctuante, se considerará en su límite de campo externo de frecuencia nula (*constante dieléctrica estática*).

Para poder llevar a cabo un estudio teórico o mediante simulación, hay que proponer un modelo capaz de describir las interacciones entre las partículas que componen el fluido dipolar. Dicho modelo debe reunir las características esenciales del estado fluido (potencial repulsivo de corto alcance, $u^{\text{SR}}(\mathbf{12})$) y dar cuenta además del potencial dipolo-dipolo ($u^{\text{dd}}(\mathbf{12})$). Está claro que el hecho de haber una distribución de carga asimétrica en la molécula, está unido a una anisotropía en su geometría, que la aleja de la esfericidad. Existen modelos que reproducen esta situación considerando moléculas diatómicas formadas por dos esferas cargadas de igual o diferente tamaño. Esto complica en cierta medida tanto el tratamiento teórico como los cálculos de simulación (ver por ejemplo Lomba *et. al.* (1989) o Lombardero *et. al.* (1996)). Por ello, se van a tratar aquí modelos que, aunque más simplificados, son capaces de describir las características esenciales del fluido dipolar. Estos consideran interacciones de corto alcance con simetría esférica y suponen la presencia de un dipolo puntual anclado en el centro de cada partícula (*esferas dipolares*). Este dipolo puntual no es más que el primer término del desarrollo multipolar de la interacción entre dos distribuciones de carga arbitrarias. La figura 7.1 representa de forma esquemática el modelo de esferas dipolares. En ella se puede ver cómo, aunque la geometría de las partículas se suponga esférica, la interacción va a tener una dependencia angular explícita proveniente de la orientación

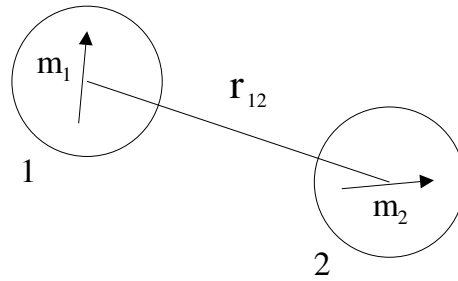


Figura 7.1: Esquema del modelo de interacción entre dos esferas dipolares.

relativa de los dos vectores momento dipolar (en la figura \mathbf{m}_1 y \mathbf{m}_2). En concreto, el potencial de interacción tiene la forma

$$u(\mathbf{12}) = u^{\text{SR}}(r) - \frac{m^2}{r^3} [3(\hat{\mathbf{m}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})(\hat{\mathbf{m}}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12}) - \hat{\mathbf{m}}_1 \cdot \hat{\mathbf{m}}_2] \quad (7.3)$$

donde, m es el módulo del vector momento dipolar, y $\hat{\mathbf{m}}_1$ y $\hat{\mathbf{m}}_2$ indican las direcciones de dicho vector en las partículas 1 y 2 respectivamente. Asimismo, $\hat{\mathbf{r}}_{12}$ es también un vector unitario en la dirección de unión entre los centros de ambas partículas y r , la distancia entre ellas. Destaca en esta expresión otra de las características esenciales del potencial dipolo-dipolo: se trata de un potencial de largo alcance, que decae como $1/r^3$. Como consecuencia de esta característica, las fases ferroeléctricas formadas por dipolos puntuales carecen de límite termodinámico, a menos que se supongan condiciones de contorno especiales, como por ejemplo un continuo conductor, y por tanto de constante dieléctrica infinita, que rodea la muestra. No obstante, las fases que aquí se consideran son dieléctricas, de forma que la existencia del límite termodinámico está garantizada.

Dentro de esta clase de modelos de esferas dipolares, los dos que más se han estudiado son el *modelo de esferas duras dipolares* (conocido como modelo DHS) y el *potencial de Stockmayer*. El primero, supone para las interacciones repulsivas de corto alcance un potencial de esferas duras ($u^{\text{HS}}(r)$), mientras que el segundo, supone para ellas un Lennard-Jones ($u^{\text{LJ}}(r)$).

A pesar de la amplia literatura existente al respecto [Teixeira *et. al.* (2000)], el diagrama de fases del fluido de esferas dipolares no está completamente determinado, ni mediante cálculos teóricos ni mediante simulación numérica. El comportamiento del fluido a temperaturas bajas ha resultado ser especialmente complejo, pudiéndose distinguir varias regiones con características muy diferentes. Si se considera una temperatura reducida $T^* = k_B T \sigma^3 / m^2$ (siendo σ , en la notación habitual, el diámetro de la

esfera), se estaría hablando de valores de $T^* \sim 0.3 - 0.6$. Es en esta zona del diagrama de fases en la que se va a centrar la descripción que se hace a continuación.

Tomando como base el análisis desarrollado por Klapp y Forstmann (1997), existe una región de bajas densidades ($\rho^* = \rho\sigma^3 \sim 0.04 - 0.15$) en la que el comportamiento del fluido depende esencialmente de la presencia de fuerzas dispersivas en el modelo. Al ser las fuerzas dipolares básicamente atractivas, se esperaba encontrar una transición gas-líquido para algún valor de la densidad en esta región. Dicha transición aparece de manera clara en el caso del potencial de Stockmayer. Por el contrario, existe una enorme controversia al respecto cuando se trata del modelo DHS. Algunos resultados teóricos parecen dar indicios de condensación (la teoría MSA predice esta transición y HNC proporciona resultados que pueden interpretarse como la cercanía a la región de transición). En cuanto a los análisis mediante simulación, la búsqueda de la transición se realiza en una región de densidades y temperaturas muy difícil de muestrear, por lo que los resultados obtenidos no son tampoco concluyentes. Algunos de los trabajos más representativos sobre el tema discutían la posibilidad de que la transición ocurriera en una región de temperaturas no explorada por la simulación dada su dificultad [Caillol (1993)]. Por el contrario otros llegaban a afirmar que en el modelo DHS no existe la condensación [Blair y Patey (1998)]. Trabajos recientes [Pshenichnikov y Mekhonoshin (2001)] vuelven sobre este tema, aportando resultados que muestran indicios de la transición en una región de temperaturas entorno a $T^* \sim 0.33$, en contradicción con los otros trabajos mencionados.

Lo que sí parece claro desde el punto de vista de simulación es la formación de pares y agregados de más partículas *formando cadenas* [Weis y Levesque (1993a); Weis y Levesque (1993b)]. Este fenómeno es el dominante en una región de temperaturas $T^* \sim 0.08 - 0.25$ e inferiores. La formación de cadenas interfiere con el proceso de nucleación en gotas necesario para la transición gas-líquido, dificultando esta última.

A densidades suficientemente altas ($\rho^* \sim 0.8$), el fluido dipolar presenta una *fase fluida ferroeléctrica*. Esta región es, de gran interés, puesto que el orden de largo alcance orientacional coexiste con el desorden translacional. Además, el fenómeno es común al modelo DHS y Stockmayer, mostrándose así como un efecto exclusivamente del potencial dipolar. En ambos modelos, la energía de la interacción de dos partículas presenta el mínimo global cuando los dipolos de ambas se encuentran alineados en configuración cabeza-cola. Un segundo mínimo, local, aparece cuando las esferas son

tangentes y los dipolos se disponen antiparalelamente. En la fase ferroeléctrica los dipolos encuentran su estado de equilibrio global al orientarse en direcciones paralelas y en el mismo sentido.

La fase fluida ferroeléctrica, fue observada primero en estudios de simulación [Weis y Levesque (1993a)], y ha podido ser confirmada por resultados teóricos (ver por ejemplo [Groh y Dietrich (1994)]). Su aparición se refleja en el comportamiento de la constante dieléctrica estática, que se hace infinita cuando todos los dipolos se encuentran alineados. Lo que muestran los resultados teóricos es que la constante dieléctrica crece con una pendiente próxima a 90° a partir de un cierto valor de la densidad. Esto es lo que se identifica como evidencia de la cercanía a la fase fluida ferroeléctrica.

Por último, a densidades muy altas ($\rho^* \geq 0.95$) se puede observar la cristalización del fluido.

7.1.1. El modelo DHS y la Teoría de Ecuaciones Integrales

Dentro del contexto de la Teoría de Ecuaciones Integrales, el diagrama de fases sólo puede determinarse de manera cualitativa. El fenómeno de la formación de cadenas a bajas densidades se ha asociado a la incapacidad de encontrar una solución de la ecuación OZ en dicha región. Es todavía objeto de estudio y discusión si esta incapacidad puede considerarse realmente como indicio de dicho fenómeno, o simplemente pone de manifiesto la invalidez de la aproximación utilizada en esas condiciones. Sin embargo, los resultados de simulación, y el análisis de la estructura microscópica y propiedades como la compresibilidad isoterma, apoyan esta asociación entre la ausencia de solución de la ecuación OZ y el fenómeno físico [Klapp y Forstmann (1997)].

A lo largo de esta Tesis se va a considerar únicamente el modelo DHS para tratar el fluido dipolar. Además, la resolución de la ecuación OZ se hará en la aproximación HNC, que se sabe adecuada para potenciales de largo alcance. Se ha demostrado [Lomba *et. al.* (1992)] que, aun siendo más sencilla, HNC proporciona resultados de precisión igual o en algunos casos incluso mayor, que otras aproximaciones más sofisticadas como la RHNC, también muy utilizada en la descripción del fluido de esferas dipolares [Fries y Patey (1985); Lado *et. al.* (1986)].

Por otra parte, y debido a la dependencia angular del potencial de interacción y por tanto, de las diferentes funciones de correlación, la técnica a utilizar en la resolución de

la ecuación OZ es la de los desarrollos en armónicos esféricos, descrita en el Capítulo 2. El desarrollo de la expresión (7.3) tiene la forma

$$u(\mathbf{12}) = u^{HS}(r) - \frac{2m^2}{3r^3} Y_{10}(\omega_1) Y_{10}(\omega_2) - \frac{m^{*2}}{3r^3} Y_{11}(\omega_1) Y_{11}(\omega_2) - \frac{m^{*2}}{3r^3} Y_{1-1}(\omega_1) Y_{1-1}(\omega_2) \quad (7.4)$$

Según esta expresión, los únicos coeficientes no nulos del desarrollo del potencial son

$$\begin{aligned} u_{000}(r) &= u^{HS}(r) \\ u_{110}(r) &= -\frac{2m^2}{3r^3} \\ u_{111}(r) &= u_{11-1}(r) = -\frac{m^2}{3r^3} \end{aligned} \quad (7.5)$$

La simetría de la interacción introduce ciertas restricciones sobre los coeficientes de cualquiera de las funciones de correlación a tratar, a saber

$$\begin{aligned} f_{l_1 l_2 m}(r) &= f_{l_2 l_1 m}(r) \\ f_{l_1 l_2 m}(r) &= 0 \quad \forall l_1 + l_2 \text{ impar} \end{aligned} \quad (7.6)$$

Estas relaciones, junto con el hecho de que sólo son no nulos los coeficientes del potencial recogidos en las expresiones (7.5), simplifican enormemente la resolución del problema numérico y las expresiones que permiten calcular las propiedades del sistema.

7.1.2. *La constante dieléctrica estática*

La constante dieléctrica estática es una de las propiedades que caracterizan el estado del fluido dipolar, dando una idea de la orientación relativa de los dipolos de las partículas del medio. En su forma más general, esta propiedad es un tensor de orden tres, que se convierte en diagonal y con las tres componentes de igual valor en el caso de un medio isótropo y homogéneo. La constante dieléctrica dinámica refleja la respuesta del sistema a un campo eléctrico externo dependiente del tiempo a través de la fluctuación de la polarización (momento dipolar total).

Este parece el contexto adecuado para aplicar los resultados de la Teoría de Respuesta Lineal [Hansen y McDonald (1986)], que permiten calcular la respuesta a un

campo externo de un sistema, a partir exclusivamente de propiedades del mismo en ausencia de campo. Esta respuesta se refleja en la fluctuación de una magnitud del sistema. En el espacio de Fourier, el resultado principal de la Teoría de Respuesta Lineal se expresa como

$$\chi_{AB}(\mathbf{k}, \omega) = \langle A(\mathbf{k})B(\mathbf{k}) \rangle_{t=0} + i\omega \int_0^{\infty} dt \langle A(\mathbf{k}, t)B(\mathbf{k}, 0) \rangle e^{i\omega t} \quad (7.7)$$

donde, A es la variable conjugada al campo externo, B , la magnitud que fluctúa en presencia del mismo y $\chi_{AB}(\mathbf{k}, \omega)$ la *susceptibilidad*, que cuantifica la respuesta del sistema.

En este caso, y debido a las peculiaridades de los medios dieléctricos, aparecen dificultades que complican la aplicación directa de la relación (7.7). Supuesto un punto \mathbf{r} de la muestra, al aplicar un campo eléctrico externo $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t)$, aparece una polarización inducida en ese punto. Esta polarización, $\mathbf{P}(\mathbf{r})$, genera a su vez un campo eléctrico inducido que se suma al externo, de forma que el campo total que está actuando en ese punto y en ese instante (*campo de Maxwell*, $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$) puede escribirse como

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) + \int d\mathbf{r}' \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\mathbf{P}(\mathbf{r}') \quad (7.8)$$

siendo $\mathbf{T}(\mathbf{r})$ el llamado *tensor dipolar* que define la interacción dipolo-dipolo

$$u^{\text{dd}}(\mathbf{12}) = -\frac{m^2}{r^3}(\hat{m}_1 \mathbf{T}(\mathbf{r}) \hat{m}_2) \quad (7.9)$$

$$\mathbf{T}(\mathbf{r}) = 3\frac{\hat{r} \cdot \hat{r}}{r^2} - \mathbf{I} \quad (7.10)$$

donde, $\hat{r} \cdot \hat{r}$ indica un producto tensorial de los dos vectores unitarios \hat{r} y \mathbf{I} es el tensor unidad.

Expresada en el espacio de Fourier, la polarización es por una parte proporcional al campo de Maxwell, a través del llamado tensor *susceptibilidad dieléctrica dinámica* $\chi(\mathbf{k}, \omega)$

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) = \chi(\mathbf{k}, \omega)\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \quad (7.11)$$

La susceptibilidad dieléctrica dinámica está directamente relacionada con el tensor constante dieléctrica dinámica mediante la igualdad

$$\chi(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{4\pi}[\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{k}, \omega) - \mathbf{I}] \quad (7.12)$$

Es importante señalar que esta magnitud física no es estrictamente una susceptibilidad en el sentido de Teoría de Respuesta Lineal, ya que no representa la respuesta al *campo externo*, sino al *campo de Maxwell*.

Por otra parte, es posible escribir una relación de proporcionalidad del tipo

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) = \chi_0(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}_0(\mathbf{k}, \omega) \quad (7.13)$$

donde, ahora sí, $\chi_0(\mathbf{k}, \omega)$ es una susceptibilidad en sentido estricto. A ella se puede aplicar el resultado de la Teoría de Respuesta Lineal. Teniendo en cuenta que en este caso la magnitud que fluctúa en presencia del campo y la variable conjugada al mismo coinciden (ambas son la polarización), y sustituyendo en (7.7), se puede escribir

$$\chi_0(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\beta}{V} [\langle \mathbf{M}(\mathbf{k}) \mathbf{M}(\mathbf{k}) \rangle_{\mathbf{E}_0=0} + i\omega \int_0^\infty dt \langle \mathbf{M}(\mathbf{k}, t) \mathbf{M}(\mathbf{k}, 0) \rangle e^{i\omega t}] \quad (7.14)$$

donde se ha introducido la magnitud $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$, densidad de momento dipolar, que cumple que $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{M}(\mathbf{r}, t) \rangle_{\mathbf{E}_0=0}$, donde los promedios en ausencia de campo se han representado mediante el subíndice $\mathbf{E}_0=0$.

Sólo se necesita entonces una relación que ligue las dos susceptibilidades definidas para llegar a una expresión del tensor constante dieléctrica. Manipulando las relaciones (7.8), (7.11) y (7.13), se obtiene

$$\chi_0(\mathbf{k}, \omega) = \chi(\mathbf{k}, \omega) [\mathbf{I} + 4\pi \frac{\hat{k} \cdot \hat{k}}{k^2} \chi(\mathbf{k}, \omega)]^{-1} \quad (7.15)$$

Todas estas expresiones se simplifican al particularizar a la situación que aquí interesa, en la que se supone un medio isótropo, en el que por tanto el tensor constante dieléctrica se hace escalar e independiente de la dirección en la que se calcule para vectores de onda suficientemente pequeños ($\lim_{k \rightarrow 0}$). Si además el medio es homogéneo, $\chi_0^{xx} = \chi_0^{yy} = \chi_0^{zz}$. Según esto, se puede escribir

$$4\pi \lim_{k \rightarrow 0} \chi_0^{\alpha\alpha}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{[\varepsilon(\omega) - 1][2\varepsilon(\omega) + 1]}{3\varepsilon(\omega)}, \quad \alpha = x, y, z \quad (7.16)$$

donde se ha utilizado para llegar a esta expresión la relación (7.15).

Por otra parte, el valor que interesa es de la *constante dieléctrica estática*, es decir, en el límite $\omega \rightarrow 0$. En este límite, la relación (7.16) se puede escribir en la forma

$$4\pi\chi_0 = \frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{3\varepsilon} \quad (7.17)$$

donde implícitamente, $\mathbf{k} = 0$ y $\omega = 0$.

Por otra parte, también la ecuación (7.14) se simplifica en los límites mencionados

$$\chi_0^{\alpha\alpha} = \frac{\beta}{V} \langle \mathbf{M} \cdot \mathbf{M} \rangle_{\mathbf{E}_0=0}, \quad \alpha = x, y, z \quad (7.18)$$

Combinando las ecuaciones (7.17) y (7.18) se llega a una ecuación que permite calcular ε

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} = g_k y \quad (7.19)$$

$$g_k = \frac{\langle |\mathbf{M}|^2 \rangle}{Nm^2} \quad (7.20)$$

$$y = \frac{4\pi m^2 \rho}{9k_B T} \quad (7.21)$$

Se ha escrito la expresión de la constante dieléctrica estática (7.19) en la forma en la que se suele encontrar en la literatura, separando dos términos: el llamado *factor de Kirkwood* (7.20) y un factor y , (7.21), que engloba los parámetros característicos del sistema y el estado termodinámico en el que se encuentra. Esta expresión sólo es válida para un sistema infinito. En otras situaciones, hay que tener en cuenta el efecto de las condiciones de contorno finitas del medio y la expresión se ve modificada.

La ecuación (7.19) relaciona una vez más una propiedad macroscópica (ε) del sistema con una microscópica (\mathbf{M}) a través del promedio de esta última. El momento dipolar total puede expresarse como la suma de los momentos dipolares de todas las partículas del sistema $\mathbf{M} = m \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{m}}_i$, y por tanto, el promedio que aparece en el factor de Kirkwood (7.20) se podrá expresar como

$$\langle |\mathbf{M}|^2 \rangle = m^2 [N + N(N-1) \langle \hat{\mathbf{m}}_1 \cdot \hat{\mathbf{m}}_2 \rangle] \quad (7.22)$$

donde ahora $\hat{\mathbf{m}}_1 \cdot \hat{\mathbf{m}}_2$ representa el producto escalar entre los vectores unitarios que determinan las direcciones de los momentos dipolares de las partículas 1 y 2 respectivamente. Si se introduce ahora la definición de la función de distribución en el cálculo del promedio, éste toma la forma

$$\langle |\mathbf{M}|^2 \rangle = m^2 N [1 + \rho \int d\mathbf{1} d\mathbf{2} g(\mathbf{12}) \hat{\mathbf{m}}_1 \cdot \hat{\mathbf{m}}_2] \quad (7.23)$$

El desarrollo en armónicos esféricos del producto escalar $\hat{m}_1 \cdot \hat{m}_2$

$$\hat{m}_1 \cdot \hat{m}_2 = \frac{1}{3} [Y_{10}(\omega_1)Y_{10}(\omega_2) - 2Y_{11}(\omega_1)Y_{11}(\omega_2)] \quad (7.24)$$

permite simplificar la integral de la ecuación (7.23), y, haciendo uso además de las relaciones (7.19) y (7.24), se obtiene la relación utilizada para el cálculo de la constante dieléctrica estática a partir de la función de distribución

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} = \frac{4\pi m^2 \rho}{9k_B T} \left[1 + \frac{4\pi}{3} \rho \int (g_{110}(r) - 2g_{111}(r)) \right] \quad (7.25)$$

La combinación lineal de estos coeficientes es precisamente el coeficiente $g^{110}(r) = g_{110}(r) - 2g_{111}(r)$, del desarrollo en invariantes rotacionales (ver ecuación (2.41)), que adquiere a través de la ecuación (7.25) un significado físico relevante. Por eso, en muchas ocasiones, la expresión de la constante dieléctrica estática aparece como

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} = \frac{4\pi m^2 \rho}{9k_B T} \left[1 + \frac{1}{3} \rho \tilde{h}^{110}(0) \right] \quad (7.26)$$

donde además se ha utilizado el desarrollo de la función de correlación total, según el cual $h_{l_1 l_2 m}(r) = g_{l_1 l_2 m}(r) - \delta_{l_1 0} \delta_{l_2 0} \delta_{m 0}$. La expresión (7.26) es la que se utilizará en el resto de la memoria.

La expresión de la constante dieléctrica se puede extender directamente en el caso de tratar un fluido dipolar multicomponente, sin más que realizar la suma sobre componentes

$$\begin{aligned} \frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} &= \frac{4\pi}{3V} \left[\sum_{\alpha} \left\langle \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} (\mathbf{m}_i^{\alpha})^2 \right\rangle + \sum_{\alpha \neq \lambda} \left\langle \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \mathbf{m}_i^{\alpha} \sum_{j=1}^{N_{\lambda}} \mathbf{m}_j^{\lambda} \right\rangle \right] \\ &= \frac{4\pi}{3V} \left[\sum_{\alpha} m_{\alpha}^2 (N_{\alpha} + N_{\alpha}(N_{\alpha} - 1)) \langle \hat{m}_1^{\alpha} \cdot \hat{m}_2^{\alpha} \rangle \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\alpha \neq \lambda} N_{\alpha} N_{\lambda} m_{\alpha} m_{\lambda} \langle \hat{m}_1^{\alpha} \cdot \hat{m}_2^{\lambda} \rangle \right] \\ &= \frac{4\pi}{3V} \left[\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} m_{\alpha}^2 \left(1 + \frac{\rho_{\alpha}}{3} \tilde{h}_{\alpha\alpha}^{110}(0) \right) \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\alpha \neq \lambda} \frac{\rho_{\alpha} \rho_{\lambda} m_{\alpha} m_{\lambda}}{3} \tilde{h}_{\alpha\lambda}^{110}(0) \right] \quad (7.27) \end{aligned}$$

La constante dieléctrica puede relacionarse también con el coeficiente $h^{112}(r) = h_{110}(r) + h_{111}(r)$ a través del comportamiento asintótico de éste [Høye y Stell (1976)]

$$\lim_{r \rightarrow \infty} h^{112}(r) = \frac{\beta m^{eff^2}}{\epsilon r^3} \quad (7.28)$$

utilizando la notación habitual, $m^{eff} = \frac{\epsilon-1}{3y}m$, que hace referencia a un momento dipolar efectivo, ya que la expresión así escrita recuerda que $h^{112}(r)$ es precisamente la interacción efectiva de dos dipolos de prueba sumergidos a dilución infinita en un solvente continuo de constante dieléctrica ϵ [Høye y Stell (1976)].

7.2. La mezcla de esferas duras dipolares y esferas duras

Además de examinar el comportamiento del fluido dipolar puro, se ha dedicado un importante esfuerzo en los últimos años al estudio de modelos de mezclas polares/no polares, en concreto del modelo DHS/HS (esferas duras dipolares/esferas duras).

El principal punto de interés de este modelo es la aparición de una separación en dos fases líquidas (*demixing*) predicha por la Teoría de Ecuaciones Integrales [Chen *et al.* (1991); Chen y Forstmann (1992)] y confirmada posteriormente por simulaciones numéricas [Blair y Patey (1998)]. La separación en dos fases líquidas, a la que se denotará como *segregación*, se había encontrado con anterioridad en mezclas de esferas neutras y esferas cargadas, describiéndose el fenómeno en estos sistemas más bien como la condensación de los componentes cargados influida débilmente por el componente neutro de la mezcla. La existencia de la segregación en un modelo DHS/HS no puede basarse en una afirmación equivalente si se admite que no existe condensación en el diagrama de fases del modelo DHS puro. Dado que algunas de las teorías predicen una región de la transición gas-líquido para el mismo que las simulaciones no detectan, se esperaba una situación similar en la búsqueda de la transición de segregación. Sin embargo, esta vez los estudios de simulación [Blair y Patey (1998)] confirmaron las predicciones teóricas, determinando incluso una fuerte dependencia de la temperatura a la que se produce la transición con el tamaño de las esferas neutras, decreciendo al disminuir éste.

La segregación de la mezcla es fácilmente comprensible si se tiene presente que las interacciones dipolo-dipolo son atractivas, mientras que las interacciones dipolo-esfera neutra son exclusivamente repulsivas. Por ello, claramente los dipolos tienden

a segregarse una vez la ganancia de energía interna compensa la pérdida de entropía asociada a la separación en dos fases.

Desde un punto de vista teórico, el estudio de la transición de segregación presenta ciertas dificultades. En el caso de fluidos multicomponentes, es difícil caracterizar el tipo de transición que en él se produce, ya que normalmente las variaciones de la densidad total de la mezcla van acompañadas de fluctuaciones en la concentración de cada componente. Las primeras serían las dominantes en una transición gas-líquido, mientras que las segundas lo serían en la transición de segregación, pero existe toda una gama intermedia entre uno y otro límite. En el caso del modelo DHS/HS se pueden producir además inestabilidades inducidas por los grados de libertad orientacionales. En los trabajos de Chen *et. al.* (1991) y Chen y Forstmann (1992) se propone un método sistemático que permite clasificar el tipo de transición. Este se basa en el estudio de las fluctuaciones de las densidades parciales de los componentes de la mezcla.

Chen *et. al.* (1991) toman como punto de partida la variación del gran potencial, que puede escribirse como

$$\delta\Omega = \frac{1}{2} \int d\mathbf{1}d\mathbf{2} \sum_{\alpha\lambda} \left. \frac{\delta^2\Omega}{\delta\rho_\alpha(\mathbf{1})\delta\rho_\lambda(\mathbf{2})} \right|_{\text{equilibrio}} \delta\rho_\alpha(\mathbf{1})\delta\rho_\lambda(\mathbf{2}) \quad (7.29)$$

donde

$$\left. \frac{\delta^2\Omega}{\delta\rho_\alpha(\mathbf{1})\delta\rho_\lambda(\mathbf{2})} \right|_{\text{equilibrio}} = k_B T \left[\frac{\delta_{\alpha\lambda}\delta(\mathbf{12})}{\rho_\alpha} - c_{\alpha\lambda}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \right] \quad (7.30)$$

Una vez desarrolladas las fluctuaciones de densidades parciales ($\delta\rho_\alpha(\mathbf{i})$) y la función de correlación directa en armónicos esféricos

$$\delta\rho_\alpha(\mathbf{i}) = \sum_{lm} \delta\rho_\alpha^{lm}(\mathbf{r}_i) Y_{lm}(\omega_1) \quad (7.31)$$

$$c^{\alpha\lambda}(\mathbf{ij}) = \sum_{l_1 l_2 m} c_{l_1 l_2 m}^{\alpha\lambda}(r_{ij}) Y_{l_1 m}(\omega_1) Y_{l_2 m}(\omega_2) \quad (7.32)$$

y aplicando el teorema de Parseval, se obtiene para $\delta\Omega$

$$\begin{aligned} \delta\Omega &= \frac{k_B T}{2} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \sum_m \sum_{\alpha\lambda} \sum_{l_1 l_2} 4\pi \delta\tilde{\rho}_{l_1 m}^\alpha(k) \rho_\alpha^{-1/2} \\ &\times \left[\delta_{\alpha\lambda} \delta_{l_1 l_2} - (-1)^m \tilde{c}_{l_1 l_2 m}^{\alpha\lambda}(k) \rho_\alpha^{-1/2} \rho_\lambda^{-1/2} \right] \rho_\lambda^{-1/2} \delta\tilde{\rho}_{l_2 m}^\lambda(k)^* \end{aligned} \quad (7.33)$$

donde ahora los coeficientes están expresados en el sistema de referencia k . Se puede pasar a la notación matricial habitual para el manejo de los diferentes coeficientes, con lo que la relación (7.33) queda en la forma

$$\delta\Omega = \frac{k_B T}{2} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \sum_m 4\pi \delta\tilde{\rho}_m(k) \rho^{-1/2} [\mathbf{I} - (-1)^m \tilde{\mathbf{C}}_m(k)] \rho^{-1/2} \delta\tilde{\rho}_m^\dagger(k) \quad (7.34)$$

donde ahora

$$[\tilde{\mathbf{C}}_m(k)]_{\alpha\lambda} = \rho_\alpha^{-1/2} \rho_\lambda^{-1/2} c_{l_1 l_2 m}^{\alpha\lambda} \quad (7.35)$$

$$[\delta\tilde{\rho}_m(k)]_\alpha = \rho_\alpha^{-1/2} \delta\tilde{\rho}_{l_1 m}^\alpha(k) \quad (7.36)$$

Utilizando esta expresión de $\delta\Omega$, el valor medio de las fluctuaciones en densidad ($\langle \delta\tilde{\rho}^{\alpha*}(k) \delta\tilde{\rho}^\lambda(k) \rangle$) se expresa como [Chen y Forstmann (1992)]

$$\langle \delta\tilde{\rho}_m^{\alpha*}(k) \delta\tilde{\rho}_m^\lambda(k) \rangle = \frac{V}{4\pi} [\mathbf{I} - (-1)^m \tilde{\mathbf{C}}_m(k)]_{\alpha\lambda}^{-1} \quad (7.37)$$

El valor medio de alguna de las fluctuaciones va a divergir cuando se alcance la transición, bien sea gas-líquido, bien sea tipo segregación. De hecho, en la situación más general serán varias las que lo hagan. Según la relación (7.37), la divergencia estará asociada a un valor propio nulo de la matriz $[\mathbf{I} - (-1)^m \tilde{\mathbf{C}}_m(k)]$. En concreto, las transiciones que aquí interesan tienen lugar a $k = 0$, esto es, sin ordenamiento espacial periódico. Una vez se localice un autovalor nulo de la matriz, su autovector asociado tendrá la forma

$$\delta\tilde{\rho}'_\sigma = \sum_\alpha x_{\sigma\alpha} \delta\tilde{\rho}_\alpha \quad (7.38)$$

donde los pesos $x_{\sigma\alpha}$ dan información sobre qué densidades parciales contribuyen a la divergencia.

Los coeficientes relevantes en transiciones que afectan al orden espacial (como son la transición gas-líquido o la de segregación) son aquellos con $m = 0$. En el caso de esta mezcla binaria (modelo DHS/HS) se ha encontrado [Chen y Forstmann (1992)] que basta analizar la submatriz

$$\begin{pmatrix} 1 - \rho_n \tilde{c}_{000}^{nn}(0) & -(\rho_n \rho_d)^{1/2} \tilde{c}_{000}^{nd}(0) \\ -(\rho_n \rho_d)^{1/2} \tilde{c}_{000}^{dn}(0) & 1 - \rho_d \tilde{c}_{000}^{dd}(0) \end{pmatrix} \quad (7.39)$$

donde se han utilizado las etiquetas n y d para denotar a la especie neutra y dipolar respectivamente. El resto de coeficientes con $m = 0$ que en principio podrían contribuir en (7.37) se anulan en $k = 0$.

Se pueden analizar además las proyecciones de los autovectores de esta matriz sobre las combinaciones lineales

$$\delta\tilde{\rho} = \delta\tilde{\rho}_{00}^n + \delta\tilde{\rho}_{00}^d \quad (7.40)$$

$$\delta\tilde{c} = \rho^{-1/2}[\rho_d\delta\tilde{\rho}_{00}^n - \rho_n\delta\tilde{\rho}_{00}^d] \quad (7.41)$$

donde $\rho = \rho_n + \rho_d$. La expresión (7.40) representa las fluctuaciones en densidad total y (7.41), las de concentración. De este modo se puede discernir finalmente si contribuyen con mayor peso las fluctuaciones en la densidad total (transición gas-líquido) o en las concentraciones de los componentes (segregación).

Es importante señalar que la matriz (7.35) es proporcional a la inversa del factor de estructura concentración-concentración. Por este motivo, el estudio de esta última magnitud (ecuación (3.28)), combinado con el análisis de la compresibilidad isoterma, da en este caso una información equivalente al análisis expuesto aquí: una transición del tipo segregación llevará asociada una divergencia del factor de estructura $S_{cc}(k = 0)$ en comparación con una compresibilidad isoterma finita. Por el contrario, en una transición del tipo gas-líquido es la compresibilidad la que diverge, sin que lo haga $S_{cc}(k = 0)$. Sin embargo, en otro tipo de mezclas, en las que las densidades y concentraciones de los componentes no son independientes (como es el caso de los electrolitos) hay que acudir necesariamente al análisis de autovalores de la matriz $[\mathbf{I} - (-1)^m\tilde{\mathbf{C}}_m(0)]$, por lo que se ha creído conveniente exponerlo también aquí.

En la Sección 8.1 se presentan algunos resultados del comportamiento del modelo DHS/HS.

7.3. *Un modelo de electrolito no primitivo*

Las soluciones iónicas son objeto de una enorme cantidad de estudios tanto teóricos como experimentales. En ellas, dos especies con cargas opuestas se disocian en un medio formado por moléculas polares. La presencia de estas cargas móviles en el sistema hace que varíen drásticamente sus propiedades respecto a los sistemas polares hasta ahora descritos. Esta amplia clase abarca sistemas muy diferentes, ya sea por el régimen de

altas o bajas concentraciones de las especies cargadas, ya sea por la composición de las mismas (desde sales hasta micelas - agregados moleculares - en disolución). Cada uno de ellos requiere a su vez un tratamiento diferente. Sin embargo, al hablar de electrolito, se hace aquí la restricción a sistemas con las siguientes características:

- Los tamaños de todas las partículas de la mezcla son del mismo orden.
- La distribución de cargas no presenta importantes asimetrías.
- La densidad de las especies cargadas es moderada.

Esencialmente se han propuesto dos tipos de tratamientos para describir un electrolito: aquellos que consideran el disolvente, en el que las cargas se mueven, como un continuo de constante dieléctrica ε (descripción de McMillan-Mayer), y aquellos en los que se trata el disolvente explícitamente, como una especie más de la mezcla (descripción de Born-Oppenheimer).

El modelo más simple en el tratamiento McMillan-Mayer es el llamado *modelo primitivo*, que supone interacciones tipo esferas duras a distancias cortas e introduce la presencia del disolvente a través de su constante dieléctrica en las interacciones de Coulomb carga-carga. En el caso de que las partículas cargadas tengan el mismo tamaño y la misma carga en valor absoluto, el modelo se conoce como *modelo primitivo restringido* o RPM y ha sido ampliamente utilizado en la descripción de electrolitos [Hafskjold y Stell (1982)]. Las interacciones en este modelo se reducen entonces a

$$u_{ij}^{\text{RPM}}(12) = u^{\text{HS}}(r) + \frac{q_i q_j}{\varepsilon r} \quad (7.42)$$

siendo q_i y q_j , las cargas de las partículas 1 y 2 respectivamente, y ε , la constante dieléctrica del disolvente polar.

La segunda clase de modelos antes mencionada, proporciona una descripción más detallada del sistema, ya que tiene en cuenta la distribución de las partículas polares del disolvente, que condiciona la distribución de las especies cargadas. Con estos modelos se puede estudiar la influencia del disolvente sobre el comportamiento del soluto, fenómenos de solvatación, etc. inaccesibles a los modelos primitivos.

En el tratamiento Born-Oppenheimer, el modelo más sencillo consiste en una mezcla de esferas duras dipolares y esferas duras cargadas, a saber

$$u^{ij}(\mathbf{12}) = u^{HS}(r) + \frac{q_i q_j}{r} \quad (7.43)$$

$$u^{di}(\mathbf{12}) = u^{HS}(r) - \frac{q_i m}{r^2} (\hat{m} \cdot \hat{r}_{12}) \quad (7.44)$$

$$u^{dd}(\mathbf{12}) = u^{HS}(r) - \frac{m^2}{r^3} [3(\hat{m}_1 \cdot \hat{r}_{12})(\hat{m}_2 \cdot \hat{r}_{12}) - \hat{m}_1 \cdot \hat{m}_2] \quad (7.45)$$

En el caso más general, podrían considerarse tamaños diferentes en cada especie, así como asimetría en la distribución de carga, siempre y cuando se cumpla, como en todas las mezclas iónicas, la condición de neutralidad de carga, es decir, $\sum_{i=1}^N q_i \rho_i = 0$. En esta Tesis se va a considerar únicamente el caso totalmente simétrico, en el que las tres especies tienen el mismo diámetro y además $q_+ = -q_- = q$.

Los coeficientes no nulos de los desarrollos de los tres tipos de interacciones son ahora

$$u_{000}^{ij}(r) = u^{HS}(r) + \frac{q_i q_j}{r} \quad (7.46)$$

$$u_{000}^{di}(r) = u^{HS}(r) \quad (7.47)$$

$$u_{100}^{di}(r) = \frac{q_i m}{\sqrt{3} r^2} \quad (7.48)$$

$$u_{000}^{dd}(r) = u^{HS}(r) \quad (7.49)$$

$$u_{110}^{dd}(r) = -\frac{2m^2}{3r^3} \quad (7.50)$$

$$u_{111}^{dd}(r) = u_{11-1}(r) = -\frac{m^2}{3r^3} \quad (7.51)$$

El modelo (DHS/ChHS) ha sido estudiado mediante diferentes aproximaciones dentro de la Teoría de Ecuaciones Integrales. La aproximación MSA (*Mean Spherical Approximation*) por ejemplo, proporciona para él una solución analítica [Blum (1974)], pero se sabe que no describe correctamente el sistema fuera de un rango medio de densidades. Así, se ha recurrido a la aproximación HNC, y variantes de ésta, que al menos tienen en cuenta correctamente la formación de pares producida en la asociación iónica.

De nuevo en las soluciones iónicas, uno de los fenómenos de interés es la posible separación en dos fases líquidas. Se ha observado esta transición de segregación en

soluciones iónicas reales [Weingärtner y Schröer (2001)] y se ha discutido si la transición tiene su origen en el carácter *hidrófobo* (utilizando el término en un sentido amplio, aunque el disolvente no sea agua) de las interacciones disolvente-soluto o si está más bien provocada por una condensación del gas de iones. Estudios teóricos a este respecto apoyan la segunda interpretación, localizando la transición en estados en los que las interacciones ión-ión llegan a ser suficientemente fuertes (Chen y Forstmann (2001) realizaron un exhaustivo análisis en este sentido utilizando la aproximación RHNC). Básicamente la segregación se produce como resultado de la competición entre las diferentes interacciones atractivas presentes en el sistema: dipolo-dipolo, anión-cation, ión-dipolo [Høye *et. al.* (1988)].

El método de análisis de fluctuaciones expuesto en el apartado anterior para clasificar el tipo de transición, es también aplicable a las mezclas iónicas. Sin embargo, y para tener en cuenta de manera explícita la influencia de las cargas, es conveniente reformularlo en términos de fluctuaciones de densidad iónica (7.52), densidad de carga total (7.53) y densidad de dipolos ($\delta\tilde{\rho}_d(k)$)

$$\delta\tilde{\rho}_{\text{ión}}(k) = \delta\tilde{\rho}_+(k) + \delta\tilde{\rho}_-(k) \quad (7.52)$$

$$\delta\tilde{\rho}_q(k) = q_+\delta\tilde{\rho}_+(k) + q_-\delta\tilde{\rho}_-(k) \quad (7.53)$$

La matriz $\mathbf{M} = [\mathbf{I} - (-1)^m \tilde{\mathbf{C}}_m(k=0)]_{m=0}$ (*matriz de estabilidad*) equivalente a la encontrada en el caso de la mezcla de dipolos y esferas neutras se puede escribir en función de los coeficientes de los desarrollos de las nuevas fluctuaciones. Así, los diferentes elementos de la matriz \mathbf{M} , tienen la forma

$$\begin{aligned} M_{qq} &= \tilde{c}^{+-} - \frac{\tilde{c}^{++} + \tilde{c}^{--}}{2} + \frac{\rho_+ + \rho_-}{2\rho_+\rho_-} \\ M_{\text{ión íón}} &= q_+q_-\tilde{c}^{+-} - \frac{1}{2}(q_-^2\tilde{c}_{++} + q_+^2\tilde{c}_{--}) + \frac{q_+^2\rho_+^2 + q_-^2\rho_-^2}{2\rho_+\rho_-} \\ M_{q \text{ íón}} &= M_{\text{ión } q} = q_-\tilde{c}^{++} + q_+\tilde{c}^{--} - (q_- + q_+)\tilde{c}^{+-} \\ M_{q \text{ d}_{2l}} &= M_{\text{d}_{2l} q} = \frac{1}{2}(q_+ - q_-)(\tilde{c}_{0(2l)0}^{+d} - \tilde{c}_{0(2l)0}^{-d}) \\ M_{q \text{ d}_{2l+1}} &= M_{\text{d}_{2l+1} q}^* = \frac{1}{2}(q_+ - q_-)(\tilde{c}_{0(2l+1)0}^{+d} - \tilde{c}_{0(2l+1)0}^{-d}) \\ M_{\text{ión d}_{2l}} &= M_{\text{d}_{2l} \text{ íón}} = \frac{1}{2}(q_- - q_+)(q_-\tilde{c}_{0(2l)0}^{+d} - q_+\tilde{c}_{0(2l)0}^{-d}) \\ M_{\text{ión d}_{2l+1}} &= M_{\text{d}_{2l+1} \text{ íón}}^* = \frac{1}{2}(q_+ - q_-)(q_-\tilde{c}_{0(2l+1)0}^{+d} - q_-\tilde{c}_{0(2l+1)0}^{-d}) \end{aligned} \quad (7.54)$$

donde todas las funciones de correlación directa están evaluadas en $k = 0$. Estas ecuaciones han de tratarse numéricamente con sumo cuidado, ya que, el hecho de que la condición de neutralidad de carga impida que se produzcan fluctuaciones de densidad de carga, implica que $\lim_{k \rightarrow 0} M_{qq}(k) = \infty$. No obstante, en el caso simétrico, en el que $\rho_+ = \rho_- = \rho/2$ y $q_+ + q_- = 0$, se pueden construir las fluctuaciones en densidad total (7.55) y concentración (7.56)

$$\delta\tilde{\rho}(k) = \rho^{-\frac{1}{2}}(\delta\tilde{\rho}_{\text{ión}}(k) + \delta\tilde{\rho}_d(k)) \quad (7.55)$$

$$\delta\tilde{c}(k) = \rho^{-\frac{1}{2}}(c_{\text{ión}}c_d)^{-\frac{1}{2}}(\rho_d\delta\tilde{\rho}_{\text{ión}}(k) - \rho_{\text{ión}}\delta\tilde{\rho}_d(k)) \quad (7.56)$$

prescindiendo directamente de la fluctuación de la densidad de carga [Chen y Forstmann (2001)]. Aquí $\rho = \rho_+ + \rho_- + \rho_d$, $\rho_{\text{ión}} = \rho_+ + \rho_-$, la concentración $c_{\text{ión}} = c_+ + c_-$ y $\delta\tilde{\rho}_d(k) = \delta\tilde{\rho}_{00}^d(k)$. La variación del funcional del gran potencial, referida a estas fluctuaciones, evaluadas en $k = 0$ queda

$$\delta\Omega = \frac{1}{2\beta V} \begin{pmatrix} \delta\tilde{\rho}(0) & \delta\tilde{c}(0) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_{\rho\rho}(0) & M_{\rho c}(0) \\ M_{c\rho}(0) & M_{cc}(0) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta\tilde{\rho}(0) \\ \delta\tilde{c}(0) \end{pmatrix} \quad (7.57)$$

con las siguientes expresiones para los elementos de matriz

$$M_{\rho\rho} = 1 - \rho [c_{\text{ión}}^2 \tilde{c}^{\text{ión ión}} + c_d^2 \tilde{c}_{00}^{\text{dd}} + 2c_{\text{ión}}c_d \tilde{c}_{00}^{+\text{d}}] \quad (7.58)$$

$$M_{\rho c} = M_{c\rho} = \rho(c_{\text{ión}}c_d)^{\frac{1}{2}} [c_d \tilde{c}_{00}^{\text{dd}} - c_{\text{ión}} \tilde{c}^{\text{ión ión}} - (c_d c_{\text{ión}}) \tilde{c}_{00}^{+\text{d}}] \quad (7.59)$$

$$M_{cc} = 1 - c_{\text{ión}}c_d [\tilde{c}^{\text{ión ión}} + \tilde{c}_{00}^{\text{dd}} - 2\tilde{c}_{00}^{+\text{d}}] \quad (7.60)$$

donde de nuevo los coeficientes están evaluados en $k = 0$ y se ha definido la función

$$\tilde{c}^{\text{ión ión}}(k) = \frac{1}{2} [\tilde{c}^{++}(k) + \tilde{c}^{+-}(k)] \quad (7.61)$$

completando así la formulación para la mezcla iónica del método que permite diferenciar entre las transiciones tipo gas-líquido y las transiciones de tipo segregación. Este método se complementa como es habitual con el análisis de la compresibilidad isoterma.

Otro aspecto propio de las mezclas iónicas es el comportamiento de largo alcance de las funciones de correlación de la mezcla. Existen dos características principales

que condicionan el comportamiento de una mezcla iónica: el largo alcance de las interacciones, que se refleja en el largo alcance en las funciones de correlación directa, y el apantallamiento de las fuerzas, debido a la disposición en capas de iones de carga opuesta. Por otra parte, la presencia de cargas en el medio dipolar va a alterar necesariamente el campo local que *siente* cada dipolo. Esto se refleja en una alteración del comportamiento asintótico de las funciones de correlación dipolo-dipolo, íntimamente relacionado como se ha visto, con la constante dieléctrica del medio.

A este respecto, es sabido que el comportamiento asintótico de las funciones de correlación directa en un fluido en equilibrio es el del potencial de interacción

$$\lim_{r \rightarrow \infty} c(r) = \beta u(r) \quad (7.62)$$

$$\lim_{k \rightarrow 0} \tilde{c}(k) = \beta \tilde{u}(k) \quad (7.63)$$

De este modo y a través de las ecuaciones OZ de la mezcla puede estudiarse el comportamiento de largo alcance de las diferentes funciones de correlación. De él [Levesque *et. al.* (1980)] se extraen algunas conclusiones que ponen de manifiesto el efecto de la de las cargas sobre la reorientación de los dipolos antes mencionada. Esto se refleja en los coeficientes angulares de la función de correlación dipolo-dipolo. Así por ejemplo, el coeficiente $h_{dd}^{112}(r)$, que en un fluido dipolar puro se relacionaba con la constante dieléctrica en el límite $r \rightarrow \infty$ mediante la relación (7.28), es ahora de un alcance mucho menor, de forma que, en el espacio de Fourier,

$$\lim_{k \rightarrow 0} \tilde{h}_{dd}^{112}(k) = 0 \quad (7.64)$$

mientras que, de la relación (7.28) deducida para el fluido dipolar puro se obtiene, en el límite $k \rightarrow 0$

$$\lim_{k \rightarrow 0} \tilde{h}_{dd}^{112}(k) = -\frac{4\pi\beta m^{eff2}}{3\varepsilon} \quad (7.65)$$

Otro ejemplo se encuentra en el comportamiento asintótico del coeficiente $h_{dd}^{110}(r)$. En un sistema formado únicamente por partículas dipolares o neutras, este coeficiente está relacionado con el valor de la constante dieléctrica mediante la ecuación (7.19). Esta relación se ve también ahora modificada [Levesque *et. al.* (1980)], siendo

$$\frac{\varepsilon - 1}{3y} = 1 + \frac{\rho_d}{3} \tilde{h}_{dd}^{110}(0) \quad (7.66)$$

Tabla 7.1: Tabla resumen del comportamiento asintótico de los coeficientes angulares significativos de la función de correlación dipolo-dipolo en los modelos DHS, DHS/HS y DHS/ChHS.

Modelo	$y(1 + \frac{\rho_d}{3} \tilde{h}_{dd}^{110}(0))$	$\lim_{k \rightarrow 0} \tilde{h}_{dd}^{112}(k)$
DHS	$\frac{(\varepsilon-1)(2\varepsilon+1)}{9\varepsilon}$	$-\frac{4\pi\beta m^{eff} f^2}{3\varepsilon}$
DHS/HS	$\frac{(\varepsilon-1)(2\varepsilon+1)}{9\varepsilon}$	$-\frac{4\pi\beta m^{eff} f^2}{3\varepsilon}$
DHS/ChHS	$\frac{\varepsilon-1}{3}$	0

Para llegar a la ecuación (7.66) se plantean las ecuaciones OZ en el espacio de Fourier en el límite $k \rightarrow 0$ y se asume una ecuación del tipo

$$\tilde{h}_{ij}(k) - \tilde{c}_{ij}^{eff}(k) = \sum_n \rho_n \tilde{h}_{in}(k) \tilde{c}_{nj}^{eff}(k) \quad (7.67)$$

para las correlaciones entre dos cargas (i, j) que se encuentren a dilución infinita en la mezcla. Se puede entonces asociar al comportamiento asintótico de esta función $\tilde{c}_{ij}^{eff}(r)$ un potencial de interacción efectivo de la forma

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \tilde{c}_{ij}^{eff}(r) = -\beta \frac{q_i q_j}{\varepsilon r} \quad (7.68)$$

Esta ε es entonces la constante dieléctrica asociada al medio en el que esas dos cargas están inmersas.

En la tabla 7.1 se resumen estos resultados, para los tres modelos: DHS, DHS/HS y DHS/ChHS.

Por otra parte, el largo alcance de las interacciones y de las funciones de correlación requiere un tratamiento especial en la resolución numérica de la ecuación OZ y en el cálculo de las propiedades termodinámicas. Una alternativa para abordar el problema es la corrección de los comportamientos de largo alcance en el cálculo numérico de las transformadas de Fourier de las funciones de correlación. Siguiendo este método, las funciones de correlación directa se pueden separar en dos términos de corto (SR) y largo (LR) alcance. Así por ejemplo se han propuesto las siguientes formas funcionales

para estas últimas [Chen y Forstmann (2001)]

$$c_{ij}^{LR}(12) = -\beta q_i q_j e(r) \quad (7.69)$$

$$c_{id}^{LR}(\mathbf{12}) = -\beta q_i m e'(r) (\hat{m}_2 \cdot \hat{r}_{12}) \quad (7.70)$$

$$c_{dd}^{LR}(\mathbf{12}) = -\beta \frac{m^2}{3r^3} [e'(r) - r e''(r)] [3(\hat{m}_1 \cdot \hat{r}_{12})(\hat{m}_2 \cdot \hat{r}_{12}) - \hat{m}_1 \cdot \hat{m}_2] \quad (7.71)$$

siendo la función $e(r) = \text{erf}(r)/r - \text{erf}(r)$ es la función error - y $e'(r)$ y $e''(r)$, su primera y segunda derivadas respectivamente.

El procedimiento consiste entonces en calcular la transformada de Fourier numérica de la parte de corto alcance de cada función $c_{\alpha\lambda}^{SR}(r)$ y sumar posteriormente la transformada de la parte de largo alcance $\tilde{c}_{\alpha\lambda}^{LR}(k)$, calculada analíticamente. El proceso se invierte al pasar de nuevo al espacio real. Las transformadas de Fourier de las funciones (7.69), (7.70) y (7.71) son, respectivamente

$$\tilde{c}_{ij}^{LR}(k) = -\beta q_i q_j \tilde{e}(k) \quad (7.72)$$

$$\tilde{c}_{id}^{LR}(\mathbf{12}) = \beta q_i m k \tilde{e}(k) (\hat{m}_2 \cdot \hat{k}) \quad (7.73)$$

$$\tilde{c}_{dd}^{LR}(\mathbf{12}) = \beta \frac{m^2 k^2}{3} \tilde{e}(k) [3(\hat{m}_1 \cdot \hat{k})(\hat{m}_2 \cdot \hat{k}) - \hat{m}_1 \cdot \hat{m}_2] \quad (7.74)$$

donde, $\tilde{e}(k)$, la transformada de Fourier de la función error, es

$$\tilde{e}(k) = \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4}} \quad (7.75)$$

En cuanto al cálculo de las propiedades termodinámicas, se ha extendido de manera directa el método empleado por Høye *et. al.* (1992) para el modelo RPM, adaptándolo al modelo DHS/ChHS. Según esto, se calcula:

1. La **energía interna** de mezcla, suma de las contribuciones U_{qq}^{ex} , $U_{qd}^{ex} = U_{dq}^{ex}$ y U_{dd}^{ex}

$$\frac{\beta U_{qq}^{ex}}{N} = \frac{2\pi}{\rho} \left[\sum_{ij} \rho_i q_i \rho_j q_j \int_{\sigma_{ij}}^{\infty} dr r h^{ij}(r) - \frac{1}{2} \sum_{ij} \rho_i q_i \rho_j q_j \sigma_{ij}^2 \right] \quad (7.76)$$

$$\frac{\beta U_{qd}^{ex}}{N} = -\frac{2\pi}{\rho} \rho_d \frac{m}{\sqrt{3}} \sum_i \rho_i q_i \int_0^{\infty} dr h_{010}^{qd}(r) \quad (7.77)$$

$$\frac{\beta U_{dd}^{ex}}{N} = -\frac{2\pi}{\rho} \rho_d^2 \frac{m^2}{3} \int_0^{\infty} dr \frac{1}{r} [h_{110}^{dd}(r) + 2h_{111}^{dd}(r)] \quad (7.78)$$

2. La **presión** se puede expresar en función de la energía interna en la forma

$$\begin{aligned}
\frac{\beta P}{\rho} = 1 &+ \frac{2\pi}{3\rho} \left[\sum_{ij} \rho_i \rho_j \sigma_{ij}^3 (h_{ij}(\sigma_{ij} + 1)) \right. \\
&+ \rho_d \sum_i \rho_i q_i \sigma_{id}^3 (h_{id}(\sigma_{id} + 1)) \\
&+ \left. \rho_d^2 \sigma_{dd}^3 (h_{dd}(\sigma_{dd} + 1)) \right] \\
&+ \frac{\beta U_{qq}^{ex}}{3N} + \frac{2\beta U_{qd}^{ex}}{3N} + \frac{\beta U_{dd}^{ex}}{N}
\end{aligned} \tag{7.79}$$

3. En cuanto al **potencial químico**, tomando la idea de Sloth y Sørensen (1990), se separan las partes de largo alcance de las funciones ión-ión y las funciones ión-dipolo, de forma que

$$c_{ij}^*(r) = c_{ij}(r) + \beta \frac{q_i q_j}{r} \tag{7.80}$$

$$s_{ij}^*(r) = s_{ij}(r) - \beta \frac{q_i q_j}{r} \tag{7.81}$$

$$c_{010}^{id*}(r) = c_{010}^{id}(r) + \frac{q_i m}{\sqrt{3} r^2} \tag{7.82}$$

$$s_{010}^{id*}(r) = s_{010}^{id}(r) - \frac{q_i m}{\sqrt{3} r^2} \tag{7.83}$$

Sustituyendo estas relaciones en la expresión general del potencial químico y aplicando una vez más la condición de neutralidad de carga, se puede escribir el potencial químico de cada especie de manera equivalente a la expuesta por Høye *et. al.* (1992)

$$\begin{aligned}
\beta \mu_i^{ex} = &-2\pi \sum_j \rho_j \left[\int_0^{\sigma_{ij}} dr r^2 c_{ij}^*(r) + \int_{\sigma_{ij}}^{\infty} dr r^2 [h_{ij}(r) s_{ij}^*(r) - 2c_{ij}^*(r)] \right. \\
&+ \left. \beta q_i q_j \int_{\sigma_{ij}}^{\infty} dr r h_{ij}(r) - \beta q_i q_j \frac{\sigma_{ij}^2}{2} + \frac{1}{3} \sigma_{ij}^3 \right] \\
&- \tilde{c}_{000}^{id}(k=0) + 2\pi \rho_d \left[\sum_{l_1 \neq 1} \int dr r^2 h_{0l_1 0}^{id}(r) s_{0l_1 0}^{id}(r) + \int dr r^2 h_{010}^{id} s_{010}^{id*}(r) \right. \\
&+ \left. \frac{q_i m}{\sqrt{3}} \int dr h_{010}^{id}(r) \right]
\end{aligned} \tag{7.84}$$

$$\begin{aligned}
\beta\mu_d^{ex} &= \sum_i \rho_i \left[-\tilde{c}_{000}^{di}(k=0) + 2\pi \sum_{l_1 \neq 1} \int dr r^2 h_{l_1 00}^{di}(r) s_{l_1 00}^{di}(r) \right. \\
&+ 2\pi \int dr r^2 h_{100}^{di} s_{100}^{di*}(r) + 2\pi \frac{q_i m}{\sqrt{3}} \int dr h_{100}^{di}(r) \left. \right] \\
&+ \rho_d \left[\tilde{c}_{000}^{dd}(k=0) + 2\pi \sum_{l_1 l_2 m} \int dr r^2 h_{l_1 l_2 m}^{dd}(r) s_{l_1 l_2 m}^{dd}(r) \right] \quad (7.85)
\end{aligned}$$

En la Sección 8.2 se presentan resultados para estas propiedades termodinámicas de electrolitos que representan la mezcla equilibrada equivalente de sistemas compuestos por fluidos dipolares incluidos en matrices cargadas. Es posible, mediante la comparación de estas dos clases de sistemas, analizar el efecto que tiene sobre las propiedades del componente dipolar el hecho de *congelar* las posiciones iónicas.

Capítulo 8

EL FLUIDO DIPOLAR CONFINADO

Este Capítulo se centra en estudio del comportamiento del fluido dipolar confinado en una matriz porosa desordenada. Se ha considerado en un primer estudio un sustrato poroso neutro, de forma que el fluido dipolar siente exclusivamente la influencia del confinamiento y del desorden.

Una vez se haya esclarecido el efecto de la presencia del sustrato, será interesante analizar el caso de matriz cargada, en el que, además de los efectos anteriores, juegan un importante papel las interacciones carga-dipolo por su influencia directa sobre el ordenamiento orientacional del fluido.

8.1. El fluido dipolar confinado en una matriz neutra

Se espera que los procesos de adsorción que se producen al confinar un fluido polar en un medio poroso, modifiquen su comportamiento. Será interesante analizar si la posible transición gas-líquido se ve favorecida o no por efecto del confinamiento. Otra cuestión que se quiere analizar es la influencia sobre las propiedades dieléctricas del fluido. Al ser la matriz neutra, los efectos que se encuentren puede atribuirse exclusivamente al confinamiento y al desorden, este último relacionado con la topología de la matriz.

Así, se presenta a continuación el análisis llevado a cabo sobre un modelo de fluido

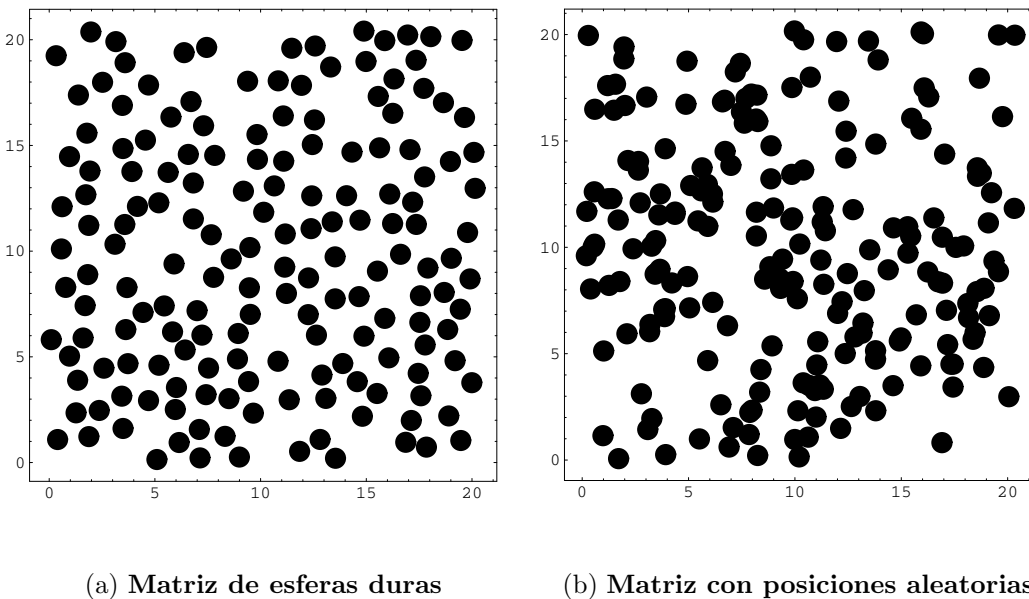


Figura 8.1: Representación bidimensional de una configuración de partículas de dos modelos de matriz con el mismo volumen libre.

DHS confinado. Para poder tratar los diferentes aspectos antes mencionados, se van a considerar dos modelos para el sustrato poroso:

1. La configuración de la matriz corresponde a la de un fluido de esferas duras a una cierta densidad (figura 8.1(a)).
2. Las esferas que constituyen la matriz se distribuyen aleatoriamente en el espacio, permitiendo así solapamientos entre ellas (figura 8.1(b)).

La interacción fluido-matriz es en ambos casos tipo esferas duras. Para una misma densidad numérica, el espacio al que el fluido puede acceder es mucho mayor en el segundo caso. Por otra parte, para un mismo volumen libre, éste queda dividido en regiones con una mayor conectividad entre ellas en el caso de que se permitan solapamientos entre las partículas del sustrato. Esto se ilustra en la figura 8.1 en la que se ha hecho una representación bidimensional de los dos modelos de matriz. Por conectividad se entiende la presencia de caminos entre unas zonas y otras del espacio, que sean accesibles para el fluido. Como se aprecia en la figura, en el caso de la matriz de esferas duras, la

mayor parte de los caminos entre las cavidades formadas son inaccesibles a partículas de fluido del mismo tamaño.

Por otra parte, comparando este sistema con la mezcla completamente equilibrada equivalente (modelo DHS/HS) se puede dilucidar si el hecho de mantener las posiciones de las partículas neutras congeladas, modifica el comportamiento de las dipolares.

El modelo descrito para el sistema parcialmente congelado quedará determinado por las siguientes interacciones

$$u^{00}(\mathbf{12}) = u^{HS}(r), \quad \text{matriz de esferas duras} \quad (8.1)$$

$$u^{00}(\mathbf{12}) = 0, \quad \text{matriz aleatoria} \quad (8.2)$$

$$u^{10}(\mathbf{12}) = u^{HS}(r) \quad (8.3)$$

$$u^{11}(\mathbf{12}) = u^{HS}(r) - \frac{m^{*2}}{r^3} [3(\hat{m}_1 \cdot \hat{r}_{12})(\hat{m}_2 \cdot \hat{r}_{12}) - \hat{m}_1 \cdot \hat{m}_2] \quad (8.4)$$

donde las etiquetas para la matriz (0) y el fluido (1) se han elegido siguiendo la notación habitual. Se ha reducido el valor del momento dipolar con la temperatura, de forma que $m^* = m/\sqrt{k_B T \sigma_1^3}$, siendo σ_1 el diámetro de las esferas dipolares. De forma equivalente, el diámetro de las partículas de matriz es σ_0 . A la interacción fluido-matriz se le asigna un diámetro $\sigma_{10} = (\sigma_0 + \sigma_1)/2$. Así, el caso de matriz de esferas duras se puede considerar como aditivo, mientras que el de esferas con posiciones aleatorias sería fuertemente no aditivo.

Dada la naturaleza de las interacciones del fluido dipolar, habrá que estudiar el modelo bajo el formalismo desarrollado en el Capítulo 6 para el tratamiento de fluidos moleculares confinados. El conjunto de ecuaciones ROZ a resolver es el formado por las expresiones (6.9)-(6.12).

Las simetrías de las interacciones imponen las siguientes restricciones sobre los coeficientes de los desarrollos en armónicos esféricos

$$f_{l_0 m}^{10}(r_{12}) = f_{0 l m}^{01}(r_{12}) \quad \text{para } l \text{ par} \quad (8.5)$$

$$f_{l_0 m}^{10}(r_{12}) = f_{0 l m}^{01}(r_{12}) = 0 \quad \text{para } l \text{ impar} \quad (8.6)$$

$$f_{l_1 l_2 m}^{11}(r_{12}) = f_{l_2 l_1 m}^{11}(r_{12}) \quad \text{para } l_1 + l_2 \text{ par} \quad (8.7)$$

$$f_{l_1 l_2 m}^{11}(r_{12}) = 0 \quad \text{para } l_1 + l_2 \text{ impar} \quad (8.8)$$

Además, al analizar la ecuación que correspondería a las correlaciones réplica-répli-

ca, y teniendo en cuenta las relaciones (8.5)-(8.8), se observa que $f_{l_1 l_2 m}^{12}(r_{12}) = 0$ siempre que l_1 o l_2 sean impares.

Las ecuaciones ROZ se resuelven entonces junto con las relaciones de cierre correspondientes. De nuevo se considera la aproximación HNC.

Para tener una visión completa del comportamiento del fluido DHS confinado, se van a calcular también algunas de sus propiedades termodinámicas. Así, particularizando a este caso concreto las relaciones expuestas en la Sección 6.2 se pueden obtener:

1. La **energía interna**. Teniendo en cuenta el desarrollo en armónicos esféricos del potencial dipolo-dipolo, la expresión general de la energía interna se reduce a la suma de dos términos

$$\frac{U^{ex}}{V} = 2\pi\rho_1^2 \int dr r^2 [u_{110}^{11}(r)g_{110}^{11}(r) + 2u_{111}^{11}(r)g_{111}^{11}(r)] \quad (8.9)$$

2. El **potencial químico**. En este caso, por estar en aproximación HNC, la expresión a utilizar es

$$\begin{aligned} \beta\mu_1^{ex} &= \rho_0 \left[-\tilde{c}_{000}^{10}(0) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \sum_{l_1} h_{l_1 00}^{10} \gamma_{l_1 00}^{10} \right] \\ &+ \rho_1 \left[-\tilde{c}_{000}^{11}(0) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \sum_{l_1 l_2 m} h_{l_1 l_2 m}^{11} \gamma_{l_1 l_2 m}^{11} \right] \\ &- \rho_1 \left[-\tilde{c}_{000}^{12}(0) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \sum_{l_1 l_2 m} h_{l_1 l_2 m}^{12} \gamma_{l_1 l_2 m}^{12} \right] \end{aligned} \quad (8.10)$$

en la que serán de gran utilidad las relaciones entre coeficientes antes mencionadas para simplificar el cálculo. Como siempre, el potencial químico total viene dado por $\beta\mu_1 = \log \rho_1 + \beta\mu_1^{ex}$.

3. La **compresibilidad isoterma**

$$\left. \frac{\partial \rho_1}{\partial \beta P} \right|_T = \left[1 - 4\pi\rho_1 \int dr r^2 c_{000}^c(r) \right]^{-1} = 1 + 4\pi\rho_1 \int dr r^2 h_{000}^c(r) \quad (8.11)$$

y el **factor de estructura**

$$S(k) = 1 + \rho_1 \tilde{h}_c^{000}(k) \quad (8.12)$$

respectivamente.

Como ya se ha mencionado, interesaba especialmente analizar las propiedades dieléctricas del fluido. Para ello fue necesario deducir una expresión para la constante dieléctrica del fluido dipolar confinado.

En un sistema como el fluido dipolar, al construir la energía libre, además de considerar los términos de presión, entropía y potencial químico, es necesario introducir un término del tipo $\mathbf{P}d\mathbf{E}$ [Reichl (1980)], siendo \mathbf{P} la polarización del medio (en un medio isótropo y homogéneo, $\mathbf{P} = \mathbf{M}/V$) y \mathbf{E} el campo eléctrico externo aplicado. Así, al plantear la energía libre del sistema replicado

$$dF^{rep}(s) = -P^{rep}(s)dV - S^{rep}(s)dT - sN_1^{rep}(s)d\mu_1 + \mu_0^{rep}(s)dN_0 + s\frac{\mathbf{M}^{rep}(s)}{V}d\mathbf{E} \quad (8.13)$$

donde $\mathbf{M}^{rep}(s) = \sum_{i=1}^{N_1} m_i$ está referido al sistema replicado, de dimensiones infinitas, siendo éste una mezcla de s componentes con momento dipolar no nulo y de idéntico valor ($m_1^* = m_2^*, \dots, m_s^* = m^*$) y un componente neutro ($m_0^* = 0$). De la ecuación (8.13) se obtiene la relación entre el momento dipolar total del fluido confinado en función de la magnitud en el sistema replicado

$$\overline{\langle \mathbf{M} \rangle} = \lim_{s \rightarrow 0} \langle \mathbf{M}^{rep}(s) \rangle_{rep} \quad (8.14)$$

especificando así que en el segundo miembro de la igualdad se está realizando un promedio sobre la mezcla equilibrada que supone el sistema replicado.

Por otra parte, teniendo en cuenta que desde el punto de vista electrostático el sistema parcialmente congelado mantiene las mismas características que la mezcla equilibrada (medio infinito, homogéneo e isótropo), se puede aplicar el mismo formalismo de la respuesta lineal - Sección 7.1.2 - obteniendo

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{3\epsilon} = \frac{4\pi}{3V} \overline{\langle |\mathbf{M}|^2 \rangle_{\mathbf{E}=0}} \quad (8.15)$$

Haciendo uso de la relación (8.14), se puede escribir la igualdad

$$\begin{aligned} \frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{3\epsilon} &= \frac{4\pi}{3V} \lim_{s \rightarrow 0} \langle |\mathbf{M}^{rep}(s)|^2 \rangle_{rep, \mathbf{E}=0} \\ &= \frac{4\pi}{3} \rho_1 m^{*2} \lim_{s \rightarrow 0} \left[1 + \frac{\rho_1}{3} \tilde{h}_{11}^{110}(0) + (s - 1) \frac{\rho_1}{3} \tilde{h}_{12}^{110}(0) \right] \end{aligned} \quad (8.16)$$

donde se ha utilizado la relación (7.27) para escribir la segunda igualdad. En el límite $s \rightarrow 0$ se obtiene la expresión final de la constante dieléctrica del fluido dipolar confinado

$$\begin{aligned}
\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{3\epsilon} &= \frac{4\pi}{3}\rho_1 m^{*2} \left[1 + \frac{\rho_1}{3}(\tilde{h}_{11}^{110}(0) - \tilde{h}_{12}^{110}(0)) \right] \\
&= \frac{4\pi}{3}\rho_1 m^{*2} \left[1 + \frac{\rho_1}{3}\tilde{h}_c^{110}(0) \right]
\end{aligned} \tag{8.17}$$

Una vez más se confirma la dependencia exclusiva de una función respuesta del sistema en la parte conexas de la función de correlación fluido-fluido. Esta relación establece además el comportamiento de largo alcance del coeficiente $h_c^{110}(r)$.

Por otra parte, si se analiza el comportamiento de largo alcance de la función $h_c^{112}(r) = h_{110}^c + h_{111}^c$, se obtiene una expresión equivalente a la encontrada en el caso del fluido dipolar isótropo (ecuación (7.28))

$$\lim_{r \rightarrow \infty} h_c^{112}(r) = \frac{\beta m^{eff2}}{\epsilon r^3} \tag{8.18}$$

estableciéndose así un paralelismo entre las funciones de correlación del fluido puro y la parte conexas de las correlaciones fluido-fluido.

Hay que recordar que en el caso concreto de la matriz neutra, y debido a la simetría de los potenciales de interacción $u^{10}(\mathbf{12})$ y $u^{11}(\mathbf{12})$, se cumple que $h_c^{110}(r) = h_{11}^{110}(r)$ y $h_c^{112}(r) = h_{11}^{112}(r)$. Estas expresiones se reducen por tanto a las del caso del fluido dipolar puro. Esto es sin embargo una peculiaridad del modelo de potencial elegido, por lo que se ha preferido presentar las expresiones generales, válidas para otros modelos, como el de fluido dipolar no centro-simétrico, o el caso de la matriz cargada que se analizará en el siguiente apartado.

Se presentan a continuación los resultados obtenidos al estudiar el modelo de fluido DHS confinado en los dos modelos de matriz neutra: matriz de esferas duras y matriz de posiciones aleatorias. Las ecuaciones ROZ se resolvieron en un espacio discretizado en 4096 puntos y con un espaciado de $\Delta r = 0.01\sigma_1$ entre ellos. Se han utilizado desarrollos en armónicos esféricos truncados en $m_{max} = 4$, resolviendo las ecuaciones matriciales ROZ según el método de Lado (1982a) expuesto en el Capítulo 2.

El momento dipolar reducido de las partículas de fluido se ha fijado en un valor de $m^{*2} = 2.75$, siendo $m^* = m/\sqrt{k_B t \sigma_1^3}$, para el que la aproximación HNC proporciona resultados precisos respecto a los de simulación en el caso del modelo DHS puro [Lomba *et. al.* (1992)].

En cuanto a la matriz, se han considerado, para cada modelo de matriz, dos relaciones entre el tamaño de las partículas de fluido y de matriz: $\sigma_0/\sigma_1 = 1$ y $\sigma_0/\sigma_1 = 3$. A su vez, para cada uno de éstos se ha realizado un barrido en densidades de fluido para dos valores diferentes de la densidad de la matriz. Para la matriz de posiciones aleatorias, las densidades de fluido se han fijado a partir de las densidades de la matriz de esferas duras (ρ_0^{HS}), de forma que el volumen que ambas dejan libre sea el mismo. La relación entre las densidades de uno y otro modelo es

$$\rho_0\sigma_0^3 = -\frac{6}{\pi} \log\left(1 - \frac{\pi}{6}\rho_0^{HS}\sigma_0^3\right) \quad (8.19)$$

También las densidades utilizadas para los casos de relación de diámetros 3 han sido calculadas de forma que el volumen libre sea el mismo que los respectivos casos de partículas de igual tamaño. El estudio se realizó asimismo para los estados equivalentes en una mezcla equilibrada de dipolos y esferas neutras con interacciones aditivas y no aditivas semejantes a las de los dos modelos de matriz.

Se recoge en la tabla 8.1 un esquema de todos los casos tratados, asignando una etiqueta a cada uno de ellos en la primera columna que se utilizará en el resto de la discusión para designar a cada estado, tanto de la mezcla equilibrada como del sistema parcialmente congelado. Este está caracterizado por un modelo de interacción entre partículas neutras (HS o aleatoria) una densidad de partículas neutras, y una relación de diámetros σ_0/σ_1 , 1 o 3.

Todos los resultados se han comparado con los obtenidos mediante simulación numérica GCMC [Fernaund *et. al.* (2003)]. Los volúmenes típicos que se emplearon en cada simulación fueron de $\sim 1000 - 3000 \sigma_1^3$, lo que garantiza un número de partículas suficientemente grande (entre 10 y 2000, dependiendo del caso). El número de pasos GCMC para una configuración dada es igual a 2×10^8 . Por último, se promedia sobre 6 configuraciones de matriz.

En las figuras 8.2 y 8.3, se presenta el comportamiento de la compresibilidad isoterma del fluido DHS confinado en la matriz de esferas duras y en la matriz aleatoria, respectivamente.

Las figuras de la izquierda corresponden a la relación de tamaños $\sigma_0/\sigma_1 = 1$ y las de la derecha, a $\sigma_0/\sigma_1 = 3$. Además se ha representado esta misma magnitud para la mezcla equilibrada DHS/HS. Esta se calcula particularizando la expresión general para

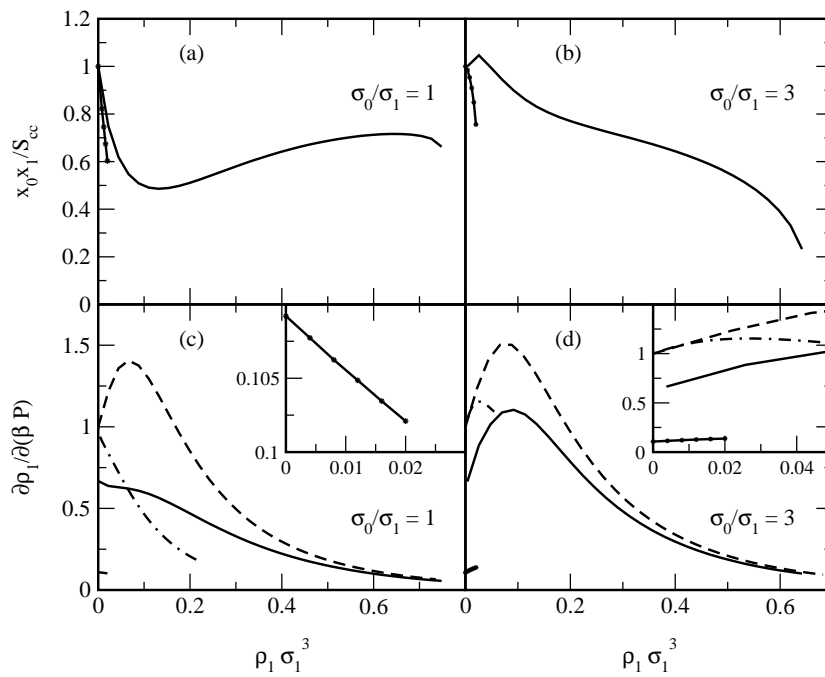


Figura 8.2: Factor de estructura concentración-concentración para una mezcla equilibrada DHS/HS (figuras (a) y (b)) y compresibilidad isoterma (figuras (c) y (d)) para la misma. Las figuras (a) y (c) corresponden a los casos HS1 (línea continua) y HS2 (línea continua con asteriscos), y las (b) y (d) a los casos HS3 y HS4 con símbolos equivalentes. Las líneas discontinuas de las figuras inferiores están asociadas a los mismos casos en el sistema parcialmente congelado.

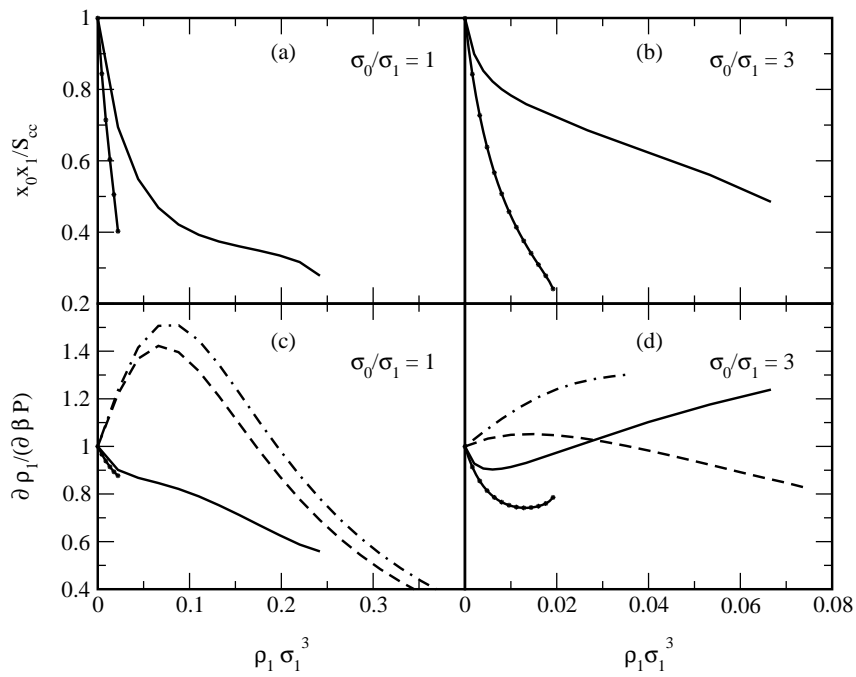


Figura 8.3: Factor de estructura concentración-concentración para una mezcla equilibrada DHS/HS (figuras (a) y (b)) y compresibilidad isoterma (figuras (c) y (d)) para la misma y para el sistema equivalente parcialmente congelado. Las figuras (a) y (c) corresponden a los casos alt1 y alt2, y la (b) y (d) a los casos alt3 y alt4 con símbolos equivalentes a los de la 8.2.

Tabla 8.1: Tabla resumen de los diferentes casos del modelo DHS/HS estudiado.

Caso	$u^{00}(\mathbf{12})$	σ_0/σ_1	$\rho_0\sigma_1^3$
HS1	HS	1	0.1
HS2	HS	1	0.6
alt1	aleatoria	1	0.1027
alt2	aleatoria	1	0.7020
HS3	HS	3	0.0037
HS4	HS	3	0.0222
alt3	aleatoria	3	0.0038
alt4	aleatoria	3	0.0267

mezclas expuesta en el Capítulo 3 mediante la relación

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial\beta P}\right)_T = \frac{1 + \rho_0\tilde{h}_{00}(0) + \rho_1\tilde{h}_{11}^{000}(0) + \rho_1\rho_0(\tilde{h}_{00}(0)\tilde{h}_{11}^{000}(0) - [\tilde{h}_{10}^{000}(0)]^2)}{\rho_0 + \rho_1 + \rho_0\rho_1(\tilde{h}_{00}(0) - 2\tilde{h}_{10}^{000}(0) + \tilde{h}_{11}^{000}(0))} \quad (8.20)$$

donde, $\rho = \rho_0 + \rho_1$.

El análisis de esta magnitud en la mezcla equilibrada se complementa con el de la inversa del factor de estructura concentración-concentración en $k = 0$, calculado según la ecuación (ver Capítulo 3)

$$\frac{S_{cc}(0)}{x_1x_2} = 1 + \rho x_0x_1 \left(\tilde{h}_{00}(0) - 2\tilde{h}_{000}^{10}(0) + \tilde{h}_{000}^{11}(0) \right) \quad (8.21)$$

La forma de las curvas $x_1x_2/S_{cc}(0)$ indica la gran inestabilidad de la mezcla DHS/HS en el caso de mayor densidad de esferas neutras. La brusca caída en el valor de esta magnitud se asocia a una transición de tipo segregación, ya que la compresibilidad isoterma mantiene valores finitos para la misma de la densidad ρ_1 . Por otra parte, algunas de las curvas de compresibilidad muestran un máximo a densidades bajas de dipolos. Esto se podría interpretar como una tendencia a una transición gas-líquido. Siguiendo esta interpretación, y observando el caso de relación de diámetros $\sigma_0/\sigma_1 = 1$,

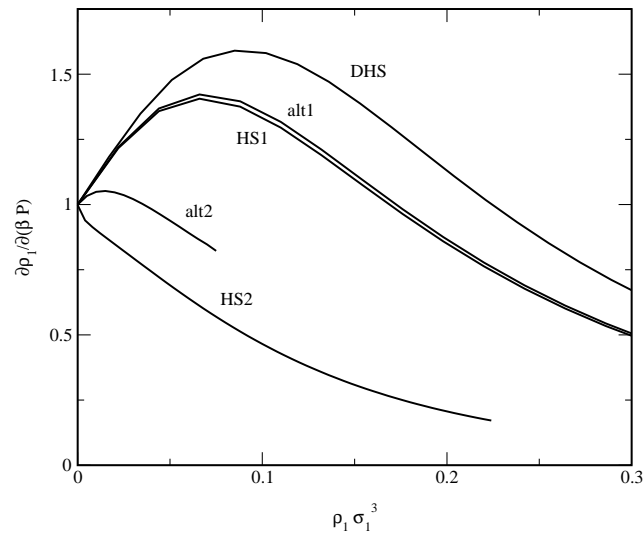


Figura 8.4: Compresibilidad isoterma del fluido dipolar libre (DHS) y los casos HS1, HS2, alt1 y alt2.

la tendencia a esta transición se vería favorecida en el caso del sistema parcialmente congelado frente a la mezcla equilibrada. Este efecto aparece amplificado en el caso de la matriz aleatoria, especialmente en el caso de mayor densidad de matriz. Como ya se advirtió, ésta presenta un espacio accesible al fluido menos disperso que la matriz HS, es decir formando un menor número de cavidades, pero más amplias. Por otra parte, al comparar la curva de la compresibilidad del fluido dipolar libre y confinado en los dos modelos de matriz (figura 8.4), se puede advertir también cómo la presencia de la matriz disminuye esta tendencia de la curva de compresibilidad, dándosele la misma interpretación: la división del espacio que supone el confinamiento dificulta una posible condensación, y cuanto más inconexa es esta división, mayor es la dificultad.

Por último comentar sobre esta misma figura 8.4 que hay un desplazamiento de la densidad a la que la compresibilidad toma su valor máximo, siendo menor en el caso del fluido confinado que en el del fluido dipolar puro. Para un mismo modelo de matriz, también el máximo se desplaza hacia la izquierda al aumentar la densidad de la misma.

En el caso de la relación de diámetros $\sigma_0/\sigma_1 = 3$, las curvas de compresibilidad de la mezcla equilibrada presentan un comportamiento radicalmente diferente (hay que

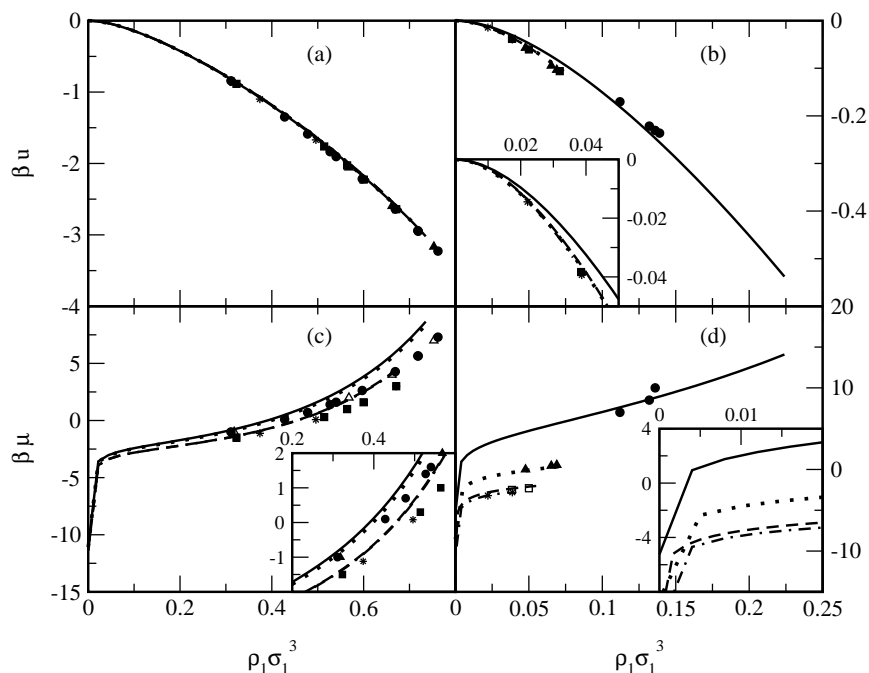


Figura 8.5: Energía interna ((a) y (b)) y potencial químico ((c) y (d)) del fluido dipolar confinado. Las líneas corresponden a los resultados teóricos ROZ/HNC y los símbolos a los datos de simulación GCMC. A la izquierda se han representado los casos HS1 (línea continua y círculos), alt1 (línea de puntos y triángulos), HS3 (línea discontinua y cuadrados) y alt3 (línea raya-punto y asteriscos). A la derecha, los casos HS2, alt2, HS4 y alt4, siguiendo una notación de líneas y símbolos equivalente.

tener en cuenta que se trata ahora de una mezcla con interacciones fuertemente no aditivas). El sistema parcialmente congelado sigue un comportamiento similar al de la relación de diámetros 1.

Las otras magnitudes termodinámicas calculadas (energía interna y potencial químico) aparecen, para el fluido DHS confinado en los dos modelos de matriz, en la figura 8.5, ahora comparadas con los datos de simulación. A la izquierda se han representado los casos correspondientes a los sistemas con menor grado de empaquetamiento (casos HS1, alt1, HS3 y alt3) y al derecha, los de grados de empaquetamiento mayor (casos HS2, alt2, HS4 y alt4).

Tabla 8.2: Propiedades termodinámicas y constante dieléctrica del fluido dipolar confinado en una matriz de esferas duras. En la columna de etiqueta Eq. aparecen los valores de la mezcla equilibrada DHS/HS.

Caso	ρ_1	$\beta\mu_1$				$\beta u^{ex}/V$				ϵ		
		GCMC	ROZ	Eq.	GCMC	ROZ	Eq.	GCMC	ROZ	Eq.	Eq.	
HS1	0.311	-1.00	-0.83	-0.92	-0.842	-0.820	-0.820	-0.820	9.6±0.1	9.5	9.5	
	0.428	0.10	0.49	0.34	-1.349	-1.316	-1.312	-1.312	14.6±0.3	14.8	14.8	
	0.478	0.70	1.25	1.05	-1.588	-1.551	-1.545	-1.545	19±1	17.8	17.8	
	0.527	1.40	2.15	1.90	-1.836	-1.795	-1.787	-1.787	22±1	21.6	21.4	
	0.540	1.60	2.41	2.15	-1.904	-1.862	-1.853	-1.853	22±3	22.7	22.6	
	0.597	2.63	3.76	3.42	-2.216	-2.169	-2.156	-2.156	27±3	29.6	29.0	
	0.669	4.28	5.96	5.50	-2.639	-2.588	-2.568	-2.568	34±5	46.1	43.6	
	0.719	5.65	7.92	7.35	-2.949	-2.905	-2.877	-2.877	45±6	77.6	74.8	
	HS2	0.112	7.0	7.6	-	-0.170	-0.181	-	-	3.0±0.1	3.3	-
		0.132	8.5	8.6	-	-0.221	-0.235	-	-	3.42±0.2	3.85	-
	0.136	10.0	8.8	-	-0.231	-0.247	-	-	3.4±0.2	3.97	-	
HS3	0.323	-1.5	-1.4	-1.4	-0.885	-0.860	-0.859	-0.859	10.3±0.02	9.8	9.8	
	0.514	0.3	1.0	0.7	-1.765	-1.716	-1.708	-1.708	19±2	21	20.3	
	0.564	1.0	1.8	1.6	-2.026	-1.974	-1.964	-1.964	22±2	26	25.4	
	0.600	1.6	2.5	2.3	-2.225	-2.171	-2.158	-2.158	27±4	32	30.7	
	0.671	3.0	4.4	-	-2.641	-2.589	-	-	37±7	59	-	
	HS4	0.050	-2.3	-2.1	-	-0.060	-0.056	-	-	1.76±0.1	1.78	-
	0.0385	-2.5	-2.3	-	-0.038	-0.036	-	-	1.57±0.1	1.56	-	
	0.071	-2.0	-	-	-0.106	-	-	-	2.25±0.1	-	-	

Tabla 8.3: Propiedades termodinámicas y constante dieléctrica del fluido dipolar confinado en una matriz de esferas duras (casos alt1, alt2, alt3 y alt4). La mezcla equilibrada equivalente es inestable en estos casos.

Caso	ρ_1	$\beta\mu_1$		$\beta u^{ex}/V$		ϵ	
		GCMC	ROZ	GCMC	ROZ	GCMC	ROZ
alt1	0.318	-1.0	-0.85	-0.871	-0.847	10.17±0.02	9.74
	0.568	2.0	2.88	-2.058	-2.009	29±2	26
	0.662	4.0	5.51	-2.643	-2.544	39±5	44
	0.753	7.0	-	-3.166	-	40±8	-
alt2	0.0477	0.0	-0.1	-0.053	-0.0521	1.75±0.02	1.73
	0.0653	0.45	0.25	-0.095	-0.088	2.12±0.01	2.10
	0.0690	0.55	0.33	-0.103	-0.096	2.20±0.04	2.19
alt3	0.374	-1.12	-0.916	-1.098	-1.068	12.5±0.1	12
	0.496	0.08	0.564	-1.670	-1.625	20±1	19
	0.671	3.00	4.371	-2.641	-2.587	30±5	60
alt4	0.0221	-3.2	-3.2	-0.014	-0.0521	1.30±0.01	1.29
	0.0387	-2.8	-	-0.039	-	1.56±0.01	-

Los valores para algunos de los estados representados aparecen recogidos en las tablas 8.2 y 8.3, donde se comparan resultados de teoría y simulación y, cuando se ha podido calcular, el valor para la mezcla equilibrada. Como tendencia general, se puede decir que ninguna de estas dos propiedades parece ser muy sensible a la congelación de los grados de libertad translacionales de las partículas neutras. Únicamente el potencial químico presenta diferencias (en torno al 10%). Aparece de nuevo esta característica (ver Capítulo 6), asociada mayormente a sistemas con interacciones puramente repulsivas.

La especie dipolar es la única que contribuye a la energía interna del sistema. Los valores que toma esta magnitud son esencialmente los mismos para los distintos modelos de matriz y para la mezcla equilibrada, valores que la aproximación HNC reproduce con una buena precisión en todo el rango de densidades de dipolos.

En cuanto al potencial químico, se aprecia la habitual sobreestimación que la aproximación HNC hace del mismo, especialmente a densidades altas. Sin embargo, sí se reproduce correctamente en esta aproximación el comportamiento cualitativo de las

curvas de potencial químico (disminución de los valores al aumentar la relación de diámetros). En los casos de relación de diámetros 3 destacan importantes diferencias entre los modelos de matriz HS y aleatoria. Esta sensibilidad a la topología de la matriz se apunta también, aunque en mucha menor medida, en las curvas de energía interna, como puede verse en la ampliación de la región de densidades bajas de fluido de la figura 8.5(b).

Los comportamientos de la constante dieléctrica del fluido se presentan en la figura 8.6. En el caso de la simulación, para calcularla se necesita hallar

$$\overline{\langle |\mathbf{M}|^2 \rangle} - \langle \mathbf{M} \rangle^2 \quad (8.22)$$

donde la barra indica el promedio sobre configuraciones de matriz (esto es, sobre el desorden) y $\langle \dots \rangle$, representa el promedio térmico para una configuración dada. El segundo sumando es nulo en un sistema isótropo infinito.

Los valores teóricos concuerdan razonablemente bien con los obtenidos mediante simulación GCMC, aunque presentan discrepancias importantes en las regiones de densidad de fluido altas. Esta es una tendencia constante en la aproximación HNC, que ya en el fluido dipolar puro sobreestima el valor de la constante dieléctrica a densidad alta. Sin embargo, también hay que tener en cuenta las dificultades que la simulación GCMC presenta en esta región, en la que las probabilidades de inserción son ya muy bajas. En la Figura 8.6(a) se puede observar una ligera disminución en el valor de la densidad a la que se produciría la transición a fluido ferroeléctrico en el sistema parcialmente congelado respecto a la mezcla equilibrada. Aunque se sabe que HNC subestima los valores de la densidad a la que se produce la transición a ferroeléctrico, se puede esperar que, cualitativamente, la tendencia sea correcta. Por otra parte, no es posible obtener una estimación mediante simulación, ya que la transición se da a densidades no accesibles por el procedimiento GCMC.

Por último, en la figura 8.7 se presentan algunos resultados representativos de la estructura de fluido. Así, en la figura 8.7(a) aparece el coeficiente radial de la función $h_b(\mathbf{12})$ de bloqueo (único coeficiente no nulo de esta función). Se ha escogido un estado del caso HS2 y otro del caso alt2, ambos con los valores de $\rho_1 \sigma_1^3$ más altos permitidos por la aproximación HNC. De nuevo queda patente la imposibilidad de la aproximación HNC de dar valores precisos de la función $h_b(\mathbf{12})$ para distancias próximas a cero. Fuera de esta región, las funciones siguen un comportamiento de acuerdo con la simulación.

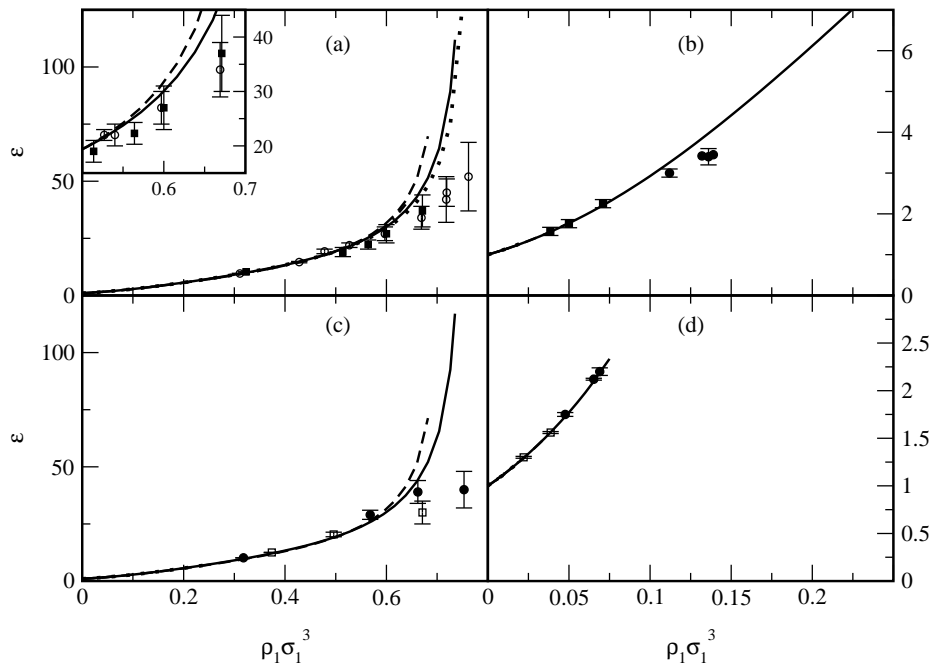


Figura 8.6: La constante dieléctrica estática del fluido DHS confinado en una matriz HS (arriba) y en una matriz aleatoria (abajo). Figura (a), casos HS1 y HS3. Figura (b), casos HS2 y HS4. Figura (c), casos alt1 y alt3. Figura (d), casos alt2 y alt4. Los primeros casos de cada figura se han representado con línea continua (ROZ/HNC) y círculos (GCMC), y los segundos, con línea discontinua (ROZ/HNC) y cuadrados (GCMC). En línea de puntos y de raya-punto se han representado los correspondientes casos de la mezcla equilibrada, la mayor parte de las veces indistinguible de los otros.

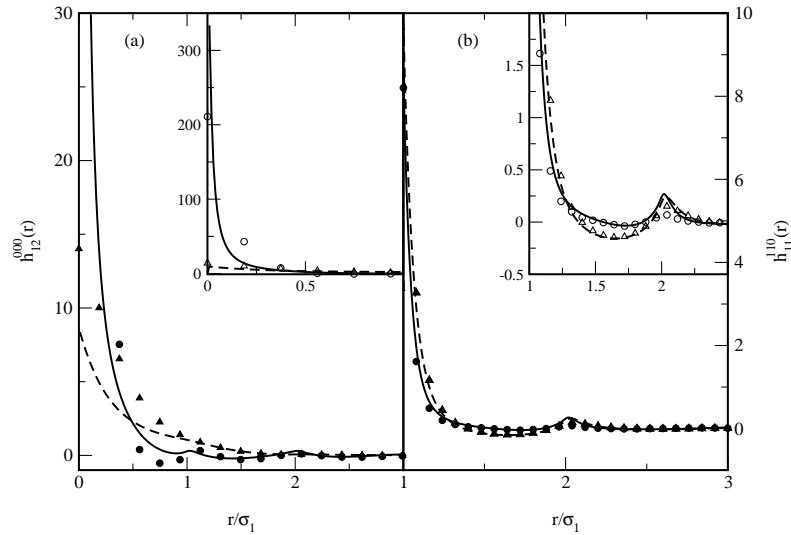


Figura 8.7: Figura (a): componente radial de la función $h_b(\mathbf{12})$ para una densidad $\rho_1\sigma_1^3 = 0.139$ del caso HS2 (línea continua y círculos) y para el estado $\rho_1\sigma_1^3 = 0.0653$ del caso alt2 (línea discontinua y triángulos). Figura (b): coeficiente $h_{11}^{110}(r)$ para las mismas condiciones.

La concordancia es igualmente buena al representar el coeficiente h_{11}^{110} , responsable del valor de la constante dieléctrica (figura 8.7(b)) para los mismos estados.

Queda así analizado el efecto del confinamiento sobre la estructura y termodinámica de un fluido de esferas duras dipolares.

8.2. El fluido dipolar confinado en una matriz cargada

Se va a estudiar en esta Sección un modelo de fluido dipolar que se mueve en el seno de una matriz porosa cargada en la que se conserva la neutralidad de carga neta. Es de esperar que la influencia del sustrato sobre el comportamiento del fluido sea ahora notable, ya que las interacciones fluido-matriz (dipolo-carga) van a tener un mayor peso. Esta influencia se debe reflejar especialmente en las propiedades dieléctricas del fluido y en el comportamiento del largo alcance de las funciones de correlación, puntos centrales del análisis que se va a llevar a cabo.

En el modelo que se propone, la distribución de las partículas de matriz corresponde

a una configuración del fluido de esferas duras cargadas, equilibrado a una temperatura T_0 . Por tanto, las interacciones que rigen el sistema parcialmente congelado son ahora de la forma

$$\beta_0 u_{00}^{ij}(\mathbf{12}) = u^{HS}(r) + \frac{\beta_0 q_i q_j}{r} \quad (8.23)$$

$$\beta u_{10}^{di}(\mathbf{12}) = u^{HS}(r) - \frac{\beta q_i \mathbf{m}}{r^2} (\hat{\mathbf{m}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12}) \quad (8.24)$$

$$\beta u_{11}^{dd}(\mathbf{12}) = u^{HS}(r) - \frac{\beta \mathbf{m}^2}{r^3} [3(\hat{\mathbf{m}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12})(\hat{\mathbf{m}}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12}) - \hat{\mathbf{m}}_1 \cdot \hat{\mathbf{m}}_2] \quad (8.25)$$

donde, q_i es la carga del componente i de la matriz (positiva o negativa), $\beta_0 = 1/k_B T_0$, la inversa de la temperatura a la que se han equilibrado las partículas de matriz en el momento de congelar sus posiciones y $\beta = 1/k_B T$, la inversa de la temperatura a la que va a equilibrar el fluido. Los diámetros de las interacciones de corto alcance $u^{HS}(r)$ son: σ_{00} en el caso de las interacciones matriz-matriz, σ_{dd} para las interacciones fluido-fluido y σ_{d0} , para las fluido-matriz.

En la notación que se va a utilizar, habrá más de una etiqueta que refiere a la matriz (0 y \pm , cuando se quiere hacer explícita la referencia a la carga de cada uno de sus componentes), y lo mismo ocurre para el fluido (1, d). Aunque pueda parecer algo confusa, esta notación se hace necesaria, debido al carácter multicomponente de la matriz, a la que no puede referirse como una única especie tipo 0.

El hecho de que la matriz esté formada por dos componentes se refleja también en la forma de las ecuaciones ROZ. Así, aparecen ahora tres ecuaciones acopladas entre sí, pero desacopladas del resto, asociadas a las correlaciones ++, +- y -- de la matriz. Además, habrá ahora dos ecuaciones asociadas a correlaciones fluido-matriz (d+ y d-). Se va a utilizar la etiqueta dd' para las correlaciones entre partículas pertenecientes a réplicas diferentes del fluido dipolar. El conjunto de ecuaciones ROZ queda entonces, expresado en forma matricial y en el espacio de Fourier, como

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{H}}_m^{d-} &= \mathbf{G}_m [S_- \tilde{\mathbf{C}}_m^{d-} + \rho_+ \tilde{h}^{+-} \tilde{\mathbf{C}}_m^{d+}] \\ \tilde{\mathbf{H}}_m^{d+} &= \mathbf{G}_m [S_+ \tilde{\mathbf{C}}_m^{d+} + \rho_- \tilde{h}^{-+} \tilde{\mathbf{C}}_m^{d-}] \\ \tilde{\mathbf{H}}_m^{dd} &= \mathbf{G}_m [\tilde{\mathbf{C}}_m^{dd} \tilde{\mathbf{G}}_m + (-1)^m (\rho_- S_- \tilde{\mathbf{C}}_m^{d-} \tilde{\mathbf{C}}_m^{-d} \mathbf{G}_m + 2\rho_- \rho_+ \tilde{h}^{-+} \tilde{\mathbf{C}}_m^{d-} \tilde{\mathbf{C}}_m^{+d} \mathbf{G}_m \\ &\quad + \rho_+ S_+ \tilde{\mathbf{C}}_m^{d+} \tilde{\mathbf{C}}_m^{+d} \mathbf{G}_m) + (-1)^m \rho_d \tilde{\mathbf{C}}_m^c \tilde{\mathbf{G}}_m \tilde{\mathbf{C}}_m^c] \\ \tilde{\mathbf{H}}_m^c &= \tilde{\mathbf{C}}_m^c + (-1)^m \rho_d \mathbf{G}_m (\tilde{\mathbf{C}}_m^c)^2 \end{aligned} \quad (8.26)$$

donde ahora

$$\begin{aligned}\mathbf{G}_m &= [\mathbf{I} - (-1)^m \rho_d \tilde{\mathbf{C}}_m^c]^{-1} \\ S_- &= 1 + \rho_- \tilde{h}^{--} \\ S_+ &= 1 + \rho_+ \tilde{h}^{++}\end{aligned}$$

Una vez más se complementan estas ecuaciones con las relaciones de cierre correspondientes, consideradas de nuevo en la aproximación HNC.

Uno de los aspectos que más interesa en este estudio es la modificación del comportamiento de largo alcance de algunos coeficientes angulares de las funciones de correlación dipolo-dipolo. Se puede comparar dicho comportamiento con el observado en los modelos DHS, DHS/HS y DHS/ChHS, resumido en la tabla 7.1.

A partir del análisis de las ecuaciones (8.26) en su límite asintótico, se extraen algunos resultados equivalentes a los encontrados en el caso de la matriz neutra. Así por ejemplo, al congelar las posiciones de las especies cargadas, se recupera el comportamiento de largo alcance del coeficiente $h^{112}(r)$ del modelo DHS, pero esta vez para la parte conexas de la función de correlación fluido-fluido, de forma que como en la ecuación (8.18), ahora también se puede escribir que

$$\lim_{r \rightarrow \infty} h_c^{112}(r) = \frac{\beta m^{eff^2}}{\epsilon r^3} \quad (8.27)$$

o, en el espacio de Fourier.

$$\lim_{k \rightarrow 0} \tilde{h}_c^{112}(k) = -\frac{4\pi\beta m^{eff^2}}{3\epsilon} \quad (8.28)$$

Esto contrasta con el comportamiento asintótico de la mezcla equilibrada ión-dipolo, que, como se vio en la Sección 7.3, es de un alcance mucho menor para $h_{dd}^{112}(r)$, de forma que $\lim_{k \rightarrow 0} \tilde{h}_{dd}^{112}(k) = 0$.

Por otra parte se ha observado que, como consecuencia de congelar las posiciones de las partículas cargadas, el coeficiente $h_{110}^{dd}(r)$, en su límite asintótico, tiene un decaimiento de Coulomb. Expresado de nuevo en el espacio de Fourier, este comportamiento está determinado por la relación

$$\lim_{k \rightarrow 0} \tilde{h}_{110}^{dd}(k) \sim \frac{4\pi\beta m^2 \left(q_-^2 \rho_- (1 + \rho_- \tilde{h}^{--}(0)) + q_+^2 \rho_+ (1 + \rho_+ \tilde{h}^{++}(0)) + 2\rho_- \rho_+ q_- q_+ \tilde{h}^{-+}(0) \right)}{3k^2 (1 - \tilde{c}_{110}^c(0))} \quad (8.29)$$

Estos resultados están de acuerdo con el análisis del apantallamiento realizado por Holovko y Polishchuk (1999) para un sistema genérico de un fluido formado por dipolos e iones adsorbido en una matriz, también multicomponente, de iones y dipolos. El comportamiento tipo Coulomb de este coeficiente requiere de nuevo un tratamiento especial en la resolución numérica de las ecuaciones ROZ. Se han seguido también en este caso las prescripciones de Chen y Forstmann (2001) explicadas en el Capítulo 7 para la mezcla equilibrada de dipolos y esferas cargadas.

En cuanto a las propiedades del sistema, también habrá que tener en cuenta este análisis en su deducción y muy especialmente a la hora de evaluar numéricamente las integrales de las correspondientes funciones de largo alcance.

La **compresibilidad isoterma** mantiene su expresión (ecuación (8.11)), ya que no intervienen en ella las correlaciones fluido-matriz. Por el contrario, las expresiones de la energía interna y el potencial químico sí sufren modificaciones:

1. La **energía interna**, que ahora tendrá contribuciones de las interacciones fluido-fluido y fluido-matriz

$$\begin{aligned} \frac{\beta U_1^{ex}}{V} &= \rho_d \rho_+ \int d\mathbf{r} u_{100}^{d+}(r) h_{100}^{d+}(r) + \rho_d \rho_- \int d\mathbf{r} u_{100}^{d-}(r) h_{100}^{d-}(r) \\ &+ \frac{\rho_d^2}{2} \left(\int d\mathbf{r} u_{110}^{dd}(r) h_{110}^{dd}(r) + 2 \int d\mathbf{r} u_{111}^{dd}(r) h_{111}^{dd}(r) \right) \end{aligned} \quad (8.30)$$

Las expresiones de los coeficientes $u_{100}^{d+}(r)$, u_{110}^{dd} y u_{111}^{dd} , coinciden con las de las relaciones (7.48).

2. En la deducción del **potencial químico**, se deben tener en cuenta las mismas consideraciones en cuanto al largo alcance de las funciones fluido-matriz (dipolo-carga), que en el caso de la mezcla equilibrada de dipolos y cargas (Sección 7.3). Aplicando como es habitual el método de la réplica, y restringiendo la expresión a la aproximación HNC, el potencial químico del fluido dipolar confinado en una

matriz cargada se calcula mediante la ecuación

$$\begin{aligned}
\beta\mu_1^{ex} &= -\rho_+\tilde{c}_{000}^{d+}(0) - \rho_-\tilde{c}_{000}^{d-}(0) - \rho_d\tilde{c}_{000}^{dd}(0) + \rho_d\tilde{c}_{000}^{dd'}(0) \\
&+ \rho_+ \left[\sum_{l_1 \neq 1} \int d\mathbf{r} h_{0l_10}^{+d}(r) s_{0l_10}^{+d}(r) + \int d\mathbf{r} h_{010}^{+d}(r) s_{010}^{+d*}(r) \right] \\
&+ \rho_- \left[\sum_{l_1 \neq 1} \int d\mathbf{r} h_{0l_10}^{-d}(r) s_{0l_10}^{-d}(r) + \int d\mathbf{r} h_{010}^{-d}(r) s_{010}^{-d*}(r) \right] \\
&- \frac{\rho_+ q_{+m}}{\sqrt{3}} \int d\mathbf{r} h_{010}^{+d}(r) - \frac{\rho_+ q_{-m}}{\sqrt{3}} \int d\mathbf{r} h_{010}^{-d}(r) \\
&+ \frac{\rho_d}{2} \sum_{l_1 l_2 m} \int d\mathbf{r} h_{l_1 l_2 m}^{dd}(r) s_{l_1 l_2 m}^{dd}(r) - \frac{\rho_d}{2} \sum_{l_1 l_2 m} \int d\mathbf{r} h_{l_1 l_2 m}^{dd'}(r) s_{l_1 l_2 m}^{dd'}(r)
\end{aligned} \tag{8.31}$$

Podría pensarse que los sumandos correspondientes a los coeficientes $l_1 = 1, l_2 = 1, m = 0$ de las correlaciones fluido-fluido y réplica-réplica son igualmente problemáticos debido al comportamiento de largo alcance de dichas funciones. Sin embargo, si se expresan dichos sumandos en términos de la función $h_{110}^c(r)$, de corto alcance, se observa que ninguna de las integrales resultantes presenta problemas de convergencia.

3. En cuanto a la **constante dieléctrica**, se trata como ya se discutió, de una función respuesta a un campo ante el que las partículas de la matriz, por tener sus posiciones congeladas, no pueden reaccionar. Por tanto, en cuanto a la aplicación de los resultados de la electrostática y de la Teoría de Respuesta Lineal, la matriz actúa únicamente como un conjunto de obstáculos que no responden al campo. No hay entonces ninguna diferencia entre considerar las partículas de matriz neutras o cargadas, por lo que, formalmente, la expresión de la constante dieléctrica es igual a la encontrada en la Sección anterior (ecuación (8.17)).

Sin embargo, hay resaltar el hecho de que ahora $h_{dd'}^{110}(r) \neq 0$, y por tanto $h_c^{110} \neq h_{dd}^{110}$, al contrario de lo ocurrido en el caso de la matriz neutra. Esto se puede observar al analizar las ecuaciones ROZ correspondientes al coeficiente $h_{110}^{dd'}(r)$, en las que aparece ahora una contribución de coeficientes angulares de la interacción fluido-matriz, nulos en el caso de la matriz neutra.

De nuevo el valor de la constante dieléctrica así calculado debe ser consistente con el obtenido a partir del comportamiento de largo alcance del coeficiente $h_c^{112}(r)$ (ecuación (8.28)).

Se ha restringido el estudio al caso completamente simétrico en el que $|q_+| = |q_-|$. Los tamaños de las partículas de los distintos componentes son iguales ($\sigma_{00}^{++} = \sigma_{00}^{+-} = \sigma_{00}^{-+} = \sigma_{00}^{--} = \sigma_{dd} = \sigma$). Se suponen además potenciales aditivos, de modo que $\sigma_{d0} = \sigma$.

Se exponen a continuación los resultados obtenidos al analizar el modelo de fluido dipolar confinado en una matriz cargada. En este caso, las ecuaciones ROZ se han resuelto discretizando el espacio en 8192 puntos y con un espaciado de $\Delta r = 0.01$ entre ellos.

Para resaltar la influencia de la distribución de las cargas sobre el comportamiento del fluido, se van a considerar dos tipos de configuraciones de matriz; una, la que se obtiene al congelar las posiciones de las esferas cargadas a la misma temperatura a la que se equilibra el fluido ($\beta_0 = \beta$, Modelo A). La otra configuración, supone una relación de temperaturas $\beta_0 = 0.005\beta$ (Modelo B). En este segundo caso, la distribución de las cargas es prácticamente aleatoria y las posiciones de las partículas de la matriz corresponden a las del fluido de esferas duras, independientemente de la carga de los iones.

De cada uno de estos modelos, se han estudiado dos densidades de matriz: $\rho_0\sigma^3 = (\rho_+ + \rho_-)\sigma^3 = 0.2$ y 0.4 . El valor del momento dipolar de las partículas de fluido es el mismo que en el caso de la matriz neutra $m^* = 2.75$, recordando que $m^* = m/\sqrt{k_B T \sigma^3}$. En cuanto al valor de las cargas, también en unidades reducidas, se ha tomado como $|q_{\pm}|/(k_B T \sqrt{\sigma}) = 1$.

Resultados obtenidos mediante simulación GCMC servirán de referencia para los teóricos. Estas simulaciones se llevaron a cabo considerando volúmenes típicos de $\sim 2000\sigma^3$, promediando en todos los casos sobre 6 configuraciones de matriz.

Las tablas 8.4 y 8.5 recogen algunos de los estados que se han estudiado para el Modelo A y el Modelo B, respectivamente. En ellas aparecen algunas de las propiedades calculadas (la energía interna, el potencial químico y la constante dieléctrica), comparando los datos de la simulación con los proporcionados por la teoría HNC. En la tabla 8.4, se han añadido además los valores de estas propiedades en el caso de una mezcla equilibrada equivalente. En el caso del Modelo B, la mezcla equilibrada equivalente no representa ningún sistema físico, por lo que no ha sido considerada.

Tabla 8.4: Propiedades termodinámicas y constante dieléctrica del fluido dipolar confinado en una matriz generada a temperatura $\beta_0 = \beta$: Modelo A. Resultados teóricos (ROZ) en aproximación HNC y de simulación (GCMC) comparados con la mezcla equilibrada equivalente (Eq.)

$\beta\mu_1$			$\beta U_{10}^{ex}/V$			$\beta U_{11}^{ex}/V$			ϵ					
ρ_m	ρ_f		GCMC	ROZ	Eq.	GCMC	ROZ	Eq.	GCMC	ROZ	Eq.	GCMC	ROZ	Eq.
0.2	0.095		-2.000	-2.136	-1.307	-0.031	-0.032	-0.034	-0.125	-0.117	-0.120	2.626	2.581	2.639
0.2	0.441		1.874	2.535	2.922	-0.072	-0.088	-0.092	-1.397	-1.361	-1.360	15.633	15.718	16.697
0.2	0.647		7.533	9.711	-	-0.082	-0.112	-	-2.522	-2.486	-	28.837	49.239	-
0.4	0.113		0.301	0.549	1.448	-0.061	-0.063	-0.067	-0.160	-0.147	-0.160	2.896	2.827	3.047
0.4	0.343		5.491	6.712	6.295	-0.111	-0.138	-0.145	-0.967	-0.930	-0.982	9.457	9.597	15.100
0.4	0.393		7.840	8.907	-	-0.118	-0.151	-	-1.203	-1.156	-	10.896	11.637	-

Tabla 8.5: Propiedades termodinámicas y constante dieléctrica del fluido dipolar confinado en una matriz generada a alta temperatura $\beta_0 = 0.005\beta$: Modelo B. Resultados teóricos (ROZ) en aproximación HNC y de simulación (GCMC).

$\beta\mu_1$			$\beta U_{10}^{ex}/V$			$\beta U_{11}^{ex}/V$			ϵ					
ρ_m	ρ_f		GCMC	ROZ	Eq.	GCMC	ROZ	Eq.	GCMC	ROZ	Eq.	GCMC	ROZ	Eq.
0.2	0.081		-2.3165	-	-0.061	-	-0.061	-	-0.085	-	2.268	-	-	-
0.2	0.314		0.0839	0.1810	-0.116	-0.123	-0.804	-0.797	9.378	8.759	-	8.759	8.759	-
0.2	0.654		7.8600	10.034	-0.149	-0.171	-2.522	-2.512	27.835	48.208	-	48.208	48.208	-
0.4	0.117		0.0854	0.508	-0.161	-0.146	-0.132	-0.146	2.651	2.630	-	2.630	2.630	-
0.4	0.258		2.9626	3.753	-0.217	-0.229	-0.546	-0.549	6.297	5.784	-	5.784	5.784	-
0.4	0.386		7.3104	8.459	-0.254	-0.278	-1.080	-1.068	9.805	10.025	-	10.025	10.025	-

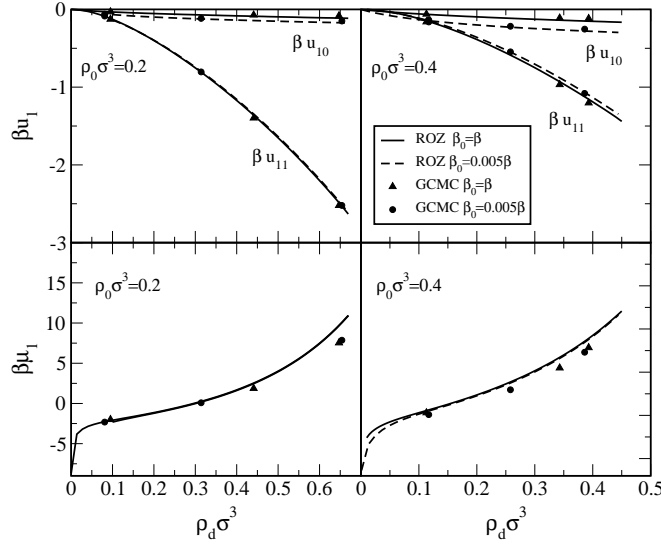


Figura 8.8: Energía interna de exceso, separada en sus dos contribuciones fluido-matriz y fluido-fluido (figuras superiores), y potencial químico (figuras inferiores) para los modelos A y B considerados.

En la figura 8.8 se ha representado la energía interna (gráficas superiores) y el potencial químico (gráficas inferiores) de todos los casos estudiados: Modelo A, $\rho_0 = 0.2, 0.4$ y Modelo B, $\rho_0 = 0.2, 0.4$. Los valores teóricos de ambas propiedades concuerdan bastante bien con los de simulación, a excepción de la región de muy alta densidad de fluido, donde las diferencias pueden atribuirse a la tendencia habitual de la aproximación HNC. Se pueden observar pequeñas diferencias entre el Modelo A y B en la contribución fluido-matriz a la energía interna de exceso, que adquiere un mayor peso en este último ($\beta_0 = 0.005\beta$). Esto puede deberse a que en el Modelo A ($\beta_0 = \beta$) los iones de la matriz están distribuidos de tal manera - agregados - que sus cargas están apantalladas, lo que disminuye además el peso de las interacciones dipolo-carga. Este fenómeno llega a ser crucial en el caso de $\rho_0\sigma^3 = 0.2$ para densidades bajas de fluido, para las que no se consigue alcanzar la convergencia en la resolución de las ecuaciones ROZ en el Modelo B. Esto se refleja en la tabla 8.5, en la que no aparecen los resultados teóricos en el caso de menor densidad de fluido y matriz. Más adelante, el análisis de la estructura microscópica ilustrará claramente estos efectos sobre el ordenamiento de las partículas dipolares.

Al comparar los valores del potencial químico del sistema parcialmente congelado y de la mezcla equilibrada (tabla 8.4) se puede concluir que el comportamiento de estos

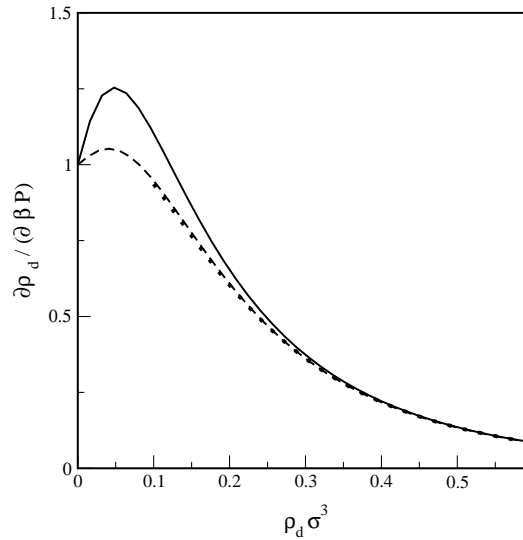


Figura 8.9: Compresibilidad isoterma del fluido dipolar confinado en una matriz de densidad $\rho_0 \sigma^3 = 0.2$. La línea continua corresponde al caso de que la matriz sea neutra, la discontinua, al Modelo A y la línea de puntos, al Modelo B.

dos sistemas es diferente. Se observan también discrepancias, aunque en mucha menor medida, en los valores de la energía interna de uno y otro.

La otra propiedad termodinámica estudiada, la compresibilidad isoterma, se presenta en la figura 8.9 para el caso de menor densidad de matriz de los modelos A y B, junto con la curva obtenida en el caso de que la matriz, de igual densidad, sea neutra.

Podría decirse que la presencia de las cargas disminuye en cierta medida la pequeña tendencia a la separación gas-líquido que se encuentra en el fluido dipolar confinado en la matriz neutra. Sin embargo no se observan diferencias entre los dos modelos de distribución de carga.

En cuanto a la constante dieléctrica, además de los valores que constan en las tablas, se ha representado su comportamiento en las figuras 8.10(a) y 8.10(b).

Lo primero que cabe destacar al comparar los resultados que proporciona HNC con los obtenidos mediante simulación es que existen importantes discrepancias en la región de alta densidad de fluido. Estas pueden atribuirse de nuevo a la falta de precisión de

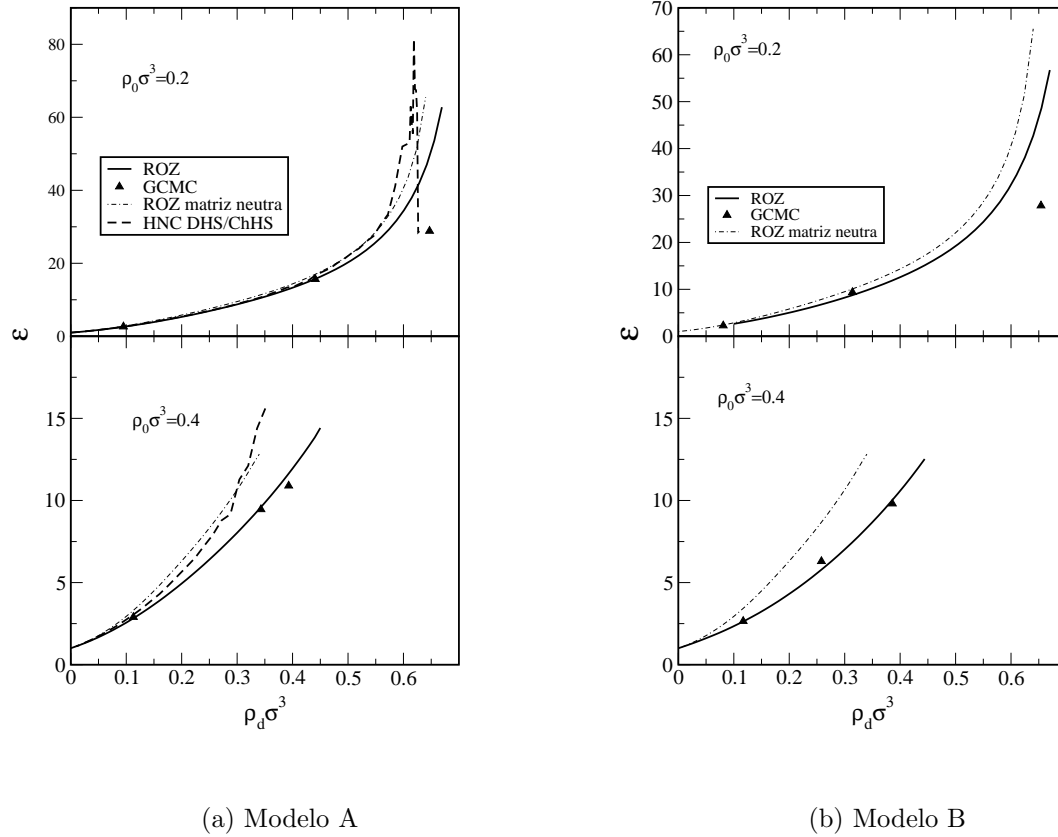


Figura 8.10: La constante dieléctrica del fluido dipolar confinado en una matriz cargada para dos densidades de matriz. Se comparan los resultados teóricos con los de simulación GCMC, los de la mezcla equilibrada equivalente y los del fluido dipolar confinado en una matriz neutra.

la aproximación HNC, pero hay que tener en cuenta también la dificultad que supone el cálculo de la constante dieléctrica mediante la técnica de simulación GCMC. Esta dificultad se incrementa considerablemente al aumentar la densidad de fluido.

En ambas figuras llama también la atención el extraño comportamiento de las gráficas correspondientes a la mezcla equilibrada de cargas y dipolos. Sin embargo, como se verá más adelante, a estas densidades se observa una tendencia de la mezcla a separarse en dos fases fluidas, por lo que los resultados teóricos pueden dejar de ser fiables.

Comparando las curvas correspondientes a los dos modelos de matriz, no parece que la distribución de las cargas afecte de manera significativa a las propiedades dieléctricas del fluido dipolar. Lo que sí se observa es un efecto de *la presencia* de las cargas en la matriz. Dicho efecto se revela al comparar el comportamiento de la constante dieléctrica del fluido confinado en una matriz cargada con el obtenido para la matriz neutra. En este último caso, el fluido presenta una mayor respuesta a campos eléctricos externos (mayores valores de la constante dieléctrica). La interpretación de este fenómeno es clara, ya que el campo local creado por las cargas de la matriz tiende a dificultar la reorientación de los dipolos como respuesta al campo externo.

En el caso de la mezcla equilibrada, interesa saber si la falta de convergencia en la resolución de la ecuación OZ/HNC al aumentar la densidad de dipolos está asociada a la cercanía de una transición de fases. Para ello, se ha realizado el análisis de fluctuaciones de densidad y concentración [Chen y Forstmann (2001)], expuesto en el Capítulo 7, complementándolo con el estudio de la compresibilidad isoterma. Se ha representado en la figura 8.11 el mínimo autovalor (λ_{min}) de la matriz de estabilidad M. Hay que recordar que esta matriz relaciona las fluctuaciones de densidad total y concentración a través de la ecuación (7.57). Sus elementos están descritos en las ecuaciones (7.58)-(7.60). En las gráficas inferiores aparecen los valores de la compresibilidad isoterma para los mismos estados.

Las curvas de λ_{min} decaen claramente al aumentar la densidad de dipolos, mientras la compresibilidad isoterma presenta valores finitos en todo el rango, con la tendencia habitual de una curva monótona decreciente. Esto indica la cercanía a una transición de tipo segregación, estando una vez más asociada a la incapacidad de obtener una solución de la ecuación OZ. En esta región próxima a la transición, la aproximación HNC

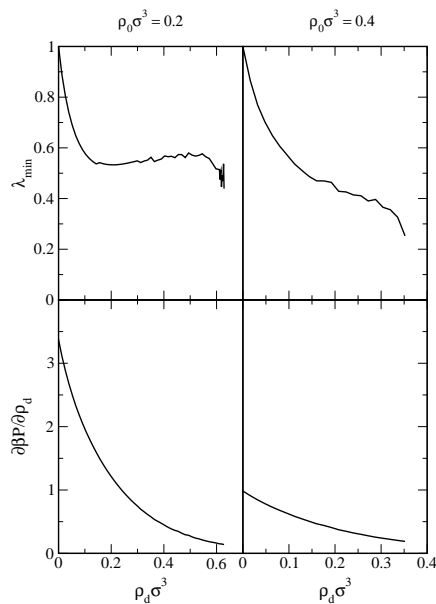


Figura 8.11: Mínimo autovalor de la matriz de estabilidad M y compresibilidad isoterma de la mezcla equilibrada de cargas y dipolos.

presenta importantes inestabilidades numéricas, precisamente por tener las funciones de correlación un alcance progresivamente mayor. Estas inestabilidades se reflejan en las oscilaciones de las curvas de λ_{min} para valores altos de ρ_d , así como en el anómalo comportamiento de la constante dieletrica.

Puede decirse tras el análisis de las propiedades termodinámicas y dieletricas en los modelos A y B, que la distribución de las cargas no tiene sobre el fluido un efecto significativo. Sin embargo, se trata como es sabido de propiedades promediadas, por lo que el análisis no sería completo sin una descripción de la estructura microscópica en cada caso.

Parece claro que las mayores diferencias entre uno y otro modelo deben estar en las correlaciones fluido-matriz, y en concreto en las relacionadas con las orientaciones relativas de los dipolos respecto a las cargas de la matriz. El primer coeficiente angular $h_{100}^{d\pm}(r)$, el más relevante, se ha representado en la figura 8.12 para ambos modelos de matriz ($\rho_0\sigma^3 = 0.4$) a una densidad alta de fluido ($\rho_d\sigma^3 = 0.389$).

En la figura se aprecia por una parte una buena concordancia entre teoría y simu-

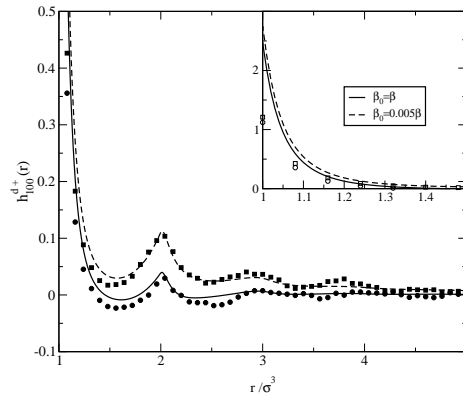
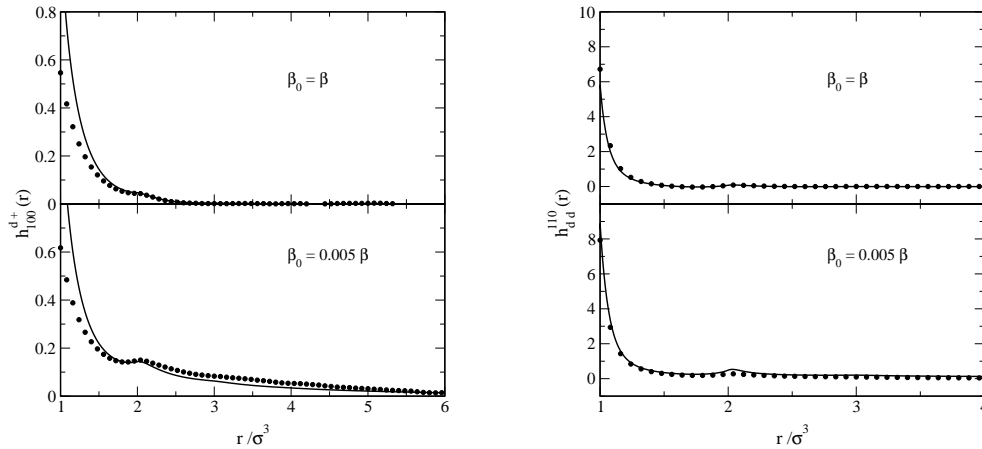


Figura 8.12: Valores teóricos del coeficiente angular $h_{100}^{d+}(r)$ para el Modelo A (línea continua) y el Modelo B (línea discontinua) para el estado $\rho_0\sigma^3 = 0.4$ y $\rho_d\sigma^3 = 0.389$. Los símbolos corresponden a los resultados de simulación GCMC.

lación, excepto para valores cercanos al valor de contacto, deficiencia ésta que puede atribuirse a la utilización de la aproximación HNC para resolver las ecuaciones ROZ. Por otra parte, hay que destacar el mayor largo alcance de la función en el caso de la distribución aleatoria de cargas (Modelo B). Estas diferencias en la función de correlación fluido-matriz se traducen en variaciones apreciables en la correspondiente contribución a la energía interna (ver figura 8.8). No obstante, éstas resultan inapreciables en la energía interna total, que está dominada por la contribución dipolo-dipolo.

Al disminuir el valor de la densidad de la matriz, las diferencias entre los dos modelos se hacen más significativas. Así puede observarse en la figura 8.13(a), en la que se presenta el mismo coeficiente para densidad de matriz $\rho_0\sigma^3 = 0.2$. La densidad del fluido es de $\rho_d\sigma^3 = 0.095$, en el caso del Modelo A y de $\rho_d\sigma^3 = 0.089$, el menor valor para el que se pudo resolver la ecuación HNC en el Modelo B. Estos resultados se han comparado con los datos de simulación de menor densidad de fluido ($\rho_d\sigma^3 = 0.081$).

En esta figura se aprecia notablemente el mayor largo alcance (distancias de hasta 5σ) de las correlaciones angulares en el caso de la distribución aleatoria de cargas en la matriz. Esto se puede relacionar con los problemas de convergencia en la resolución de las ecuaciones ROZ, incapaces de proporcionar una solución para el estado simulado. En el Modelo A por el contrario, aun partiendo de un valor de contacto similar, la curva decae con mayor rapidez a valores prácticamente nulos a 2.5σ . En este caso se pudieron obtener resultados teóricos para valores de ρ_d mucho menores al aquí representado, corroborando la conexión entre el largo alcance de estas correlaciones y la falta de



(a) Componente angular $h_{100}^{d+}(r)$ de las correlaciones fluido-matriz.

(b) Componente angular h_{dd}^{110} de las correlaciones fluido-fluido (dipolo-dipolo).

Figura 8.13: Valores teóricos (línea continua) y GCMC (símbolos) de los coeficientes angulares relevantes en el Modelo A (gráficas superiores) ($\rho_0\sigma^3 = 0.2$, $\rho_d\sigma^3 = 0.095$) y en Modelo B (gráficas inferiores) ($\rho_0\sigma^3 = 0.2$, $\rho_d\sigma^3 = 0.089$ (ROZ/HNC) y $\rho_d\sigma^3 = 0.081$ (GCMC)).

solución de las ecuaciones.

En estos mismos estados, la forma del coeficiente $h_{dd}^{110}(r)$ (figura 8.13(b)) presenta un valor de contacto muy alto en ambos modelos, lo que se asocia a una alineación dominante cabeza-cola de los dipolos. Sin embargo, en el Modelo B, estas correlaciones parecen extenderse a distancias de segundos vecinos.

El conjunto de resultados parece mostrar claramente que la presencia de cargas, cualquiera que sea su distribución, induce en el fluido dipolar una alineación cabeza-cola alrededor de las partículas de matriz. Sin embargo, al contrario que en la distribución aleatoria de las cargas, en el caso de matriz congelada a baja temperatura los iones de signos opuestos tienden a formar agregados apantallando las interacciones con los dipolos, por lo que el ordenamiento de estos últimos no está tan favorecido. Esto se ilustra perfectamente al examinar la forma de las funciones de distribución $g^{+-}(r)$ en ambos modelos (figura 8.14).

Puede decirse entonces que, debido a la formación de agregados iónicos, la densidad local de partículas de matriz es mayor en el Modelo A. Es evidente que aumentando la

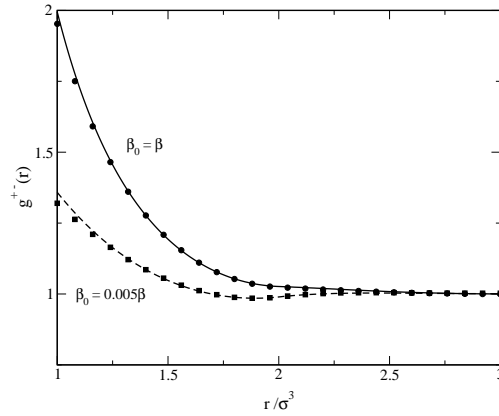


Figura 8.14: Función de distribución $g^{+-}(r)$ de las correlaciones entre iones de diferente signo en los Modelos A y B de matriz para una densidad de $\rho_0\sigma^3 = 0.2$.

densidad de la matriz se llega a una situación similar, lo que explica que en la figura 8.12, en la que $\rho_0\sigma^3 = 0.4$, no se observe esta diferencia en el largo alcance de forma tan acusada y que no se encuentren dificultades en la convergencia de las ecuaciones al disminuir la densidad del fluido. Estas dificultades aparecen por otra parte también en la resolución del modelo DHS, habiéndose atribuido igualmente aquí a la formación de cadenas de dipolos en las regiones de baja temperatura y densidad. Los resultados ahora obtenidos indican que este fenómeno se ve favorecido por la presencia de las cargas en la matriz, especialmente en el caso de dichas cargas estén distribuidas de manera aleatoria.

Capítulo 9

RESUMEN Y CONCLUSIONES

El trabajo de esta Tesis está enmarcado en el ámbito de la Mecánica Estadística de fluidos confinados en medios porosos desordenados. En primer lugar, se ha tratado de profundizar en el conocimiento de un modelo ya conocido - el fluido de esferas duras confinado en una matriz de esferas duras - mediante la aplicación de una versión simplificada de la relación de cierre autoconsistente ZSEP. Esta relación de cierre ha resultado ser esencial en la descripción de sistemas en los que existen correlaciones entre partículas con posiciones coincidentes, como se demuestra en su aplicación al modelo de esferas interpenetrables aquí presentado.

Por otra parte, se ha extendido el formalismo de la réplica empleado en el estudio de los sistemas parcialmente congelados, al caso de fluidos moleculares. Una vez introducido el tratamiento explícito de los grados de libertad orientacionales, se ha aplicado la teoría a la descripción del fluido de moléculas diatómicas duras homonucleares, incluido en una matriz de esferas duras, lo que podría considerarse como modelo de referencia en el ámbito de los fluidos moleculares confinados.

Finalmente se ha llevado a cabo el estudio del fluido dipolar confinado, pudiendo analizar, además de la estructura microscópica y la termodinámica, las propiedades dieléctricas del mismo. Se han considerado dos tipos de sustratos que dan lugar a sistemas cualitativamente diferentes: aquél en el que las partículas de la matriz son neutras y aquél en el que las partículas de la matriz están cargadas, conservándose la neutralidad de la carga neta. Este último caso requiere un tratamiento especial, ya que las interac-

ciones son de muy largo alcance. Además, la matriz está formada por dos componentes, por lo que se hace necesaria la utilización de una teoría extendida. Las ecuaciones ROZ y las propiedades termodinámicas han sido formuladas para el caso más general en el que tanto la matriz como el fluido son multicomponentes, particularizándolas al caso de matriz binaria y fluido monocomponente en su aplicación.

Las conclusiones generales del trabajo realizado se resumen en los siguientes puntos:

1. La utilización de la relación de cierre autoconsistente ZSEP permite la correcta descripción de sistemas en los que existen correlaciones entre partículas con posiciones coincidentes. De hecho, en los casos extremos de potenciales acotados, su uso se hace necesario, como lo demuestra el estudio del fluido de esferas interpenetrables. La versión simplificada de esta aproximación, aplicada al modelo de fluido de esferas duras confinado en una matriz de esferas duras, supone una mejora respecto a las conocidas HNC y PY.
2. La extensión del formalismo de la réplica al tratamiento explícito de los grados de libertad orientacionales, proporciona la herramienta necesaria para describir la estructura microscópica del sistema formado por un fluido molecular confinado en un medio poroso desordenado. Adicionalmente, pueden desarrollarse expresiones con las que calcular las propiedades del fluido.
3. Las teorías HNC y VM reproducen correctamente la estructura microscópica del sistema formado por un fluido de moléculas diatómicas duras confinado en una matriz de esferas duras. El cálculo de las propiedades termodinámicas del fluido parece ser más sensible a la aproximación utilizada, observándose una mayor precisión en los resultados que proporciona la teoría VM.
4. La presencia de un sustrato poroso modifica el comportamiento del fluido dipolar. La estructura microscópica se ve especialmente alterada cuando se considera la matriz formada por partículas cargadas. Los resultados del estudio realizado en aproximación HNC revelan que los indicios de una transición gas-líquido que se observan en el modelo de fluido dipolar libre, se ven atenuados en presencia de la matriz, ya sea ésta neutra o cargada. En cuanto a las propiedades dieléctricas, se observa una cierta disminución en la tendencia al ordenamiento ferroeléctrico a altas densidades y bajas temperaturas. Esta disminución se acentúa en el caso de

la matriz cargada, precisamente porque las interacciones fluido-matriz disminuyen la capacidad de reorientación de los dipolos frente a campos externos, y por tanto ha de disminuir el valor de la constante dieléctrica.

Las publicaciones donde se recogen la mayor parte de estos resultados y conclusiones son

- *Chemical potentials and potential distributions of inclusion gas in quenched-annealed random porous media* M.J. Fernaund, E. Lomba y L.L. Lee *J. Chem. Phys.*, **111**, 10275 (1999).
- *A self-consistent integral equation study of the structure and thermodynamics of the penetrable sphere fluid* M.J. Fernaund, E. Lomba y L.L. Lee *J. Chem. Phys.*, **112**, 810 (2000).
- *Adsorption of a diatomic molecular fluid into random porous media* M.J. Fernaund, E. Lomba y J.J. Weis *Phys. Rev. E*, **64**, 051501 (2001).
- *Computer simulation and Replica Ornstein Zernike integral equation studies of a hard-sphere dipolar fluid adsorbed into disordered porous media* M.J. Fernaund, E. Lomba, J.J. Weis y D. Levesque *Mol. Phys.*, (2003) (en prensa).
- *Structure and thermodynamic properties of a polydisperse fluid in contact with a polydisperse matrix* S. Jorge, E. Schöll-Paschinger, G. Kahl y M.J. Fernaund *Mol. Phys.*, (2003) (en prensa)
- *Study of dipolar fluid inclusions in a charged random matrix* M.J. Fernaund, E.Lomba, C. Martín, J.J. Weis y D. Levesque (en preparación)

Apéndice A

LA FUNCIÓN ESTRELLA

En este Apéndice se verá el origen de la definición de la función estrella [Lee (1992)]. El punto de partida es la expresión del potencial químico como integral de la función de partición en el colectivo macrocanónico. Dado un sistema no uniforme que se encuentra bajo la influencia de un potencial externo w creado por una partícula (partícula prueba) situada en el punto \mathbf{t} [Lee (1974)]

$$N\Lambda^3 \exp(-\beta\mu^{ex}) = \int d\mathbf{t} \frac{\Xi[w]}{\Xi[0]} \quad (\text{A.1})$$

Tras realizar un desarrollo en potencias de la densidad de una partícula $\rho^{(1)}$

$$\beta\mu^{ex} = \rho \int d\mathbf{t} d\mathbf{1} \left[\begin{array}{l} -h_{\mathbf{1t}} \\ +\rho \int d\mathbf{2} c_{12} h_{2t} \\ +\frac{1}{2!} \rho^2 \int d\mathbf{2} d\mathbf{3} c_{123} h_{2t} h_{3t} \\ +\frac{1}{3!} \rho^3 \int d\mathbf{2} d\mathbf{3} d\mathbf{4} c_{1234} h_{2t} h_{3t} h_{4t} \\ +\dots \end{array} \begin{array}{l} +\frac{1}{2!} h_{1t} \rho \int d\mathbf{2} c_{12} h_{2t} \\ +\frac{2}{3!} h_{1t} \rho^2 \int d\mathbf{2} d\mathbf{3} c_{123} h_{2t} h_{3t} \\ +\frac{3}{4!} h_{1t} \rho^3 \int d\mathbf{2} d\mathbf{3} d\mathbf{4} c_{1234} h_{2t} h_{3t} h_{4t} \\ \dots \end{array} \right] \quad (\text{A.2})$$

donde se ha seguido la notación $h_{it} = h(\mathbf{it})$, $c_{12\dots n} = c^{(n)}(\mathbf{12}\dots\mathbf{n})$. Entre todos los términos de la ecuación (A.2) pueden reconocerse las siguientes funciones dentro de la integral en $d\mathbf{1}$ y $d\mathbf{t}$

- función de correlación total $h(\mathbf{1t}) = h_{1t}$
- función de correlación indirecta $s(\mathbf{1t}) = \rho \int d\mathbf{2}c_{12}h_{2t}$
- función puente

$$\begin{aligned}
 b(\mathbf{1t}) &= \frac{1}{2!}\rho \int d\mathbf{2}d\mathbf{3}c_{123}h_{2t}h_{3t} \\
 &+ \frac{1}{3!}\rho^3 \int d\mathbf{2}d\mathbf{3}d\mathbf{4}c_{1234}h_{2t}h_{3t}h_{4t} \\
 &+ \frac{1}{4!}\rho^4 \int d\mathbf{2}d\mathbf{3}d\mathbf{4}d\mathbf{5}c_{12345}h_{2t}h_{3t}h_{4t}h_{5t} + \dots
 \end{aligned}$$

El resto de términos se recoge en una nueva función llamada *función residual* ($R(\mathbf{1t})$)

$$R(\mathbf{1t}) = \frac{1}{2!}h_{1t}\rho \int d\mathbf{2}c_{12}h_{2t} + \frac{2}{3!}h_{1t}\rho^2 \int d\mathbf{2}d\mathbf{3}c_{123}h_{2t}h_{3t} + \frac{3}{4!}h_{1t}\rho^3 \int d\mathbf{2}d\mathbf{3}d\mathbf{4}c_{1234}h_{2t}h_{3t}h_{4t} + \dots \tag{A.3}$$

La función residual puede relacionarse con la función puente si se define la **función estrella**. Para comprender mejor esta definición, puede acudirse a la representación en diagramas de las funciones que se van a relacionar. Así, los diagramas de la función puente son de la forma

$$b(\mathbf{1t}) = \frac{1}{2!} \begin{array}{c} \bullet_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ_1 \quad \bullet_2 \end{array} + \frac{1}{3!} \begin{array}{c} \bullet_4 \quad \bullet_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ_1 \quad \bullet_2 \end{array} + \frac{1}{4!} \begin{array}{c} \bullet_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet_5 \quad \bullet_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ_1 \quad \bullet_2 \end{array} + \dots \tag{A.4}$$

En estos diagramas, las figuras geométricas formadas por los dobles enlaces (triángulo, cuadrado, pentágono...) representan la función de correlación directa de tres, cuatro, cinco..., n partículas ($c^{(n)}(\mathbf{12\dots n})$). Los enlaces simples, que van del centro de la figura hasta uno de los vértices, representa una función $h(\mathbf{it})$. Según esto, el centro de la figura es la posición de la partícula prueba (\mathbf{t}). Como es habitual en las representaciones en diagramas, los círculos negros son *puntos campo* (son por tanto coordenadas integradas y llevan asociado un término ρ a cada uno) y los círculos blancos son *puntos raíz* (representan coordenadas sobre las que no se integra). Los prefactores que acompañan a los diagramas están en general asociados a la simetría del diagrama.

Siguiendo la misma notación, la función residual tiene la representación siguiente

$$R(\mathbf{1t}) = \frac{2}{3!} \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ \quad \bullet \\ \hline 1 \quad 2 \end{array} + \frac{3}{4!} \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ \quad \bullet \\ \hline 1 \quad 2 \end{array} + \frac{4}{5!} \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \quad \bullet \\ \hline 1 \quad 2 \end{array} + \dots \quad (\text{A.5})$$

Finalmente, se **define** la función estrella como la suma de la siguiente serie de diagramas

$$S(\mathbf{1t}) = \frac{1}{3!} \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ \quad \bullet \\ \hline 1 \quad 2 \end{array} + \frac{1}{4!} \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ \quad \bullet \\ \hline 1 \quad 2 \end{array} + \frac{1}{5!} \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \quad \bullet \\ \hline 1 \quad 2 \end{array} + \dots \quad (\text{A.6})$$

Como se ve, los diagramas de la función estrella tienen la misma forma que los de la función residual y únicamente cambian los números que preceden a cada diagrama y que no están ahora asociados a la simetría del diagrama.

Según estas representaciones, es fácil ver que la relación entre estas funciones es

$$R(\mathbf{1t}) = h(\mathbf{1t})b(\mathbf{1t}) - S(\mathbf{1t}) \quad (\text{A.7})$$

En la expresión del potencial químico lo que aparece es la integral sobre las coordenadas $\mathbf{1}$ y \mathbf{t} de estas funciones. La función estrella integrada sobre estas coordenadas es la llamada *serie estrella* ($S^* = \int d\mathbf{1}d\mathbf{t}S(\mathbf{1t})$) y tiene como representación en diagramas

$$S^* = \frac{1}{3!} \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \quad \bullet \\ \hline 1 \quad 2 \end{array} + \frac{1}{4!} \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \quad \bullet \\ \hline 1 \quad 2 \end{array} + \frac{1}{5!} \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \quad \bullet \\ \hline 1 \quad 2 \end{array} + \dots \quad (\text{A.8})$$

Para dar la expresión final del potencial químico, se va a pasar a coordenadas relativas a la coordenada \mathbf{t} ($\bar{\mathbf{i}} = \mathbf{i} - \mathbf{t}$) con lo que se puede realizar la integración sobre \mathbf{t}

$$\beta\mu^{ex} = \rho \int d\bar{\mathbf{1}} \begin{bmatrix} s(\bar{\mathbf{1}}) & -h(\bar{\mathbf{1}}) \\ +b(\bar{\mathbf{1}}) & +\frac{1}{2}h(\bar{\mathbf{1}})s(\bar{\mathbf{1}}) \\ & +h(\bar{\mathbf{1}})b(\bar{\mathbf{1}}) - S(\bar{\mathbf{1}}) \end{bmatrix} \quad (\text{A.9})$$

o, en función de S^*

$$\beta\mu^{ex} = \rho \int d\bar{\mathbf{1}} [s(\bar{\mathbf{1}}) + b(\bar{\mathbf{1}}) - h(\bar{\mathbf{1}}) + \frac{1}{2}h(\bar{\mathbf{1}})s(\bar{\mathbf{1}}) + h(\bar{\mathbf{1}})b(\bar{\mathbf{1}})] - S^* \quad (\text{A.10})$$

Apéndice B

DEMOSTRACIÓN DEL TEOREMA DE SEPARACIÓN CERO

Se recogen en este Apéndice los detalles de la demostración rigurosa del primer teorema de separación cero (ZST) [Lee y Shing (1989)].

Para deducir el ZST se va a utilizar una técnica que supone la existencia de una *partícula prueba* en el sistema. Esta no es más que un nuevo componente que aparece en el fluido a dilución infinita y que interacciona a través de un determinado potencial con el resto de partículas. Esta técnica se utiliza en muy diversos campos tanto en teoría como en simulación para calcular propiedades de fluidos tanto uniformes como no uniformes.

Se considera, en el colectivo canónico, un sistema no uniforme formado por N partículas que interaccionan a través de un potencial par $(u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j))$. Este sistema, se ve sometido además a un potencial exterior w , creado por una partícula (*partícula fuente*) situada en \mathbf{r}_0 . Si de entre las N partículas del sistema se señala una de ellas (por ejemplo la situada en \mathbf{r}_N) como partícula prueba, las contribuciones a la energía del sistema pueden separarse en:

- interacciones pares entre las $(N - 1)$ partículas indistinguibles del sistema

$$(V_{N-1} = \sum_{1=i<j}^{N-1} u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j))$$

- interacciones pares entre esas mismas $(N - 1)$ partículas y la partícula fuente

$$(W_{N-1} = \sum_{l=1}^{N-1} w(l))$$

- interacciones entre las $(N - 1)$ partículas indistinguibles y la partícula prueba

$$(\Psi(; \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^{N-1} u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_N))$$

- interacción entre la partícula prueba y la partícula fuente

$$(w(\mathbf{r}_N))$$

En el colectivo canónico en el que se está haciendo el análisis, el potencial químico se define como

$$\exp[-\beta\mu] = \frac{Q_N}{N\Lambda^3 Q_{N-1}} \quad (\text{B.1})$$

donde, Q_N y Q_{N-1} son las integrales de configuración de un sistema de N y $(N - 1)$ partículas respectivamente. En el caso de un sistema sometido a un potencial exterior, toman la forma

$$Q_N[w] \equiv \int d1d2\dots dN \exp[-\beta V_N - \beta W_N] \quad (\text{B.2})$$

$$Q_{N-1}[w] \equiv \int d1d2\dots d(N-1) \exp[-\beta V_{N-1} - \beta W_{N-1}] \quad (\text{B.3})$$

Recordando que se ha elegido una partícula como partícula prueba, al calcular el promedio del factor de Boltzmann correspondiente a la interacción entre ella y el resto de partículas del sistema, se encuentra la relación siguiente

$$\left\langle e^{-\beta\Psi(; \mathbf{r}_N)} \right\rangle_{N-1, w} = \frac{1}{Q_{N-1}[w]} \int d1\dots d(N-1) e^{[-\beta V_{N-1} - \beta W_{N-1}]} e^{-\beta\Psi(; \mathbf{r}_N)} \quad (\text{B.4})$$

$$= \rho^{(1)}(\mathbf{r}_N; w) e^{\beta w(\mathbf{r}_N)} \frac{Q_N[w]}{N Q_{N-1}[w]} \quad (\text{B.5})$$

Para pasar de la expresión (B.4) a la (B.5), se ha introducido la densidad local de una partícula situada en \mathbf{r}_N ($\rho^{(1)}(\mathbf{r}_N; w)$) cuando el sistema está formado por N partículas

y se encuentra sometido al campo exterior w

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_N; w) \equiv \frac{N}{Q_N[w]} \int d1\dots d(N-1) e^{[-\beta V_N - \beta W_N]} \quad (\text{B.6})$$

$$= \frac{N}{Q_N[w]} \int d1\dots d(N-1) e^{[-\beta V_{N-1} - \beta W_{N-1}]} e^{[-\beta \Psi(; \mathbf{r}_N) - \beta w(\mathbf{r}_N)]} \quad (\text{B.7})$$

$$= \frac{N}{Q_N[w]} e^{-\beta w(\mathbf{r}_N)} Q_{N-1}[w] \left\langle e^{-\beta \Psi(; \mathbf{r}_N)} \right\rangle_{N-1, w} \quad (\text{B.8})$$

Sustituyendo ahora la relación (B.5) en la definición del potencial químico y despejando éste, se llega al llamado *teorema de la distribución de potencial* (PDT) para un sistema sometido a un potencial exterior

$$\beta\mu = \log[\rho^{(1)}(\mathbf{r}_N; w) \Lambda^3 e^{\beta w(\mathbf{r}_N)}] - \log \left\langle e^{-\beta \Psi(; \mathbf{r}_N)} \right\rangle_{N-1, w} \quad (\text{B.9})$$

El potencial químico de exceso es, según esto

$$\beta\mu^{ex} = \log[\rho^{(1)}(\mathbf{r}_N; w) \Lambda^3 e^{\beta w(\mathbf{r}_N) - \beta\mu}] = \log \left\langle e^{-\beta \Psi(; \mathbf{r}_N)} \right\rangle_{N-1, w} \quad (\text{B.10})$$

Esta es la forma en la que suele encontrar el PDT. Sin embargo, lo que se va buscando es la relación entre el potencial químico del fluido uniforme y la función cavidad. Para ver esta relación, no hay más que especificar la naturaleza del potencial exterior, hasta ahora genérico, como la interacción con la partícula fuente

$$w(\mathbf{r}_i) = u(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_i) \quad (\text{B.11})$$

$$\Psi(; \mathbf{r}_0) = \sum_{i=1}^{N-1} u(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_i) \quad (\text{B.12})$$

Puede demostrarse [Lebowitz y Percus (1961)] que para sistemas con una partícula fuente, se cumple la igualdad

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_N; w(\mathbf{r}_N, \mathbf{r}_0)) = \rho g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_N) \quad (\text{B.13})$$

donde $g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_N)$ es la función de distribución par correspondiente a un fluido uniforme de densidad $\rho = N/V$. Aplicando esta relación a la expresión (B.9) y recordando la separación habitual en parte ideal ($\beta\mu^{id} = \log(\rho\Lambda^3)$) y de exceso ($\beta\mu^{ex}$) del potencial

químico de un fluido uniforme, puede escribirse

$$\beta\mu^{ex} = \log[g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_N)]e^{\beta u(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_N)} - \log \left\langle e^{-\beta\Psi(\cdot; \mathbf{r}_N)} \right\rangle_{N-1, w} \quad (\text{B.14})$$

$$= \log[y(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_N)] - \log \left\langle e^{-\beta\Psi(\cdot; \mathbf{r}_N)} \right\rangle_{N-1, \Psi(\cdot; \mathbf{r}_0)} \quad (\text{B.15})$$

Aunque ya aparece aquí la función de cavidad que se buscaba, todavía puede manipularse el último término de esta expresión. La propia definición del promedio es

$$\left\langle e^{-\beta\Psi(\cdot; \mathbf{r}_N)} \right\rangle_{N-1, \Psi(\cdot; \mathbf{r}_0)} = \frac{1}{Q_{N-1}[\Psi(\cdot; \mathbf{r}_0)]} \int d1\dots d(N-1) e^{-\beta V_{N-1}} e^{-\beta\Psi(\cdot; \mathbf{r}_0)} e^{-\beta\Psi(\cdot; \mathbf{r}_N)} \quad (\text{B.16})$$

Desarrollando ahora la integral de configuración $Q_{N-1}[\Psi(\cdot; \mathbf{r}_0)]$, se ve que ésta puede expresarse en función de promedios sobre el sistema uniforme ($w = 0$) de $(N-1)$ partículas

$$Q_{N-1}[\Psi(\cdot; \mathbf{r}_0)] = \int d1\dots d(N-1) e^{-\beta V_{N-1}} e^{-\beta\Psi(\cdot; \mathbf{r}_0)} \quad (\text{B.17})$$

$$= Q_{N-1}[0] \left\langle e^{-\beta\Psi(\cdot; \mathbf{r}_0)} \right\rangle_{N-1} \quad (\text{B.18})$$

$$= \int d1\dots d(N-1) e^{-\beta V_N(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N-1})} \quad (\text{B.19})$$

$$= \frac{Q_{N-1}[0]}{N} \rho^{(1)}(\mathbf{r}_0, w = 0) \quad (\text{B.20})$$

Comparando ahora las igualdades (B.18) y (B.20) con la relación (B.5), puede escribirse

$$Q_{N-1}[\Psi(\cdot; \mathbf{r}_0)] = Q_{N-1}[0] \exp[-\beta\mu^{ex}] \quad (\text{B.21})$$

Volviendo a la ecuación (B.16),

$$\left\langle e^{-\beta\Psi(\cdot; \mathbf{r}_N)} \right\rangle_{N-1, \Psi(\cdot; \mathbf{r}_0)} = \frac{1}{Q_{N-1}[0]} e^{\beta\mu^{ex}} \int d1\dots d(N-1) e^{-\beta V_{N-1}} e^{-\beta\Psi(\cdot; \mathbf{r}_0)} e^{-\beta\Psi(\cdot; \mathbf{r}_N)} \quad (\text{B.22})$$

$$= e^{-\beta\mu^{ex}} \left\langle e^{-\beta\Psi(\cdot; \mathbf{r}_0)} e^{-\beta\Psi(\cdot; \mathbf{r}_N)} \right\rangle_{N-1} \quad (\text{B.23})$$

Este resultado puede substituirse directamente en la ecuación (B.10) y tras agrupar y reordenar términos, se obtiene

$$\log[y(\mathbf{r}_N, \mathbf{r}_0)] = 2\beta\mu^{ex} + \log \left\langle e^{-\beta\Psi(\cdot; \mathbf{r}_0)} e^{-\beta\Psi(\cdot; \mathbf{r}_N)} \right\rangle_{N-1} \quad (\text{B.24})$$

Para llegar a la expresión del ZST, se hace ahora coincidir la partícula fuente y la partícula prueba acercando sus posiciones de forma continua, es decir, se toma el límite $\mathbf{r}_N \rightarrow \mathbf{r}_0$. La interacción entre estas dos partículas se ha desactivado en la ecuación (B.5), donde aparece un factor de Boltzmann $e^{\beta w(\mathbf{r}_N)} = e^{\beta u(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_N)}$ y a partir de ahí, también en (B.14). Por ello, el límite que se va a calcular es correcto, independientemente del tipo de interacción que se hubiera supuesto entre ambas partículas ($u(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_N)$). Así,

$$\lim_{\mathbf{r}_N \rightarrow \mathbf{r}_0} \log[y(\mathbf{r}_N, \mathbf{r}_0)] = 2\beta\mu^{ex} + \lim_{\mathbf{r}_N \rightarrow \mathbf{r}_0} \log \left\langle e^{-\beta\Psi(; \mathbf{r}_0)} e^{-\beta\Psi(; \mathbf{r}_N)} \right\rangle_{N-1} \quad (\text{B.25})$$

y ya tomando los límites

$$\log y(0) = 2\beta\mu^{ex} - \beta\mu_{(1+1)}^{ex} \quad (\text{B.26})$$

donde,

$$\beta\mu_{(1+1)}^{ex} = \left\langle e^{-2\beta\Psi(; \mathbf{r}_0)} \right\rangle_{N-1} \quad (\text{ver ecuación (B.16)})$$

$\beta\mu_{(1+1)}^{ex}$ corresponde por tanto al potencial químico de lo que se conoce como una *partícula prueba fuerte* (en inglés *strong test particle*). Esta no es más que un dímero formado por dos partículas que han solapado completamente, que se encuentra en el sistema en dilución infinita. Este dímero interactuará con el resto de partículas mediante un potencial de interacción $2\Psi(; \mathbf{r}_0) = 2u(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_i)$.

La ecuación (B.26) es la expresión general del ZST.

Bibliografía

- Abramowitz, M. y Stegun, I. A., editores (1964). *Handbook of Mathematical Functions*, (U.S. Government Printing Office).
- Allen, M. P. y Tildesley, D. J. (1982). *Computer Simulation of Liquids*, (Clarendon, Oxford).
- Alvarez, M., Lomba, E., Martín, C. y Lombardero, M. (1995). *J. Chem. Phys.*, **103**, 3680.
- Anta, J. A., Lomba, E., Alvarez, M., Martín, C. y Lombardero, M. (1997). *J. Chem. Phys.* **106**, 2712.
- Barboy, B. y Tenne, R. (1976). *Molec. Phys.*, **31**, 1749.
- Barboy, B. y Tenne, R. (1977). *Molec. Phys.*, **33**, 331.
- Bartlett, P., Ottewill, R. H. y Pusey, P. N. (1992). *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3801.
- Bhatia, A. B. y Thornton, D. E. (1970). *Phys. Rev. B*, **2**, 3004.
- Blair, M. J. y Patey, G. N. (1997). *Phys. Rev. E*, **57**, 5682.
- Blum, L. y Torruella, A. J. (1972). *J. Phys. Chem.*, **56**, 303.
- Blum, L. (1974). *J. Phys. Chem.*, **61**, 2129.
- Broyles A. A. (1960). *J. Chem. Phys.*, **33**, 456.
- Caillol, J. P. (1993). *J. Chem. Phys.*, **98**, 9835.
- Chen, X. S., Kasch, M. y Forstmann, F. (1991). *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2674.

- Chen, X. S. y Forstmann, F. (1992). *Molec. Phys.*, **76**, 1203.
- Chen, X. S. y Forstmann, F. (2001). *Cond. Matt. Phys.* (Ukraine), **4**, 679.
- Chihara, J. (1978). *Prog. Theor. Phys.*, **59**, 76.
- Duffy, J.A., Wilkinson, N.J., Fretwell, H.M., Alam, M.A. y Evans, R. (1995). *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**, L713.
- Duh, D. M. y Haymet, A. D. (1992). *J. Chem. Phys.*, **97**, 7716.
- Edmonds, A. R. (1960). *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton University Press).
- Edwards, S. F. y Anderson, P. W. (1975). *J. Phys. F*, **5**, 965.
- Edwards, S. F. y Jones, C. (1976). *J. Phys. A*, **9**, 1595.
- Evans, R. (1979). *Adv. Phys.*, **28**, 143.
- Fanti, L. A., Glandt, E. D. y Madden, W. G. (1990). *J. Chem. Phys.*, **93**, 5945.
- Fernaudo, M. J., Lomba, E. y Lee, L. L. (1999). *J. Chem. Phys.*, **111**, 10275.
- Fernaudo, M. J., Lomba, E. y Lee, L. L. (2000). *J. Chem. Phys.*, **112**, 810.
- Fernaudo, M. J., Lomba, E. y Weis, J. J. (2001). *Phys. Rev. E*, **64**, 051501.
- Fernaudo, M. J., Lomba, E., weis, J. J. y Levesque, D. (2003). *Mol. Phys.*, (en prensa).
- Ford, D. M., Thompson, A. P. y Glandt, E. D. (1995). *J.Chem.Phys.*, **103**, 1099.
- Fries, P. H. y Patey, G. N. (1985). *J. Chem. Phys.*, **82**, 429.
- Fries P. H. y Cosnard M. (1987). *J. Phys. (France)*, **48**, 723.
- Gazillo, D.(1994). *Molec. Phys.*, **83**, 1171.
- Given, J. A. y Stell, G. (1992). *J. Chem. Phys.*, **97**, 4573.
- Given, J. A. y Stell, G. (1994). *Physica A*, **209**, 495.
- Groh, B. y Dietrich, S. (1994). *Phys. Rev. E*, **50**, 3814.

- Hall, D. S. y Conkie, W. R. (1980). *Mol. Phys.*, **40**, 907.
- Hafskjold, B. y Stell, G. (1982). *The Liquid State of Matter* (editado por E. W. Montroll y J. L. Lebowitz (North-Holland)).
- Hansen, J. P. y McDonald, I. R. (1986). *Theory of Simple Liquids*, segunda edición (Academic, New York).
- Hansen, J. P. and Verlet, L. (1969) *Phys. Rev.*, **184**, 151.
- Henderson, D., editor (1992). *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids* (Marcel Dekker, Inc., New York).
- Henderson, D., Malijevský, A., Labík, S. y Chan, K. Y. (1996). *Mol. Phys.*, **87**, 273.
- Holovko, M. F. y Polishchuk, Z. V. (1999). *Cond. Matt. Phys. (Ukraine)*, **2**, 267.
- Hoover, W. G. y Poirier, J. C. (1962). *J. Chem. Phys.*, **37**, 1041.
- Høyve, J. S. y Stell, G. (1976). *J. Chem. Phys.*, **64**, 1952.
- Høyve, J. S., Lomba E. y Stell, G. (1988). *J. Chem. Phys.*, **89**, 7462.
- Høyve, J. S., Lomba, E. y Stell, G. (1992). *Mol. Phys.*, **75**, 1217.
- Hribar, B., Pizio, O., Trokhymchuk, A. y Vlachy, V. (1997). *J. Chem. Phys.*, **107**, 6335; (1998). *ibidem*, **109**, 2480.
- IMSL, Inc. (1987). *MATH/LIBRARY User's Manual*, versión 1.0. (IMSL, Houston).
- Iyetomi, H. e Ichimaru, S. (1983). *Phys. Rev. A*, **27**, 3241.
- Jorge, S., Schöll-Paschinger, E., Kahl, G. y Fernaud, M. J. (2003). *Mol. Phys.*, (en prensa).
- Kierlik, E., Rosinberg, M. L., Tarjus, G. y Monson, P. A. (1995). *J. Chem. Phys.*, **103**, 4256.
- Kierlik, E., Rosinberg, M. L., Tarjus, G. y Monson, P. A. (1997). *J. Chem. Phys.*, **106**, 264.
- Kirkwood, J. G. (1935). *J. Chem. Phys.*, **3**, 300.

- Kirkwood, J. G. (1936). *Chem. Rev.*, **19**, 275.
- Kirkwood, J. G. y Buff, F. P. (1951). *J. Chem. Phys.*, **19**, 774.
- Klapp, S. y Forstmann, F. (1997). *J. Chem. Phys.*, **106**, 9742.
- Labík S., Malihevský A. y Vonka P. (1985). *Mol. Phys.* **56**, 709.
- Labík,S., Malyhevský, A. y Smith, W. R. (1991). *Mol. Phys.*, **73**, 87.
- Lado, F. (1982a). *Mol. Phys.*, **47**, 283.
- Lado, F. (1982b). *Mol. Phys.*, **47**, 299.
- Lado, F., Lombardero, M., Enciso, E., Abascal, J. L. y Lago, S. (1986). *J. Chem. Phys.*, **85**, 2916.
- Lado, F. (1996). *Phys. Rev. E*, **54**, 4411.
- Lebowitz, J. L. y Percus, J. K. (1961). *Phys. Rev.*, **122**, 1675.
- Lee, L. L. (1974). *J. Chem. Phys.*, **60**, 1197.
- Lee, L. L. y Shing, K. (1989). *J. Chem. Phys.*, **91**, 477.
- Lee, L. L. (1992). *J. Chem. Phys.*, **97**, 8606.
- Lee, L. L. (1995a). *J. Chem. Phys.*, **103**, 4221.
- Lee, L. L. (1995b). *J. Chem. Phys.*, **103**, 9388
- Lee, L. L., Ghonasgi, D. y Lomba, E. (1996). *J. Chem. Phys.*, **104**, 8058.
- Lee, L., L. (1997). *J. Chem. Phys.*, **107**, 7360.
- Levesque, D., Weis, J. J. y Patey, G. N. (1980). *J. Chem. Phys.*, **72**, 1887.
- Likos, C. N., Watzlawek M. y Löwen, H. (1998). *Phys. Rev. E*, **58**, 3135.
- Likos, C. N., Lang, A., Watzlawek, M. y Löwen, H. (2001). *Phys. Rev. E*, **63**, 031206.
- Lomba, E., Lombardero, M. y Abascal, J. L. (1989). *J. Chem. Phys.*, **91**, 2581.
- Lomba, E., Martín, C. y Lombardero, M. (1992). *Mol. Phys.*, **77**, 1005.

- Lomba, E., Given, J. A. , Stell, G. Weis, J. J. y Levesque, D. (1993). *Phys. Rev. E*, **48**, 233.
- Lomba, E. y Lee, L. L.(1996). *Int. J. Thermophys.*, **17**, 663.
- Lombardero, M., Martín, C. y Lomba, E. (1992). *J. Chem. Phys.*, **97**, 2724.
- Lombardero, M., Martín, C., Lomba, E. y Lado, F. (1996). *J. Chem. Phys.*, **104**, 6710.
- Maden, W. G. y Glandt, E. (1988). *J. Stat. Phys.*, **51**, 537.
- Maden, W. G. (1991). *J. Chem. Phys.*, **96**, 5422.
- Marquest, C. y Witten, T. A. (1989). *J. Phys. (France)*, **50**, 1267.
- (1983). *Mol. Phys.*, **49**, 1495.
- Meeron E. y Siegert, A. J. (1967). *J. Chem. Phys.*, **48**, 3139.
- Meroni, A., Levesque, D. y Weis, J. J. (1996). *J. Chem. Phys.*, **105**, 1101.
- Ng K., *J. Chem. Phys.*, **61**, 2680 (1974).
- Ornstein, L. S. y Zernike, F. (1914). *Proc. Akad. Sci.*, (Amsterdam) **17**, 793.
- Padilla, P. y Vega, C. (1997). *J. Chem. Phys.*, **106**, 1997.
- Page, K. S. y Monson, P. (1996). *Phys. Rev. E*, **54**, R29.
- Paschinger, L. y Kahl, G. (2000). *Phys. Rev. E*, **61**, 5330.
- Pitard, E. Rosinberg, M. L., Stell, G. y Tarjus, G. (1995). *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 4361.
- Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T. y Flannery B.P. (1992). *Numerical Recipes in FORTRAN* (Cambridge University Press), 2nd ed.
- Pshenichnikov, A. F. y Mekhonoshin, V. V. (2001). *Eur. Phys. J. E.*, **6**, 399.
- Reichl, L. E. (1980). *A Modern Course in Statistical Physics* (University of Texas Press, Austin).
- Rosenfeld, Y. y Ashcroft, N. W. (1979). *Phys. Rev. A*, **20**, 1208.

- Rosinberg, M. L., Tarjus, G. y Stell, G. (1994). *J. Chem. Phys.*, **100**, 5172.
- Royers, F. J. y Young, D. A. (1984). *Phys. Rev. A*, **30**, 999.
- Saad Y. y Schultz M. H. (1986). *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, **7**, 856; (1993) *Techn. Rep.*, **254**, Yale University.
- Schlijper, A. G., Telo da Gamma, M. M. y Ferreira, P. G. (1993). *J. Chem. Phys.*, **98**, 1534.
- Schöll-Paschinger, E., Levesque, D., Weis, J. J. y Kahl, G. (2001). *Phys. Rev. E*, **64**, 011502.
- Sloth, P. y Sørensen, T. S. (1990). *J. phys. Chem.*, **94**, 2116.
- Stillinger, F. H. y Stillinger D. K. (1997). *Physica A*, **244**, 358.
- Teixeira, P. C. I., Tavares, J. M. y Telo da Gama, M. M. (2000). *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, R411.
- Tenne, R., Barboy, B., Baer, S. y Silbert, M. (1982). *Molec. Phys.*, **47**, 913.
- Van Tassel, P. R. (1999). *Phys. Rev. E*, **60**, R25.
- Vega, C., Kaminsky y Monson, P. A. (1993). *J. Chem. Phys.*, **99**, 3003.
- Verlet, L. (1968). *Phys. Rev.*, **165**, 202.
- Verlet, L. (1980). *Mol. Phys.*, **41**, 183.
- Verlet, L. (1981). *Mol. Phys.*, **42**, 1291.
- Watzlawek, M., Likos, C. N. y Löwen, H. (1999). *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 5289.
- Weeks J. D., Chandler D., y Andersen H. C., (1971) *J. Chem. Phys*, **54**, 5237.
- Weingärtner, H. y Schröer, W. (2001). *Adv. Chem. Phys.*, **116**, 1.
- Weis, J. J. y Levesque, D. (1993a). *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2729.
- Weis, J. J. y Levesque, D. (1993b). *Phys. Rev. E*, **48**, 3728.

Wilkinson, N. J., Alam, M. A., Clayton, J. M., Evans, R., Fretwell, H. M. y Usmar, S. G. (1992). *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 3535.

Zhou, Y. y Stell, G. (1988). *J. Stat. Phys.*, **52**, 1389.

Índice alfabético

- agregados, 69, 142, 153, 186, 192
 - apantallamiento, 157, 182
 - armónicos esféricos, 20, 24, 28
 - autovalor, 151

 - bajada de índices, 29
 - Born-Oppenheimer
 - descripción de, 153
 - Broyles
 - método de, 26

 - cadena, 142, 193
 - campo de Maxwell, 145
 - Clebsch-Gordan, 23
 - coeficiente
 - h^{110} , 148, 157, 168
 - h^{112} , 149, 157, 168, 181
 - coeficientes, 21–24, 144
 - colectivo
 - canónico, 76, 83, 203
 - macrocanónico, 83, 88, 199
 - compresibilidad
 - ecuación de, 32, 85
 - isoterma, 32
 - del fluido confinado, 86
 - del fluido polidisperso confinado, 112
 - en sistemas multicomponentes, 35
 - compresibilidad isoterma
 - del fluido DHS confinado
 - en matriz cargada, 182
 - en matriz neutra, 166
 - del fluido molecular confinado, 118
 - del fluido multicomponente confinado, 111
 - constante dieléctrica, 140, 144
 - del fluido dipolar confinado
 - en matriz cargada, 183
 - en matriz neutra, 167
 - estática, 146
 - fluido dipolar multicomponente, 148
 - y electrolito, 157
 - y función de correlación total, 148
 - y simulación, 177
- correlaciones
 - fluido-fluido, 80
 - fluido-matriz, 80
 - matriz-matriz, 81
 - réplica-réplica, 80
 - coste computacional, 28, 30, 95
 - cuadratura, 30, 127

 - dímero, 45, 57, 93, 207
 - densidad de probabilidad, 12, 82
 - desarrollo
 - en armónicos esféricos, 21, 22, 25, 114

- en diagramas, 13, 81
- en invariantes rotacionales, 148
- en invariantes rotacionales, 20
- multipolar, 140
- desarrollos
 - en armónicos esféricos, 144
- diagrama de fases
 - con fases reentrantes, 68
 - del fluido de esferas interpenetrables, 68
 - del fluido dipolar, 141
- difracción, 39
- dipolo permanente, 140
- disolvente, 153
- ecuación OZ, 13
 - ausencia de solución de, 143
 - fluido molecular, 21, 22
 - fluido simple, 17
 - mezclas, 16, 18
 - resolución numérica, 25
 - sistema replicado, 80
- ecuaciones ROZ, 80
 - fluido dipolar confinado en matriz cargada, 180
 - fluido molecular, 115
 - sistema multicomponente, 106
 - sistema polidisperso, 109
 - y el modelo QWR, 96
- electrolito, 153
- elongación, 19, 122, 123, 134
- energía interna, 32
 - del fluido confinado, 85
 - del fluido DHS confinado
 - en matriz cargada, 182
 - en matriz neutra, 166
 - del fluido molecular confinado, 116
 - del fluido multicomponente confinado, 111
 - del fluido polidisperso confinado, 112
 - del modelo DHS/ChHS, 159
- energía libre, 44
 - del fluido confinado, 76
 - del fluido de esferas interpenetrables, 62
 - del sistema replicado, 78
 - funcional de, 52
 - variación de, 83
 - y fluido dipolar, 167
- esfera equivalente, 122
- espacio
 - de Fourier, 17, 21, 22
 - real, 22
- factor de estructura
 - concentración-concentración, 42, 152, 172
 - de la matriz, 115
 - del fluido confinado, 86
 - del fluido de esferas interpenetrables, 67
 - del fluido DHS confinado
 - en matriz neutra, 166
 - del fluido molecular confinado, 118
 - estático, 39
 - parciales, 41
 - y compresibilidad isoterma, 40, 87
 - y función de correlación total, 40
- ferroeléctrica, 141
- fase fluida, 142

- fluctuaciones
 análisis de, 189
 de la polarización, 144
 en concentración, 42, 150
 en densidad, 42, 150
 en densidades parciales, 150
 en desidad de carga, 155
 en desidad de dipolos, 155
 en desidad iónica, 155
 en número de partículas, 32, 85
- fluido, 16
 confinado, 76
 de esferas duras confinado, 89
 de esferas interpenetrables, 58
 dipolar, 19, 140
 dipolar confinado
 en matriz cargada, 179
 en matriz neutra, 163
 molecular, 19
 molecular confinado, 113
 multicomponente confinado, 104
 simple, 16
- función
 cavidad, 45, 94
 de correlación directa, 13
 de correlación total, 13
 de correlación centro-centro, 124
 de correlación entre centros de interacción, 127
 de correlación indirecta, 15
 y renormalización, 55, 60, 91
 de distribución par, 12
 de distribución radial, 17
 de Mayer, 13, 55, 81, 96
 de partición, 76, 199
 error, 159
 esférica de Bessel, 24
 estrella, 34, 85, 117, 199
 puente, 13, 55
 residual, 201
 respuesta, 32, 86, 168, 183
- GMRES
 método de, 27
- grados de libertad
 congelados, 76
 orientacionales, 16, 114
 translacionales, 32
- Hamiltoniano, 76
- Hansen-Verlet
 criterio de, 41, 67
- HNC, 14, 52
 fluido de esferas interpenetrables, 59, 64
 fluido DHS confinado
 en matriz cargada, 181
 en matriz neutra, 166
 fluido HD confinado, 121
- homogéneo, 12, 144, 146, 167
- invariantes rotacionales, 24
- isótropo, 12, 19, 144, 146, 167, 177
- isotermas de adsorción, 132
- Kirkwood
 ecuación de, 33
 factor de, 147
- largo alcance, 156, 168, 181, 191

- matricial, 151
 - OZ de mezclas, 18
 - OZ molecular, 22
 - representación, 107
 - ROZ del fluido dipolar confinado en matriz cargada, 180
 - ROZ del sistema multicomponente, 108
 - ROZ del sistema polidisperso, 110
- matriz de estabilidad, 155, 189
- matriz porosa, 76
 - cargada, 179
 - de esferas duras, 99, 164, 168
 - y posiciones aleatorias, 98, 164, 168
- McMillan-Mayer
 - descripción de, 153
- modelo
 - de fluido de esferas duras confinado, 95
 - DHS, 181
 - DHS/ChHS, 154, 181
 - DHS/HS, 149, 165, 181
 - HD, 119
 - primitivo, 153
 - QWR, 95
- modelo DHS, 141
- moléculas diatómicas, 19, 23, 119
- momento dipolar, 139, 146, 165, 168, 184
- número
 - cuántico, 22, 23
 - de coordinación, 69
 - de puntos, 25, 30, 127
- neutralidad de carga, 154, 156, 179
- Ng
 - método de, 26
- parámetro
 - de orden orientacional, 128
- parámetros
 - VM, 55, 121
 - ZSEP, 56, 58
 - en el fluido confinado, 91
 - en el fluido de esferas interpenetrables, 61, 63
- partícula
 - fuelle, 45, 48, 203
 - prueba, 33, 45, 48, 199, 203
- parte
 - conexa, 81
 - y compresibilidad, 86
 - y constante dieléctrica, 168, 181
 - y factor de estructura, 87
 - de bloqueo, 81
 - y simulación, 89
- PDT (teorema de la distribución de potencial), 48, 205
- Picard
 - método de, 25
- polarización, 145
- polidispersidad, 105
- polinomio
 - de Chebyshev, 28, 127
 - de Legendre, 127, 128
- potencial
 - acotado, 53, 60, 68
 - de corto alcance, 19
 - de Coulomb, 19, 153
 - de esferas duras, 17, 93, 120
 - de interacción, 13

- de Lennard-Jones, 18, 60
- de Stockmayer, 141
- dipolo-dipolo, 140
- escalón, 59, 62
- par, 12
- radial, 17
- termodinámico, 44
- potencial químico, 33
 - del fluido confinado, 85
 - del fluido DHS confinado
 - en matriz cargada, 182
 - en matriz neutra, 166
 - del fluido molecular confinado, 117
 - HNC, 123
 - VM, 123
 - del modelo DHS/ChHS, 160
 - del modelo QWR, 97
- presión, 32
 - del fluido confinado, 85
 - del fluido multicomponente confinado, 111
 - del fluido polidisperso confinado, 112
 - del modelo DHS/ChHS, 160
- promedio, 33, 40, 76, 146, 167
- propiedades termodinámicas, 32
 - de mezclas, 38
 - del fluido confinado, 84
 - del fluido de esferas interpenetrables, 61
 - del fluido DHS/ChHS, 159
 - del fluido HD confinado, 130
 - del fluido molecular confinado, 116
 - del fluido monocomponente, 37
 - del fluido multicomponente confinado, 111
- puntos
 - campo, 81, 200
 - raíz, 81, 200
- PY, 14, 52
 - fluido de esferas interpenetrables, 59, 64
- réplica, 77
 - método de la, 76, 83
- relación de cierre, 13
 - autoconsistente, 15, 52
 - en el fluido molecular, 22
 - Royers-Young, 52
- relaciones de consistencia, 43, 58, 91
 - energía interna-energía libre, 44
 - energía libre-presión, 44
 - Gibbs-Duhem, 43, 56, 91
 - presión-compresibilidad, 43, 56
- residuo de inconsistencia, 61
- rotación, 23, 120
- simetría
 - axial, 20, 24, 27
 - de las interacciones, 165
 - del diagrama, 201
 - esférica, 16
 - regla de, 120
 - relaciones de, 106
- simulación
 - GCMC, 88
 - y el fluido DHS confinado en matriz cargada, 184
 - y el fluido DHS confinado en matriz neutra, 169

- y el fluido HD confinado, 124
- MC, 64
- sistema
 - parcialmente congelado, 76, 78
 - estructutura del, 79
 - replicado, 77
 - energía libre del, 78
 - fluido molecular, 113
 - función de partición del, 78
 - multicomponente, 105
 - y momento dipolar, 167
- sistema de referencia, 23
 - axial, 20, 27, 28
 - k, 22, 27, 28, 151
- soluciones iónicas, 152
- subida de índices, 29
- susceptibilidad, 145
- Teoría
 - de Respuesta Lineal, 144
 - de Ecuaciones Integrales, 11
- transformada
 - de Fourier, 23, 39
 - inversa, 19, 29
 - numérica, 27, 159
 - y largo alcance, 158
 - de Hankel, 27, 29
 - de Legendre, 44
- transición
 - de segregación, 149
 - de segregación, 42, 155, 172, 189
 - fluido-sólido, 41
 - gas-líquido, 42, 142, 149, 172, 187
- virial
 - coeficientes del, 14, 55
 - ecuación del, 32
 - vía del, 61
- VM, 53
 - fluido HD confinado, 121
 - función puente, 55
- WCA, 55, 60, 91
- ZSEP, 53
 - fluido de esferas duras confinado, 90
 - fluido de esferas interpenetrables, 60, 64, 70
 - función puente, 56
- ZST (teorema de separación cero), 45, 47, 56, 203
 - fluido de esferas duras, 48
 - fluido multicomponente, 48
 - modelo QWR, 97
 - sistemas parcialmente congelados, 92