

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Química Física I**



**CORRELACIONES DE TRES CUERPOS EN LÍQUIDOS  
SIMPLES Y MEZCLAS**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**

**PRESENTADA POR**

Sonia Jorge González

Bajo la dirección de los doctores

Enrique Lomba García

José Luis Fernández Abascal

**Madrid, 2002**

**ISBN: 84-669-1831-0**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CORRELACIONES DE TRES CUERPOS  
EN LÍQUIDOS SIMPLES Y MEZCLAS

**MEMORIA**

que para optar al grado de  
**Doctor en Ciencias Químicas**  
presenta

**SONIA JORGE GONZÁLEZ**

*Directores:*

Dr. ENRIQUE LOMBA GARCÍA  
Dr. JOSÉ LUIS FERNÁNDEZ ABASCAL

*Instituto de Química Física ROCASOLANO, CSIC  
Departamento de Química Física I, Universidad Complutense de Madrid*

*MADRID, MAYO 2002*



Este trabajo ha sido se ha realizado en el Instituto de Química Física Rocasolano y en la Universidad Complutense de Madrid bajo la dirección de los doctores *Enrique Lomba García* y *José Luis Fernández Abascal*. A ambos quiero expresar mi más sincero agradecimiento por su apoyo constante tanto profesional como personal a lo largo de esta tesis, y el haberme dado la oportunidad de trabajar a su lado.

Asimismo quiero mostrar mi agradecimiento al Prof. Gerhard Kahl de la Universidad Politécnica de Viena, donde se ha llevado a cabo parte de este trabajo, y a los profesores Jean-Jacques Weis y Dominique Levesque de la Universidad de Paris Sud donde disfruté de una beca en el marco de las estancias en el extranjero de las becas predoctorales de la Universidad Complutense de Madrid.

Deseo mencionar al doctor Claudio Martín con quien tan buenos momentos he compartido durante este trabajo y a Noé García Almarza por estar siempre dispuesto a escuchar mis preguntas y a discutir sobre las respuestas. A Marta Álvarez Fernández lamentablemente nunca podré expresarle lo que ha representado para mi durante el tiempo que compartimos en el Instituto Rocasolano.

También quiero mencionar a mis compañeros de grupo: Juan Antonio y Pepe, que ya son doctores desde hace unos cuantos años, y en especial a María José y a Daniel con quienes he disfrutado de tantos momentos agradables en este periodo, y compartido alguna que otra situación difícil.

En estos años he tenido la oportunidad de trabajar con muchas personas y en muy diversos temas, y por suerte siempre he encontrado buenos compañeros que me han apreciado y valorado. A ellos también dedico estas líneas.

Muy especialmente quisiera recordar a la Doctora Irmina Hernández Fuentes por su interés e inestimable apoyo al comienzo de mis estudios de doctorado.

Por último quiero agradecer a mis padres, a Ana y a Luis su comprensión, respeto y también diría resignación, por tantas horas robadas de mi compañía. Y cómo no, mi más profunda gratitud a Igors por su incondicional y firme apoyo.

Quiero agradecer a la Universidad Complutense de Madrid la concesión de una beca predoctoral para la realización de esta tesis.

Este trabajo ha sido financiado por la Dirección General de Investigación del Ministerio de Ciencia y Tecnología en el marco del proyecto *Fenómenos de transporte, excitaciones colectivas y estructura en sistemas asociativos*, PB97-0258-C02.

*A Marta Álvarez Fernández*



# Índice general

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. MECÁNICA ESTADÍSTICA</b>	<b>11</b>
2.1. Introducción . . . . .	11
2.2. Fundamentos de la Mecánica Estadística. . . . .	11
2.2.1. Densidad de partículas de equilibrio y funciones de distribución. . .	17
2.2.2. El potencial de fuerza media. . . . .	19
2.2.3. La ecuación de fuerza. . . . .	20
2.3. El funcional de la densidad y teoría de Ornstein-Zernike. . . . .	22
2.3.1. Ecuación Ornstein-Zernike par. . . . .	23
2.3.2. La función de correlación directa y el funcional de la densidad. . . .	24
2.4. Factores de estructura. . . . .	27
2.5. La ecuación de Ornstein-Zernike triple. . . . .	30
2.5.1. Ecuación triple de Ornstein-Zernike en sistemas multicomponentes.	32
<b>3. SIMULACIÓN</b>	<b>37</b>
3.1. Introducción. . . . .	37
3.1.1. Truncamiento del potencial. . . . .	38
3.2. Simulación Monte Carlo (MC). . . . .	39
3.2.1. El método de Metrópolis. . . . .	40



3.3.	Simulación de Dinámica Molecular (MD).	40
3.3.1.	Método de Verlet 'leap-frog'	41
3.3.2.	Termostato de Berendsen.	42
3.4.	Simulación en sistemas con interacciones de largo alcance de Coulomb.	43
3.4.1.	Sumas de Ewald.	44
3.5.	Cálculo de funciones de distribución mediante simulación.	44
3.6.	Cálculo de factores de estructura.	46
3.7.	Cálculo de errores.	48
3.7.1.	Función de distribución de tres cuerpos en el caso del agua.	49
<b>4.</b>	<b>FUERZAS INTERMOLECULARES Y POTENCIAL DE INTERACCIÓN.</b>	<b>53</b>
<b>5.</b>	<b>TEORÍA DE BARRAT, HANSEN Y PASTORE (BHP)</b>	<b>59</b>
5.1.	Introducción	59
5.2.	Generalidades sobre la teoría de Barrat, Hansen y Pastore (BHP)	60
5.3.	Generalización de la teoría BHP para sistemas multicomponentes.	62
5.3.1.	Algoritmo de cálculo en la teoría BHP.	67
5.4.	Correlaciones de tres cuerpos en una mezcla binaria de esferas duras.	70
5.4.1.	Multiplicidad de soluciones.	72
5.4.2.	Funciones de correlación directa de tres cuerpos.	74
5.4.3.	Funciones de distribución de tres cuerpos.	75
<b>6.</b>	<b>TEORÍA ORNSTEIN-ZERNIKE INHOMOGÉNEA</b>	<b>87</b>
6.1.	Teoría de Ornstein-Zernike inhomogénea para sistemas de un solo componente.	87
6.1.1.	Fundamento teórico	88
6.1.2.	Proceso de cálculo.	92

6.1.3.	Correlaciones pares y triples en fluidos simples. Líquido LJ y líquido lh superenfriado. . . . .	93
6.2.	Generalización de la teoría IOZ para sistemas multicomponentes. . . . .	102
6.2.1.	Ecuación de Ornstein-Zernike Inhomogénea . . . . .	102
6.2.2.	Correlaciones de tres cuerpos en una mezcla de Lennard-Jones. . . . .	105
6.2.3.	Correlaciones de tres cuerpos en una mezcla de esferas duras. . . . .	120
<b>7.</b>	<b>FACTOR DE ESTRUCTURA Y FUNCIÓN DE CORRELACIÓN DI- RECTA TRIPLES EN MEZCLAS DE LÍQUIDOS SIMPLES.</b>	<b>127</b>
7.1.	Simulación del factor de estructura triple y cálculo de $c^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ . . . . .	128
7.1.1.	La ecuación integral inhomogénea. . . . .	133
7.1.2.	Teoría BHP. . . . .	135
7.2.	Factores de estructura. . . . .	135
7.3.	Función de correlación directa triple. . . . .	137
<b>8.</b>	<b>ELECTROLITOS</b>	<b>145</b>
8.1.	Introducción. . . . .	145
8.2.	Modelado de los sistemas iónicos. . . . .	147
8.3.	Estudio de la estructura iónica. . . . .	149
8.4.	El potencial truncado y desplazado. . . . .	150
8.4.1.	Teorías HNC, HNC3 y BHP. . . . .	151
8.4.2.	Simulaciones en el colectivo canónico. . . . .	153
8.4.3.	Influencia del truncamiento del potencial. . . . .	154
8.4.4.	Efecto de la asimetría del tamaño iónico. . . . .	158
8.4.5.	Estructura par. . . . .	161
8.4.6.	Estructura triple. . . . .	164
8.4.7.	Influencia del disolvente. . . . .	174

---

<b>9. RESUMEN Y CONCLUSIONES</b>	<b>181</b>
<b>A. LA ECUACIÓN ORNSTEIN-ZERNIKE PAR.</b>	<b>185</b>
A.1. Introducción. . . . .	185
A.2. La relación de cierre. . . . .	186
A.2.1. La relación de cierre de Percus-Yevick. . . . .	187
A.2.2. La aproximación HNC. . . . .	188
A.2.3. La aproximación RHNC. . . . .	188
A.2.4. La aproximación HMSA. . . . .	188
A.2.5. La aproximación SCVM. . . . .	189
<b>B. MÉTODOS DE RESOLUCIÓN NUMÉRICA DE ECUACIONES IN- TEGRALES</b>	<b>191</b>
B.1. GENERALIDADES . . . . .	191
<b>C. Transformación de Fourier múltiple.</b>	<b>195</b>
<b>D. Transformada de Legendre en sistemas con potencial discontinuo</b>	<b>199</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>201</b>

# Índice de figuras

1.1. Función de distribución par oxígeno-oxígeno ( $g_{OO}^{(2)}(r)$ ) a partir de simulación MD . . . . .	7
2.1. Diagrama que muestra el desplazamiento de fase que tiene lugar en los diferentes rayos difractados por los átomos $i$ y $j$ . Las líneas sólidas muestran los rayos, mientras que las líneas discontinúas muestran la construcción geométrica. . . . .	29
3.1. Representación de las condiciones de contorno periódicas. . . . .	38
3.2. Representación del criterio de mínima imagen para un triplete determinado. . . . .	48
3.3. Función de distribución de tres cuerpos entre los átomos de oxígeno a partir de simulación MD para $r_{12} = r_{13} = 2,75\text{Å}$ , que corresponde al máximo de $g_{OO}^{(2)}(r)$ . . . . .	51
4.1. Comparación entre el potencial de Dzugutov (línea sólida) y el LJ (línea discontinua). Éste último se ha desplazado para ilustrar la coincidencia de los dos potenciales alrededor del mínimo y de la región del núcleo. . . . .	56
5.1. Diagrama de flujo para la obtención de $g^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ mediante la teoría BHP. Los símbolos TF y TH aluden respectivamente a la Transformada de Fourier, y a la transformada de Hankel-Fourier. . . . .	63
5.2. Sistema de referencia . . . . .	64
5.3. Posibles tipos de configuración triplete en una mezcla binaria. . . . .	65
5.4. Gráfica superior: Funciones $t_{\mu\nu}^{\mu\nu\psi}(r)$ del ansatz de factorización de la teoría BHP. . . . .	69

5.5. Funciones de distribución total par. Símbolos: resultados de simulación, líneas: OZ con relación de cierre VM autoconsistente. . . . .	71
5.6. Gráfica superior: derivadas respecto a la densidad de las funciones de correlación directa para la mezcla con $\eta = 0,4$ . Gráfica inferior: detalle de la gráfica superior en la región de las discontinuidades en las derivadas. . . .	73
5.7. Funciones $t_{\mu\nu}^{\mu\xi}(r)$ de partida y derivadas $\partial c_{\mu\xi}^{(2)}(r)/\partial\rho_\nu$ obtenidas al aplicar (5.6). . . . .	74
5.8. Funciones $t_{\mu\nu}^{\mu\xi}(r)$ solución de la ecuación (5.6). . . . .	75
5.9. $c_{\mu\nu\xi}^3(k, k, x)$ vs $k\sigma$ para las configuraciones de triángulo isósceles en una mezcla binaria de esferas duras a $\eta = 0,4$ ( $x=\cos\theta$ ). . . . .	76
5.10. $\tilde{c}_{\mu\nu\xi}^3(k, k, x)$ vs $x$ empleando las Eqs. (5.4) y (5.3) para $\eta = 0,4$ ( $x=\cos\theta$ ). . .	77
5.11. Funciones $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$ y $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$ para configuraciones de contacto. . . . .	79
5.12. Funciones $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$ y $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$ para configuraciones de contacto. . . . .	80
5.13. Funciones $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$ y $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$ para configuraciones de contacto. . . . .	81
5.14. Funciones $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$ y $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$ . . . . .	83
5.15. Funciones $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$ y $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$ . . . . .	84
5.16. Funciones $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$ y $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$ . . . . .	85
6.1. Sistema de referencia para la teoría IOZ. La partícula fuente se encuentra en el origen de coordenadas. . . . .	89
6.2. Diagrama de flujo para la obtención de $g^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ mediante la teoría IOZ. . . . .	94
6.3. Potenciales pares empleados en este apartado; el potencial Ih está dado por la ecuación 4.4 (línea sólida) y el LJ (línea discontinua). Éste último se ha desplazado para ilustrar la coincidencia de los dos potenciales alrededor del mínimo y de la región del núcleo. . . . .	95
6.4. Funciones de distribución par obtenidas mediante simulación y teoría. Gráfica superior: sistema LJ a $T^*=0.73$ . Gráfica inferior: sistema Ih a $T^*=1.6$ . . . . .	96
6.5. Funciones de distribución par para el líquido superenfriado Ih obtenidas mediante diferente simulación MD y diferentes aproximaciones teóricas. . . . .	97

6.6.  $\tau(r)$  calculado mediante la aproximación HNC3 se compara con los resultados de simulación para el caso LJ y el líquido Ih superenfriado. . . . . 99

6.7. Los resultados de teoría y simulación de la función de distribución triplete en configuraciones de triángulo isósceles para el caso LJ son representados frente a  $\theta$  para valores de  $r$  correspondientes a los dos primeros máximos de  $g^{(2)}(r)$  (ver Fig. 6.4. La intensidad de  $g^{(3)}(r, r, \theta)$  para  $r_2 = 2,06$  se ha multiplicado por 5 para poder ser representada en la misma escala del eje que la correspondiente a la primera capa de coordinación. . . . . 100

6.8. Igual que la figura 6.7 pero para el caso Ih superenfriado. Para mayor claridad cada valor de  $r$  correspondiente a los dos primeros máximos de  $g^{(2)}(r)$  más la posición del hombro del segundo pico (ver Fig.6.5), se ha representado por separado desde arriba hacia abajo (ver leyendas). . . . . 101

6.9. Funciones de distribución par calculadas a partir de ecuaciones integrales homogéneas versus simulación para la mezcla A. La notación se explica en la leyenda. . . . . 109

6.10. Funciones de distribución par calculadas a partir de ecuaciones integrales homogéneas versus simulación para la mezcla B. La notación se explica en la leyenda. . . . . 110

6.11. Funciones de distribución par para la mezcla evaluadas a partir de ecuaciones integrales inhomogéneas por medio de la ecuación (6.16), comparadas con resultados de simulación MD. La notación se explica en la leyenda. . . 111

6.12. Dependencia de la estructura del fluido con la elección de la partícula fuente, ilustrada por medio de las funciones de distribución de mezcla  $g_{\alpha\beta} \neq g_{\beta\alpha}$ . 112

6.13. Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  para la mezcla A. . . . . 114

6.14. Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  para la mezcla A. . . . . 115

6.15. Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  para la mezcla A. . . . . 116

6.16. Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  para la mezcla B. . . . . 117

6.17. Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  para la mezcla B. . . . . 118

6.18. Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  para la mezcla A. . . . . 119

6.19. Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  para configuraciones de contacto. 123

6.20. Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  para configuraciones de contacto. 124

6.21. Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  para configuraciones de contacto. 125

7.1. Configuración de triángulo isósceles en el espacio $k$ . . . . .	130
7.2. Sistema de coordenadas para los vectores $\mathbf{k}$ . . . . .	134
7.3. Factores de estructura par $S_{\mu\nu}^{(2)}(k)$ para una mezcla de esferas duras calculados mediante simulación (símbolos) y la ecuación integral SCVM (líneas). . . . .	136
7.4. Factor de estructura triple para una configuración isósceles de partículas iguales $S_{\alpha\alpha\alpha}^{(3)}(k, k, x)$ y $S_{\beta\beta\beta}^{(3)}(k, k, x)$ vs $x = \cos\theta$ . Los símbolos representan los resultados de simulación. La línea discontinua representa la teoría BHP y la línea continua la teoría ISCVM. . . . .	138
7.5. Factor de estructura triple para una configuración isósceles de partículas $S_{\alpha\beta\alpha}^{(3)}(k, k, x)$ y $S_{\beta\alpha\beta}^{(3)}(k, k, x)$ vs $x = \cos\theta$ . Leyenda como en la figura 7.4. . . . .	139
7.6. Factor de estructura triple para una configuración isósceles de partículas $S_{\alpha\alpha\beta}^{(3)}(k, k, x)$ y $S_{\beta\beta\alpha}^{(3)}(k, k, x)$ vs $x = \cos\theta$ . Los símbolos representan los resultados de simulación. Leyenda como en la figura 7.4. . . . .	140
7.7. Dependencia angular de la función de correlación directa triple en el espacio de Fourier para partículas iguales $c_{\alpha\alpha\alpha}^{(3)}(k, k, x)$ y $c_{\beta\beta\beta}^{(3)}(k, k, x)$ . . . . .	141
7.8. Dependencia angular de la función de correlación directa triple en el espacio de Fourier para partículas $c_{\alpha\beta\alpha}^{(3)}(k, k, x)$ y $c_{\beta\alpha\beta}^{(3)}(k, k, x)$ . . . . .	142
7.9. Dependencia angular de la función de correlación directa triple en el espacio de Fourier para partículas $S_{\alpha\alpha\beta}^{(3)}(k, k, x)$ y $S_{\beta\beta\alpha}^{(3)}(k, k, x)$ . . . . .	143
7.10. $c_{\mu\nu\xi}^{(3)}(k, k, x)$ vs $k\sigma$ para una configuración de triángulo isósceles en una mezcla binaria de esferas duras para varias configuraciones. Los símbolos corresponden a la simulación MC (cuadrados huecos, $x = 1$ ; triángulos hacia arriba, $x = 0$ ; círculos huecos, $x = -1$ ) y los círculos rellenos a la regla de la suma (7.19) para $x = -1$ . Las curvas denotan los resultados BHP. . . . .	144
8.1. Función de distribución par de simulación MD para un el potencial de Coulomb truncado y desplazado (tsc, líneas) y el potencial de Coulomb íntegro (fcp, símbolos) en: a) un electrolito 3:3 con $\lambda = 1,0$ y $r_{ts}^* = 6,5$ a $c = 7,78M$ ; b) un electrolito 1:3 con $\lambda = 1,707$ y $c = 2,5M$ . . . . .	156
8.2. Momentos de Stillinger y Lovett para una disolución de electrolito 3:3 con $\lambda = 1,0$ . . . . .	157

8.3. Momentos de Stillinger y Lovett para dos disolución de electrolito 3:3 y 1:3 con $\lambda = 2,0$ y $c=0.89M$ . . . . .	159
8.4. Momentos de Stillinger y Lovett para un electrolito 3:3 con $c = 0,89M$ y diferentes valores $\lambda$ . . . . .	160
8.5. Funciones de distribución de teoría y simulación MD para el potencial truncado y desplazado presentado de los sistemas a) y b) de la figura 8.1. . . . .	162
8.6. Función de distribución par para un electrolito 3:3 con $\lambda = 2,0$ a una concentración $c = 1,67M$ y $r_{ts}^* = 16,5$ . Gráfica superior: comparación entre los potenciales $f_{cp}$ y $tsc$ . Gráfica inferior: Simulación MD y teorías HNC y HNC3. . . . .	163
8.7. Función de distribución triple $g_{\mu\nu\gamma}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ para un electrolito 3:3 con $\lambda = 1,0$ . Los tres gráficos de arriba son para $c = 7,78 M$ y los tres de abajo para $c = 0,89 M$ . . . . .	165
8.8. Función de distribución triple $g_{\mu\nu\gamma}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ para un electrolito 3:3 con $\lambda = 2,0$ y concentración 1.67 M. Las configuraciones son las mismas que las que se presentan en la gráfica 8.9. . . . .	166
8.9. Función de distribución triple $g_{\mu\nu\gamma}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ para un electrolito 1:3 con $\lambda = 3,0$ y concentración 0.89 M. . . . .	167
8.10. Función de distribución triple $g_{\mu\nu\gamma}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ para un electrolito 3:3 con $\lambda = 2,0$ y concentración 0.89 M. . . . .	168
8.11. Fotograma de una configuración de simulación MD para un electrolito 3:3 con $\lambda = 1,0$ a $c = 0,89 M$ . . . . .	169
8.12. Fotograma de una configuración de simulación MD para un electrolito 3:3 con $\lambda = 2,0$ a $c = 0,89 M$ . . . . .	170
8.13. Función de distribución triple $g_{\mu\nu\gamma}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ para un electrolito 3:3 con $\lambda = 3,0$ y concentración 0.89 M. . . . .	171
8.14. Fotograma de una configuración de simulación MD para un electrolito 3:3 con $\lambda = 3,0$ a $c = 0,89 M$ . . . . .	172



8.15. Función de distribución triple para una mezcla de esferas blandas 3:3 con $\lambda = 3,0$ y fracción de empaquetamiento $\eta = 0,1806$ (equivale a $c = 0,89 M$ ), frente al electrolito correspondiente 3:3. Círculos: sistema neutro. Triángulos hacia arriba: sistema cargado. Se han pintado también las líneas como guía visual. . . . .	173
8.16. Electrolitos 3:3 a concentración 0.89 M y $\lambda = 1,0$ ( $\epsilon = 78,358$ ). . . . .	174
8.17. Electrolitos 3:3 a concentración 0.89 M y $\lambda = 1,0$ ( $\epsilon = 78,358$ ). . . . .	174
8.18. Electrolitos 3:3 a concentración 0.89 M y $\lambda = 3,0$ ( $\epsilon = 78,358$ ). . . . .	175
8.19. Electrolitos 3:3 a concentración 0.89 M y $\lambda = 3,0$ ( $\epsilon = 78,358$ ). . . . .	175
8.20. Electrolitos 3:3 a concentración 0.89 M y $\lambda = 3,0$ ( $\epsilon = 78,358$ ). . . . .	176
8.21. Influencia de la constante dieléctrica en la función de distribución triple para una disolución de electrolito 1:3 con $\lambda = 1,707$ y $c = 1,33 M$ . Los círculos blancos son resultados de simulación MD para $\epsilon = 78,358$ , y los círculos negros corresponden a $\epsilon = 36,4$ . Los datos de la aproximación KSA están representados por líneas discontinuas, y los de HNC3 por líneas contínuas. Las líneas finas son para $\epsilon = 78,358$ y las gruesas para $\epsilon = 36,4$ . . . . .	178
8.22. Electrolitos 3:3 a concentración 0.11 M para diferentes valores de la constante dieléctrica. . . . .	179

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

### PRELIMINARES.

De los posibles estados de la materia el estado líquido constituirá el centro de atención de este trabajo. Su estudio conlleva ciertos inconvenientes que no están presentes en otros casos y así, por ejemplo, mientras que en los gases diluidos en general se puede despreciar el efecto de las interacciones entre sus átomos o moléculas, en el caso de los líquidos su mayor agregación impide llevar a cabo este tipo de aproximaciones.

En principio un primer acercamiento intuitivo al estudio de la materia pasaría por la observación y medida de propiedades del sistema que se desee analizar. En este sentido la *Termodinámica* proporciona una serie de relaciones matemáticas entre las diversas propiedades experimentales de los sistemas macroscópicos en equilibrio. Sin embargo, no necesita ningún punto de referencia molecular.

Más allá de la observación o cuantificación de los fenómenos que tienen lugar en la naturaleza está la justificación última de los mismos. En respuesta a ello, una posible vía para afrontar la caracterización de los líquidos vendría dada por el tratamiento de todas y cada una de las partículas de una muestra concreta en términos de sus posiciones y velocidades (*espacio fásico*), tal y como requiere un tratamiento clásico mediante las ecuaciones del movimiento de Newton. A partir de las posiciones de cada ente, y previo conocimiento de la naturaleza de sus interacciones, sería posible determinar la energía potencial, mientras que un tratamiento de las velocidades daría cuenta de la energía cinética. En concreto la *Mecánica Estadística* se encarga de estudiar los sistemas macroscópicos desde un punto de vista microscópico o molecular.

Sin embargo, es fácil imaginar que el elevado número de grados de libertad existente en sistemas constituidos por tantas partículas introduzca complicaciones en los cálculos.

En este aspecto la relación entre la Mecánica Estadística y la Termodinámica facilita el camino acudiendo al uso de *funciones de densidad de probabilidad* que predicen la frecuencia de aparición de las partículas en las regiones del espacio fásico. Suponiendo que el sistema es *ergódico*, y por tanto tiene accesibilidad a todos los puntos del espacio de fases, es posible establecer la equivalencia entre las propiedades estadísticas de un sistema concreto observándolo en diferentes instantes de tiempo (*promedios temporales*) y un conjunto de sistemas (que forman un *colectivo*) con las mismas características que el anterior, pero examinados en un mismo instante. Con esta filosofía las funciones de densidad de probabilidad en combinación con la idea de colectivos de sistemas permiten una relación directa entre las propiedades microscópicas y macroscópicas de un sistema determinado a través del cálculo de promedios.

Esta tesis aborda fundamentalmente el estudio de la *estructura microscópica de los líquidos* empleando herramientas teóricas y de simulación, y dejando a un lado las medidas experimentales que, en este caso, se han empleado como punto de referencia. Además, hemos trabajado con líquidos simples, esto es, constituidos por partículas o átomos caracterizados por una isotropía microscópica, pudiendo así simplificar los tratamientos y hacer incidencia únicamente en los grados de libertad traslacionales.

□ Una vez definido el marco de actuación en el que se va a desarrollar este trabajo es preciso aportar las herramientas adecuadas para llevar a cabo los cálculos. Por un lado se hará uso de la *Teoría de Ecuaciones Integrales*, que establece la relación entre las *funciones de correlación* entre partículas y el potencial de interacción intermolecular. Esta metodología está ampliamente desarrollada en el caso concreto de que las funciones utilizadas se refieran a la relación entre pares de partículas (funciones pares). En el caso de las teorías tipo Ornstein Zernike, el punto de partida es una ecuación integral determinada a la que se acopla otra ecuación llamada *relación de cierre*. La relación de cierre también contiene una serie de funciones pares entre las cuales está la *función puente*, y son precisamente las aproximaciones que se realizan para determinar esta función las que dan lugar a las diferentes teorías. Paralelamente existen ecuaciones integrales triples que relacionan funciones de correlación de tres partículas, y puesto que son una parte importante de este trabajo se describirán convenientemente en el capítulo 2.

Adicionalmente se empleará la *simulación* por ordenador que, como se explicará más adelante, intenta reproducir las características de un sistema 'imitando' el comportamiento de las partículas que lo forman.

□ Por otra parte, el estudio microscópico de un sistema físico requiere el conocimiento de las interacciones entre las partículas que lo forman, esto es, el potencial intermolecular. La energía de interacción se puede separar en diferentes contribuciones en función del

número de partículas que se estén considerando. Más adelante se verá que la primera de esas contribuciones ( $V_1(r)$ ) hace alusión a la existencia de un campo externo como puede ser un campo gravitatorio, eléctrico, etc, o como el presente por ejemplo en los sistemas sometidos a confinamiento (capas, poros, matrices, ...). Nosotros prescindiremos de esta contribución puesto que únicamente trabajaremos con sistemas homogéneos, en los que todas las posiciones ocupadas por las partículas son equivalentes. La segunda contribución del potencial es el denominado *potencial de interacción par* ( $V_2(r_{12})$ ), que establece la energía potencial entre pares de partículas en función de la distancia que las separa. Esta es la contribución más importante al potencial intermolecular en sistemas homogéneos poco densos y su determinación constituye en sí un amplio campo de estudio. En este trabajo se considerarán exclusivamente potenciales de este tipo entre los cuales los más utilizados por su sencillez y buenos resultados son el denominado potencial de *esferas duras* (*HS*) y el potencial de *Lennard-Jones* (*LJ*). En los sistemas más densos donde la probabilidad de acercamiento entre tripletes de partículas en una región dada del espacio es grande, se hace necesaria la consideración de un término adicional; el *potencial de tres cuerpos* ( $V_3(r_{123})$ ). Normalmente cuando se trata de partículas esféricas el potencial de tres cuerpos resulta del principio de exclusión de Pauli por solapamiento de las nubes electrónicas y de las interacciones entre los momentos dipolares fluctuantes de las mismas. Mientras que el primer efecto tiene menos importancia y es más difícil de modelar, el segundo está descrito de una manera apropiada en muchas ocasiones a través del potencial de tres cuerpos de *Axilrod-Teller*. En este trabajo no se hará uso de este tipo de potenciales, aunque es necesario hacer una mención especial a su existencia puesto que en los casos en los que sí se utiliza cobran gran importancia las funciones de distribución triple, objeto de estudio de esta tesis.

El principio de aditividad par, que supone exclusivamente la contribución de  $V_2$  al potencial, proporciona en general buenos resultados porque los efectos triples se pueden incluir parcialmente en los 'potenciales pares efectivos' (Allen y Tildesley, 1987; Gubbins y Quirke, 1996). Normalmente los potenciales pares usados en simulación son de este tipo, incluyendo todas las contribuciones de N-cuerpos. Sin embargo, una consecuencia de esta aproximación es que los potenciales pares necesarios para reproducir datos experimentales pueden depender de la densidad, la temperatura, etc. En el capítulo 4 se resumirán de manera breve los principales potenciales empleados en cada etapa de la tesis.

□ Como ya se ha mencionado anteriormente, a la hora de estudiar un sistema es necesario atribuirle un potencial de interacción a las partículas que lo integran para dar lugar a un *modelo* determinado, y la validez de éste dependerá de su capacidad para reproducir las propiedades experimentales del referido sistema. En este sentido habrá que recurrir a los cálculos de simulación usando el modelo hipotético y posteriormente compararlos

con los resultados obtenidos mediante la experimentación. Si el acuerdo entre ambos es satisfactorio podrá aceptarse el modelo como adecuado para representar el sistema en cuestión, de manera que en este contexto la simulación se emplea como 'test de modelos'. Una vez que un modelo ha quedado suficientemente corroborado gracias a la experimentación estará listo para ser utilizado por otros métodos de la Mecánica Estadística. Así, por ejemplo, podrá ser introducido en el formalismo de la teoría de ecuaciones integrales con el objeto de caracterizar al sistema. Además, en el supuesto de creación de nuevas aproximaciones teóricas el empleo de estos modelos dará lugar a resultados que, al ser contrastados con los datos de simulación de referencia, permitirán la aceptación o rechazo de esas nuevas aproximaciones. En tales condiciones los modelos se emplean como 'test de teorías'.

□ Una de las propiedades más empleadas en el estudio de la estructura de líquidos es la *función de distribución par* ( $g^{(2)}(\mathbf{r})$ ), que para sistemas homogéneos representa la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia dada  $r$  de otra, respecto a la misma probabilidad para un sistema de partículas no interaccionantes. La transformada de Fourier de esta función está directamente relacionada con el denominado *factor de estructura* ( $S^{(2)}(\mathbf{k})$ ), el cual a su vez se puede medir experimentalmente por ejemplo mediante difracción de neutrones. He aquí, pues, un ejemplo claro de la relación entre dos propiedades ( $g^{(2)}(\mathbf{r})$  y  $S^{(2)}(\mathbf{k})$ ) de cuya comparación se puede dilucidar la validez del modelo que ha sido empleado en los cálculos de la función de distribución.

Existen también algunos experimentos que permiten calcular de forma indirecta el efecto de las correlaciones de tres cuerpos, y aunque no son tan concluyentes como los destinados al cálculo del factor de estructura par, han servido para validar aproximaciones teóricas de índole diversa. De entre ellos cabe destacar los estudios de dependencia del factor de estructura con la presión (Egelstaff *et al*, 1969).

## MOTIVACIÓN DE LA TESIS.

Entre los sistemas más ampliamente analizados destaca el agua por su importancia en procesos industriales y su implicación en los sistemas biológicos. Consecuentemente su estudio ha suscitado un gran interés y ha dado lugar a una gran cantidad de contribuciones tanto desde el punto de vista de la teoría como de la simulación. En uno de esos trabajos Lombardero *et al.* (1999) utilizaron un determinado modelo de interacción para las moléculas de agua, y obtuvieron una serie de resultados termodinámicos y estructurales empleando una teoría de ecuaciones integrales molecular. Se observó que en condiciones normales de presión y temperatura el tratamiento teórico producía resultados más bien pobres. Por otra parte, y en contra de lo que cabía esperar, se observó una disminución de la estructura par del líquido al bajar la temperatura. Todo ello nos indujo a considerar

el análisis de las funciones de correlación de tres cuerpos para aclarar estos resultados.

Una de las características más importantes que presenta el agua es su gran tendencia a la formación de enlaces de hidrógeno, que en las fases líquidas y sólidas conducen a la creación de una red tetraédrica estable. La estabilidad de este entramado no es debida únicamente a la fuerza del enlace de hidrógeno, sino que también se da la circunstancia de que los centros de asociación en el agua se disponen en una ordenación tetraédrica alrededor del oxígeno. Así, el ángulo de enlace del agua es  $105^\circ$  – muy próximo al ángulo tetraédrico ( $109^\circ$ ) – mientras que los pares de electrones no enlazados se sitúan aproximadamente en las otras posiciones tetraédricas. Esta malla de enlaces de hidrógeno da lugar a una serie de propiedades atípicas en el agua entre las que se encuentran su elevado punto de fusión y de ebullición, su alta constante dieléctrica y tensión superficial, su baja compresibilidad, el hecho de que su densidad máxima se presente a  $4^\circ C$  y que el líquido se contraiga respecto al sólido durante la fusión.

Existen modelos para representar el agua que tienen en cuenta la geometría molecular aceptando la existencia de centros de interacción con carga dentro de la molécula. En estos casos su estudio plantea ciertos inconvenientes tanto desde el punto de vista de la simulación como de la teoría, puesto que el establecimiento de un modelo de potencial en el que se considera la anisotropía microscópica de la molécula obliga a tener en cuenta de un modo explícito los grados de libertad orientacionales, con la consiguiente complicación de los cálculos e incremento en el tiempo utilizado para llevarlos a cabo. Algunos potenciales consideran a la molécula como un ente rígido, es decir, sin considerar la polarización molecular ni el ángulo de flexión de forma explícita (TIP4 (Jorgensen, 1982), SPC (Berendsen *et al.*, 1981), SPCE (Berendsen *et al.*, 1987)), otros tienen en cuenta que los enlaces son flexibles (Lie y Clementi, 1986), otros incorporan de manera explícita efectos de N-cuerpos a través de la polarizabilidad (Halley *et al.*, 1993), e incluso algunos permiten su disociación, como es el caso del modelo de fuerzas centrales (Lemberg y Stillinger, 1975).

En el ya mencionado trabajo de Lombardero *et al.* (1999) se hace un estudio completo del modelo SPCE del agua mediante teoría de ecuaciones integrales y simulación. Los cálculos teóricos se desarrollaron según la aproximación molecular de la cadena hiperreticulada de referencia (*RHNC*), y los resultados fueron comparados con los correspondientes a simulaciones de dinámica molecular. Como sistema de referencia para la teoría RHNC se empleó el fluido de esferas duras, que en general proporcionó datos termodinámicos aceptables. Como ya se ha dicho, a bajas temperaturas se obtuvieron resultados inesperados para la estructura par que parecían poner en tela de juicio la idoneidad de la relación de cierre utilizada. Por un lado se llevaron a cabo cálculos en condiciones termodinámicas ambientales, esto es, a una temperatura de  $298,15 K$  y densidad  $\rho = 0,997 g/cm^3$ . En

estas condiciones se observó que las funciones de distribución átomo-átomo RHNC, es decir,  $g_{OO}^{(2)}(r)$ ,  $g_{OH}^{(2)}(r)$  y  $g_{HH}^{(2)}(r)$ , diferían sustancialmente de los resultados de simulación. Asimismo, otro detalle que llamaba la atención es que la teoría HNC, que no utiliza ningún sistema de referencia, proporcionaba resultados similares a la RHNC. Es decir, parecía que la inclusión del sistema de referencia de esferas duras no tenía ningún efecto en los resultados estructurales. Además, como se observa en la figura 1.1, para una densidad de  $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$  la función de distribución  $g_{OO}^{(2)}(r)$  a  $700 \text{ K}$  posee más estructura que la correspondiente a  $400 \text{ K}$ , mientras que a  $300 \text{ K}$  se aprecia nuevamente un aumento de la estructura par.

En definitiva, una explicación de estos fenómenos parecía requerir el análisis de las funciones de distribución más allá de la contribución par. Con esta idea en mente se llevaron a cabo cálculos de la función de distribución de tres cuerpos en el agua que revelaron la importancia de dicha función en el análisis estructural de este sistema. En el capítulo 3 se detallan estos resultados como un ejemplo de cálculo de  $g^{(3)}$  mediante simulación, y se comprobará que la disminución de la estructura par está asociada a un aumento en la estructura triple resultado del ordenamiento tetraédrico de los átomos de oxígeno.

Puesto que en la bibliografía existían numerosos ejemplos del cálculo de la función de distribución  $g^{(3)}$  en sistemas de un único componente, los resultados de simulación de Lombardero *et al.* (1999) constituían en este aspecto una aportación más, pero a nivel molecular. Además, en el citado trabajo se habían empleado las correlaciones de tres cuerpos para aclarar los resultados de la variación de la estructura par con la temperatura. En este sentido las aportaciones hechas desde el punto de vista de las funciones de distribución triplete estimularon el interés por tales funciones, convirtiéndose en el centro de este trabajo de tesis. En particular, nuestro interés se ha centrado tanto en sistemas puros como en mezclas de líquidos simples generalizando diversas aproximaciones teóricas, y haciendo especial hincapié en la información que las funciones de distribución triple ofrecen sobre la geometría local.

## ORGANIZACIÓN DE LA TESIS.

⇨ El fundamento teórico relevante en la descripción de los líquidos está parcialmente esquematizado en el **capítulo 2**, donde únicamente se recogen los principios básicos para el establecimiento de puentes de unión entre la estructura microscópica de los líquidos y sus propiedades macroscópicas a través de la Termodinámica Estadística. Asimismo se avanzan las relaciones fundamentales que serán de gran utilidad en la determinación de las correlaciones de tres cuerpos.

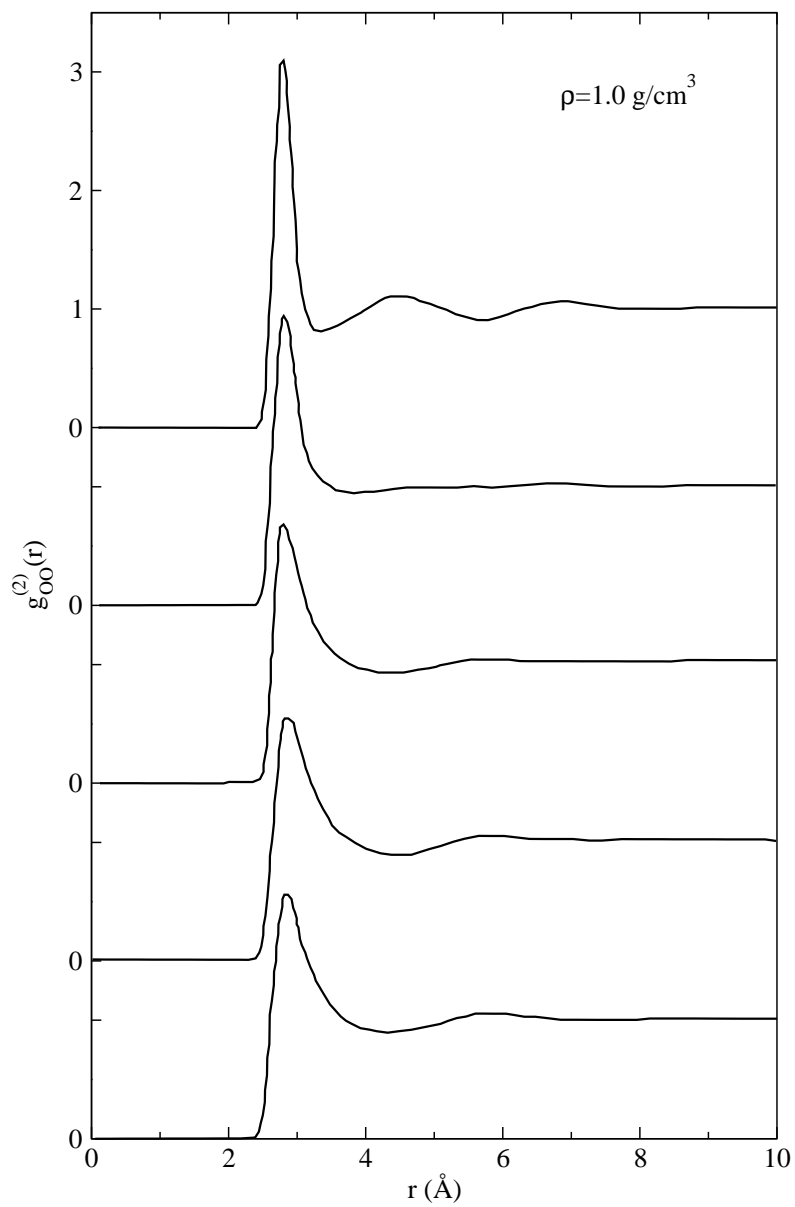


Figura 1.1: Función de distribución par oxígeno-oxígeno ( $g_{OO}^{(2)}(r)$ ) a partir de simulación MD



⇨ En el **capítulo 3** se hace un breve resumen de las dos técnicas de simulación que se han empleado en este trabajo. La simulación por ordenador intenta reproducir el comportamiento de sistemas reales por medio de cálculos en colectivos de partículas que interactúan entre sí a través de un potencial intermolecular dado. La *simulación Monte Carlo (MC)* genera configuraciones de partículas vinculadas a una probabilidad de transición de un estado inicial a otro final en función de la diferencia de energía entre ambos. La *simulación de Dinámica Molecular (MD)*, sin embargo, resuelve las ecuaciones del movimiento asociadas a las partículas que integran el colectivo que se esté tratando.

⇨ Los potenciales intermoleculares utilizados a lo largo de la tesis se han recopilado en el **capítulo 4** haciendo una breve referencia a su relación con los sistemas que representan.

⇨ El **capítulo 5** está dedicado al cálculo teórico de correlaciones de tres cuerpos en el contexto de la teoría de Barrat, Hansen y Pastore (Barrat *et al.*, 1988) o teoría *BHP*. Según estos autores es posible describir la función de correlación directa triple  $c^{(3)}(r_{12}, r_{13}, r_{23})$  de un sistema como un ansatz de factorización consistente en el producto de tres funciones pares (idénticas), las cuales en el límite de baja densidad se comportan como la función de correlación total par  $h^{(2)}(r) = g^{(2)}(r) - 1$ . En el formalismo de la teoría BHP la función de distribución triple  $g^{(3)}(r_{12}, r_{13}, r_{23})$  se puede obtener a partir de una ecuación integral triple en la que previamente se ha introducido  $c^{(3)}$  de forma apropiada. Por simplicidad esta ecuación integral se resuelve en el espacio de Fourier, y con posterioridad la función de distribución triplete obtenida a partir de ella se invierte para calcular  $g^{(3)}(r_{12}, r_{13}, r_{23})$ . Una manera de comprobar la validez de esta aproximación consiste en la comparación directa con datos de simulación para determinar hasta qué punto el ansatz para  $c^{(3)}$  es apropiado. En el mencionado capítulo además de hacer una revisión de esta teoría en el caso de un solo componente, se llevará a cabo una extensión de la misma al caso de mezclas, lo que constituye una de las aportaciones originales de este trabajo.

⇨ El **capítulo 6** contiene los detalles relacionados con la teoría de Ornstein-Zernike inhomogénea (IOZ) para el cálculo de funciones de distribución de tres cuerpos. En este formalismo cada triplete de partículas se coloca en un sistema de referencia ficticio en el que una de las partículas se sitúa en el origen de coordenadas y se considera como fuente de un potencial perturbativo. Esto permite que el sistema pueda ser tratado dentro de un contexto correspondiente a los sistemas inhomogéneos. Esto constituye el método de la partícula fuente de Percus (1964). Además, al considerar un potencial perturbativo centrado en la partícula fuente, se rompe la equivalencia entre las posiciones del triplete.

La ecuación integral inhomogénea que se usa en el marco de esta teoría se resuelve en el espacio real mediante una transformación de Legendre discreta. Aunque la metodología que acompaña este cálculo está convenientemente descrita en este capítulo, los detalles

---

específicos propios de sistemas con potenciales discontinuos se recogen en el **apéndice D**.

Una de las contribuciones originales de esta tesis se centra en la extensión al caso de sistemas multicomponentes de la teoría de IOZ, y con el fin de estimar la validez de esa generalización se ha tomado como ejemplo el caso de mezclas binarias realizándose cálculos para los potenciales de esferas duras y Lennard Jones.

También se ha aplicado la teoría IOZ al caso de un solo componente en un fluido superenfriado con ordenamiento típico icosaédrico. Tomando como referencia la simulación MD se han comparado los resultados obtenidos mediante diferentes teorías, y entre ellas también la RHNC. Nuevamente, al igual que en el caso del agua, se ha comprobado que el sistema de referencia proporcionado por el fluido de esferas duras no es capaz de capturar los detalles de la estructura par derivadas de geometrías locales muy diferentes a la propia del potencial de esferas duras.

⇒ Las funciones de correlación directa de tres cuerpos son especialmente importantes en el contexto de algunas teorías que estudian el fenómeno de cristalización, así como en las propiedades dinámicas de sistemas superenfriados. En el **capítulo 7** se recopilan los resultados de factores de estructura y funciones de correlación directa de tres cuerpos en el espacio de Fourier obtenidos mediante simulación MC, y se comparan con los tratamientos teóricos desarrollados en este trabajo.

⇒ En el **capítulo 8** se recogen las aportaciones de las teorías BHP e IOZ a un caso concreto de sistema multicomponente como es el de una mezcla binaria en electrolitos. En sistemas asociativos como los que se tratarán aquí las correlaciones entre más de dos partículas juegan un papel muy relevante dado que incluso a densidades bajas la geometría local derivada de las condiciones de electroneutralidad se aparta notablemente del comportamiento ideal.

⇒ El **apéndice A** contiene una breve descripción de la ecuación Ornstein-Zernike par y algunas de las relaciones de cierre que se han empleado en los diferentes capítulos.

⇒ El **apéndice B** hace una breve revisión de los principales métodos numéricos utilizados en la resolución de las ecuaciones integrales de este trabajo.



# Capítulo 2

## MECÁNICA ESTADÍSTICA

### *2.1. Introducción*

Desde un punto de vista puramente práctico el estudio de los líquidos se lleva a cabo a través de la observación y medida experimental de una serie de propiedades que caracterizan al sistema en cuestión. Estas propiedades macroscópicas se relacionan de una manera directa con la composición química de la sustancia, es decir, con las partículas microscópicas que la componen, de modo que en último término el comportamiento macroscópico de un sistema está directamente relacionado con su comportamiento molecular. Por este motivo el estudio teórico de los líquidos emplea como herramienta la Mecánica Estadística a fin de poder manejar conceptos y funciones que están íntimamente ligados al comportamiento de átomos y moléculas, y que al mismo tiempo se relacionan con las magnitudes macroscópicas.

La importancia de este tipo de tratamientos no solamente está asociada a la caracterización y justificación de las propiedades observadas en un sistema dado, sino que también cobra gran relevancia a nivel predictivo permitiendo determinar el posible comportamiento real de sistemas en determinadas condiciones.

### *2.2. Fundamentos de la Mecánica Estadística.*

El hamiltoniano de un sistema de un solo componente con  $N$  partículas se expresa como:

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 + V(\mathbf{r}^N) \quad (2.1)$$

donde  $m$  es la masa de la partícula,  $\mathbf{r}^N = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  y  $\mathbf{p}^N = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ , siendo  $r_i$  y  $p_i$  ( $1 \leq i \leq N$ ) respectivamente las posiciones y momentos de las  $N$  partículas, y cuya combinación describe el *espacio de fases* del sistema. El primer sumando de (2.1) es la energía cinética  $E_c$  y  $V$  es la energía potencial. En la práctica el término correspondiente a la energía potencial se puede descomponer en distintas contribuciones según la expresión

$$V_N(N) = \sum_{i=1}^N \Phi(i) + \frac{1}{2!} \sum_{i=1, j=1}^N V_2(ij) + \frac{1}{3!} \sum_{i=1, j=1, k=1}^N V_3(ijk) + \dots \quad (2.2)$$

El término  $V_2(ij)$  se refiere al potencial de interacción entre pares de partículas,  $V_3(ijk)$  es el correspondiente a los tripletes, y así sucesivamente. En este trabajo únicamente se emplearán potenciales pares como los que se describirán en el capítulo 4, desestimándose todos los términos  $V_n(\mathbf{r})$ , para  $n \geq 3$ . El primer término ( $\Phi(i) \equiv V_1(i)$ ) corresponde al acoplamiento de un potencial externo, y aunque no se utilizará de forma explícita en ningún sistema de los que se estudia en este trabajo, su presencia resulta de gran importancia por dos motivos. Por un lado es fundamental para introducir el formalismo del funcional de la densidad que nos permite deducir la ecuación de Ornstein-Zernike, y por otro lado juega un papel esencial en el contexto de la ecuación integral Ornstein-Zernike inhomogénea, tal y como se explica en el capítulo 6.

La caracterización de un sistema determinado se puede satisfacer de modo completo a partir de las coordenadas del espacio fásico y las ecuaciones del movimiento de Hamilton. Sin embargo, como se mencionó en el apartado anterior, el estudio de sistemas microscópicos obliga a manejar un elevado número de partículas, y por tanto en principio resulta prácticamente imposible afrontar el análisis de un sistema con un gran número de grados de libertad empleando la Mecánica Clásica a través de las ecuaciones de Hamilton. Para solucionar este inconveniente la Mecánica Estadística se sirve de la *Hipótesis ergódica* (McQuarrie, 1976), en la que se supone que la evolución temporal de un sistema le permite recorrer todos los puntos accesibles del espacio fásico. De este modo se puede recurrir al empleo de funciones de densidad de probabilidad (Díaz, 1979)  $P^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$  para calcular el valor promedio de una variable en términos de las posiciones y los momentos

$$\langle A \rangle = \int \int A_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) P^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N, \quad (2.3)$$

donde  $P^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$  representa la probabilidad de que en un instante  $t$  la partícula 1 esté entre  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1$  y su impulso entre  $\mathbf{p}_1$  y  $\mathbf{p}_1 + d\mathbf{p}_1$ , la partícula 2 esté entre  $\mathbf{r}_2$  y  $\mathbf{r}_2 + d\mathbf{r}_2$  y su impulso entre  $\mathbf{p}_2$  y  $\mathbf{p}_2 + d\mathbf{p}_2$ , etc.

En algunas ocasiones no es necesaria toda la información que proporciona  $P^{(N)}$ , sino que únicamente interesa una densidad de probabilidad en términos de coordenadas y momentos de un número pequeño de partículas  $P^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n)$ . Para obtener esta función se

integrará  $P^{(N)}$  respecto de las coordenadas y momentos de las  $(N-n)$  moléculas restantes.

$$P^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n) = \int \int P^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^{N-n} d\mathbf{p}^{N-n}. \quad (2.4)$$

Análogamente se pueden definir las funciones de distribución  $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ , de modo que  $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$  represente la probabilidad de que cualquiera de las  $N$  partículas se encuentre en el elemento  $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1$  alrededor de  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{p}_1$ , cualquier otra partícula esté en  $d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2$  alrededor de  $\mathbf{r}_2$  y  $\mathbf{p}_2$ , etc. Si todas las partículas del sistema son iguales, habrá  $N!$  maneras posibles de colocar las moléculas, cumpliéndose la relación

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = N! P^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N). \quad (2.5)$$

De forma similar a como ocurría con  $P^{(N)}$  puede que únicamente nos interese la probabilidad de que un subgrupo de  $n$  moléculas se encuentre en el elemento de volumen  $d\mathbf{r}^n d\mathbf{p}^n$  alrededor de  $\mathbf{r}^n$  y  $\mathbf{p}^n$ , independientemente de las posiciones y momentos de las  $(N-n)$  moléculas restantes. Puesto que hay  $N!/(N-n)!$  maneras de elegir  $n$  moléculas entre las  $N$  del sistema, se tiene que

$$f^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n). \quad (2.6)$$

Teniendo en cuenta la definición (2.4)  $f^{(n)}$  puede expresarse también como

$$f^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \int \int P^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^{N-n} d\mathbf{p}^{N-n}. \quad (2.7)$$

Si ahora despejamos  $P^{(N)}$  de (2.5) y  $P^{(n)}$  de (2.6), y las sustituimos en (2.4), llegamos a

$$f^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n) = \frac{1}{(N-n)!} \int \int f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^{N-n} d\mathbf{p}^{N-n}. \quad (2.8)$$

A partir de la manipulación de estas funciones de densidad de probabilidad se pone de manifiesto la relevancia de la identidad de las partículas que constituyen un sistema dado. Este detalle cobra mayor importancia aún en el cálculo de las funciones de distribución, y en concreto supone una gran ayuda a la hora de generalizar dichas funciones para el caso de sistemas multicomponentes, tal y como se verá en capítulos posteriores.

Concretamente la densidad de probabilidad  $f_o(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, N)$  de un sistema de  $N$  partículas en el **colectivo canónico** se describe como

$$f_o^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{N!} h^{-3N} \frac{\exp[-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)]}{Q_N(V, T)}, \quad (2.9)$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $\beta = (KT)^{-1}$  y  $Q_N(V, T)$  es la función de partición canónica

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} h^{-3N} \int \int \exp[-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)] d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \quad (2.10)$$

El promedio en el colectivo de una función  $G(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  dependiente de las posiciones y los momentos de las partículas se define como

$$G = \int \int G(\mathbf{r}, \mathbf{p}) f_o(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \quad (2.11)$$

En sistemas conservativos se puede llevar a cabo la integración sobre los momentos en (2.10), dando lugar a un factor  $\Lambda = (2\pi m K_B T)^{(1/2)}$  por cada grado de libertad. Esto conduce a

$$Q_N(V, T) = \frac{\Lambda^{-3N}}{N!} V^N Z_N(V, T), \quad (2.12)$$

donde  $Z_N$  es la integral de configuración

$$Z_N(V, T) = \int \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N. \quad (2.13)$$

En el colectivo canónico la conexión entre la Mecánica Estadística y la Termodinámica se establece a partir de la relación

$$F = -K_B T \log Q_N(V, T), \quad (2.14)$$

siendo  $F$  la energía libre de Helmholtz, es decir, el potencial termodinámico correspondiente al sistema con  $N$ ,  $V$  y  $T$  fijos. En definitiva con esta expresión hemos conseguido relacionar una magnitud macroscópica ( $F$ ) con otra microscópica o estadística ( $Q_N(V, T)$ ). Adicionalmente, en un sistema ideal el potencial de interacción entre las partículas es nulo ( $V_N = 0$ ), y entonces la integral de configuración es proporcional al volumen del sistema ( $Z_N = V^N$ ), y la función de partición canónica (2.10) viene dada por la expresión

$$Q_N^{id}(V, T) = \frac{\Lambda^{-3N}}{N!} V^N. \quad (2.15)$$

Utilizando las expresiones anteriores la función de partición del sistema se puede reescribir como

$$Q_N(V, T) = Q_N^{id} \frac{Z_N(V, T)}{V^N}. \quad (2.16)$$

Tomando logaritmos en ambos lados la energía libre se separa de forma natural en una contribución ideal, y otra de exceso. De esta manera se define un funcional  $F_{id}$  como la parte ideal de  $F$  y  $F_{ex}$  como la contribución debida a las interacciones entre las partículas.

$$F = F_{id} + F_{ex}. \quad (2.17)$$

Si se hace uso de la aproximación de Stirling y de la expresión (2.14) se tiene que la energía libre por partícula es

$$\beta \frac{F_{id}}{N} = \log \rho + 3\Lambda - 1. \quad (2.18)$$

Por otra parte, también resulta de gran utilidad relacionar los potenciales termodinámicos con otras variables termodinámicas, y esto se consigue a través de la transformada de Legendre. Así, por ejemplo, es posible demostrar que  $F$  es la transformada de Legendre de la energía interna considerando  $T$  y  $V$  como variables independientes ( $F = U - TS$ ). Teniendo en cuenta el hecho de que  $F$ , al igual que los otros potenciales termodinámicos, es una función de estado y por tanto tiene diferencial exacta, se deducen estas relaciones

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T ; \quad (2.19)$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V ; \quad (2.20)$$

$$U = \left( \frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)} \right)_V , \quad (2.21)$$

que como se verá más tarde son de gran utilidad en los cálculos de propiedades termodinámicas.

Si se considera el **colectivo gran canónico**  $(\mu, V, T)$  se puede definir la densidad de probabilidad  $f_o(r^N, p^N, N)$  para  $N$  partículas a temperatura  $T$  de la siguiente forma:

$$f_o(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, N) = \frac{1}{N!} h^{-3N} \frac{\exp(N\beta\mu) \exp(-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N))}{\Xi(\mu, V, T)}, \quad (2.22)$$

donde  $\Xi$  representa la función de partición gran canónica

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} h^{-3N} \exp(N\beta\mu) \int \int \exp(-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (2.23)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \exp(N\beta\mu) Q_N(V, T) \quad (2.24)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} Z_N(V, T), \quad (2.25)$$

y la actividad  $z$  se define como

$$z = \frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3}. \quad (2.26)$$

La variable  $\mu$  es el potencial químico y es la conjugada del número de moléculas. Se puede definir como la derivada parcial del potencial termodinámico  $F$  en función del número de partículas. En particular, para el gas ideal

$$\beta\mu^{id} = \left( \frac{\partial \beta F^{id}}{\partial N} \right)_{V, T} = \log \rho + 3 \log \Lambda. \quad (2.27)$$



Comparando esta expresión con (2.18) se llega a la conclusión de que para el gas ideal

$$z = \rho. \quad (2.28)$$

Para la densidad de probabilidad de equilibrio se cumple que

$$\Omega = -\beta^{-1} \log \Xi, \quad (2.29)$$

siendo  $\Omega$  el gran potencial.

La probabilidad de que el sistema contenga  $N$  partículas independientemente de sus coordenadas y momentos se obtiene integrando adecuadamente (2.9)

$$P(N) = \int \int f_o(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = \frac{1}{\Xi} \exp(N\beta\mu) Q_N(V, T) = \frac{1}{\Xi} \frac{z^N}{N!} Z_N(V, T). \quad (2.30)$$

Teniendo en cuenta (2.11), en el colectivo gran canónico el valor medio de una propiedad  $X$  que depende de las coordenadas de las partículas se define como

$$\langle X \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} X P(N) \quad (2.31)$$

En concreto

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N P(N) = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \log z} = \frac{\partial \log \Xi}{\partial \log z}. \quad (2.32)$$

La desviación cuadrática media de  $N$  proporciona una medida de la fluctuación en el número de partículas alrededor de su valor medio:  $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$ . Concretamente, una expresión para esta desviación se obtiene de

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta\mu} = \frac{\partial^2 \log \Xi}{\partial (\beta\mu)^2} = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2, \quad (2.33)$$

de modo que se cumple la propiedad

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = \frac{1}{\langle N \rangle} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta\mu}. \quad (2.34)$$

A temperatura constante se tiene la relación (Díaz, 1979; Hansen y McDonald, 1986)

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = \rho K T \chi_T, \quad (2.35)$$

donde  $\chi_T = 1/\rho(\partial\rho/\partial P)_T$  es la compresibilidad isoterma.

Finalmente, de las ecuaciones (2.9), (2.22) y (2.30) se deduce que los colectivos canónico y gran canónico están relacionados de la siguiente forma

$$f_o(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, N) = P(N) f_o^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \quad (2.36)$$

### 2.2.1. Densidad de partículas de equilibrio y funciones de distribución.

La integración de las funciones  $f^{(n)}$  respecto de los momentos da lugar a la densidad de partículas de equilibrio  $\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n)$ , de modo que  $\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n)$  es  $N!/(N-n)!$  veces la probabilidad de encontrar  $n$  partículas del sistema con coordenadas en el elemento  $d\mathbf{r}^n$  independientemente de las otras partículas y de todos los momentos.

En el **colectivo canónico** la densidad de equilibrio se obtiene a partir de (2.9)

$$\begin{aligned}\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) &= \frac{N!}{(N-n)!} \frac{h^{-3N}}{N!} \frac{\int \int \exp[-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p})] d\mathbf{r}^{N-n} d\mathbf{p}^N}{Q_N(V, T)} \\ &= \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^{(N-n)}}{Z_N(V, T)},\end{aligned}\quad (2.37)$$

y cumple la condición de normalización

$$\int \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n = \frac{N!}{(N-n)!}.\quad (2.38)$$

Partiendo del concepto de función de densidad de probabilidad es posible definir las funciones de correlación  $g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  de la siguiente forma

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \prod_{i=1}^n \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_i) g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n).\quad (2.39)$$

La función  $g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  se denomina función de correlación puesto que si las moléculas fueran independientes unas de otras, entonces  $\rho^{(n)}$  sería simplemente un producto de densidades  $\rho^{(1)}$  (probabilidad de sucesos independientes), de donde  $g^{(n)}$  representa el efecto de las correlaciones que se establecen entre las partículas por acción de los potenciales intermoleculares  $u_2, u_3, \dots$  etc.

Del mismo modo, en el **colectivo gran canónico** se define la densidad de probabilidad de equilibrio en función de (2.30) y (2.37)

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \sum_{N \geq n}^{\infty} P(N) \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N \geq n}^{\infty} \frac{z^N}{(N-n)!} \int \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^{(N-n)},\quad (2.40)$$

y cumple la condición de normalización

$$\int \rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n = \left\langle \frac{N!}{(N-n)!} \right\rangle.\quad (2.41)$$

Teniendo en cuenta las condiciones de normalización (2.41) para  $n = 1$  y  $n = 2$  se tiene que

$$\int \int [\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2.\quad (2.42)$$

Si el sistema es homogéneo,  $\rho^{(1)}(r) = \rho$  y haciendo uso de (2.41) y (2.35) se llega a una ecuación que relaciona directamente la función de distribución par y la compresibilidad isoterma

$$1 + \rho \int [g^{(2)}(\mathbf{r}) - 1] d\mathbf{r} = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = \rho K T \chi_T. \quad (2.43)$$

La relación entre la densidad de  $n$  partículas y la función de distribución es similar a la expresada para el colectivo canónico

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \prod_{i=1}^n \rho^{(1)}(\mathbf{r}_i) g^{(n)}(\mathbf{r}^n). \quad (2.44)$$

Insertando la ecuación (2.40) en (2.44) y haciendo el cambio de variable  $(N - n) = m$  se obtiene la expresión

$$\Xi \left( \frac{\rho}{z} \right)^n g^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \exp[-\beta V_n(\mathbf{r}^n)] + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{z^m}{m!} \int \dots \int \exp[-\beta V_{n+m}(\mathbf{r}^{n+m})] d\mathbf{r}^{n+1} \dots d\mathbf{r}^{n+m} \quad (2.45)$$

En el límite de baja densidad,  $\rho \rightarrow 0$ ,  $z \rightarrow 0$ ,  $\rho/z \rightarrow 1$  y  $\Xi \rightarrow 1$ , de modo que la expresión anterior se convierte en

$$g^{(n)}(\mathbf{r}^n) \sim \exp[-\beta V_n(\mathbf{r}^n)]. \quad (2.46)$$

Es decir, en el límite de baja densidad la función de distribución equivale a la exponencial del potencial de interacción.

### **Función de distribución radial y triple.**

El caso particular de  $n = 2$  es el correspondiente a las correlaciones pares y da origen a la función de distribución par  $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , de gran importancia fundamentalmente por dos motivos. En primer lugar se puede determinar experimentalmente a través de difracción de rayos X o de neutrones, y su comparación con la misma función calculada a partir de un modelo de potencial determinado puede servir como un punto de referencia para la aceptación o rechazo de dicho modelo. Además, en aquellos sistemas donde las interacciones pares sean dominantes, su conocimiento permite caracterizar la mayor parte de propiedades macroscópicas del sistema.

En un líquido homogéneo e isótropo de moléculas de simetría esférica  $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  dependerá únicamente de la distancia relativa entre las moléculas 1 y 2, pudiéndose expresar como  $g^{(2)}(r)$ . El significado físico de esta función queda determinado en virtud de

las ecuaciones (2.6), (2.44) y (2.41), a partir de las cuales se concluye que  $\rho g(r)dr$  es la probabilidad de que dada una molécula en el origen de  $\mathbf{r}$ , se encuentre otra molécula en  $d\mathbf{r}$ . Esta probabilidad está normalizada como sigue

$$\int_0^\infty \rho g(r)4\pi r^2 dr = N - 1 \sim N. \quad (2.47)$$

De hecho,  $\rho g(r)4\pi r^2 dr$  es realmente  $n(r)dr$ , esto es, el número de moléculas situadas entre  $r$  y  $r + dr$  alrededor de una molécula central. Consecuentemente la densidad local del líquido podrá obtenerse como el producto de la función de distribución par y la densidad correspondiente al seno del líquido ( $\rho(r) = \rho g(r)$ ), tal y como se expresa de forma general en la ecuación (2.44).

Asimismo, la función de distribución de tres cuerpos  $g^{(3)}(r, s, t)$  representa la probabilidad de encontrar tres partículas con distancias relativas entre ellas  $r$ ,  $s$  y  $t$ . Aplicando las definiciones correspondientes se puede demostrar que el número de tripletes con distancias  $r$ ,  $s$  y  $t$  se calcula integrando la función de distribución del colectivo

$$\omega_3(r, s, t) = \int \int \int \rho_N^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3. \quad (2.48)$$

### 2.2.2. *El potencial de fuerza media.*

Para un sistema homogéneo e isótropo además se cumple

$$\rho_N^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = g_N^{(n)}(r^n) \rho^n \quad (2.49)$$

Si sustituimos este valor de  $\rho_N^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$  en el miembro de la izquierda en (2.37) (y prescindimos del subíndice  $N$ ) tenemos

$$g^{(n)}(r^n) = \frac{1}{\rho^n} \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^{(N-n)}}{Z_N(V, T)} \quad (2.50)$$

Ahora definamos la cantidad  $w^{(n)}(\mathbf{r}^n)$  como

$$g^{(n)}(r^n) = \exp[-\beta w^{(n)}(\mathbf{r}^n)] \quad (2.51)$$

Sustituyendo (2.51) en (2.50), tomando logaritmos en ambos lados y posteriormente tomando el gradiente respecto a la posición genérica  $j$  de una de las  $n$  partículas, se llega a

$$-\nabla_j w^{(n)} = \frac{\int (-\nabla_j V_N(\mathbf{r}^N)) \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^{(N-n)}}{\int \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^{(N-n)}} \quad (2.52)$$

Puesto que  $-\nabla_j V_N$  es la fuerza que actúa sobre la molécula  $j$  para cualquier configuración fija  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ , entonces se tiene que el segundo miembro en (2.52) es la fuerza media  $f_j^{(n)}$  que actúa en la partícula  $j$ , promediada sobre las configuraciones de las  $n + 1, \dots, N$  moléculas que no están fijas en el grupo  $1, \dots, n$ . Por lo tanto,

$$f_j^{(n)} = -\nabla_j w^{(n)}. \quad (2.53)$$

En particular,  $w^{(2)}(r_{12})$  es la interacción media efectiva entre dos partículas que están separadas por una distancia  $r$ , tanto directa como mediada por las  $N - 2$  partículas restantes del fluido.

Si ahora asumimos que el potencial de fuerza media de un triplete determinado cumple el principio de aditividad par, entonces se tiene la expresión para  $w^{(3)}$

$$w^{(3)}(r_1, r_2, r_3) \sim w^{(2)}(r_1, r_2) + w^{(2)}(r_1, r_3) + w^{(2)}(r_2, r_3), \quad (2.54)$$

y esto conduce a la aproximación de superposición de Kirkwood (KSA) (Kirkwood, 1935)

$$g^{(3)}(r_1, r_2, r_3) \sim g^{(2)}(r_1, r_2)g^{(2)}(r_1, r_3)g^{(2)}(r_2, r_3). \quad (2.55)$$

La interpretación probabilística de esta expresión indica que, si se asume que las partículas  $1$ ,  $2$  y  $3$  son independientes entre sí, entonces  $g^{(3)}(r_1, r_2, r_3)$  es igual al producto  $g^{(2)}(r_1, r_2)g^{(2)}(r_1, r_3)g^{(2)}(r_2, r_3)$  asociado a la probabilidad de sucesos independientes.

Adicionalmente, si a (2.54) se le añade un término correspondiente a una contribución de tres cuerpos irreducible, entonces se tiene la expresión

$$g^{(3)}(r_1, r_2, r_3) \sim g^{(2)}(r_1, r_2)g^{(2)}(r_1, r_3)g^{(2)}(r_2, r_3)e^{-\beta\tau_3}, \quad (2.56)$$

que constituye esencialmente un grado de aproximación mayor a la expresión (2.55).

Asimismo, si se observa la expresión (2.46) se comprueba que en el límite de baja densidad el potencial de fuerza media y el potencial intermolecular coinciden. Esto es, según (2.52) se tiene que las  $n$  partículas que se consideran fijas no se ven afectadas por las  $N - n$  partículas restantes.

### 2.2.3. La ecuación de fuerza.

La relación entre la función de distribución radial y las funciones de correlación de orden mayor se puede obtener tomando el gradiente de  $g(r_{12})$  respecto a la posición de una partícula. Asumimos que las partículas interactúan a través de un potencial par central,  $V(|r_1 - r_2|)$ , y entonces podemos escribir la energía potencial  $V_N$  de la forma

$$V_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = V(r_{12}) + \sum_{i=3}^N V(r_{1i}) + (\text{Términos independientes de } r_1) \quad (2.57)$$

De las ecuaciones (2.40) y (2.44) se tiene para  $n = 2$

$$\rho^2 g^{(2)}(r_{12}) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=2}^{\infty} \frac{z^N}{(N-2)!} \int e^{-\beta V_N(\mathbf{r}^N)} d\mathbf{r}^{N-2} \quad (2.58)$$

Tomando el gradiente de  $g^2$  respecto a la posición de la partícula  $r_1$ , y teniendo en cuenta (2.57)

$$\begin{aligned} \rho^2 \nabla_{r_1} g^{(2)}(r_{12}) &= -\beta \frac{1}{\Xi} \sum_{N=2}^{\infty} \frac{z^N}{(N-2)!} \int \left[ \nabla_{r_1} V(r_{12}) + \sum_{i=3}^N \nabla_{r_1} V(r_{1i}) \right] e^{-\beta V_N(\mathbf{r}^N)} d\mathbf{r}^{N-2} \\ &= -\beta \nabla_{r_1} V(r_{12}) \frac{1}{\Xi} \sum_{N=2}^{\infty} \frac{z^N}{(N-2)!} \int e^{-\beta V_N(\mathbf{r}^N)} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \end{aligned} \quad (2.59)$$

$$- \beta \frac{1}{\Xi} \sum_{N=2}^{\infty} \frac{z^N}{(N-2)!} \int \sum_{i=3}^N \nabla_{r_1} V(r_{1i}) e^{-\beta V_N(\mathbf{r}^N)} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.60)$$

Podemos simplificar convenientemente el miembro de la derecha haciendo uso de diversas ecuaciones. En primer lugar puede utilizarse la ecuación (2.40) para  $n = 2$  en el primer sumando. Además, en el segundo sumando hay  $(N-2)$  términos iguales que se obtienen de sumatorio en  $i$ , y cuyo valor puede ser determinarse tomando por ejemplo  $i = 3$ . En tal caso se tiene

$$\rho^2 \nabla_{r_1} g^{(2)}(r_{12}) = -\beta \rho^2 g^2(r_{12}) \nabla_{r_1} V(r_{12}) - \beta \frac{1}{\Xi} \sum_{N=3}^{\infty} \frac{z^N}{(N-3)!} \int \nabla_{r_1} V(r_{13}) e^{-\beta V_N(\mathbf{r}^N)} d\mathbf{r} \quad (2.61)$$

Nuevamente teniendo en cuenta (2.40) y (2.44) para  $n = 3$  se llega a la ecuación

$$\nabla_{r_1} g^{(2)}(r_{12}) = -\beta g^2(r_{12}) \nabla_{r_1} V(r_{12}) - \beta \rho \int g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \nabla_{r_1} V(r_{13}) d\mathbf{r}_3. \quad (2.62)$$

Esta ecuación relaciona las funciones de distribución par y triple. Si particularizamos la expresión (2.51) para  $n = 2$  tenemos

$$g^{(2)}(r_{12}) = e^{-\beta w^{(2)}(r_{12})}, \quad (2.63)$$

y sustituyendo en (2.62) finalmente se llega a la expresión

$$-\nabla_{r_1} w^{(2)}(r_{12}) = -\nabla_{r_1} V(r_{12}) - \rho \int \frac{g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g(r_{12})} \nabla_{r_1} V(r_{13}) d\mathbf{r}_3. \quad (2.64)$$

El miembro de la izquierda representa la fuerza total sobre la partícula  $1$  cuando otro átomo se encuentra a una distancia  $r_{12}$  de él. En cuanto al miembro de la derecha, existen dos contribuciones

- el primer sumando se refiere a la interacción directa entre las partículas  $1$  y  $2$

- el segundo sumando establece la interacción entre el átomo 1 y un tercer átomo  $\beta$  situado en  $\mathbf{r}_3$ . La fuerza  $\nabla_{\mathbf{r}_1} V(r_{13})$  está promediada con el factor  $g^{(3)}/g^{(2)}$  que da la probabilidad de encontrar la partícula  $\beta$  en  $\mathbf{r}_3$ , existiendo partículas en  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$ .

A partir de la *ecuación de fuerza* (2.64) se establece un punto de partida para la creación de teorías de mediante las cuales se puede determinar  $g(r)$  a partir de un potencial par determinado  $V(r)$ .

### 2.3. *El funcional de la densidad y teoría de Ornstein-Zernike.*

Los métodos de diferenciación funcional son muy útiles a la hora de deducir ciertas expresiones que involucran derivadas respecto a la densidad. Si consideramos un sistema de partículas que interactúan a través de fuerzas pares, y sujetas a un campo externo  $\Phi(r)$ , la energía potencial total se reduce a

$$V(1, \dots, N) = \sum_{i=1}^N \Phi(i) + \sum_{i<j}^N V_2(i, j). \quad (2.65)$$

En estas condiciones la función de partición en el colectivo gran canónico (2.23) puede expresarse como

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \dots \int \prod_{i=1}^N z^*(i) \prod_{i<j}^N e^{-\beta V(i,j)} d1\dots dN, \quad (2.66)$$

donde

$$z^* = z \exp[-\beta \phi(i)]. \quad (2.67)$$

En el caso de que  $\phi \neq 0$ , la densidad de  $n$  partículas dada en la expresión (2.40) se convertirá en

$$\rho^{(n)}(1, \dots, n) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=n}^{\infty} \int \dots \int \prod_{i=1}^N z^*(i) \prod_{i<j}^N e^{-\beta V(i,j)} d(n+1)\dots dN. \quad (2.68)$$

Si se aplican las reglas de la diferenciación funcional se comprueba que  $\rho^{(n)}$  es la derivada funcional de  $\Xi$  respecto a  $z^n$

$$\rho^{(n)}(1, \dots, n) = \frac{1}{\Xi} z^*(1)\dots z^*(n) \frac{\delta^n \Xi}{\delta z^*(1)\dots \delta z^*(n)}. \quad (2.69)$$

Paralelamente se puede definir una función de densidad de  $n$  partículas truncada

$$\rho_T^{(n)}(1, \dots, n) = z^*(1)\dots z^*(n) \frac{\delta^n \log \Xi}{\delta z^*(1)\dots \delta z^*(n)}. \quad (2.70)$$

Así, si la función de distribución de  $n$  partículas se relaciona con la función de densidad  $n$

$$g^{(n)}(1, \dots, n) = \frac{\rho^{(n)}(1, \dots, n)}{\prod_{i=1}^n \rho^{(1)}(i)}, \quad (2.71)$$

la función de densidad truncada se relaciona con la correspondiente función de correlación total mediante

$$h^{(n)}(1, \dots, n) = \frac{\rho_T^{(n)}(1, \dots, n)}{\prod_{i=1}^n \rho^{(1)}(i)}. \quad (2.72)$$

De esta forma, a partir de (2.72) y (2.70) se tiene

$$h^{(n)}(1, \dots, n) = \frac{z^*(1) \dots z^*(n)}{\rho(1) \dots \rho(n)} \frac{\delta^n \log \Xi}{\delta z^*(1) \dots \delta z^*(n)}. \quad (2.73)$$

Concretamente, para  $n = 2$ , de (2.69), (2.71) y (2.73) se deduce que

$$h^{(2)}(12) = g^{(2)} - 1, \quad (2.74)$$

que representa la función de correlación total.

### 2.3.1. Ecuación Ornstein-Zernike par.

En el apéndice A se hace una revisión general de las distintas aproximaciones que surgen en el contexto de la ecuación OZ par. Aquí nos centraremos en la deducción de esta última. Concretamente, en el caso par la ecuación (2.69)

$$\rho^{(2)} = \frac{1}{\Xi} z^*(1) \dots z^*(2) \frac{\delta^2 \Xi}{\delta z^*(1) \delta z^*(2)} \quad (2.75)$$

Además empleando las expresiones (2.69) y (2.73) puede demostrarse que

$$\begin{aligned} \frac{\delta \rho^{(1)}}{\delta \log z^*(2)} &= z^*(2) \frac{\delta}{\delta z^*(2)} z^*(1) \frac{\delta \log \Xi}{\delta z^*(1)} \\ &= z^*(2) \frac{\delta \log \Xi}{\delta z^*(1)} \frac{\delta z^*(1)}{\delta z^*(2)} + z^*(1) z^*(2) \frac{\delta^2 \log \Xi}{\delta z^*(1) \delta z^*(2)} \\ &= \rho^{(1)} \delta(1, 2) + \rho^{(1)}(1) \rho^{(1)}(2) h^{(2)}(1, 2) \end{aligned} \quad (2.76)$$

Definimos ahora la función de correlación directa como

$$c(1, 2) = \frac{\delta \log[\rho^{(1)}(1)/z^*(1)]}{\delta \rho^{(1)}(2)}. \quad (2.77)$$

Esta ecuación se puede reorganizar de manera sencilla en

$$\frac{\delta \log z^*(1)}{\delta \rho^{(1)}(2)} = \frac{1}{\rho^{(1)}(1)} \delta(1, 2) - c(1, 2). \quad (2.78)$$



Si ahora se hace uso de la diferenciación funcional se puede demostrar que

$$\delta(1, 2) = \frac{\delta \log z^*(1)}{\delta \log z^*(2)} = \int \frac{\delta \log z^*(1)}{\delta \rho^{(1)}(3)} \frac{\delta \rho^{(1)}(3)}{\delta \log z^*(2)} d3. \quad (2.79)$$

Introduciendo (2.76) y (2.78) en la expresión anterior se obtiene la ecuación Ornstein-Zernike par

$$h(1, 2) = c(1, 2) + \int \rho^{(1)}(3) c(1, 3) h(3, 2) d3. \quad (2.80)$$

De aquí y de (2.74) se infiere que  $c(12)$  representa las correlaciones directas entre las partículas 1 y 2 en el fluido.

### 2.3.2. *La función de correlación directa y el funcional de la densidad.*

El Hamiltoniano (2.1) se puede reorganizar del modo siguiente

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = E_c(\mathbf{p}^N) + U(\mathbf{r}^N) + \Phi(i), \quad (2.81)$$

donde ya se han separado explícitamente la contribución debida al potencial intermolecular  $U(\mathbf{r}^N)$  y el término  $\Phi(i)$ , que describe el acoplamiento a un potencial externo  $\psi$

$$\Phi(i) = \int \rho(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.82)$$

Si se considera un colectivo gran canónico de partículas, y se define la densidad de probabilidad de equilibrio a partir de  $f_o$  como

$$f = \frac{\exp(N\beta\mu) \exp(-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N))}{\Xi(\mu, V, T)}, \quad (2.83)$$

Cuando se considera un sistema en presencia de un campo externo, en virtud de (2.28) la actividad local se define como

$$z^*(\mathbf{r}) = z^* = z \exp[-\beta\psi(i)]. \quad (2.84)$$

Si además recordamos que la actividad  $z$  atiende a la expresión (2.26), la actividad (2.84) da pie a definir el potencial

$$\Psi = \mu - \psi. \quad (2.85)$$

Mermin (1965) demostró que en el colectivo gran canónico a una temperatura determinada y con un potencial químico dado, dos potenciales externos  $\Psi$  distintos no conducen

a la misma densidad de equilibrio. Esto permite definir la energía libre como un funcional de la densidad  $F[\rho(\mathbf{r})]$  independiente del potencial  $\Psi$ , de manera que la cantidad  $\Omega = \int \Psi(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})F[\rho^{(1)}]d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})]$  sea un mínimo e igual al gran potencial (2.29) cuando se considera la densidad de equilibrio en el colectivo gran canónico en presencia de  $\Psi$ . Teniendo en cuenta el trabajo de Mermin (1965) se toma el funcional  $\Omega[f]$  como

$$\Omega[f] = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}N!} \int \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N f(H_N - \mu N + \beta^{-1} \ln f). \quad (2.86)$$

Para la densidad de probabilidad de equilibrio se cumple

$$\Omega[f_o] = -\beta^{-1} \ln \Xi \equiv \Omega, \quad (2.87)$$

y además  $\Omega$  posee un mínimo en  $f_o$  satisfaciéndose la condición

$$\left( \frac{\delta \Omega[f]}{\delta f} \right)_{f=f_o} = 0. \quad (2.88)$$

Como  $f_o$  es una función de  $\Psi$ ,  $\rho_o$  también es un funcional de  $\Psi$ . Para un potencial de interacción dado  $V(\mathbf{r})$ , se puede demostrar que sólo un potencial  $\Psi$  puede determinar una densidad  $\rho_o$  determinada. Puesto que  $\Psi$  determina  $f_o$ , entonces  $f_o$  es un funcional de  $\rho_o$ . Es posible pasar de  $\Omega$  a la energía libre  $F$  a través de la transformada de Legendre

$$F[\rho^{(1)}] = \Omega[\Psi] + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.89)$$

$$= F_{id}[\rho^{(1)}] + F_{ex}[\rho^{(1)}]. \quad (2.90)$$

Si sustituimos en la expresión anterior  $\Psi$  por su valor de (2.85) obtenemos:

$$F[\rho^{(1)}] = \Omega + \mu \int \rho^{(1)}(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \int \rho^{(1)}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.91)$$

y haciendo la derivada funcional respecto a  $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$  se llega a

$$\mu = \psi(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})}. \quad (2.92)$$

Algunos autores (Evans, 1979) denominan al término  $\delta F[\rho]/\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})$  potencial intrínseco ( $\mu_{in}$ ). La ecuación (2.92) es fundamental en la teoría de fluidos no uniformes, ya que conocido  $F[\rho]$ , ésta es una ecuación explícita para la densidad de equilibrio.

En un sistema ideal el potencial de interacción se anula, y según (2.18) y (2.89)  $F_{id}[\rho]$  se reduce a

$$F_{id}[\rho] = \int \beta^{-1} \rho(\mathbf{r})(\log \Lambda^3 \rho(\mathbf{r}) - 1)d\mathbf{r}, \quad (2.93)$$

y el potencial intrínseco se convierte en

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})} = \beta^{-1} \ln(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})) \quad (2.94)$$

tras hacer la derivada funcional respecto a  $\rho(\mathbf{r})$  en (2.93). Además, en este caso la ecuación (2.92) da lugar a  $\rho_o(r) = z \exp[-\beta\psi]$ , recuperando nuevamente la ecuación (2.84).

Cuando se incluye el efecto de las interacciones entre las partículas el potencial intrínseco, y también  $\mu$ , dejan de ser funciones sencillas de la densidad local. En tal caso, al relacionar (2.90), (2.92) y (2.93) se obtiene

$$-\frac{\delta F_{ex}[\rho]}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})} = \beta^{-1} \log \Lambda^3 \rho^{(1)}(\mathbf{r}) + \psi - \mu \quad (2.95)$$

### Funciones de correlación directa.

Como ya se ha mencionado anteriormente, al considerar los efectos de interacción entre las partículas el potencial intrínseco ya no puede identificarse con el potencial químico de un fluido uniforme de densidad igual a la densidad local, y esta complicación introduce la jerarquía de las funciones de correlación directa.

Teniendo en cuenta las ecuaciones (2.90) y (2.94) se tiene

$$\beta \mu_{in}[\rho; \mathbf{r}] = \ln(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})) - c^{(1)}[\rho; \mathbf{r}], \quad (2.96)$$

donde,

$$c^{(1)}[\rho; \mathbf{r}] = \beta \frac{\delta F_{ex}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.97)$$

es la contribución debida a las interacciones entre las partículas, y la densidad de equilibrio vendrá dada por

$$\rho_o(r) = z e^{-\beta\psi + c[\rho_o; \mathbf{r}]}. \quad (2.98)$$

De la expresión anterior se deduce que  $-\beta^{-1}c^{(1)}[\rho; \mathbf{r}]$  es el potencial efectivo adicional que determina la densidad de equilibrio  $\rho_o$ .

Adicionalmente, (2.97) indica que  $c^{(1)}[\rho; \mathbf{r}]$  es el primer miembro de la jerarquía de funciones de correlación generadas por  $F_{ex}[\rho]$ . Así pues,  $F_{ex}$  es el funcional generador de las funciones de correlación directa de  $n$  partículas  $c^{(n)}$

$$c^{(n)}(1, \dots, n) = \frac{\delta c^{(n-1)}(1, \dots, n-1)}{\delta \rho^{(1)}(n)} = \frac{\delta^n \beta F_{ex}}{\delta \rho^{(1)}(1) \dots \delta \rho^{(1)}(n)} \quad (2.99)$$

como se puede comprobar para  $n = 2$  a partir de (2.87)-(2.90) y (2.76)-(2.77).

### 2.4. Factores de estructura.

La difracción de la radiación por parte de la materia está relacionada con la distribución de las posiciones atómicas si la longitud de onda de la radiación es del orden de magnitud del espaciado interatómico. Si el rayo de la radiación incide en una muestra y los rayos difractados por los diferentes átomos tienen amplitudes y fases similares, entonces se produce una interferencia y la muestra actuará como una rejilla de difracción. En estos casos la distribución de la intensidad difractada contiene la información sobre la distribución de los átomos.

En determinados experimentos la intensidad difractada está relacionada con el factor de estructura estático  $S(k)$ , donde  $\hbar\mathbf{Q} = k_o - k$  es el momento transferido a la especie en el proceso de difracción. Estos factores de estructura son la cantidad experimental de índole microscópica más importante en el estudio de líquidos.

La intensidad difractada por un átomo aislado está relacionada con el cuadrado de su amplitud difractada,  $a$ , de modo que para el sistema de  $N$  átomos esta componente de la intensidad es  $Na^2$ . Además de este término, habrá una serie de términos proporcionales a  $\sum_i A_i (\sum_i a)^i$ , y cada uno de ellos corresponde a la difracción de interferencia del sistema tomando  $i$  átomos de cada vez. Cada término en esta serie es  $(\sum_N a)^i$  o  $N^i a^i$ , que está multiplicado por un coeficiente combinatorial

$$A_i = \frac{\text{Número de grupos de } i \text{ átomos diferentes}}{\text{Número de maneras de elegir } i \text{ átomos de los } N} = \frac{1}{N^{i-1}}. \quad (2.100)$$

Por tanto, la intensidad proveniente de la difracción de una muestra es proporcional a la suma de muchos términos, cada uno de los cuales es proporcional a  $N^i A_i = N$ . Entonces, el factor de escala para cada término está dado por el término correspondiente en la siguiente serie

$$\text{Intensidad difractada} \approx (Na^2)_1 + (Na^2)_2 + (Na^3)_3 + (Na^4)_4 + \dots, \quad (2.101)$$

donde los subíndices 1,2,... indican el valor de  $i$ . Si  $a$  es suficientemente pequeño el tercer término y los siguientes son despreciables frente a los dos primeros proporcionales a  $a^2$ .

#### Cálculo de la intensidad.

Para calcular la intensidad de los dos términos importantes en (2.101) se supone que el sistema está dividido en dos bloques, donde cada uno es lo suficientemente grande como para representar el seno del sistema, y al mismo tiempo lo suficientemente pequeño como para producir una atenuación despreciable cuando la radiación pase a través de

él. Entonces, cada átomo en el bloque 'percibe' la misma radiación incidente a la misma amplitud.

En estas circunstancias, la intensidad difractada se relaciona con el desplazamiento de fase ( $\delta$ ) entre pares de átomos a través de la fórmula

$$I \sim a^2 \sum_{\text{pares}} \exp(i\delta) \quad (2.102)$$

La figura 2.1 muestra cómo se calcula  $\delta$ . Si la radiación de vector de onda  $\mathbf{k}$  viaja una distancia  $\mathbf{r}$  proyectada sobre  $\mathbf{k}$ , el producto  $\mathbf{k}\mathbf{r}$  es  $2\pi$  veces el número de longitudes de onda en esta distancia. Por lo tanto, la diferencia de fase en el observador para el rayo 1 difractado por el átomo  $j$  en  $\mathbf{r}_j$ , comparado con el rayo 2 difractado por el átomo  $i$  en  $\mathbf{r}_i$  es

$$\mathbf{k}_o\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{k}\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{Q}\mathbf{r}_{ij}, \quad (2.103)$$

donde  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_o - \mathbf{k}$ . Esta cantidad es  $\delta$ , y la intensidad por tanto será  $\sum \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{ij})$ . Cuando una partícula (por ejemplo un neutrón) entra en una muestra, la difracción ocurre para este estado térmico de la muestra en particular en ese momento dado. Si el experimento se repite durante un tiempo y se detectan diferentes partículas difractadas, entonces se puede hacer un promedio térmico del sistema ( $\langle \dots \rangle$ ). El resultado final es

$$\text{Intensidad observada} = a^2 \left\langle \sum_{ij} \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \propto S(Q). \quad (2.104)$$

En la figura 2.1 los subíndices (i,j) se refieren a los diferentes átomos. Sin embargo, eliminando esta restricción en el caso de la ecuación (2.104) e incluyendo los términos para los cuales  $i = j$ , entonces los dos términos importantes en (2.101) pueden ser incluidos automáticamente en (2.104). Una vez que a intensidad se ha normalizado convenientemente en la ecuación (2.104), es igual al factor de estructura estático  $S(Q)$  del que se hablará más adelante.

Como ya se ha visto en apartados anteriores las funciones de distribución se pueden expresar en términos de la densidad local de partículas. Haciendo uso de la definición general de la densidad de n-partículas aplicado al caso de  $n = 1$ , y de la ec. (2.37), se llega a la expresión

$$\langle \rho(r) \rangle = \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (2.105)$$

Los componentes de Fourier de la densidad  $\rho(r)$  son:

$$\rho_k = \int \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^n \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i) \quad (2.106)$$

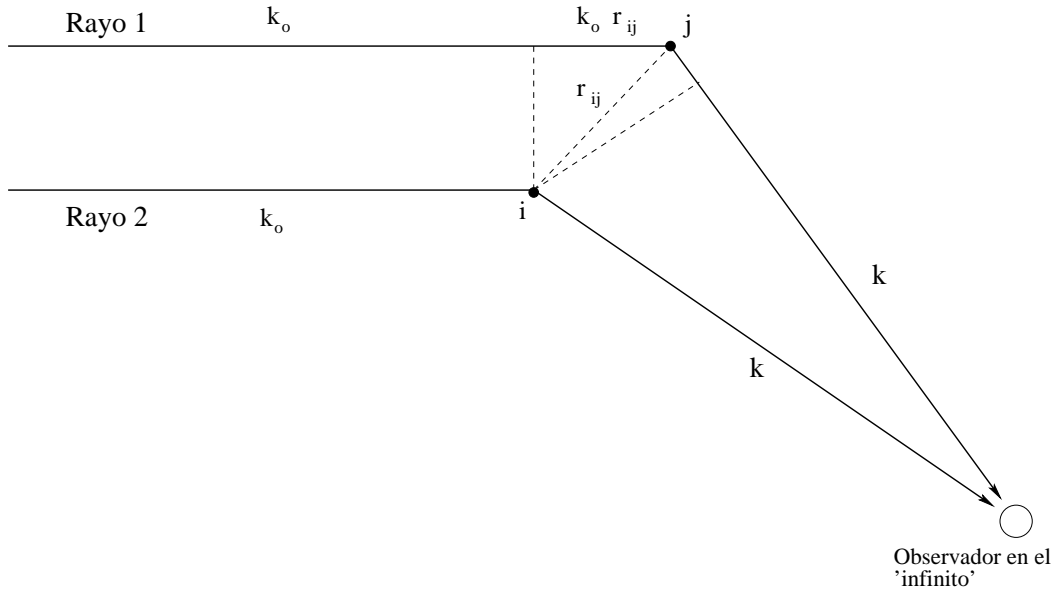


Figura 2.1: Diagrama que muestra el desplazamiento de fase que tiene lugar en los diferentes rayos difractados por los átomos  $i$  y  $j$ . Las líneas sólidas muestran los rayos, mientras que las líneas discontinuas muestran la construcción geométrica.

y la función de autocorrelación de densidad en el espacio de Fourier es el denominado factor de estructura  $S(k)$

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle . \quad (2.107)$$

Desarrollando esta última expresión se consigue relacionar directamente  $S^{(2)}(k)$  y  $g^{(2)}(r)$

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho \int \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.108)$$

Esta expresión también se puede escribir como

$$S(\mathbf{k}) = 1 + (2\pi)^3 \rho \delta(\mathbf{k}) + \rho \tilde{h}(\mathbf{k}), \quad (2.109)$$

de manera que despreciando el término que contiene la función  $\delta$  (que se refiere a la difracción en la dirección incidente) se tiene que

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho \tilde{h}(\mathbf{k}). \quad (2.110)$$

Teniendo en cuenta la ecuación de compresibilidad en el límite de  $k \rightarrow 0$  se llega a la expresión

$$S(0) = \rho K_B T \chi_T = \chi_T / \chi_T^o, \quad (2.111)$$

siendo  $\chi_T^o = \beta / \rho$  la compresibilidad del gas ideal. Sabemos que cerca del punto crítico la compresibilidad isoterma diverge, lo que significa en virtud de la ecuación (2.111) que

el factor de estructura adquiere un pico muy grande en el origen. Esto a su vez implica que la función  $h(r)$  se hace de muy largo alcance, o dicho de otro modo, las correlaciones espaciales decrecen muy lentamente al aumentar la distancia. Asimismo, combinando las ecuaciones (2.110), (2.111) y (A.4) se llega a una expresión que relaciona la función de correlación directa y la compresibilidad isoterma

$$\rho\tilde{c}(0) = 1 - \chi_T/\chi_T^o. \quad (2.112)$$

Así, cerca del punto crítico  $\rho\tilde{c}(0) \rightarrow 1$  y por tanto  $c(r)$  conserva la naturaleza de corto alcance a la que se hace referencia en el apéndice A.

En cuanto a las correlaciones de tres partículas, el factor de estructura triple se define como

$$S^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{k}'}\rho_{-\mathbf{k}-\mathbf{k}'} \rangle, \quad (2.113)$$

y aplicando la definición (2.106) y desarrollando convenientemente se relaciona el factor de estructura con la función de correlación total triple  $h^{(3)}$  (Egelstaff, 1994)

$$S^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = S^{(2)}(\mathbf{k}) + S^{(2)}(\mathbf{k}') + S^{(2)}(\mathbf{k} + \mathbf{k}') - 2 + \rho^2 \int \int h^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}'\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.114)$$

En sistemas multicomponentes se pueden encontrar expresiones similares a las anteriores, de manera que para un sistema de  $N$  partículas con componentes  $(\mu, \nu, \xi, \dots)$

$$S_{\mu\nu}^{(2)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}}^{\mu}\rho_{-\mathbf{k}}^{\nu} \rangle \quad (2.115)$$

$$S_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}}^{\mu}\rho_{\mathbf{k}'}^{\nu}\rho_{-\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\xi} \rangle. \quad (2.116)$$

## 2.5. La ecuación de Ornstein-Zernike triple.

La segunda derivada en (2.99) evaluada para la densidad de equilibrio se conoce con el nombre de función de correlación directa de Ornstein-Zernike (OZ) del fluido no uniforme. También es posible deducir otras funciones de correlación a partir de expresiones similares, y expresar la ecuación OZ por medio de dichas funciones. En particular, el tratamiento de la ecuación integral de Ornstein-Zernike en términos de las derivadas funcionales empleado por Barrat *et al.* (1988) resulta especialmente útil para tratar con correlaciones entre más de dos partículas.

Estos autores escriben las ecuaciones integrales Ornstein-Zernike utilizando las funciones  $H^{(n)}$

$$\begin{aligned} H^{(n)}(1, \dots, n) &= \langle [\rho(1) - \rho^{(1)}(1)] \dots [\rho(n) - \rho^{(1)}(n)] \rangle \\ &= \frac{\delta^n \log \Xi}{\delta \log z(1) \dots \delta \log z(n)}, \end{aligned} \quad (2.117)$$

que se relacionan con las funciones de correlación total  $h^{(n)}$  a través de la ecuación (2.73), y también las funciones  $K^{(n)}$ , cuya relación con la función de correlación  $c^{(n)}$  total se escribe a continuación

$$\begin{aligned} K^{(n)}(1, \dots, n) &= -\frac{\delta^{(n)}\beta F}{\delta\rho^{(1)}(1)\dots\rho^{(1)}(n)} \\ &= \frac{(-1)^n(n-2)!}{[\rho^1(1)]^{n-1}}\delta(1,2)\dots\delta(1,n) - c^{(n)}(1, \dots, n). \end{aligned} \quad (2.118)$$

Aplicando la regla de la cadena a (2.117) y (2.118) puede demostrarse que cumplen las relaciones OZ generalizadas (Barrat *et al.*, 1988)

$$\int K^{(2)}(1,3)H^{(2)}(3,2)d3 = \delta(1,2) \quad (2.119)$$

$$\int K^{(3)}(1,2,3)H^{(2)}(3,4)d3 + \int \int K^{(2)}(2,3)H^{(3)}(3,4,5)K^{(2)}(5,1)d3d5 = 0. \quad (2.120)$$

Si se expresa  $K^{(2)}$  en términos de  $c^{(2)}$ , y  $H^{(2)}$  en términos de  $h^{(2)}$ , se recuperan las relaciones de OZ de dos partículas. Análogamente la ecuación (2.120), una vez expresada  $K^{(3)}$  en términos de  $c^{(3)}$ , y  $H^{(3)}$  en términos de  $h^{(3)}$ , constituye la ecuación Ornstein-Zernike de tres partículas (OZ3) (ver ecuación (2.128) más abajo).

En el caso particular en que se consideren fluidos isotrópicos y homogéneos existe una invariancia translacional y rotacional que da lugar a una serie de simplificaciones. En primer lugar la densidad de una partícula  $\rho^{(1)}$  se convierte en la densidad macroscópica del sistema  $\rho = N/V$ . Por otro lado, las funciones pares pasan a depender únicamente de las distancias entre las partículas correspondientes  $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ , y análogamente las funciones de tres partículas ya no son funciones de las posiciones absolutas de esas partículas sino de sus distancias relativas ( $r = |r_1 - r_2|$  y  $r' = |r_1 - r_3|$ ) y la orientación entre ellas a través del ángulo  $\theta$  ( $\cos\theta = (\mathbf{r}\mathbf{r}')/rr'$ ). En estos casos las relaciones OZ se convierten en las siguientes expresiones después de hacer su transformada de Fourier

$$\tilde{K}^{(2)}(k)\tilde{H}^{(2)}(k) = 1 \quad (2.121)$$

$$\tilde{K}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')\tilde{H}^{(2)}(\mathbf{k}') + \tilde{K}^{(2)}(\mathbf{k})\tilde{H}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')\tilde{K}^{(2)}(\mathbf{k} + \mathbf{k}') = 1 \quad (2.122)$$

Como se comentó anteriormente, la función de distribución par  $g^{(2)}$  se relaciona directamente con el factor de estructura, el cual a su vez puede medirse experimentalmente. Por este motivo resulta interesante escribir las relaciones OZ en términos de los factores de estructura par y triple. Utilizando las definiciones de factor de estructura en términos de



las correlaciones de densidad (ecs. (2.107) y (2.113)) y relacionándolas con sus homólogos en términos de las funciones de correlación par y triple (ec. 2.117) se concluye que

$$S^{(2)}(k) = (1/\rho)H^{(2)}(k) \quad (2.123)$$

$$S^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = (1/\rho)H^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}'). \quad (2.124)$$

Utilizando las expresiones para  $H^{(n)}$  del apéndice C (Barrat *et al.*, 1988) finalmente se obtienen las ecuaciones OZ que contienen las funciones de correlación en una forma más útil a la hora de hacer los cálculos

$$S^{(2)}(k)[1 - \rho c^{(2)}(k)] = 1 \quad (2.125)$$

$$S^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = S^{(2)}(\mathbf{k})S^{(2)}(\mathbf{k}')S^{(2)}(\mathbf{k} + \mathbf{k}')[1 + \rho^2 c^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')]. \quad (2.126)$$

Este factor de estructura, expresado en términos de las funciones de correlación total, adopta la siguiente forma

$$\begin{aligned} S_{\mu\nu\gamma}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= \delta_{\mu\nu}\delta_{\mu\gamma}x_\mu \\ &+ \delta_{\mu\gamma}x_\mu x_\nu \rho \tilde{h}_{\mu\nu}(k') + \delta_{\nu\gamma}x_\mu x_\gamma \rho \tilde{h}_{\mu\gamma}(k) + \delta_{\mu\nu}x_\nu x_\gamma \rho \tilde{h}_{\nu\gamma}(|\mathbf{k} + \mathbf{k}'|) \\ &+ x_\mu x_\nu x_\gamma \rho^2 \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} h_{\mu\nu\gamma}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (2.127)$$

Relacionando (2.126) y (2.127) se consigue la expresión final de la OZ3 en el espacio de Fourier

$$\begin{aligned} \tilde{h}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= \tilde{h}^2(\mathbf{k})\tilde{h}^2(\mathbf{k}') + \tilde{h}^2(\mathbf{k}')\tilde{h}^2(\mathbf{k} + \mathbf{k}') + \tilde{h}^2(\mathbf{k})\tilde{h}^2(\mathbf{k}') + \\ &\frac{c^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + \rho\tilde{c}(\mathbf{k})\tilde{c}(\mathbf{k}')\tilde{c}(\mathbf{k} + \mathbf{k}')}{(1 - \rho\tilde{c}^{(2)}(\mathbf{k}))(1 - \rho\tilde{c}^{(2)}(\mathbf{k}'))(1 - \rho\tilde{c}^{(2)}(\mathbf{k} + \mathbf{k}'))}. \end{aligned} \quad (2.128)$$

La transformada de Fourier inversa de (2.128) permite calcular la función de distribución de tres cuerpos como

$$g^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = h^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + h(r) + h(r') + h(|\mathbf{r} + \mathbf{r}'|) + 1. \quad (2.129)$$

### 2.5.1. Ecuación triple de Ornstein-Zernike en sistemas multicomponentes.

La utilización de las ecuaciones (2.117) y (2.118) aplicadas a una mezcla de componentes  $\mu$ ,  $\nu$ , etc., da lugar a la ecuación OZ3, que tratada convenientemente relaciona el

factor de estructura triple  $S^{(3)}$  y la función de correlación directa triple  $c^{(3)}$ , como veremos seguidamente

En primer lugar tenemos que en el espacio real las ecuaciones OZ par y triple en sistemas multicomponentes tienen la forma

$$\sum_{\gamma} \int K_{\alpha\gamma}^{(2)}(1, 3) H_{\gamma\beta}^{(2)}(3, 2) d3 = \delta_{\alpha\beta}(1, 2) \quad (2.130)$$

$$\sum_{\lambda} \int K_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(1, 2, 3) H_{\gamma\epsilon}^{(2)}(3, 4) d3 + \sum_{\gamma\eta} \int \int K_{\beta\gamma}^{(2)}(2, 3) H_{\gamma\epsilon\eta}^{(3)}(3, 4, 5) K_{\eta\alpha}^{(2)}(5, 1) d3 d5 = 0 \quad (2.119)$$

donde simplemente (2.119) y (2.120) se generalizan considerando la naturaleza de las partículas (especies) como un grado de libertad discreto. Desde el punto de vista práctico es más sencillo trabajar con la transformada de Fourier de las expresiones anteriores. Si nos centramos en el caso triple

$$\begin{aligned} & \left( \sum_{\gamma} \int \int \int K_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(1, 2, 3) H_{\gamma\epsilon}^{(2)}(3, 4) d3 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}_2} d1 d2 + \right. \\ & \left. \sum_{\gamma\eta} \int \int \int \int K_{\beta\gamma}^{(2)}(2, 3) H_{\gamma\epsilon\eta}^{(3)}(3, 4, 5) K_{\eta\alpha}^{(2)}(5, 1) d3 d5 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}_2} d1 d2 = 0. \right) \quad (2.132) \end{aligned}$$

Con el objeto de facilitar los cálculos se toma el origen de coordenadas en la partícula 4, y por tanto se tendrá que  $r_4 = 0$ . Seguidamente se analizará la ecuación (2.132) término a término, comenzando por el primer sumando

$$\begin{aligned} & \sum_{\gamma} \int \int \int K_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(1, 2, 3) H_{\gamma\epsilon}^{(2)}(3, 4) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}_2} dr_1 dr_2 dr_3 = \\ & = \sum_{\gamma} \int \int \int \int K_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(1, 2, 3) H_{\gamma\epsilon}^{(2)}(3, 4) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}_2} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_3} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_3} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}_3} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}_3} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 = \\ & = \sum_{\gamma} \int \int \int \int K_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(1, 2, 3) H_{\gamma\epsilon}^{(2)}(3, 4) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3)} e^{-i\mathbf{k}'(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3)} e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{k}')\mathbf{r}_3} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 = \\ & = \sum_{\gamma} \hat{K}_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \hat{H}_{\gamma\epsilon}^{(2)}(\mathbf{k} + \mathbf{k}'), \quad (2.133) \end{aligned}$$

donde se ha tomado el cambio de variables

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3 &= \mathbf{r}'_1 \\ \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3 &= \mathbf{r}'_2 \\ \mathbf{r}_3 &= \mathbf{r}'_3, \end{aligned} \quad (2.134)$$

siendo el Jacobiano de la transformación (Boas, 1983)

$$d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 = \begin{vmatrix} \frac{\partial \mathbf{r}_1}{\partial \mathbf{r}'_1} & \frac{\partial \mathbf{r}_1}{\partial \mathbf{r}'_2} & \frac{\partial \mathbf{r}_1}{\partial \mathbf{r}'_3} \\ \frac{\partial \mathbf{r}_2}{\partial \mathbf{r}'_1} & \frac{\partial \mathbf{r}_2}{\partial \mathbf{r}'_2} & \frac{\partial \mathbf{r}_2}{\partial \mathbf{r}'_3} \\ \frac{\partial \mathbf{r}_3}{\partial \mathbf{r}'_1} & \frac{\partial \mathbf{r}_3}{\partial \mathbf{r}'_2} & \frac{\partial \mathbf{r}_3}{\partial \mathbf{r}'_3} \end{vmatrix} d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 d\mathbf{r}'_3 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 d\mathbf{r}'_3 = d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 d\mathbf{r}'_3. \quad (2.135)$$

Respecto al segundo sumando de (2.132)

$$\begin{aligned} & \sum_{\gamma\eta} \int \int \int \int \int K_{\beta\gamma}^{(2)}(2, 3) H_{\gamma\epsilon\eta}^{(3)}(3, 4, 5) K_{\eta\alpha}^{(2)}(5, 1) d3d5 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}_2} d1d2 \\ = & \sum_{\gamma\eta} \int \int \int \int \int K_{\beta\gamma}^{(2)}(2, 3) H_{\gamma\epsilon\eta}^{(3)}(3, 4, 5) K_{\eta\alpha}^{(2)}(5, 1) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}_2} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_5} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_5} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}_3} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}_3} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_5 \\ = & \sum_{\gamma\eta} \int \int \int \int \int K_{\beta\gamma}^{(2)}(2, 3) H_{\gamma\epsilon\eta}^{(3)}(3, 4, 5) K_{\eta\alpha}^{(2)}(5, 1) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_5)} e^{-i\mathbf{k}'(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3)} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_5} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}_3} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_5 \\ = & \sum_{\gamma\eta} \int \int \int \int \int K_{\beta\gamma}^{(2)}(2, 3) H_{\eta\gamma\epsilon}^{(3)}(5, 3, 4) K_{\alpha\eta}^{(2)}(1, 5) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_5)} e^{-i\mathbf{k}'(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3)} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_5} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}_3} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_5 \quad (2.136) \\ = & \sum_{\gamma\eta} \int \int \int \int \int K_{\beta\gamma}^{(2)}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3) H_{\eta\gamma\epsilon}^{(3)}(\mathbf{r}_5, \mathbf{r}_3) K_{\alpha\eta}^{(2)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_5) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_5)} e^{-i\mathbf{k}'(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3)} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_5} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}_3} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_5 \\ = & K_{\beta\gamma}^{(2)}(\mathbf{s}'_2) H_{\eta\gamma\epsilon}^{(3)}(\mathbf{s}'_5, \mathbf{s}'_3) K_{\alpha\eta}^{(2)}(\mathbf{s}'_1) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{s}'_1} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{s}'_2} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{s}'_5} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{s}'_3} d\mathbf{s}'_1 d\mathbf{s}'_2 d\mathbf{s}'_3 d\mathbf{s}'_5 \\ = & K_{\beta\gamma}^{(2)}(\mathbf{k}') H_{\eta\gamma\epsilon}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') K_{\alpha\eta}^{(2)}(\mathbf{k}). \quad (2.137) \end{aligned}$$

En este caso el cambio de variable empleado es

$$\begin{aligned} \mathbf{s}'_1 &= \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_5 \\ \mathbf{s}'_2 &= \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3 \\ \mathbf{s}'_3 &= \mathbf{r}_3 \\ \mathbf{s}'_4 &= \mathbf{r}_5, \end{aligned} \quad (2.138)$$

y al igual que sucedía en (2.134), el determinante del Jacobiano es la unidad. Puesto que en la expresión final se deseaba tener la función  $H_{\gamma\epsilon\eta}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ , en (2.136) se ha llevado a cabo una permutación simultánea en los argumentos y los subíndices de  $H_{\gamma\epsilon\eta}^{(3)}(3, 4, 5)$  para estar de acuerdo con los argumentos de la exponencial correspondiente. La misma operación se ha llevado a cabo en  $H_{\eta\alpha}^{(2)}(5, 1)$  en consonancia con la exponencial asociada.

Agrupando ambos sumandos la ecuación OZ3 para mezclas queda expresada del modo siguiente

$$\sum_{\gamma} \hat{K}_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \hat{H}_{\gamma\epsilon}^{(2)}(\mathbf{k} + \mathbf{k}') + \sum_{\gamma\eta} \hat{K}_{\beta\gamma}^{(2)}(\mathbf{k}') \hat{H}_{\eta\gamma\epsilon}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \hat{K}_{\eta\alpha}^{(2)}(\mathbf{k}) = 0. \quad (2.139)$$

A continuación utilizaremos la definición de la ecuación OZ2 (2.130) para manipular la ecuación (2.139)

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma,\alpha} \hat{K}_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \hat{H}_{\gamma\epsilon}^{(2)}(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \hat{H}_{\alpha a}^{(2)}(\mathbf{k}) + \sum_{\gamma,\eta} \sum_{\alpha} \hat{K}_{\beta\gamma}^{(2)}(\mathbf{k}') \hat{H}_{\eta\gamma\epsilon}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \hat{K}_{\alpha\eta}^{(2)}(\mathbf{k}) \hat{H}_{\alpha a}^{(2)}(\mathbf{k}) &= 0 \\ \sum_{\gamma} \hat{K}_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \hat{H}_{\gamma\epsilon}^{(2)}(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \hat{H}_{\alpha a}^{(2)}(\mathbf{k}) \hat{H}_{b\beta}^{(2)}(\mathbf{k}') + \sum_{\gamma,\eta} \sum_{\beta} \hat{H}_{b\beta}^{(2)}(\mathbf{k}') \hat{K}_{\beta\gamma}^{(2)}(\mathbf{k}') \hat{H}_{\eta\gamma\epsilon}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \hat{K}_{\alpha\eta}^{(2)}(\mathbf{k}) \delta_{\eta a} &= 0 \\ \sum_{\gamma} \hat{K}_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \hat{H}_{\gamma\epsilon}^{(2)}(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \hat{H}_{\alpha a}^{(2)}(\mathbf{k}) \hat{H}_{b\beta}^{(2)}(\mathbf{k}') + \sum_{\gamma\eta} \hat{H}_{\eta\gamma\epsilon}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \delta_{b\gamma} \delta_{\eta a} &= 0 \\ \sum_{\gamma} \hat{K}_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \hat{H}_{\gamma\epsilon}^{(2)}(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \hat{H}_{\alpha a}^{(2)}(\mathbf{k}) \hat{H}_{b\beta}^{(2)}(\mathbf{k}') + \hat{H}_{ab\epsilon}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= 0 \\ \hat{H}_{ab\epsilon}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = - \sum_{\alpha\beta\gamma} \hat{K}_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \hat{H}_{\alpha a}^{(2)}(\mathbf{k}) \hat{H}_{b\beta}^{(2)}(\mathbf{k}') \hat{H}_{\gamma\epsilon}^{(2)}(\mathbf{k} + \mathbf{k}') &= 0 \end{aligned}$$

Haciendo uso de la definición de  $K^{(n)}$  en términos de la función de correlación directa (2.118), y de la definición de  $H^{(n)}$  en términos de los factores de estructura (ecuaciones (2.123) y (2.124), es posible reorganizar Eq. (2.139) para escribir

$$S_{ab\epsilon}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = - \sum_{\alpha\beta\gamma} \left( -\frac{1}{\rho_{\alpha}^2} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\gamma} - \tilde{c}_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \right) \rho \hat{S}_{\alpha a}^{(2)}(\mathbf{k}) \rho \hat{S}_{b\beta}^{(2)}(\mathbf{k}') \rho \hat{S}_{\gamma\epsilon}^{(2)}(\mathbf{k} + \mathbf{k}').$$

Por último realizamos el cambio de variable

$$\begin{aligned} \alpha &= \epsilon \Rightarrow a = \mu \\ \beta &= \sigma \Rightarrow b = \nu \\ \gamma &= \eta \Rightarrow \epsilon = \xi, \end{aligned} \tag{2.140}$$

y llegamos a una expresión de la ecuación OZ3 que asocia el factor de estructura triple y la función de correlación directa triples

$$S_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_{\epsilon\sigma\eta} S_{\mu\epsilon}^{(2)}(k) S_{\nu\sigma}^{(2)}(k') S_{\xi\eta}^{(2)}(|\mathbf{k} + \mathbf{k}'|) \left( \frac{1}{x_{\epsilon}^2} \delta_{\epsilon\sigma} \delta_{\epsilon\eta} + \rho^2 \tilde{c}_{\epsilon\sigma\eta}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \right). \tag{2.141}$$

Siguiendo razonamientos similares a los hechos en el caso de un solo componente podemos deducir las expresiones para el cálculo de la función de distribución de tres

cuerpos en mezclas. Más concretamente, si se desarrollan los promedios en (2.116) se llega a

$$\begin{aligned}
S_{\mu\nu\gamma}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= \delta_{\mu\nu}\delta_{\mu\gamma}x_\mu \\
&+ \delta_{\mu\gamma}x_\mu x_\nu \rho \tilde{h}_{\mu\nu}(k') + \delta_{\nu\gamma}x_\mu x_\gamma \rho \tilde{h}_{\mu\gamma}(k) + \delta_{\mu\nu}x_\nu x_\gamma \rho \tilde{h}_{\nu\gamma}(|\mathbf{k} + \mathbf{k}'|) \\
&+ x_\mu x_\nu x_\gamma \rho^2 \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mu} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}'_\nu} h_{\mu\nu\gamma}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \tag{2.142}
\end{aligned}$$

Puesto que las ecuaciones (2.141) y (2.142) expresan los factores de estructura triple en términos de la función de correlación total  $c_{\mu\nu\gamma}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  en el primer caso, y en términos de la función de distribución total  $h_{\mu\nu\gamma}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  en el segundo, es posible llegar a obtener una tercera ecuación que relacione estas dos últimas expresiones,

$$\begin{aligned}
\tilde{h}_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= \sum_{\epsilon} \left[ \delta_{\gamma\epsilon} \tilde{h}_{\alpha\epsilon}(\mathbf{k}) \tilde{h}_{\beta\epsilon}(\mathbf{k}') + \delta_{\beta\epsilon} \tilde{h}_{\alpha\epsilon}(\mathbf{k}) \tilde{h}_{\gamma\epsilon}(-\mathbf{k} - \mathbf{k}') + \delta_{\alpha\epsilon} \tilde{h}_{\beta\epsilon}(\mathbf{k}') \tilde{h}_{\gamma\epsilon}(-\mathbf{k} - \mathbf{k}') \right. \\
&+ \left. \rho_{\epsilon} \tilde{h}_{\alpha\epsilon}(\mathbf{k}) \tilde{h}_{\beta\epsilon}(\mathbf{k}') \tilde{h}_{\gamma\epsilon}(-\mathbf{k} - \mathbf{k}') \right] \\
&+ \sum_{\epsilon\sigma\eta} \tilde{c}_{\epsilon\sigma\eta}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \left[ \delta_{\alpha\sigma} \delta_{\beta\eta} \delta_{\gamma\epsilon} \right. \\
&+ \delta_{\beta\eta} \delta_{\gamma\epsilon} \rho_{\sigma} \tilde{h}_{\alpha\sigma}(\mathbf{k}) + \delta_{\alpha\sigma} \delta_{\gamma\epsilon} \rho_{\eta} \tilde{h}_{\beta\eta}(\mathbf{k}') + \delta_{\alpha\sigma} \delta_{\beta\eta} \rho_{\epsilon} \tilde{h}_{\gamma\epsilon}(-\mathbf{k} - \mathbf{k}') \\
&+ \delta_{\gamma\epsilon} \rho_{\sigma} \rho_{\eta} \tilde{h}_{\alpha\sigma}(\mathbf{k}) \tilde{h}_{\beta\eta}(\mathbf{k}') + \delta_{\beta\eta} \rho_{\sigma} \rho_{\epsilon} \tilde{h}_{\alpha\sigma}(\mathbf{k}) \tilde{h}_{\gamma\epsilon}(-\mathbf{k} - \mathbf{k}') + \delta_{\alpha\sigma} \rho_{\eta} \rho_{\epsilon} \tilde{h}_{\beta\eta}(\mathbf{k}') \tilde{h}_{\gamma\epsilon}(-\mathbf{k} - \mathbf{k}') \\
&+ \left. \rho_{\epsilon} \rho_{\sigma} \rho_{\eta} \tilde{h}_{\alpha\sigma}(\mathbf{k}) \tilde{h}_{\beta\eta}(\mathbf{k}') \tilde{h}_{\gamma\epsilon}(-\mathbf{k} - \mathbf{k}') \right]. \tag{2.143}
\end{aligned}$$

Esta es la forma usual de la ecuación OZ3 en el espacio de Fourier para sistemas multicomponentes. La transformada de Fourier de (2.143) llevada a cabo convenientemente (ver apéndice C) conduce a la función de correlación total triple, y ésta última a la función de distribución de tres cuerpos mediante la expresión

$$g_{\mu\nu\gamma}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = h_{\mu\nu\gamma}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + h_{\mu\gamma}(r) + h_{\nu\gamma}(r') + h_{\mu\nu}(|\mathbf{r} + \mathbf{r}'|) + 1. \tag{2.144}$$

# Capítulo 3

## SIMULACIÓN

### *3.1. Introducción.*

La simulación por ordenador constituye uno de los métodos de estudio de la Mecánica Estadística dado que supone una vía de unión entre los detalles microscópicos de un sistema (masa de las partículas, geometría molecular, ...) y las propiedades macroscópicas (ecuaciones de estado, factores de estructura...). Una ventaja fundamental de esta técnica radica en que trata el hamiltoniano de un sistema de forma exacta, y gracias a ello puede proporcionar resultados para problemas que de otro modo únicamente podrían resolverse de forma aproximada. En este sentido la simulación constituye un test de teorías, mientras que al ser comparada con resultados de experimentos reales representa un método de validación de los modelos utilizados en dicha simulación. Además, esta técnica permite llevar a cabo cálculos que en condiciones experimentales resultan poco factibles ya sea por la dificultad que entrañan, su peligrosidad o el coste económico asociado.

Al principio de una simulación las partículas del sistema se sitúan en sus posiciones iniciales dentro de una caja de simulación, que normalmente es cúbica, ya sea distribuidas según una estructura cristalina determinada o bien al azar. A continuación en cada paso de simulación las partículas se mueven, en el caso de la Dinámica Molecular (MD) guiadas por las trayectorias resultantes de resolver las ecuaciones del movimiento, o bien en el caso de la simulación Monte Carlo (MC) generando una cadena de Markov de configuraciones con probabilidades de transición adecuadas al colectivo deseado. Tras un número determinado de pasos de relajación el sistema continúa su trayectoria y entonces es posible medir las propiedades asociadas a las posiciones (y velocidades en el caso de MD) de las partículas.

Cuando se pretende estudiar las propiedades en el seno de un fluido, la caja que contiene las partículas del sistema en principio podría suponer un inconveniente a la

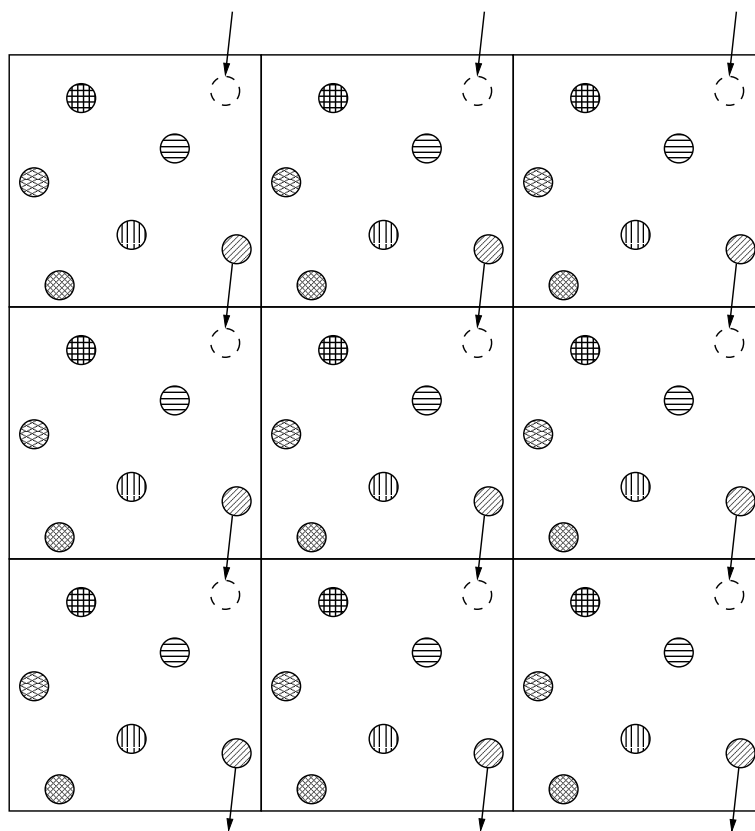


Figura 3.1: Representación de las condiciones de contorno periódicas.

hora de calcular las interacciones intermoleculares, dado que las partículas situadas en la superficie de la caja de simulación estarían sometidas a fuerzas diferentes de las que se encuentran en la zona central de la misma. Para evitar este efecto de superficie se aplican al sistema las *condiciones de contorno periódicas*, que consisten en replicar el sistema idealmente de forma infinita para cubrir todo el espacio. De esta manera, y tal y como se muestra en la figura 3.1, a lo largo del proceso de cálculo cuando una de las partículas abandone la caja que la contiene entrará en una caja contigua, y de un modo análogo otra partícula entrará en la caja para restablecer la densidad del sistema.

### 3.1.1. *Truncamiento del potencial.*

El cálculo de propiedades del sistema sujeto a las condiciones de contorno periódicas ha de hacerse de forma cuidadosa puesto que en algunos casos (potenciales del tipo Coulomb, interacciones dipolares, ...) no todos los métodos resultan apropiados. En el caso de sistemas con interacciones de corto alcance se tiene que la energía potencial total de una partícula determinada está dominada por interacciones con las partículas vecinas que se encuentran dentro de una distancia límite o *radio de corte*  $r_c$ . Entonces, sería lógico igno-

rar las interacciones con partículas que se encuentran a distancias mayores, y minimizar el posible error cometido haciendo que  $r_c$  sea lo suficientemente grande. Si el potencial de interacción no es estrictamente igual a cero para distancias mayores o iguales que  $r_c$ , entonces se cometería un error sistemático en el cálculo de las propiedades del sistema (energía, ...) que debería ser corregido añadiendo una contribución de largo alcance que compense el valor desestimado.

Existen diferentes modos de truncar los potenciales en una simulación (Allen y Tildesley, 1987; Brooks *et al.*, 1985; Linse y Andersen, 1986), y algunos de ellos son citados a continuación

- ✍ Truncamiento simple. Consiste en ignorar las interacciones entre partículas que estén separadas por una distancia mayor que una dada  $r_c$ , por lo que el potencial presentará una discontinuidad en el radio de corte.
- ✍ Truncamiento y desplazamiento. Es el método que se empleará en el capítulo 8 dedicado al estudio de electrolitos. Consiste en truncar el potencial a una distancia  $r_c$  y desplazarlo de modo que desaparezca la discontinuidad que implica el truncamiento.
- ✍ Criterio de mínima imagen. En principio cada partícula del sistema interactúa con todas las imágenes de todas las partículas en las cajas adyacentes. Sin embargo, para potenciales de corto alcance se puede restringir esta suma haciendo una aproximación consistente en suponer que la partícula 1 de la figura 3.2 interactúa con todas las partículas que están contenidas en el cuadrado centrado en ella misma.

### 3.2. Simulación Monte Carlo (MC).

La hipótesis ergódica (McQuarrie, 1976) establece que el promedio temporal de una magnitud dada y su promedio configuracional en un colectivo determinado son equivalentes. Gracias a ello, y como ya se adelantó en la ecuación (2.11), el cálculo de los valores de equilibrio de una magnitud genérica  $M$  se puede hacer de la forma

$$\langle M \rangle = \frac{\int M \exp(-H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)/(K_B T)) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N}{\int \exp(-H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)/(K_B T)) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N}. \quad (3.1)$$

Consecuentemente, en una simulación deberían llevarse a cabo las integrales en un espacio de configuraciones  $6N$  dimensional, lo que sería impensable desde un punto de vista práctico, aun teniendo en cuenta la aproximación de que las fuerzas entre las partículas son independientes de la velocidad y las integrales respecto al momento puedan hacerse analíticamente. Para evitar este inconveniente existe la alternativa de llevar a cabo la integración sobre una muestra aleatoria de puntos en lugar de unos puntos establecidos.



La técnica de simulación MC (Allen y Tildesley, 1987; Frenkel y Smit, 1996) consiste en la representación de un sistema determinado mediante un colectivo de partículas que recorre el espacio fásico gobernado por una probabilidad de transición asociada a la función de partición propia de cada colectivo.

### 3.2.1. *El método de Metrópolis.*

El método de Metrópolis (Metropolis *et al.*, 1953) en una simulación MC en el colectivo NVT define la probabilidad de transición de un estado genérico  $i$  a otro  $f$ , asociada a la diferencia de energía entre los estados inicial y final ( $\Delta = E_f - E_i$ ). Así pues, si la energía del estado final  $E_f$  es menor que la del inicial  $E_i$  el movimiento realizado es aceptado directamente. En caso contrario se genera un número aleatorio  $\xi$  entre 0 y 1; si  $\xi < \exp(-\Delta E/(K_B T))$  se mueve la partícula a su nueva posición y si  $\xi > \exp(-\Delta E/(K_B T))$  entonces se devuelve la partícula a su posición antigua y la configuración antigua se considera como la nueva.

De este modo, cada configuración del sistema se genera tras el desplazamiento de una partícula a cualquier lugar dentro de un cubo de lado  $2\alpha$ , de tal modo que sus nuevas coordenadas son

$$\begin{aligned} x &\rightarrow x + \xi_x \\ y &\rightarrow y + \xi_y \\ z &\rightarrow z + \xi_z, \end{aligned} \tag{3.2}$$

siendo  $\xi_i$  la magnitud del desplazamiento en la dirección  $i$ .

Puesto que una partícula puede moverse en cualquier punto dentro del cubo de lado  $2\alpha$ , al cabo de un número grande de movimientos podrá alcanzar cualquier punto en el cubo completo. Dado que esto es cierto para todas las partículas del sistema será posible alcanzar cualquier punto del espacio configuracional, motivo por el cual el método es ergódico.

### 3.3. *Simulación de Dinámica Molecular (MD).*

La técnica de simulación MD consiste básicamente en la resolución de las ecuaciones del movimiento del sistema aplicadas a las partículas de un colectivo determinado. A diferencia de la simulación MC en este caso la presencia del tiempo en las ecuaciones del movimiento juega un papel importante permitiendo el cálculo de propiedades dinámicas del sistema, como por ejemplo coeficientes de difusión. Sin embargo, puesto que esta tesis está enfocada fundamentalmente a la caracterización estructural de líquidos, no se hará una alusión explícita a este tipo de propiedades.

En definitiva la dinámica molecular resuelve las ecuaciones de movimiento clásicas para un conjunto de partículas que interactúan mediante un potencial determinado, de manera que, prescindiendo de la existencia de posibles potenciales externos estas ecuaciones están representadas por

$$f(\mathbf{r}_i) = m_i \frac{d\mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (3.3)$$

donde  $a_i$  es la aceleración de la partícula  $i$ , y

$$f_i = \frac{\partial V}{\partial r} \quad (3.4)$$

Entre los métodos de resolución de estas ecuaciones uno de los más ampliamente utilizados es el *método de las diferencias finitas*. La idea fundamental consiste en que dadas las posiciones, velocidades y otra información dinámica del sistema en un tiempo  $t$ , es posible obtener esta misma información a un tiempo posterior ( $t + \Delta t$ ). El intervalo  $\Delta t$  dependerá de las circunstancias particulares de cada problema, pero en general será menor que el tiempo aproximado que tarda una molécula dada en recorrer su propia longitud. Un ejemplo de este tipo de métodos es el denominado *predictor-corrector*, en cuya primera fase se 'predicen' a un tiempo ( $t + \Delta t$ ) los valores de las posiciones de las partículas ( $\mathbf{r}_i$ ), sus velocidades ( $\mathbf{v}_i$ ), aceleraciones ( $\mathbf{a}_i$ ), y derivadas terceras de la posición respecto al tiempo, a partir de desarrollos en serie de estas magnitudes truncados convenientemente. En una segunda etapa se 'corrigen' estas variables añadiéndoles un término de corrección que involucra las ecuaciones del movimiento.

Sin embargo, existen otros métodos más ampliamente utilizados por su sencillez y su bajo coste en recursos de memoria, entre los cuales destacan el algoritmo de Verlet y sus variantes.

### 3.3.1. Método de Verlet 'leap-frog'

Primeramente se describirán las características principales del algoritmo empleado por Verlet (1967) para la resolución de las ecuaciones del movimiento. Este método de integración de las ecuaciones del movimiento es una solución directa de las ecuaciones (3.3), y se basa en las posiciones  $\mathbf{r}(t)$ , las aceleraciones  $\mathbf{a}(t)$ , y las posiciones  $\mathbf{r}(t - \Delta t)$  del paso anterior. Partiendo de las posiciones  $\mathbf{r}(t)$  en un instante determinado se calculan las fuerzas, y a partir de éstas últimas las aceleraciones  $\mathbf{a}_t$  de modo que puedan adelantarse las nuevas posiciones

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \Delta t^2 \mathbf{a}(t). \quad (3.5)$$

Para determinar la energía cinética también son necesarias las velocidades  $\mathbf{v}(t)$

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (3.6)$$

Las ecuaciones (3.5) y (3.6) se obtienen respectivamente de sumar y restar  $\mathbf{r}(t + \Delta t)$  y  $\mathbf{r}(t - \Delta t)$  calculados mediante desarrollos de Taylor alrededor de  $\mathbf{r}(t)$  hasta segundo orden. Aunque este algoritmo es sencillo y cumple las propiedades de conservación del momento lineal, resulta algo inestable puesto que la trayectoria se genera a partir de la ecuación (3.5) en la que ha de añadirse una cantidad muy pequeña a la diferencia entre dos cantidades grandes.

Con el fin de mitigar esta inestabilidad se desarrolló el esquema del método 'leap-frog', en el que se parte de velocidades que se encuentran en la mitad del paso de tiempo. Inicialmente se parte de las posiciones  $\mathbf{r}(t)$  para calcular las aceleraciones  $\mathbf{a}(t)$  a través de las fuerzas correspondientes. Posteriormente se calculan las velocidades

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t \mathbf{a}(t), \quad (3.7)$$

y a continuación las nuevas posiciones

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t). \quad (3.8)$$

En el proceso también es posible calcular las velocidades

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{2}(\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \mathbf{v}(t - \frac{1}{2}\Delta t)) \quad (3.9)$$

### 3.3.2. Termostato de Berendsen.

A lo largo de una simulación MD es posible acoplar el sistema a un baño térmico para asegurar que la temperatura media del sistema se mantenga cercana a la temperatura deseada  $T_{ref}$ , consiguiendo el efecto de un termostato. En tal caso las ecuaciones del movimiento se modifican respecto a las de otros métodos y el sistema ya no muestrea configuraciones en el colectivo microcanónico (NVE), sino que ahora en principio lo hará en el colectivo canónico (NVT). Existen diferentes variantes de termostatos (Hoover, 1985; Berendsen *et al.*, 1984; Evans y Morris, 1984), de entre los cuales se ha optado por el termostato de Berendsen *et al.* (1984) debido a su sencillez y rapidez, y a continuación se exponen sus características fundamentales.

En este tipo de termostato la temperatura instantánea del sistema es guiada hacia la temperatura deseada  $T_o$  incluyendo una componente asociada a la fuerza de fricción de las partículas en las ecuaciones del movimiento

$$m_i \dot{v}_i = F_i + m_i \gamma \left( \frac{T_o}{T} - 1 \right) v_i. \quad (3.10)$$

Esta ecuación representa el ajuste de las velocidades por paso de tiempo desde  $v$  hasta  $\lambda v$ , siendo  $\lambda$

$$\lambda = 1 + \frac{\Delta t}{2\tau_T} \left( \frac{T_o}{T} - 1 \right). \quad (3.11)$$

### 3.4 Simulación en sistemas con interacciones de largo alcance de Coulomb.43

El parámetro  $\tau_T$  es la constante de tiempo de este acoplamiento, y en los casos estudiados en esta tesis se ha estipulado valor en  $0,4 ps$ . El cambio en temperatura por cada paso de tiempo se puede hacer exactamente igual a  $(T_o - T)\Delta t/\tau_T$ , teniéndose finalmente:

$$\lambda = \left[ 1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left( \frac{T_o}{T} - 1 \right) \right]^{1/2}. \quad (3.12)$$

La integración continua de la forma

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \left[ \mathbf{v}(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t \frac{\mathbf{f}(t)}{m} \right] \lambda \quad (3.13)$$

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \frac{1}{2} \left[ \mathbf{v}(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) \right] \quad (3.14)$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t). \quad (3.15)$$

Esto es, con el método Verlet 'leap-frog' se calcula la velocidad y durante el cálculo se lleva a cabo un proceso de iteración con el fin de conseguir autoconsistencia en  $\lambda$ ,  $\mathbf{v}(t)$  y  $T$ .

#### 3.4. *Simulación en sistemas con interacciones de largo alcance de Coulomb.*

Los sistemas cargados presentan interacciones de Coulomb de largo alcance. En estos casos el hecho de utilizar una caja de simulación de tamaño finito podría representar un problema si se llegasen a despreciar contribuciones importantes a la energía del sistema. Las técnicas de simulación cuentan con diversos métodos para evaluar el efecto de las fuerzas de largo alcance, y a continuación se enumeran algunos de ellos

- ✍ método del campo de reacción,
- ✍ sumas de Ewald,
- ✍ sustitución de las fuerzas Culómbicas de largo alcance por potenciales de alcance finito y el posterior uso de la teoría de perturbaciones para corregir los efectos del potencial de largo alcance.

En algunos casos es posible sustituir las fuerzas Culómbicas de largo alcance por potenciales de alcance finito sin realizar correcciones de largo alcance sin que esto afecte excesivamente a las propiedades estructurales de interés. Esto se analizará con más detalle en el capítulo 8. No obstante, en aquellos casos donde se han estudiado las interacciones de Coulomb completas, hemos recurrido a la técnica de las sumas de Ewald que se describe brevemente a continuación.

### 3.4.1. Sumas de Ewald.

El método de las sumas de Ewald ha sido el empleado en este trabajo para contabilizar las contribuciones de largo alcance a la energía potencial. Supongamos un sistema de  $i$  partículas con cargas positivas y negativas  $q_i$ , que necesariamente ha de cumplir la condición de electroneutralidad  $\sum q_i = 0$ . La energía de Coulomb debida a este sistema se expresa del modo siguiente

$$U_{coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \Phi(r_i) \quad (3.16)$$

donde  $\Phi(r_i)$  es el potencial electrostático en la posición de la carga  $i$

$$\Phi = \sum \frac{q_j}{|r_{ij} + \mathbf{n}L|} \quad (3.17)$$

La suma expresada en (3.16) está mal condicionada, y para mejorar su convergencia es conveniente reescribirla suponiendo que alrededor de cada partícula  $i$  existe una distribución de carga difusa que compensa  $q_i$ . De esta manera el potencial electrostático debido a  $i$  proviene únicamente de la fracción de  $q_i$  que no ha sido apantallada, y que a su vez decrece rápidamente con la distancia. Pero en la realidad lo que se desea calcular es el potencial debido a las cargas puntuales, y no a las cargas apantalladas, por lo que debe corregirse el hecho de haber añadido esa carga apantallada a cada partícula. La energía de Coulomb final tendrá una contribución debida al fondo continuo de carga, otra debida al término espúreo de la autointeracción, y la contribución en el espacio real debida a las cargas apantalladas.

$$U_{coul} = \frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} \frac{4\pi V}{k^2} |\rho(\mathbf{k})|^2 \exp[-k^2/4\alpha] - (\alpha/\pi)^{(1/2)} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N q_i q_j \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij}) \quad (3.18)$$

donde  $\alpha$  es el parámetro que controla la convergencia de las sumas de Ewald. La función  $\rho$  es la distribución de carga utilizada para calcular el potencial electrostático, a partir del cual, a su vez, se ha determinado la contribución a (3.18) en el espacio de Fourier.

### 3.5. Cálculo de funciones de distribución mediante simulación.

El cálculo de la función de distribución par  $g^{(2)}(r)$  en simulación se realiza de forma sencilla aplicando las definiciones correspondientes y considerando los promedios sobre las diferentes configuraciones del sistema en el colectivo que se esté empleando (Allen y Tildesley, 1987). Aplicando los mismos principios es posible realizar cálculos de la función de distribución triple  $g^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Para ello se considerará un sistema de  $N$  partículas idénticas

contenidas en una caja cúbica de volumen  $V$ , en la que se asume la existencia de condiciones de contorno periódicas en todas las superficies. En el equilibrio, la probabilidad de encontrar un triplete con una partícula en  $\mathbf{r}_1$  en el elemento  $d\mathbf{r}_1$ , otra partícula en  $\mathbf{r}_2$  en el elemento  $d\mathbf{r}_2$  y una tercera en  $\mathbf{r}_3$  en el elemento  $d\mathbf{r}_3$  es, según la ecuación (2.37)

$$\rho_N^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \frac{N(N-1)(N-2)}{Z_N} \int \dots \int \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^{N-3}. \quad (3.19)$$

En un sistema homogéneo e isótropo  $\rho^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$  depende únicamente de las posiciones relativas de las partículas y por lo tanto se trata de una función simétrica respecto al intercambio de sus argumentos. En tal caso la función de distribución triple vendrá dada por la expresión

$$g_N^{(3)}(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = \frac{\rho_N^{(3)}(r_{12}, r_{13}, r_{23})}{\rho^3}. \quad (3.20)$$

Es decir, en el mencionado sistema  $g_N^{(3)}(r, s, t)$  representa el número de tripletes  $\omega_3(r, s, t)$  con distancias  $r$ ,  $s$  y  $t$ , respecto al número de tripletes con las mismas características en el gas ideal  $\omega_3^{id}(r, s, t)$ . Estas cantidades se obtienen integrando la densidad de probabilidad correspondiente

$$\omega_3(r, s, t) = \int \int \int \rho_N^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3, \quad (3.21)$$

para obtener así el factor de normalización de  $g^{(3)}$  en términos de las dimensiones del triángulo que se considere. Algunos autores han examinado de forma exhaustiva esta integral (Tanaka y Fukui, 1975; Baranyai y Evans, 1990) haciendo hincapié en las configuraciones especialmente complicadas debido al tamaño de uno o varios lados del triplete considerado.

Análogamente es posible expresar la función de distribución triple respecto a dos coordenadas radiales y una angular definiendo  $g_N^{(3)}(r, s, \theta)$ . Esta definición resultará particularmente útil en el capítulo 5 al tratar las correlaciones de tres cuerpos mediante la teoría BHP, puesto que entonces se resolverá la ecuación OZ3 en el espacio de Fourier y se definirán todas las funciones triplete en términos de estas mismas coordenadas. De forma similar, en el capítulo 6 se resolverá la ecuación OZ2 inhomogénea en el espacio real factorizándola en polinomios de Legendre con el fin de obtener las correlaciones triplete en el contexto de la aproximación de Attard para  $g^{(3)}$ . Utilizando estas nuevas variables el número de tripletes se expresa como

$$\omega_3(r, s, \theta) = \int \int \int \rho^{(3)}(r_1, r_2, r_3) dr_1 dr_2 dr_3 \quad (3.22)$$

$$= \rho^3 V 8\pi^2 \int r dr \int s ds \int \sin\theta d\theta \quad (3.23)$$

donde se ha tenido en cuenta el hecho de que para el gas ideal  $g^{(3)}(r, s, \theta) = 1$ .

Desde el punto de vista de la simulación el cálculo de  $g^{(3)}(r, s, \theta)$  se lleva a cabo contando los tripletes de partículas a partir de las configuraciones obtenidas por simulación MC o MD, y normalizando este valor respecto a ese mismo número para el caso del gas ideal

$$g_N^{(3)}(r, s, \theta) = \frac{w_3}{w_3^{id}} = \frac{w_3(r, s, \theta)}{\rho^3 V \frac{8\pi^2}{9} [r^3]_{(j-1)\Delta r}^j [s^3]_{(k-1)\Delta r}^k [-\cos\theta]_{(l-1)\Delta\theta}^l} . \quad (3.24)$$

Como se observa en la expresión anterior, en simulación la función de distribución de tres cuerpos  $g^{(3)}(r, s, t)$  se calcula de manera similar a  $g^{(2)}(r)$ , aunque con algunas complicaciones adicionales. Por una parte es necesario tener muestras lo suficientemente grandes debido a que se están estudiando correlaciones entre tres partículas y la estadística será más pobre que cuando únicamente se estudian correlaciones pares. Por otro lado, dado que en principio el tiempo de cálculo de  $g^{(3)}$  escala con  $N^3$  – siendo  $N$  el número de partículas del sistema – el primer requerimiento de muestras grandes hace que el tiempo de cálculo se dilate de un modo poco deseable. Este problema se agrava aún más en los sistemas con varios componentes ( $\mu, \nu, \dots$ ), puesto que la estadística afecta a cada función  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}$  de manera independiente.

Hay que tener además presente que para determinar funciones pares se ha de tener en cuenta pares de partículas separadas por distancias inferiores a  $L/2$ , dado que de otra forma se incluirían correlaciones espúreas entre réplicas de la misma partícula. Esta restricción afecta también a la función de distribución triple. Como se mencionó anteriormente, su cálculo en simulación se lleva a cabo contando los tríos de partículas del sistema. Si se toma como origen una partícula determinada, como por ejemplo la partícula 1 de la figura 3.2, y se calcula la distancia a todas las demás, se observará que en algunos casos puede que  $r_{12} < L/2$  y  $r_{13} < L/2$ , pero sin embargo  $r_{23} > L/2$ , de forma que a través de este par de partículas se introducen correlaciones entre réplicas. Por lo tanto, el triángulo 123 no podría ser contabilizado en los cálculos de  $g^{(3)}(r, s, \theta)$ , y estrictamente sólo los tripletes con  $r, s < L/4$  satisfacen completamente la condición de mínima imagen para cualquier  $(r, s, \theta)$  dados.

### 3.6. Cálculo de factores de estructura.

La cantidad fundamental en el estudio teórico del fenómeno de cristalización es la función de correlación directa triple  $\tilde{c}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ , que como se ha visto en el capítulo 2 se relaciona con el factor de estructura triple  $S^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  mediante de la ecuación OZ3. En este apartado se describirá el modo de calcular  $S^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  a partir de las configuraciones de una simulación. Una vez conocido este factor de estructura la función de correlación directa

$\tilde{c}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  se calcula fácilmente a partir de la ecuación OZ3 (2.126). Uno de los primeros trabajos en los que se hace referencia al cálculo de funciones de correlación directa triple mediante simulación (MD) es el debido a Haymet (1985). Sin embargo, estos resultados estaban seriamente afectados por el error estadístico de modo que no resultaban apropiados para un análisis objetivo. Según señala Haymet, las contribuciones más importantes de segundo orden provienen de términos constituidos por tripletes de vectores de onda que forman un triángulo equilátero, y donde el módulo de dicho vector corresponde al primer pico del factor de estructura par. Posteriormente Rosenfeld *et al.* (1990) llevaron a cabo cálculos extensivos de estas cantidades mediante simulación MC para un fluido de esferas duras, restringiéndose únicamente a las configuraciones de triángulo isósceles debido a los elevados costes computacionales de dichos cálculos.

Cuando se describió anteriormente el proceso de cálculo de la función de distribución  $g^{(3)}$  se mencionó que la periodicidad de la caja de simulación imponía ciertas restricciones a las configuraciones triplete que podían ser exploradas. En el caso de los factores de estructura triples también existen ciertas limitaciones impuestas por las condiciones de contorno periódicas, y así por ejemplo únicamente podrán observarse fluctuaciones en la componente de Fourier de  $\rho(r)$  con una longitud de onda inferior a la longitud de la caja de simulación  $L$ . Más concretamente, las fluctuaciones permitidas son aquellas con vector de onda

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(k_x, k_y, k_z) \quad (3.25)$$

y módulo

$$k = \frac{2\pi}{L}\sqrt{(k_x^2, k_y^2, k_z^2)}, \quad (3.26)$$

donde  $k_x$ ,  $k_y$  y  $k_z$  son números enteros.

En definitiva, la determinación de  $S^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  se llevará a cabo evaluando el promedio (2.113) teniendo en cuenta que la transformada de Fourier de la densidad viene dada por (2.106). El vector  $\mathbf{k}$  de estas ecuaciones es el expresado por (3.25), y el vector  $\mathbf{r}$  representa las posiciones de las partículas obtenidas de las configuraciones de simulación.

En el caso de sistemas multicomponentes también es posible determinar las funciones de correlación directa a partir de los resultados de simulación de los factores de estructura  $S_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  correspondientes, tal y como se verá en el capítulo 7. Igual que en el caso puro,  $S_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  se obtiene promediando las componentes de la densidad que correspondan, y considerando únicamente las partículas del tipo marcado por el subíndice. Así, por ejemplo, si se considera una mezcla binaria de partículas  $\alpha$  y  $\beta$ , en el cálculo de  $S_{\alpha\alpha\alpha}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  únicamente han de considerarse las posiciones de las partículas de tipo  $\alpha$ .



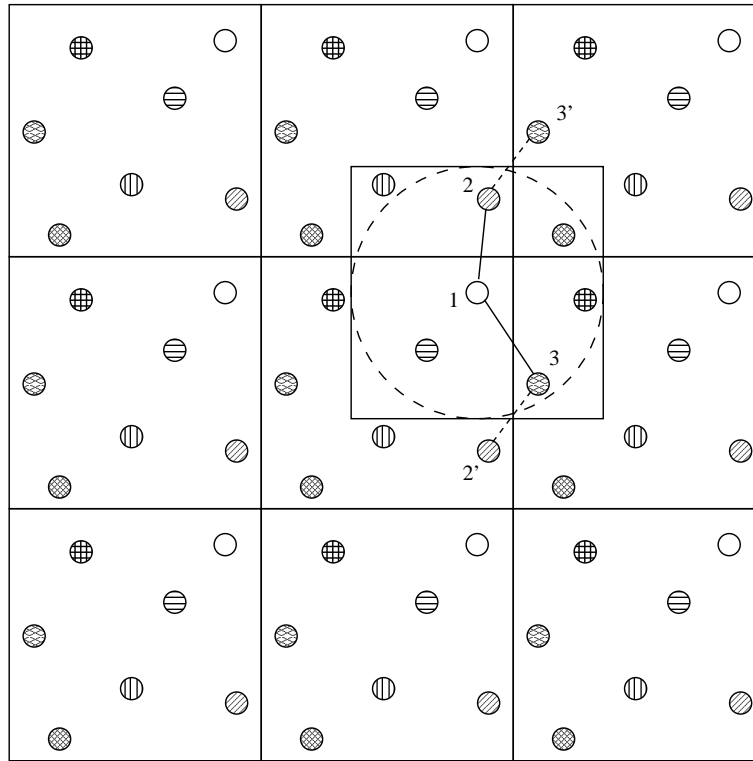


Figura 3.2: Representación del criterio de mínima imagen para un triplete determinado.

En una mezcla el factor de estructura  $S_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  es proporcional a un sumatorio en las distintas funciones  $\tilde{c}_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ . Esto implica que una misma función  $\tilde{c}_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  contribuirá a distintos factores de estructura, acoplando el conjunto de ecuaciones en un sistema lineal que habrá de ser resuelto para calcular las funciones de correlación directa triple.

### 3.7. Cálculo de errores.

Los cálculos de simulación por ordenador están sujetos a errores sistemáticos y estadísticos (Allen y Tildesley, 1987). Los primeros se deben generalmente a una fase de equilibrio inadecuada, a un tamaño reducido de la muestra, etc, y ha de ponerse especial cuidado en su control y eliminación (cuando resulta posible). Los errores estadísticos generalmente están producidos por la utilización de una muestra finita y de un número de sucesos finito en el cálculo de promedios. En lo que respecta a los valores de simulación de la función de distribución triple  $g^{(3)}$  el error aproximado se intuye por la fluctuación de los valores representados en las gráficas correspondientes. En el caso de las magnitudes en el espacio de Fourier  $S_{\mu\nu}^{(2)}(\mathbf{k})$ ,  $S_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  y  $\tilde{c}_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  sí ha sido necesario el cálculo de errores debido a la fluctuación estadística asociada a estas funciones.

Suponiendo una propiedad genérica  $G$ , su error estadístico se estimaría calculando la

varianza  $\sigma$  de la distribución de valores de  $G_i$  a lo largo de todos los pasos de simulación  $N_{sim}$

$$\sigma^2(\langle G \rangle) = \frac{1}{N_{sim}} \sum_{i=1}^{N_{sim}} (G_i - \langle G \rangle_{sim})^2. \quad (3.27)$$

En ocasiones sucede que el valor de  $G_i$  se almacena con una frecuencia que hace que los datos estén bastante correlacionados y por tanto no sean independientes. Con el fin de contrarrestar este efecto se divide la simulación en bloques que estén estadísticamente descorrelacionados y posteriormente se aplica un factor de corrección a la propiedad  $G$ . En este caso particular la distribución está constituida por  $N_b$  valores de  $G$  promediados a partir de un número determinado de pasos de simulación  $n_b$  (promedio de bloques), de modo que  $N_{sim} = N_b \times n_b$ . La varianza adquiere la forma

$$\sigma^2(\langle G \rangle_b) = \frac{1}{N_b} \sum_{b=1}^{N_b} (\langle G \rangle_b - \langle G \rangle_{sim})^2. \quad (3.28)$$

En principio el valor de  $n_b$  debería estimarse de modo que los bloques proporcionaran valores de  $G$  independientes. Un ejemplo de este tipo de cálculos fue realizado por Friedberg y Cameron (1970) para determinar el error en la presión en un líquido molecular. Estos autores definían un parámetro  $\varsigma$  que relacionaba las varianzas calculadas paso a paso y por medio de bloques, de tal forma que para un valor determinado de  $n_b$  se alcanzaba una meseta en ese parámetro. El error en la presión únicamente debía ser reescalado convenientemente teniendo en cuenta ese valor de  $n_b$ . Volviendo al caso de la variable genérica  $G$

$$\sigma(\langle G \rangle) = \left( \frac{n_b}{N_{sim}} \right)^{1/2} \sigma(\langle G \rangle_{sim}). \quad (3.29)$$

Teniendo en cuenta que en este caso cada triplete  $S_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  lleva asociado un error resultaría muy tedioso hacer el análisis anterior, de modo que el número de pasos que componen cada bloque ( $n_b$ ) se ha elegido de manera aproximada.

### 3.7.1. *Función de distribución de tres cuerpos en el caso del agua.*

En la Introducción de este trabajo se atribuyó un peso especial al cálculo de las correlaciones triplete en el agua realizado por Lombardero *et al.* (1999) como motivación principal para realizar esta tesis. En el mencionado trabajo se había empleado una aproximación teórica para el cálculo de diferentes propiedades en el agua. Entre esas propiedades

se aludió a la función de distribución par y a su variación anómala respecto a la temperatura. Como muestra la figura 1.1, esta inconsistencia surgió al encontrar que una función  $g_{OO}^{(2)}(r)$  a una temperatura dada poseía mayor que otra a una temperatura menor. Por esta razón se realizaron cálculos de simulación de la función de distribución de tres cuerpos  $g_{OOO}^{(3)}(r_{12}, r_{23}, \theta_{123})$ , con distancias  $r_{12} = r_{23}$  que corresponden a las posiciones de los máximos de la función  $g_{OO}^{(2)}(r)$ . En la figura 3.3 se observan los resultados de  $g_{OOO}^{(3)}$  en función del ángulo  $\theta_{123}$  para distintas temperaturas. A medida que disminuye la temperatura se observa el crecimiento de un máximo situado desde  $\theta_{OOO} = 100^\circ$  hasta  $120^\circ$ , lo que indica la aparición de la estructura tetraédrica. Este ordenamiento tetraédrico, sin embargo, queda promediado en las funciones pares cuya única dependencia es radial, y ese es el motivo por el que  $g_{OO}^{(2)}(r)$  a  $400\text{ K}$  parece poseer menos estructura que a  $700\text{ K}$ . Por otro lado, la ausencia del pico de segundos vecinos es característica en fluidos con orden tetraédrico, como en el caso del silicio líquido y amorfo (Stillinger y Weber, 1985). Así pues, esta parece ser la causa de la imposibilidad de la teoría RHNC para reproducir los datos de simulación. A temperatura ambiente el agua según el modelo SPCE está cerca del punto de cristalización, y las moléculas tienden a organizarse en estructuras abiertas que presentan un orden local característico del sólido. Según explica Rosenfeld (1994) la función puente del sistema de referencia que se emplea en el estudio teórico debería contener las características geométricas básicas del sistema que se está estudiando, y por lo tanto es lógico que el fluido de esferas duras, que cristaliza en estructuras empaquetadas compactas, no posea los rasgos geométricos propios del agua a temperatura ambiente. Aunque el potencial par sea el responsable de la organización tetraédrica, de todas las funciones pares involucradas en la relación de cierre únicamente la función puente da cuenta directa de las correlaciones de tres o más partículas. Puesto que el máximo de densidad del agua también está directamente ligado a los cambios en los números de coordinación locales, es comprensible que el sistema de referencia esférico no pueda reproducir este hecho tampoco.

Por otra parte, existen otros sistemas con un orden local muy marcado como por ejemplo el acetonitrilo (Fries *et al.*, 1994), en los que la teoría HNC parece proporcionar buenos resultados a bajas temperaturas, donde el orden comienza a parecerse al del sólido. Igual sucede con la teoría HNC para la acetona y cloroformo (Richardi *et al.*, 1998b), los cuales experimentan grandes correlaciones espaciales. Sin embargo, ninguno de estos sistemas cristaliza en ordenamientos tetraédricos, y además su función de distribución par centro-centro (puesto que son moléculas) posee un segundo pico nítidamente marcado. Estos hechos indican claramente la necesidad de indagar más profundamente en la influencia de la geometría local en las aproximaciones de ecuaciones integrales. Además ponen de manifiesto la importancia que tiene el conocimiento de las correlaciones de tres cuerpos para comprender la fenomenología de los fluidos densos, incluso cuando se analiza

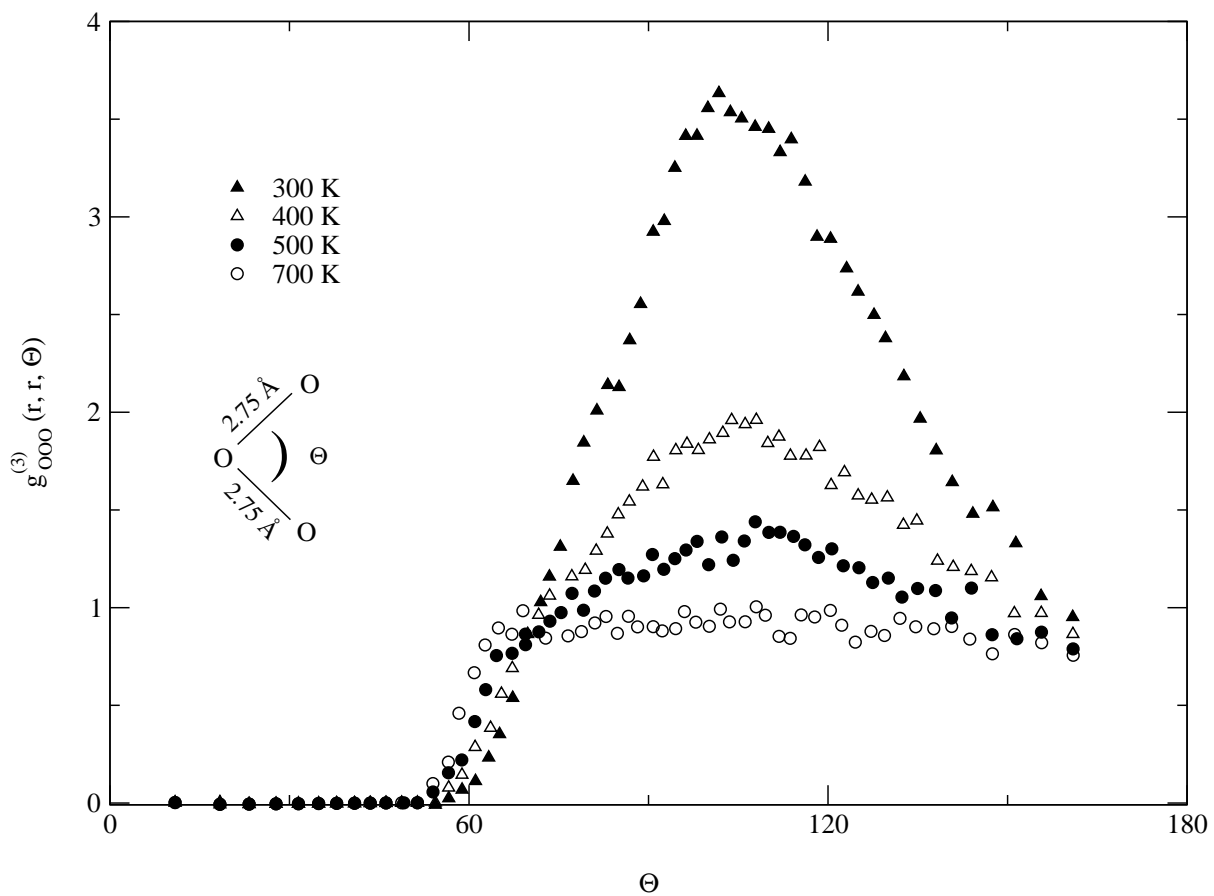


Figura 3.3: Función de distribución de tres cuerpos entre los átomos de oxígeno a partir de simulación MD para  $r_{12} = r_{13} = 2,75 \text{ \AA}$ , que corresponde al máximo de  $g_{OO}^{(2)}(r)$ .

el comportamiento de propiedades pares.



## Capítulo 4

# FUERZAS INTERMOLECULARES Y POTENCIAL DE INTERACCIÓN.

De los estados fundamentales de la materia este trabajo se centrará en el estudio de líquidos. Principalmente se hará hincapié en los líquidos simples, definidos como aquellos constituidos por átomos o moléculas de geometría aproximadamente esférica, y sus mezclas. No obstante, y de forma puntual, también se ha prestado cierta atención a un sistema molecular como es el caso del agua.

Como ya se mencionó en el capítulo 2, un sistema determinado se puede caracterizar por el comportamiento de las partículas que lo constituyen. En este sentido, desde un punto de vista clásico las propiedades termodinámicas, estructurales, etc., de un sistema podrán analizarse como resultado de dos contribuciones fundamentales. Por un lado está aquella proveniente del movimiento térmico de las partículas y que origina la energía cinética del sistema, y por otra parte está la originada por las interacciones intermoleculares entre esas partículas, y que da lugar a la energía potencial.

Uno de los pasos fundamentales en el estudio de los líquidos conlleva la creación de potenciales que sean capaces de reproducir tanto la termodinámica como otra serie de propiedades del sistema. Prescindiendo del primer término en la ecuación (2.2), el potencial intermolecular se puede descomponer de esta forma

$$V_N(N) = \frac{1}{2!} \sum_{i=1, j=1}^N V_2(ij) + \frac{1}{3!} \sum_{i=1, j=1, k=1}^N V_3(ijk) + \dots \quad (4.1)$$

Aquí consideraremos únicamente el primer término de (4.1) o contribución par, cuya característica fundamental en el caso de los líquidos es la fuerte repulsión existente entre

## 5 FUERZAS INTERMOLECULARES Y POTENCIAL DE INTERACCIÓN.

las partículas cuando la distancia que las separa es pequeña. Este efecto de volumen excluido de corto alcance es consecuencia del solapamiento de las nubes de electrones de las capas más externas de los átomos y por consiguiente del principio de exclusión de Pauli. Por el contrario, las fuerzas de tipo atractivo son más suaves y su efecto se manifiesta a distancias intermoleculares más grandes. Dada la escasa probabilidad de encuentros de tres o más partículas en sistemas diluidos, por lo general se consideran despreciables los potenciales triples o de mayor orden. Sin embargo, no ha de olvidarse que en muchos casos la aportación del potencial de tres cuerpos es sumamente importante, como por ejemplo en líquidos densos. También hay sistemas en los que las partículas que los forman experimentan fuertes enlaces direccionales, y por ello los modelos de potencial de los cálculos necesitan tener en cuenta las fuerzas de tres cuerpos (Stillinger y Weber, 1985) para reproducir las propiedades de dichos sistemas. Algunos autores (Anta *et al.*, 1994), por ejemplo, han demostrado la influencia de las fuerzas de tres cuerpos en el diagrama de fases de líquidos simples. No obstante, la determinación de magnitudes que involucran tres partículas plantea un problema adicional tanto en la simulación como en la teoría, porque la evaluación de funciones de tres cuerpos es computacionalmente muy costosa. Por este motivo a veces se incorpora esta contribución triplete en los potenciales pares a través de lo que se denomina potenciales efectivos. A diferencia de los potenciales puros éstos poseen la característica de que dependen de variables termodinámicas como la densidad, o la temperatura.

Uno de los potenciales intermoleculares más sencillos es el de **esferas duras**, también denominado HS ('hard-sphere')

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r < d \\ 0 & r > d \end{cases}. \quad (4.2)$$

En el capítulo 5 se empleará este potencial para validar la extensión a sistemas multi-componentes de la teoría de Barrat *et al.* (1988) para el estudio de correlaciones de tres cuerpos. También se utilizará en el capítulo 6, donde se estudiará la función de distribución de triple en una mezcla binaria empleando la teoría IOZ extendida a varios componentes. La sencillez del potencial HS permite gran número de simplificaciones en los cálculos y por ello es de gran utilidad en el estudio de líquidos simples, sin olvidar además que representa uno de los sistemas de referencia más importantes en el estudio de la mecánica estadística y que es bastante adecuado para modelar líquidos densos a altas presiones.

Una descripción más realista de las interacciones pares en fase líquida debe, no obstante, incluir las fuerzas atractivas de dispersión. En líquidos monoatómicos estas fuerzas se derivan de las fluctuaciones de la nube de carga, que dan lugar a la formación de multipolos instantáneos. La interacción dominante es la dipolo-dipolo fluctuante, que decae

como  $1/r^6$ . Esta es la componente esencial en el potencial de **Lennard-Jones (LJ)**

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (4.3)$$

que además incluye habitualmente un término repulsivo  $1/r^{-12}$ . Este potencial reproduce muy bien las interacciones entre pares de átomos de gases nobles y de ciertas moléculas de geometría pseudoesférica. En el presente trabajo se empleará en el capítulo 6 en el estudio de correlaciones de tres cuerpos en mezclas binarias de fluidos de Lennard-Jones.

Los fluidos de LJ y de esferas duras presentan un comportamiento a alta densidad similar, con tendencia a la cristalización en estructuras de alta coordinación (fcc, bcc, hcp). De hecho, el potencial de esferas duras es un excelente sistema de referencia para el potencial de Lennard-Jones dentro de un tratamiento perturbativo. Sin embargo, hay algunos sistemas que incluso modelados mediante potenciales pares efectivos, presentan tendencias a coordinaciones locales esencialmente diferentes. Tal es el caso del potencial de **Dzugutov** (Dzugutov, 1992), que es el primer potencial par conocido que induce orden icosaédrico en sistemas de un solo componente. Este ordenamiento icosaédrico (coordinación 5) es responsable de la facilidad para vitrificar que presentan los sistemas con interacciones de este tipo. La expresión concreta de este potencial es

$$V(r) = u_1(r) + u_2(r), \quad (4.4)$$

donde

$$u_1(r) = \begin{cases} A(r^{-m} - B) \exp\left(\frac{c}{r-d}\right) & r < d \\ 0 & r \geq d, \end{cases} \quad (4.5)$$

$$u_2(r) = \begin{cases} B \exp\left(\frac{d}{r-b}\right) & r < b \\ 0 & r \geq b. \end{cases} \quad (4.6)$$

En la figura 4 se hace una comparación entre el potencial de Dzugutov y el potencial LJ, ya que ambos serán empleados posteriormente en el capítulo 6. Como se ve en la figura, el potencial de Dzugutov presenta dos zonas repulsivas y una zona atractiva, cuyo rango y magnitud respectivas están ajustados para que la interacción potencie la coordinación 5.

Los sistemas cargados requieren también una atención especial, y en concreto en esta tesis el interés se ha centrado principalmente en los electrolitos. La particularidad de los electrolitos radica en el hecho de que la existencia de iones en el medio pone en juego las interacciones de tipo culómbico, caracterizadas por su lento decaimiento originado por la dependencia con  $r^{-1}$  del potencial de interacción. En estos sistemas también existen efectos de apantallamiento resultado de las condiciones de neutralidad de carga. Un



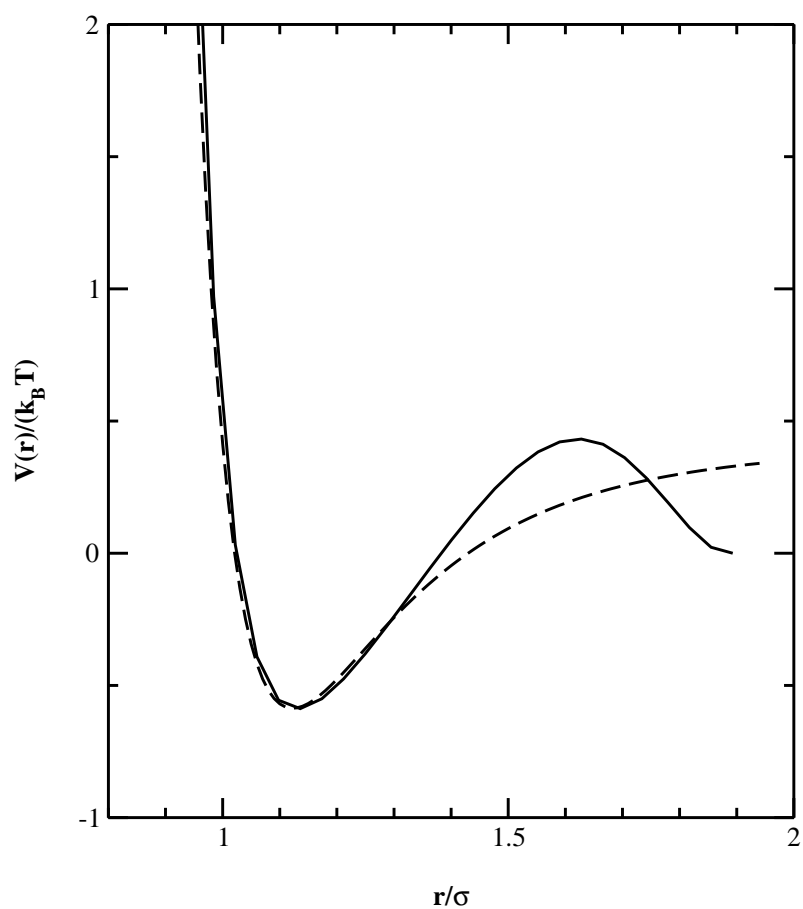


Figura 4.1: Comparación entre el potencial de Dzugutov (línea sólida) y el LJ (línea discontinua). Éste último se ha desplazado para ilustrar la coincidencia de los dos potenciales alrededor del mínimo y de la región del núcleo.

ejemplo de potencial ampliamente utilizado en el estudio de electrolitos es el potencial de **Ramanathan-Friedman (RF)** (Ramanathan y Friedman, 1971), constituido por una parte repulsiva blanda y una parte de largo alcance representada por medio del potencial de Coulomb. El capítulo 8 de este trabajo está enteramente dedicado al estudio de electrolitos empleando el potencial RF para describir las interacciones entre las partículas del sistema. El potencial RF está descrito por la expresión

$$u_{\mu\nu}^{RF}(r) = \frac{5377,75|q_{\mu}q_{\nu}|}{(r_{\mu} + r_{\nu})} \left( \frac{r_{\mu} + r_{\nu}}{r} \right)^9 + u_{\mu\nu}^c(r), \quad (4.7)$$

donde  $u_{\mu\nu}^c(r)$  representan el término de Coulomb

$$u_{\mu\nu}^c(r) = \frac{q_{\mu}q_{\nu}e^2}{\epsilon r}. \quad (4.8)$$

$q_{\mu}$  la carga de la partícula (en unidades de la carga fundamental),  $\epsilon$  la constante dieléctrica,  $e$  la carga del electrón, y  $r_{\mu}$  y  $r_{\nu}$  representan el radio de los iones  $\mu$  y  $\nu$ . Como vemos, el disolvente sólo interviene a través de la constante dieléctrica  $\epsilon$  (representación de McMillan y Mayer (1945)). A pesar de la sencillez del tratamiento McMillan-Mayer, resulta bastante adecuado para el estudio de disoluciones iónicas hasta fuerzas iónicas elevadas, siempre y cuando los efectos de solvatación no sean muy relevantes.



# Capítulo 5

## TEORÍA DE BARRAT, HANSEN Y PASTORE (BHP)

### 5.1. *Introducción*

La función de distribución de tres cuerpos constituye una herramienta muy útil en la descripción de la estructura de fluidos. En concreto, es de gran utilidad en la caracterización de sistemas cuyo comportamiento no puede explicarse en términos de modelos simples como el sistema de esferas duras o el fluido Lennard-Jones. Así, por ejemplo, la función de distribución triple proporciona información estructural fundamental para entender la distorsión de Peierls y el ordenamiento químico en la aleación GeTe líquido (Raty *et al.*, 2000). También en un sistema como el agua, el análisis de la función de distribución triple explica cómo la disminución de la estructura por al enfriar la muestra cerca del punto triple está relacionada con un incremento en el orden local tetrahédrico de las moléculas de agua (Lombardero *et al.*, 1999).

Hoy en día existen diversas teorías que permiten el cálculo de las correlaciones de tres cuerpos, y su aplicabilidad depende fundamentalmente de las características del sistema que se desee estudiar. Uno de los ejemplos más sencillos para ilustrar esto lo proporciona la aproximación de superposición de Kirkwood (KSA). Si bien es cierto que esta aproximación no resulta demasiado exitosa en sistemas con una alta densidad o con una fuerte asociación, sin embargo sí suele reproducir adecuadamente la función de distribución triple en sistemas simples a baja densidad, donde las partículas no están muy correlacionadas. Alternativamente a la aproximación KSA, Jackson y Feenberg (1962) propusieron la siguiente factorización en el espacio de Fourier

$$S_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = S_{\epsilon\gamma}^{(2)}(|\mathbf{k} + \mathbf{k}'|)S_{\alpha\sigma}^{(2)}(k)S_{\eta\beta}^{(2)}(k'). \quad (5.1)$$

Al comparar esta expresión con la ecuación triple de Ornstein-Zernike (2.126) se observa claramente que (5.1) implica la desestimación de las correlaciones triples

$$c^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0.$$

Esta aproximación se conoce con el nombre de aproximación de convolución (CA).

Normalmente resulta muy útil expresar la funciones de correlación de tres cuerpos en fluidos homogéneos en términos de tres variables triangulares  $r$ ,  $r'$  y  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ . En tal caso la función de correlación directa triple  $c^{(3)}$  cumple las siguientes propiedades de simetría

$$c^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = c^{(3)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = c^{(3)}(-\mathbf{r}, |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|). \quad (5.2)$$

Como corrección a la aproximación CA, Iyetomi e Ichimaru (1983) consideraron una expansión de  $c^{(3)}$  en términos de la función de correlación total  $h^{(2)}$

$$c^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \approx h^{(2)}(r)h^{(2)}(r')h^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|). \quad (5.3)$$

Sin embargo, esta expresión presenta el inconveniente de que da lugar al valor  $c^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -1$  independientemente de la densidad a la que nos encontremos, para todos los tripletes cuyas distancias  $r$ ,  $r'$  y  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  sean menores que el valor del rango de repulsión entre partículas, donde  $h^{(2)}(r) = -1$ . En definitiva, era necesario disponer de teorías para el cálculo de  $c^{(3)}$  que cumplieran ciertos requisitos, a saber, precisión, sencillez y economía tanto en tiempo de cálculo como en recursos de memoria.

## 5.2. Generalidades sobre la teoría de Barrat, Hansen y Pastore (BHP)

En 1987 Barrat, Hansen y Pastore (Barrat *et al.*, 1987, 1988) propusieron una expresión para la función de correlación directa  $c^{(3)}$  que mantenía la estructura de la ec. (5.3), puesto que ésta última respeta las propiedades de simetría de (5.2), pero sustituyendo las funciones de distribución total por unas funciones pares arbitrarias  $t(r)$ . El nuevo ansatz de factorización se expresa de la siguiente forma

$$c^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = t(r)t(r')t(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \quad (5.4)$$

con la función desconocida  $t(r)$ . Esta expresión se transforma en el espacio  $k$  en

$$\tilde{c}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \tilde{t}(k'')\tilde{t}(|\mathbf{k} - \mathbf{k}''|)\tilde{t}(|\mathbf{k}' + \mathbf{k}''|) d\mathbf{k}'', \quad (5.5)$$

donde la tilde indica la transformada de Fourier.

La determinación de la función  $t(r)$  se hace utilizando la regla de la suma (2.99), a partir de la cual se establece la siguiente relación entre  $c^{(2)}$  y  $c^{(3)}$  en el límite de fluidos homogéneos (Baxter, 1964)

$$\begin{aligned} \frac{\partial c^{(2)}(r)}{\partial \rho} &= \int c^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ &= t(r) \int t(r') t(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}'. \end{aligned} \tag{5.6}$$

$\rho$  es la densidad del sistema, y en algunas ocasiones nos referiremos a la derivada  $\partial c^{(2)}(r)/\partial \rho$  como  $C_\rho$  de forma abreviada. Es importante destacar que en esta teoría la única información sobre el sistema que se requiere como dato de entrada es la función de correlación directa  $c^{(2)}$  para calcular las derivadas de (5.6).

La introducción de la función  $c^{(3)}$  en la ecuación OZ3 permite la determinación de la función de distribución de tres cuerpos  $g^{(3)}$  tal y como se explicará a continuación. En definitiva, el ansatz de la teoría BHP juega un papel similar al de la relación de cierre en la teoría OZ, puesto que al introducir su valor en la ecuación integral se cierra el cálculo permitiendo la determinación de la otra incógnita ( $h^{(3)}$ ) en (2.127).

En resumen, el cálculo de la función de distribución triple por medio de la teoría BHP consta de los siguientes pasos

- ① **Cálculo de  $\partial c^{(2)}(r)/\partial \rho$ .** El único dato de entrada necesario en el contexto de esta teoría es la derivada de la función de correlación directa  $c^{(2)}(r)$  respecto a la densidad  $\rho$ . Para calcular  $c^{(2)}(r)$  se puede emplear la teoría de ecuaciones integrales homogénea OZ con alguna relación de cierre adecuada, y en concreto aquí para obtener  $(\partial c^{(2)}(r)/\partial \rho)$  se utilizará el método de las derivadas finitas que se explicita más adelante.
- ② **Cálculo de  $t(r)$ .** La función  $t(r)$  del ansatz BHP se calcula resolviendo la ecuación integral formulada por la regla de la suma (5.6) empleando como único dato la derivada  $C_\rho$ .
- ③ **Cálculo de  $\tilde{c}^{(3)}(\bar{k}, \bar{k}')$ .** Una vez conocido el valor de  $t(r)$  es necesario calcular la función  $c^{(3)}$  para introducirla en la ecuación OZ3. Por cuestiones de tipo práctico resulta más sencillo resolver la ecuación OZ3 en el espacio de Fourier, lo que implica que todas las funciones involucradas en dicha ecuación han de estar en el espacio  $k$ . Por lo tanto, el paso siguiente en el cálculo es, primeramente hacer la transformada de Fourier de la función  $t(r)$ , y posteriormente calcular  $\tilde{c}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  a partir de (5.5).
- ④ **Obtención de  $\tilde{h}^{(3)}(\bar{k}, \bar{k}')$ .** Una vez conocida  $\tilde{c}^{(3)}(k, k')$  se introduce su valor en

la ecuación OZ3 transformada de Fourier. De esta forma se consigue la función  $\tilde{h}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ .

- ⑤ **Obtención de  $h^{(3)}(\bar{r}, \bar{r}')$ .** Finalmente se hace la transformada de Fourier doble inversa de  $\tilde{h}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  para obtener  $h^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , y a partir de ella y empleando la ecuación (2.129) la función de distribución de tres cuerpos  $g^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ .

En la figura 5.2 se presenta a modo de esquema el algoritmo de cálculo de la función de distribución de tres cuerpos  $g^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  en el contexto de la teoría BHP.

La teoría BHP ha sido ampliamente utilizada no solamente como referencia para comparar con los resultados de correlaciones triplete proporcionados por otras teorías (Rosenfeld *et al.*, 1990; Zhou y Ruckenstein, 2000; Curtin y Ashcroft, 1987), sino también por su importancia en el estudio de los fenómenos de cristalización dado que proporciona de una manera directa la función de correlación directa triple (Barrat *et al.*, 1988). Existen algunos estudios de transiciones de fase, como por ejemplo de la transición sólido-líquido (Likos y Ashcroft, 1993) en los que también se hace uso del ansatz BHP para comparar los distintos resultados de  $c^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ . A pesar de que existen referencias bibliográficas que mantienen la unicidad de la función  $t(r)$  de (5.4) (Barrat *et al.*, 1988; Khein y Ashcroft, 1999), hemos encontrado que es posible encontrar varias funciones que satisfacen la condición (5.6), en concordancia con las observaciones de otros autores (Belloni, 1998).

La estructura del ansatz de la teoría BHP y el carácter no lineal de la ecuación integral induce a pensar en la existencia de múltiples soluciones para la función  $t(r)$  de la ecuación (5.4). En principio esta no unicidad en  $t(r)$  no debería afectar al cálculo de la función de correlación directa triple, puesto que todas las funciones  $t(r)$  que cumplen la regla de la suma (5.6) necesariamente satisfacen el ansatz (5.4), y por lo tanto proporcionan el mismo valor para  $c^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . No obstante, en sistemas multicomponentes esta multiplicidad de soluciones aumenta considerablemente las complicaciones en la convergencia de los métodos numéricos.

### 5.3. *Generalización de la teoría BHP para sistemas multicomponentes.*

En general la disponibilidad de teorías que permitan el cálculo de las correlaciones de triples en sistemas multicomponentes es de gran interés, e incluso fundamental en casos donde la presencia de varias especies ocurre de forma natural. Un ejemplo de este último sistema lo constituyen las especies iónicas en los electrolitos. Además, la diversidad de la naturaleza de los componentes en una mezcla determinada puede dar lugar a diferentes

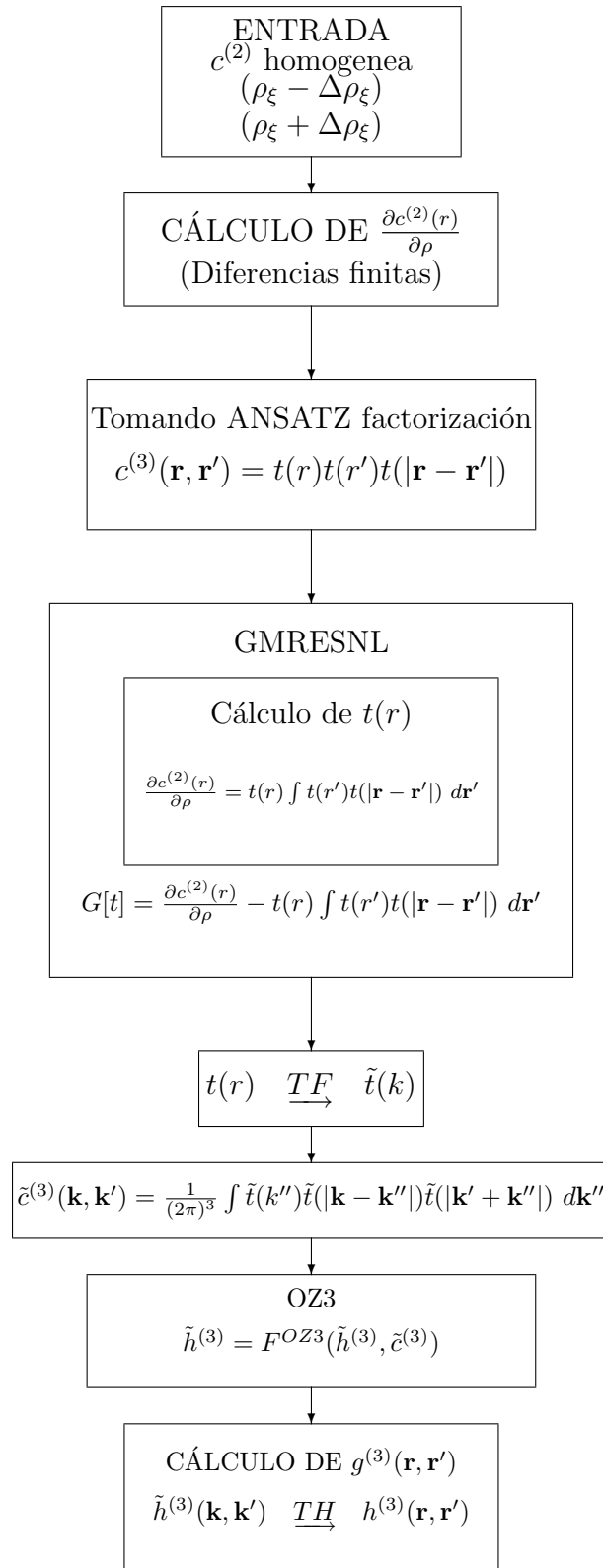


Figura 5.1: Diagrama de flujo para la obtención de  $g^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  mediante la teoría BHP. Los símbolos TF y TH aluden respectivamente a la Transformada de Fourier, y a la transformada de Hankel-Fourier.



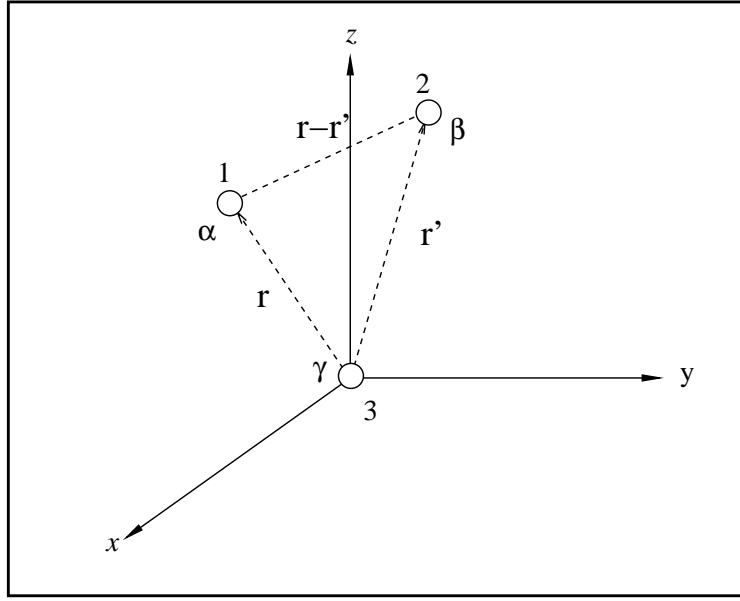


Figura 5.2: Sistema de referencia

fenómenos de orden local, por lo que resulta de gran interés disponer de teorías que sean capaces de tratar adecuadamente estos casos.

La generalización de la teoría BHP al caso de mezclas es conceptualmente simple, aunque conduce a la formulación de un problema numérico de dificultad considerable.

Ahora en el ansatz de factorización de la Ec. (5.4) intervienen funciones pares  $t(r)$  diferentes, y en consecuencia su nueva expresión es

$$c_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = t_{\mu\nu}^{\mu\nu\xi}(1, 2)t_{\mu\xi}^{\mu\nu\xi}(1, 3)t_{\nu\xi}^{\mu\nu\xi}(2, 3). \quad (5.7)$$

En el sistema de coordenadas de la Fig. 5.2 esta expresión se convierte en

$$c_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = t_{\mu\nu}^{\mu\nu\xi}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)t_{\mu\xi}^{\mu\nu\xi}(r)t_{\nu\xi}^{\mu\nu\xi}(r'). \quad (5.8)$$

En el espacio  $k$  la función  $c_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  se transforma en

$$\tilde{c}_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{1}{2\pi^3} \int \tilde{t}_{\mu\nu}^{\mu\nu\xi}(k'')\tilde{t}_{\mu\xi}^{\mu\nu\xi}(|\mathbf{k} - \mathbf{k}''|)\tilde{t}_{\nu\xi}^{\mu\nu\xi}(|\mathbf{k}' + \mathbf{k}''|) d\mathbf{k}''. \quad (5.9)$$

De forma análoga al caso puro, la función  $t_{\mu\nu}^{\mu\nu\xi}(r)$  se calcula gracias a la regla de la suma generalizada a sistemas multicomponentes

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{\mu\xi}^{(2)}(r)}{\partial \rho_\nu} &= \int c_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ &= t_{\mu\xi}^{\mu\nu\xi}(r) \int t_{\nu\xi}^{\mu\nu\xi}(r')t_{\mu\nu}^{\mu\nu\xi}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}', \end{aligned} \quad (5.10)$$

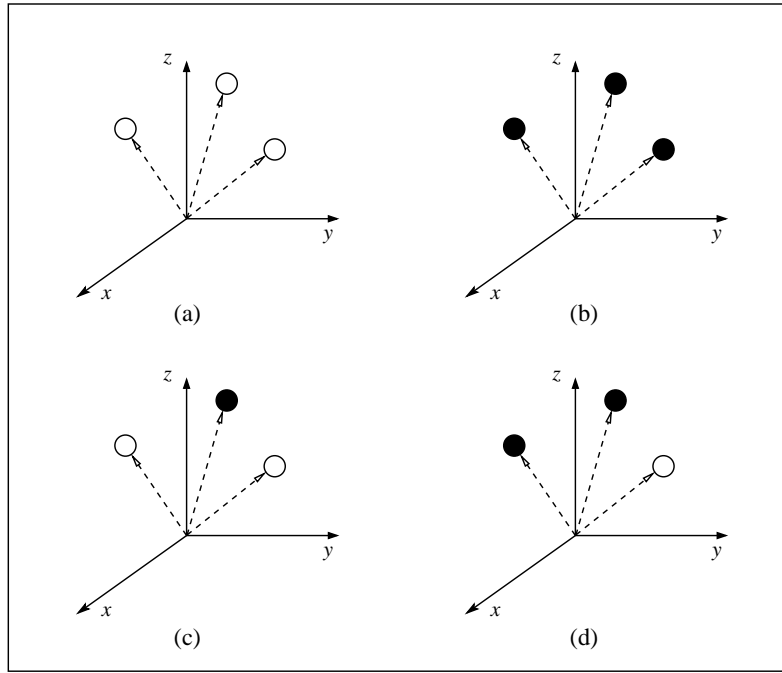


Figura 5.3: Posibles tipos de configuración triplete en una mezcla binaria.

cuya transformada de Fourier viene dada por

$$\frac{\partial \tilde{c}_{\mu\xi}^{(2)}(k)}{\partial \rho_\nu} = \tilde{c}_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}' = 0). \quad (5.11)$$

Si se considera un sistema de  $n$  componentes habrá  $n^2$  funciones de correlación  $c_{\mu\nu\xi}^{(3)}$  independientes, es decir, habría  $n^2$  maneras diferentes de agrupar simultáneamente las partículas de tres en tres en el espacio. Por lo tanto, en el caso de una mezcla binaria de componentes  $\alpha$  y  $\beta$  como el que se estudiará en este capítulo se tendrán cuatro funciones  $c_{\mu\nu\xi}^{(3)}$  independientes, a saber,  $c_{\alpha\alpha\alpha}^{(3)}$ ,  $c_{\beta\beta\beta}^{(3)}$ ,  $c_{\alpha\alpha\beta}^{(3)}$  y  $c_{\beta\beta\alpha}^{(3)}$ . En la figura 5.3 se ha dibujado esquemáticamente la disposición espacial de los tripletes de partículas representados por las correlaciones de tres cuerpos que se acaban de mencionar.

En la práctica estas funciones  $c^{(3)}$  están representadas por matrices que recogen de manera explícita la dependencia de dicha función con sus variables. Por ejemplo, es posible expresar  $c^{(3)}$  en términos de dos variables espaciales y una variable angular  $\theta$  (siendo  $\cos\theta = \mathbf{r}\mathbf{r}'/(rr')$ ). En particular, esta representación resulta adecuada para la manipulación efectiva de la ecuación OZ3 en la que se introducirá posteriormente la función  $c^{(3)}$ . En una mezcla dada el número de estas matrices es superior al de funciones de correlación a las que representan. Esto se debe a que, para una combinación dada de las que aparecen en la figura 5.3, es posible situar el origen de coordenadas en tres sitios diferentes, y es precisamente la asignación de ese origen lo que puede dar lugar a una rotura en la simetría

de las matrices.

Con el fin de visualizar de una manera más explícita esta rotura de simetría se escribirán a continuación las matrices anteriores para la mezcla binaria, en función de las tres distancias del triplete a las que se hace alusión en la figura (5.2)

$$c_{\alpha\alpha\alpha}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = t_{\alpha\alpha}^{\alpha\alpha\alpha}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)t_{\alpha\alpha}^{\alpha\alpha\alpha}(r)t_{\alpha\alpha}^{\alpha\alpha\alpha}(r'), \quad (5.12)$$

$$c_{\beta\beta\beta}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = t_{\beta\beta}^{\beta\beta\beta}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)t_{\beta\beta}^{\beta\beta\beta}(r)t_{\beta\beta}^{\beta\beta\beta}(r'), \quad (5.13)$$

$$c_{\alpha\alpha\beta}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = t_{\alpha\alpha}^{\alpha\alpha\beta}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)t_{\alpha\beta}^{\alpha\alpha\beta}(r)t_{\alpha\beta}^{\alpha\alpha\beta}(r'), \quad (5.14)$$

$$c_{\alpha\beta\alpha}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = t_{\alpha\beta}^{\alpha\beta\alpha}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)t_{\alpha\alpha}^{\alpha\beta\alpha}(r)t_{\beta\alpha}^{\alpha\beta\alpha}(r'), \quad (5.15)$$

$$c_{\beta\alpha\alpha}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = t_{\beta\alpha}^{\beta\alpha\alpha}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)t_{\beta\alpha}^{\beta\alpha\alpha}(r)t_{\alpha\alpha}^{\beta\alpha\alpha}(r'), \quad (5.16)$$

$$c_{\beta\beta\alpha}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = t_{\beta\beta}^{\beta\beta\alpha}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)t_{\beta\alpha}^{\beta\beta\alpha}(r)t_{\beta\alpha}^{\beta\beta\alpha}(r'), \quad (5.17)$$

$$c_{\beta\alpha\beta}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = t_{\beta\alpha}^{\beta\alpha\beta}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)t_{\beta\beta}^{\beta\alpha\beta}(r)t_{\alpha\beta}^{\beta\alpha\beta}(r'), \quad (5.18)$$

$$c_{\alpha\beta\beta}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = t_{\alpha\beta}^{\alpha\beta\beta}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)t_{\alpha\beta}^{\alpha\beta\beta}(r)t_{\beta\beta}^{\alpha\beta\beta}(r'). \quad (5.19)$$

Si en la figura 5.3 se asigna el círculo blanco a la partícula  $\alpha$  y el negro a la partícula  $\beta$ , entonces la ecuación (5.12) hará referencia a la configuración (a) de dicha figura, mientras que (5.13) hará referencia a la configuración (b). Las ecuaciones (5.14)-(5.16) se relacionan con la configuración (c), y (5.17)-(5.19) con (d).

En resumen, hay que distinguir entre las correlaciones de tres cuerpos representadas por las funciones de correlación total  $c_{\mu\nu\xi}^{(3)}$ , y las matrices que se emplearán en los cálculos para almacenar los datos correspondientes a cada función  $c_{\mu\nu\xi}^{(3)}$ . Mientras que en el primer caso nos movemos en el plano referente a la disposición de las partículas en el espacio, en el segundo caso nos estamos refiriendo al aspecto puramente matemático. Esta distinción ha de tenerse muy presente al hacer los cálculos, y en algunos casos puede ayudar al lector a la hora de analizar las posibles relaciones de simetría que se establecen en los sistemas multicomponentes al calcular este tipo de propiedades.

Haciendo uso de las relaciones de simetría antes mencionadas las cuatro funciones de correlación independientes  $c_{\alpha\alpha\alpha}^{(3)}$ ,  $c_{\alpha\alpha\beta}^{(3)}$ ,  $c_{\alpha\beta\beta}^{(3)}$ , y  $c_{\beta\beta\beta}^{(3)}$  se relacionan con las seis incógnitas  $t_{\beta\gamma}^{\alpha\beta\gamma}$  a través de estas ecuaciones

$$\frac{\partial c_{\alpha\alpha}^{(2)}(r)}{\partial \rho_\alpha} = t_{\alpha\alpha}^{\alpha\alpha}(r) \int t_{\alpha\alpha}^{\alpha\alpha}(r') t_{\alpha\alpha}^{\alpha\alpha}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}' = \int c_{\alpha\alpha\alpha}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (5.20)$$

$$\frac{\partial c_{\alpha\beta}^{(2)}(r)}{\partial \rho_\alpha} = t_{\alpha\beta}^{\alpha\alpha\beta}(r) \int t_{\alpha\beta}^{\alpha\alpha\beta}(r') t_{\alpha\alpha}^{\alpha\alpha\beta}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}' = \int c_{\alpha\alpha\beta}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (5.21)$$

$$\frac{\partial c_{\alpha\alpha}^{(2)}(r)}{\partial \rho_\beta} = t_{\alpha\alpha}^{\alpha\beta\alpha}(r) \int t_{\beta\alpha}^{\alpha\beta\alpha}(r') t_{\alpha\beta}^{\alpha\beta\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \int c_{\alpha\beta\alpha}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (5.22)$$

$$\frac{\partial c_{\beta\alpha}^{(2)}(r)}{\partial \rho_\beta} = t_{\beta\alpha}^{\beta\beta\alpha}(r) \int t_{\beta\alpha}^{\beta\beta\alpha}(r') t_{\beta\beta}^{\beta\beta\alpha}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}' = \int c_{\beta\beta\alpha}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (5.23)$$

$$\frac{\partial c_{\beta\beta}^{(2)}(r)}{\partial \rho_\alpha} = t_{\beta\beta}^{\beta\alpha\beta}(r) \int t_{\alpha\beta}^{\beta\alpha\beta}(r') t_{\beta\alpha}^{\beta\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \int c_{\beta\alpha\beta}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (5.24)$$

$$\frac{\partial c_{\beta\beta}^{(2)}(r)}{\partial \rho_\beta} = t_{\beta\beta}^{\beta\beta\beta}(r) \int t_{\beta\beta}^{\beta\beta\beta}(r') t_{\beta\beta}^{\beta\beta\beta}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}' = \int c_{\beta\beta\beta}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (5.25)$$

Las ecuaciones (5.20) y (5.25) están desacopladas y pueden resolverse de manera independiente – de forma similar a como se hace en el caso de un solo componente –, mientras que las otras cuatro ecuaciones están acopladas dos a dos.

En definitiva, una vez que se dispone de la función de correlación directa  $c_{\mu\nu\xi}^{(3)}$ , en este caso proporcionada por la teoría BHP, es posible calcular la función de distribución de tres cuerpos haciendo la transformada de Fourier de la ecuación (2.128) y posteriormente calculando  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}$  gracias a la expresión (2.144).

### 5.3.1. Algoritmo de cálculo en la teoría BHP.

#### Funciones 't(r)' del ansatz de factorización.

En los sistemas multicomponentes en lugar de tener una ecuación (5.10) aparece un sistema de ecuaciones. Puesto que las ecuaciones (5.21) y (5.22), y (5.23) y (5.24), respectivamente, están acopladas, la dificultad del cálculo aumenta respecto al caso de un solo componente. Para ilustrar el proceso de resolución del ansatz se tomará como ejemplo

el sistema acoplado constituido por el grupo de ecuaciones (5.21) y (5.22), que de forma abreviada se escribe

$$C_{\rho_{\alpha\alpha}} - t_{\alpha\alpha}(t_{\alpha\beta} * t_{\alpha\beta}) = 0 \quad (5.26)$$

$$C_{\rho_{\alpha\beta}} - t_{\alpha\beta}(t_{\alpha\alpha} * t_{\beta\alpha}) = 0. \quad (5.27)$$

Las funciones  $C_{\rho_{\alpha\alpha}}$  y  $C_{\rho_{\alpha\beta}}$  son las derivadas de las funciones de correlación par respecto a la densidad, y el símbolo \* indica la operación de convolución. El sistema de ecuaciones se ha resuelto empleando el esquema numérico correspondiente al método GMRESNL, de manera semejante a como se hace en sistemas de un solo componente. Este algoritmo presenta numerosas ventajas frente al método tradicional 'steepest-descent' Barrat *et al.* (1988), puesto que evita el cálculo de las derivadas funcionales del sistema de ecuaciones. Los detalles sobre este método numérico se recogen en el apéndice B. Su aplicación correcta requiere en primer lugar una discretización de las funciones utilizando una rejilla en la coordenada  $r$ . Las dos funciones  $t_{\mu\nu}$  se introducen en el vector  $\mathbf{t}$ , y a continuación se resuelve el sistema de ecuaciones. En este caso el operador no lineal  $M$  correspondiente en el método GMRESNL representa las operaciones de convolución que actúan en las ecuaciones (5.26)-(5.27).

Las funciones se han discretizado en una rejilla de 2048 puntos con un tamaño de red de  $0,005\sigma$ , donde  $\sigma$  es el diámetro de la esfera más grande de la mezcla. En esta ocasión el valor utilizado para el parámetro  $\epsilon$  del método GMRESNL (ver ec. (B.7) en apéndice B) es del orden de 0.001, y se han utilizado diez direcciones de búsqueda. El criterio de convergencia seguido requiere el cumplimiento de la siguiente condición en la iteración  $n$

$$\frac{\left\| \frac{\partial c^{(2)}}{\partial \rho} - t_n(t_n * t_n) \right\|}{\left\| \frac{\partial c^{(2)}}{\partial \rho} \right\|} < \epsilon, \quad (5.28)$$

donde el sumatorio se ha llevado a cabo sobre el número de puntos de la rejilla empleada en la discretización de las funciones. El valor de  $\epsilon$  alcanzado para el sistema de ecuaciones desacoplado es del orden de  $10^{-10}$ , mientras que para el caso acoplado no superó  $10^{-4}$ . En general, la convergencia se alcanzó en un rango de 10 a 100 iteraciones, en función de los parámetros empleados en el cálculo.

En vista de estos resultados parece evidente que en el caso desacoplado el método GMRESNL es claramente más eficiente que el método 'steepest-descent' utilizado originalmente por Barrat *et al.* (1988). Mientras que estos autores llegan a valores del parámetro  $\epsilon$  (ec. (B9a) de (Barrat *et al.*, 1988)) del orden de  $10^{-2}$ , en el presente trabajo se consigue un valor equivalente de  $\epsilon$  (ec. (5.28)) de  $10^{-10}$ .

Una vez resueltas las ecuaciones (5.20)-(5.25) se consiguen las funciones  $t_{\mu\nu}(r)$ . En las figuras 5.4(a) – (c) se presentan dichas funciones. Como puede observarse presentan

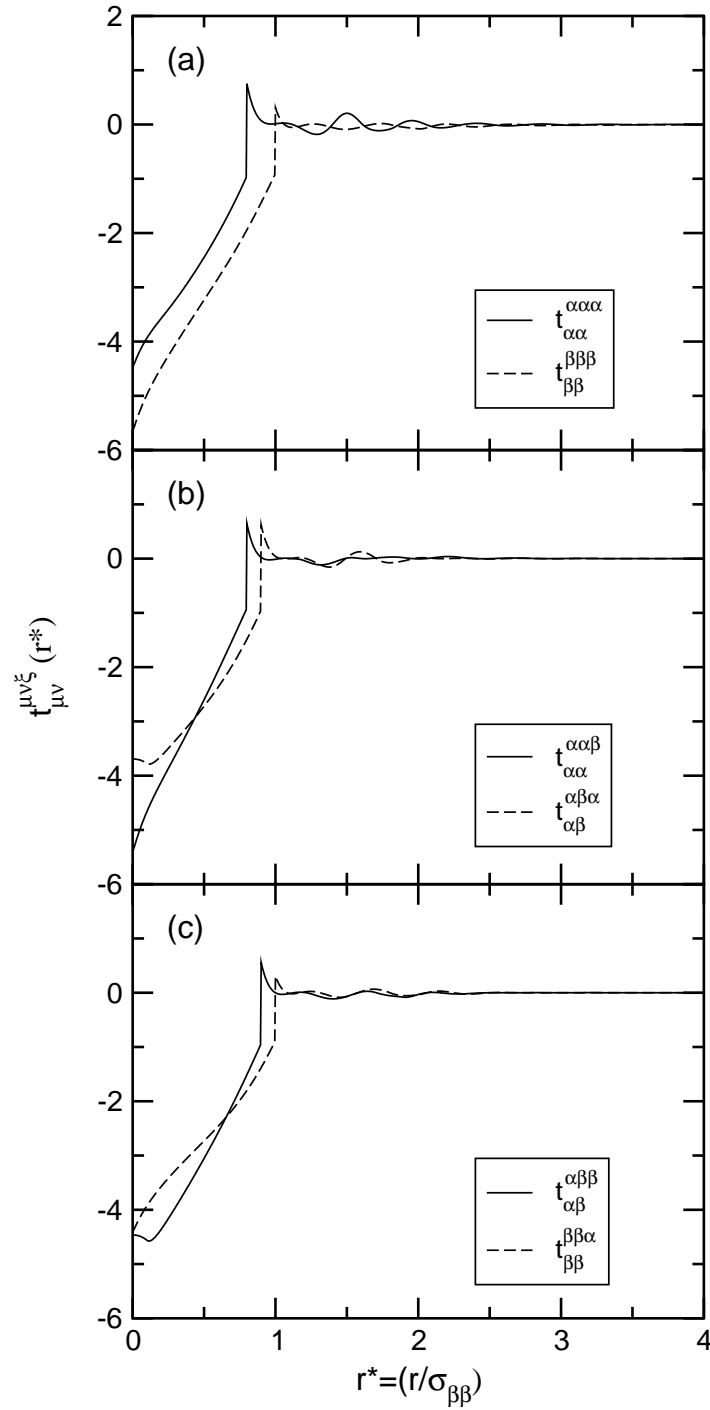


Figura 5.4: Gráfica superior: Funciones  $t_{\mu\nu}^{\mu\nu\psi}(r)$  del ansatz de factorización de la teoría BHP.

un decaimiento lento a medida que se aumenta la coordenada espacial, y poseen las discontinuidades propias de las funciones de correlación directa par asociadas. Por otro lado, para distancias menores que el valor de  $r$  ligado a la repulsión en la región del solapamiento no poseen el valor  $-1$  típico de las funciones de correlación total  $h_{\mu\nu}(r)$ , lo que implica que, como era de esperar, la aproximación  $t(r) \sim h(r)$  tiene una validez muy limitada.

#### 5.4. Correlaciones de tres cuerpos en una mezcla binaria de esferas duras.

Puesto que se pretende validar la presente extensión de la teoría BHP para el caso particular de sistemas multicomponentes, es necesario utilizar como referencia un sistema sencillo que esté bien caracterizado y del que se conozca suficientemente su comportamiento. Con este fin se ha considerado el estudio de las correlaciones de tres cuerpos en una mezcla equimolar de esferas duras aditivas cuyos componentes son  $\alpha$  y  $\beta$ , con  $\sigma_{\alpha\alpha}^* = 0,8$  y  $\sigma_{\beta\beta}^* = 1,0$ , siendo  $\sigma_i^* = \sigma_i/\sigma_{\beta\beta}$ . Los cálculos se han realizado para una fracción de empaquetamiento  $\eta = \frac{\pi}{6}\rho\sigma_{\beta\beta}^3 = 0,4$ .

Los resultados obtenidos a partir de la teoría BHP han de contrastarse con datos de referencia para el mismo sistema, que en este caso se han obtenido mediante simulación. En particular, las funciones de distribución han sido calculadas a partir de las configuraciones de una simulación MC estándar en el colectivo canónico con 1100 partículas (550 de cada tipo). El muestreo para hacer los cálculos de las funciones par y triple se ha llevado a cabo sobre 400 configuraciones.

En cuanto a la teoría, tanto la función de distribución total como la función de correlación directa empleadas para calcular  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}$  en las diferentes aproximaciones, se han obtenido a partir de la ecuación OZ con una relación de cierre autoconsistente. Ésta incorpora por un lado el criterio de consistencia entre la compresibilidad isoterma y el virial, y por otro lado entre el potencial químico y el virial según la aproximación de Verlet modificada (VM) (Lomba *et al.*, 1996). La relación de cierre se escribe formalmente como

$$g_{\mu\nu\xi}^{(2)}(r_{12}) = \exp\{-\beta v_{\mu\nu}(r_{12}) + h_{\mu\nu\xi}^{(2)}(r_{12}) - c_{\mu\nu\xi}^{(2)}(r_{12}) + B_{\mu\nu\xi}(r_{12})\} \quad (5.29)$$

donde  $\beta = 1/K_B T$ , y  $B_{\mu\nu\xi}$  es la función puente

$$B_{\mu\nu\xi}(r_{12}) = -\frac{\Phi_{\mu\nu}(r, \psi) s_{\mu\nu\xi}(r_{12})^2}{2[1 + \Omega_{\mu\nu} s_{\mu\nu\xi}(r_{12})]}. \quad (5.30)$$

$\Omega_{\mu\nu} = \omega(1, 1 - \rho\sigma_{\mu\nu}^3/3)$  y  $s_{\mu\nu\xi} = h_{\mu\nu\xi} - c_{\mu\nu\xi}$  es la función de correlación indirecta. La función de interpolación puede expresarse como

$$\Phi_{\mu\nu}(r_{12}; \psi) = 1 + [1 + \tanh(r_{12} - \sigma_{\mu\nu})] \frac{\psi - 1}{2}, \quad (5.31)$$

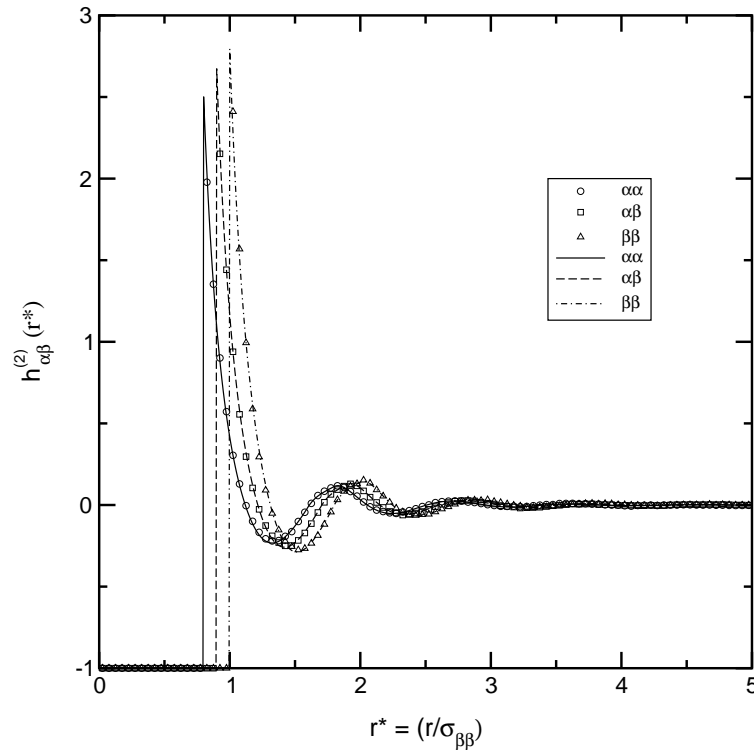


Figura 5.5: Funciones de distribución total par. Símbolos: resultados de simulación, líneas: OZ con relación de cierre VM autoconsistente.

donde los parámetros  $\psi$  y  $\omega$  en este caso particular adquieren los valores respectivos 1,38663 y 1,31199.

Puesto que el único dato de entrada necesario en la teoría BHP es la función de correlación directa par, las funciones de correlación de tres cuerpos resultantes estarán condicionadas por la calidad de estas funciones iniciales. En la figura 5.5 se representan las funciones de distribución total pares correspondientes a la mezcla de esferas duras obtenidas con la aproximación VM autoconsistente (Lomba *et al.*, 1996). El buen acuerdo entre simulación y teoría ilustra la fiabilidad de la teoría a nivel par, y consecuentemente la conveniencia de dichas funciones como fuente de datos iniciales para resolver la aproximación BHP. Alternativamente se podría acudir a una parametrización de la función de correlación directa de igual modo a como se hace habitualmente en el caso puro para esferas duras (Barrat *et al.*, 1988). A pesar de que en mezclas existe un tratamiento de este tipo (Enciso *et al.*, 1987), no es de esperar que su uso afectase significativamente al resultado final, en vista del acuerdo presentado en la figura 5.5.

Una de las posibilidades más sencillas para el cálculo de la derivada de la función de correlación directa respecto a la densidad es el método de diferencias finitas, que es el que



se ha empleado en este trabajo.

$$\frac{\partial c_{\mu\nu}^{(2)}(r)}{\partial \rho_\xi} = \frac{c_{\mu\nu}^{(2)}(r)(\rho_\xi + \Delta\rho_\xi) - c_{\mu\nu}^{(2)}(r)(\rho_\xi - \Delta\rho_\xi)}{2\Delta\rho_\xi}, \quad (5.32)$$

con  $\Delta\rho_\xi = 0,01$ . Alternativamente existen otros métodos que permiten el cálculo explícito de estas funciones diferenciando tanto la ecuación integral OZ como la relación de cierre que corresponda, y construyendo así un nuevo sistema de ecuaciones que relaciona las funciones de correlación pares y sus derivadas respecto a la densidad (Barrat *et al.*, 1988; Belloni, 1988). Este procedimiento permite una mayor precisión y se emplea normalmente cuando se resuelven ecuaciones autoconsistentes tipo HMSA en condiciones de convergencia difícil (altas densidades, bajas temperaturas). En condiciones normales el método de diferencias finitas es suficiente, como demuestra la calidad de los resultados de la aproximación SCVM de la figura 5.5 empleados en este trabajo. En la figura 5.6 se presentan las diferentes funciones  $\partial c_{\mu\nu}^{(2)}/\partial \rho_\xi$  para este sistema, y como cabía esperar, al tratarse de una mezcla de esferas duras, se observa que las derivadas conservan la discontinuidad en el mismo lugar que las funciones  $c_{\mu\nu}^{(2)}$  de partida.

#### 5.4.1. Multiplicidad de soluciones.

El formalismo de la teoría BHP para sistemas multicomponentes conserva la estructura del ansatz original (5.4), y por lo tanto en principio es de esperar que también en este caso aparezca una multiplicidad de soluciones en  $c_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Sin embargo, además en cada una de las ecuaciones (5.14)-(5.19) es posible multiplicar una de las funciones  $t_{\mu\nu}^{\mu\nu\xi}(r)$  por una constante arbitraria  $c$  y la otra por  $1/c$ , de modo que el producto se mantenga constante. Esto implica la existencia de infinitas soluciones, lo que complica aún más los cálculos.

Una manera de ilustrar la existencia de diferentes soluciones  $t(r)$  para el ansatz BHP consiste en invertir el proceso de cálculo. Es decir, partiendo de una función  $t(r)$  conocida ( $t_1$ ), calcular la función  $\partial c^{(2)}(r)/\partial \rho$ , y posteriormente utilizar esta derivada para introducirla en (5.6) y determinar  $t(r)$  ( $t_2$ ). Si  $t_1 \neq t_2$ , entonces habrá quedado demostrado que no existe una única solución que satisface (5.4). A continuación se recogen los resultados obtenidos tras llevar a cabo este cálculo en el tipo de sistema de ecuaciones acoplado representado por (5.21) y (5.22).

En la figura 5.7(a) se han representado las dos funciones  $t_{\mu\nu}^{\mu\nu\xi}(r)$  de partida. Se trata de dos funciones escalón, que al ser introducidas en la expresión (5.6) dan lugar a las derivadas  $\partial \tilde{c}_{\mu\xi}^{(2)}(r)/\partial \rho_\nu$  de la figura 5.7(b). Partiendo de estas derivadas, y además tomándolas como estimaciones iniciales para  $t_{\mu\nu}^{\mu\nu\xi}(r)$ , se resuelve la ecuación (5.6) y se consiguen las nuevas soluciones  $t_{\mu\nu}^{\mu\nu\xi}(r)$ . Como se observa en la figura 5.8, las nuevas  $t_{\mu\nu}^{\mu\nu\xi}(r)$  son diferentes de las que se utilizaron en el cálculo de las derivadas de  $c_{\mu\xi}^{(2)}$ , que a su vez son también

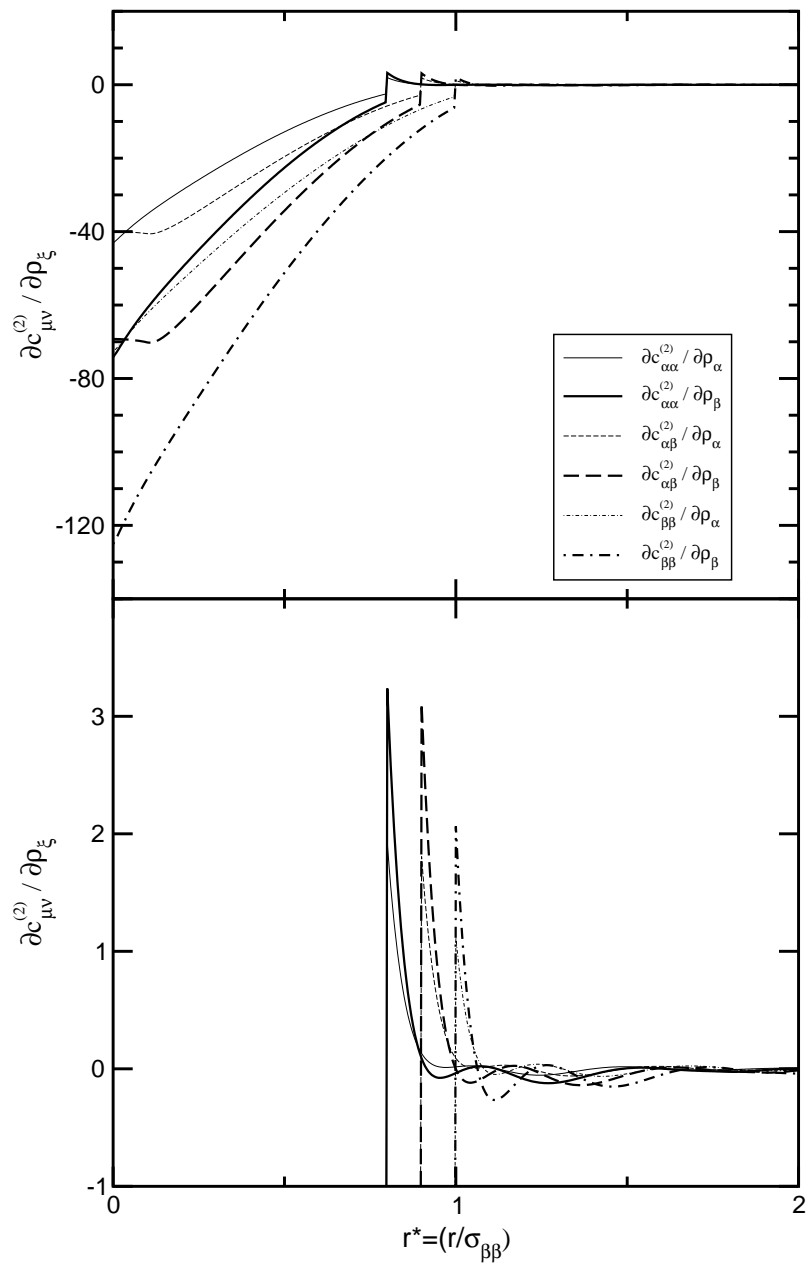


Figura 5.6: Gráfica superior: derivadas respecto a la densidad de las funciones de correlación directa para la mezcla con  $\eta = 0,4$ . Gráfica inferior: detalle de la gráfica superior en la región de las discontinuidades en las derivadas.

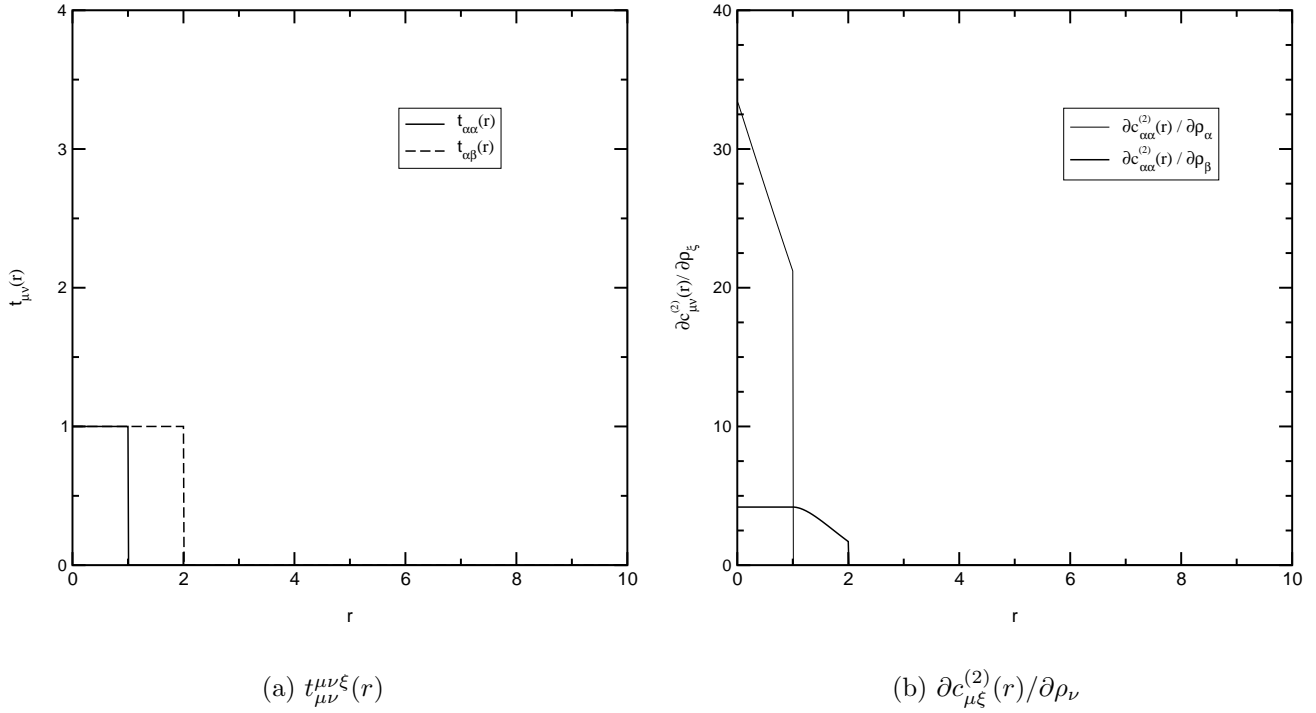


Figura 5.7: Funciones  $t_{\mu\nu}^{\xi}(r)$  de partida y derivadas  $\partial c_{\mu\nu}^{(2)}(r) / \partial \rho_\nu$  obtenidas al aplicar (5.6).

solución de (5.6). Este es uno de los casos en que los dos conjuntos de soluciones se relacionan mediante  $t_{\alpha\alpha} = ct_{\alpha\alpha}$  y  $t_{\alpha\beta} = (1/c)t_{\alpha\beta}$ . Junto con este tipo de multiplicidad también encontramos soluciones espúreas que son resultado de resolver la ecuación integral discretizada, y que normalmente se identifican por una dependencia muy marcada de las condiciones de discretización (parámetros  $N$  y  $\Delta r$ ), y por la presencia de comportamientos que no tienen justificación física (las funciones  $t$  adquieren valores elevados para distancias grandes).

#### 5.4.2. Funciones de correlación directa de tres cuerpos.

Introduciendo las funciones  $t_{\mu\nu}^{\xi}(r)$  en las ecuaciones (5.9) se obtienen las funciones de correlación directa triple en el espacio  $k$ . Estas funciones  $\tilde{c}_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  se introducirán posteriormente en la ecuación OZ3 con el fin de calcular las funciones de distribución de tres cuerpos de las que se hablará posteriormente. Como ejemplo se muestran en la figura 5.9 algunos resultados de  $\tilde{c}_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  frente a  $k\sigma$  para diferentes configuraciones ( $x = \cos \theta = 0, 1$  y  $-1$ ), donde  $\theta$  representa el ángulo entre  $k$  y  $k'$  en una configuración de triángulo isósceles determinada por los vectores  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$ , y  $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$  ( $k = k'$ ). En un primer análisis se observa que estas funciones no solamente presentan la misma tendencia que los resultados obtenidos por Rosenfeld *et al.* (1990) para el caso puro, sino que además muestran un

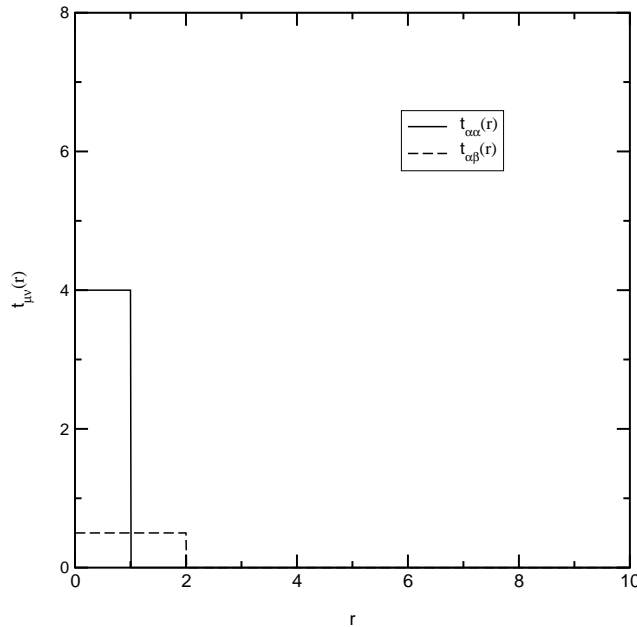


Figura 5.8: Funciones  $t_{\mu\nu}^{(3)}(r)$  solución de la ecuación (5.6).

acuerdo razonable con los datos de simulación que se presentarán en el capítulo 7.

Además, en la figura 5.10 se incluyen resultados de  $\tilde{c}_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  frente a  $\cos \theta$ , donde los valores de  $\mathbf{k}$  corresponden en cada caso a los primeros picos en las funciones  $\tilde{h}_{\mu\nu}(k)$ . Se han representado dos aproximaciones para  $\tilde{c}_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ ; por un lado el ansatz de la teoría BHP – Eq. (5.4) – y por otro la aproximación correspondiente a la expansión de  $c^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  en términos de la función par  $h^{(2)}(r)$  – Eq. (5.3) –. Las dos aproximaciones presentan el mismo comportamiento, aunque se observan más diferencias entre ellas sobre todo a ángulos pequeños, esto es, para valores de  $k$  pequeños. Si se comparan estos resultados con los correspondientes al artículo de Barrat *et al.* (1988) para el caso de un solo componente, se observa que cualitativamente la tendencia es similar, y también aparecen diferencias mayores entre las aproximaciones antes mencionadas para ángulos pequeños. En concreto, es digno de mención el desacuerdo para  $\theta = 0$  y  $\theta = \pi$  en la configuración triplete  $\tilde{c}_{\alpha\alpha\alpha}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ .

### 5.4.3. Funciones de distribución de tres cuerpos.

Para poder obtener las funciones de distribución de tres cuerpos  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  en la teoría BHP previamente han de calcularse las funciones de correlación directa  $\tilde{c}_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  por medio de la ecuación (5.9). Posteriormente se inserta  $\tilde{c}_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  en la ecuación (2.128) con el fin de obtener  $\tilde{h}_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ , y tras hacer su transformada de Fourier inversa,  $h_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . De los cuatro primeros términos de la ecuación (2.128) se puede hacer la transformada de

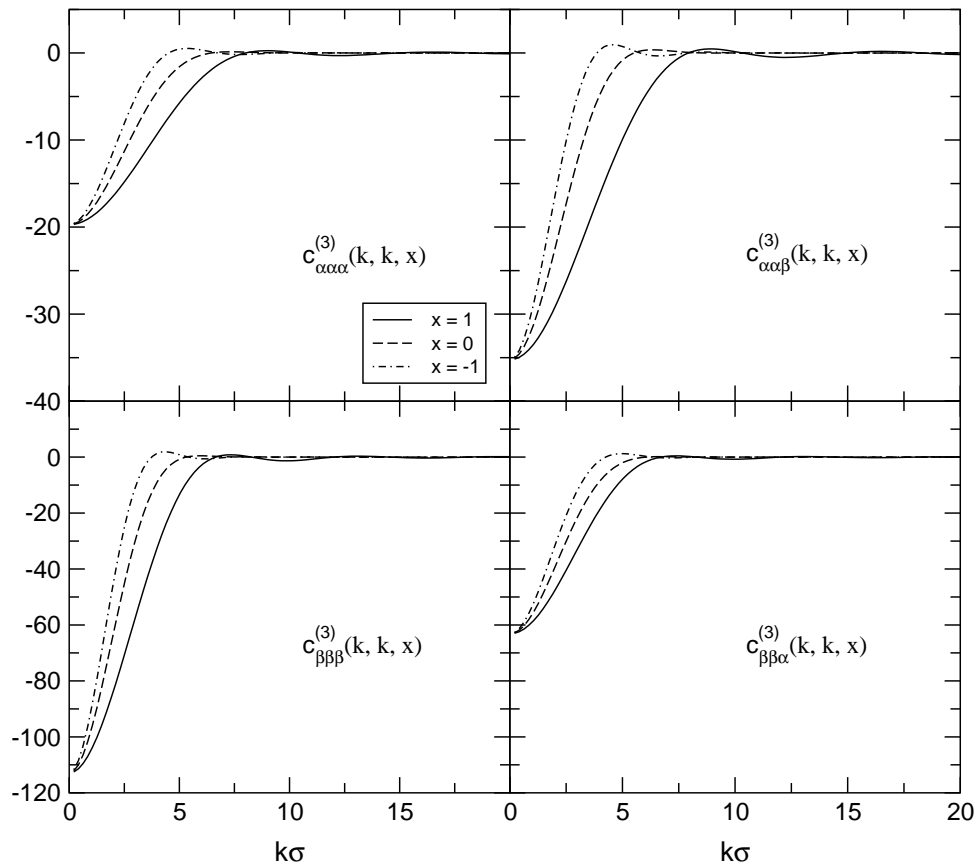


Figura 5.9:  $c_{\mu\nu\xi}^{(3)}(k, k, x)$  vs  $k\sigma$  para las configuraciones de triángulo isósceles en una mezcla binaria de esferas duras a  $\eta = 0,4$  ( $x = \cos\theta$ ).

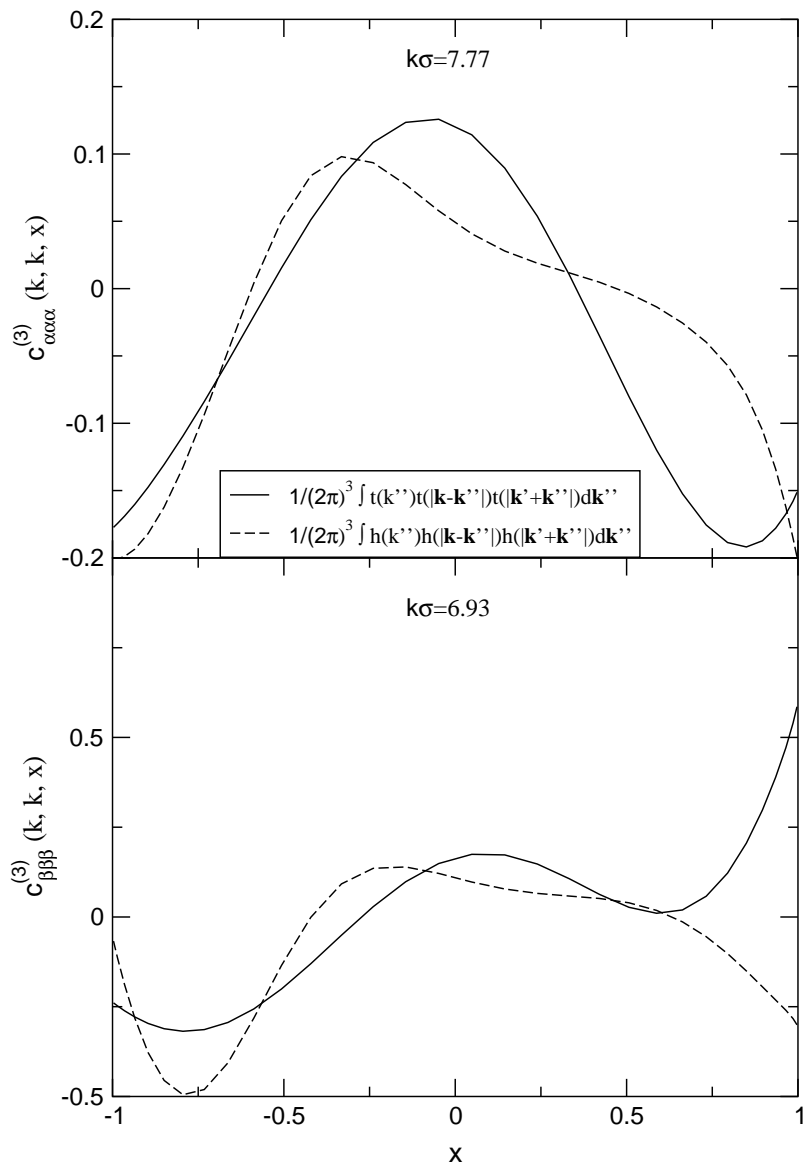


Figura 5.10:  $\tilde{c}_{\mu\nu\xi}^3(k, k, x)$  vs  $x$  empleando las Eqs. (5.4) y (5.3) para  $\eta = 0,4$  ( $x = \cos \theta$ ).

Fourier inversa directamente, mientras que el término restante ha de invertirse numéricamente por medio de la transformada de Hankel-Legendre, tal y como se muestra en la ecuación (A3) del trabajo de Bildstein y Kahl (1993).

En el estudio de las funciones de distribución de tres cuerpos es muy común el empleo de otra magnitud asociada que corresponde al cociente entre  $g^{(3)}$  y la aproximación KSA

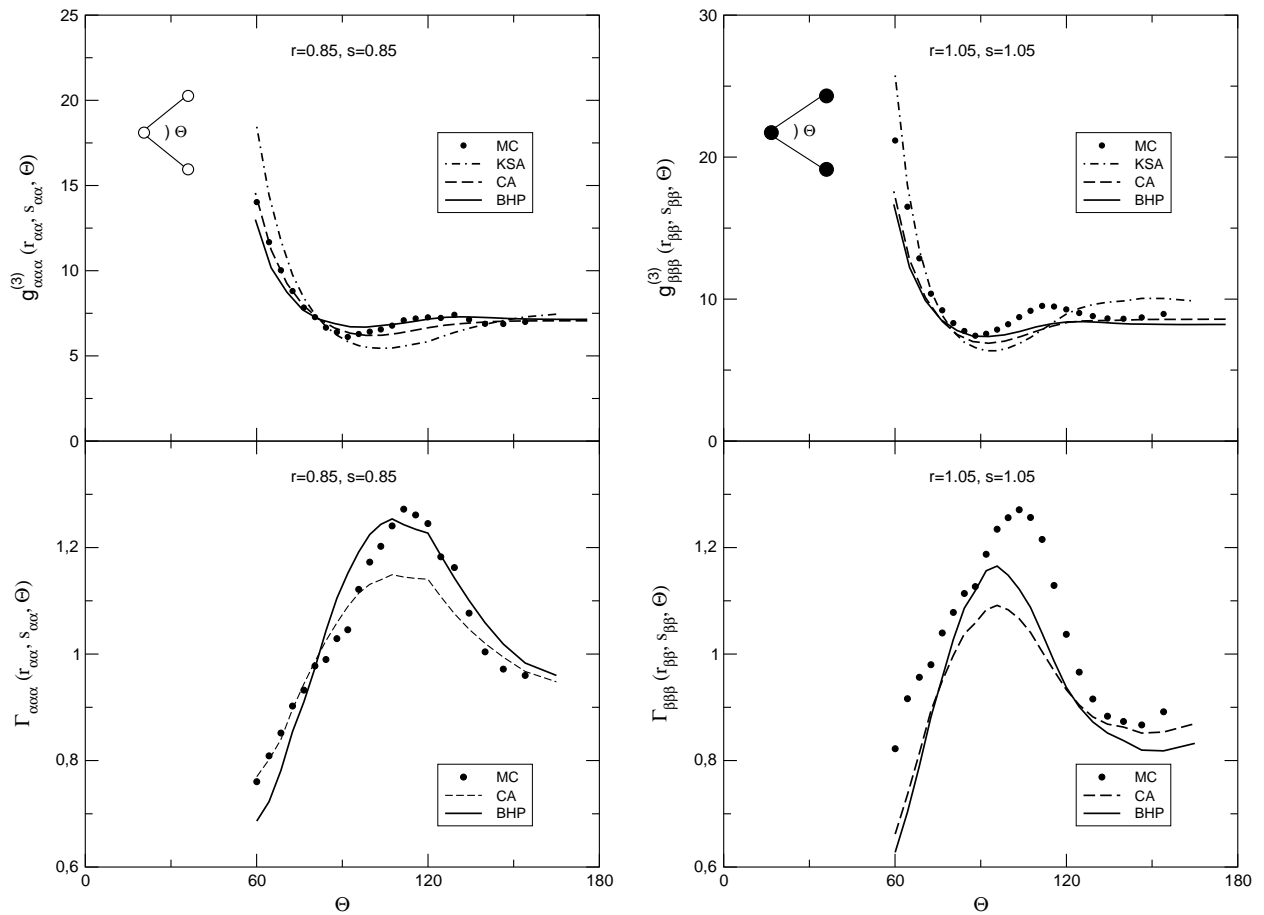
$$\Gamma(r, s, t) = g^{(3)}(r, s, t)/g^{(2)}(r)g^{(2)}(s)g^{(2)}(t), \quad (5.33)$$

y que en cierta manera representa las desviaciones de la función triplete respecto al comportamiento ideal. En la gráfica superior de las figuras 5.11-5.12 se representan los resultados de  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  de simulación y de varias teorías para configuraciones de contacto, mientras en la gráfica inferior se incluyen resultados de las funciones  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  correspondientes. Se denominan configuraciones de contacto en esferas duras a aquellas para las cuales  $r$  en  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r, r, r)$  está muy próxima al valor de  $\sigma$  (diámetro de la esfera dura) o también llamado valor de contacto. Su estudio resulta especialmente importante en el caso del potencial de esferas duras puesto que a partir de él se pueden obtener las propiedades termodinámicas del sistema (Alder, 1964).

Al observar las gráficas de las diferentes funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  en las configuraciones de contacto (Figs. 5.11-5.13), llama la atención el hecho de que en todos los casos los valores de la aproximación KSA difieren notablemente de los valores correspondientes a la simulación. Además, en tales casos la función  $\Gamma(r, s, \theta)$  muestra una forma característica con un máximo bastante acusado. Hay que resaltar que estos mismos rasgos característicos en la función de distribución triplete han sido observados previamente para el caso de un solo componente, como se constata por ejemplo en los trabajos de Bildstein y Kahl (1994) y Müller y Gubbins (1993) para un sistema de esferas duras. En cuanto a los valores de las teorías CA y BHP, los resultados presentados para esta mezcla muestran una mejora considerable respecto a los valores de la aproximación KSA en todo el rango de valores de  $\theta$  para las configuraciones de contacto.

Como cabía esperar, a medida que se incrementa el valor de los argumentos  $r$  y  $s$  de la función  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r, s, \theta)$ , esto es, para configuraciones que se alejan de los valores de contacto, el acuerdo entre simulación – y en general también CA y BHP – y la aproximación KSA mejora sustancialmente. Este hecho se pone de manifiesto en las gráficas 5.14-5.16, en las que se ha mantenido la misma escala en el eje  $y$  para la función  $\Gamma(r, s, \theta)$  con el fin de facilitar las comparaciones con las configuraciones de contacto.

A pesar de que la mezcla que se está estudiando no es demasiado asimétrica en lo que respecta al tamaño de las partículas, esta asimetría es suficiente como para dar lugar a ciertos efectos estrechamente relacionados con el tipo de potencial empleado. Si se observan las funciones  $g_{\alpha\alpha\alpha}^{(3)}$  y  $g_{\beta\beta\beta}^{(3)}$  en las configuraciones de contacto (Figs. 5.11) se verá cómo

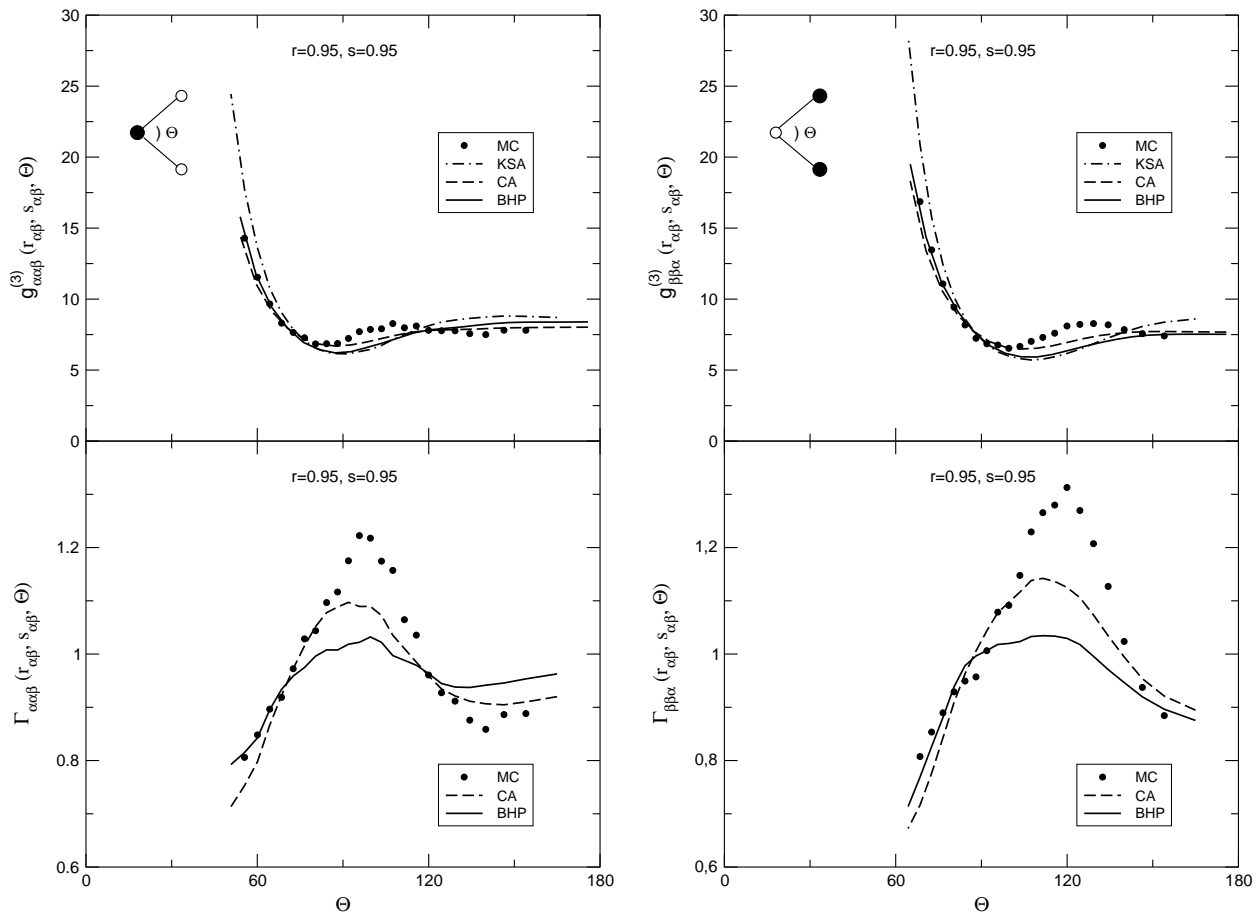


(a)  $g_{\alpha\alpha\alpha}^{(3)}(r_{\alpha\alpha}, s_{\alpha\alpha}, \theta)$  y  $\Gamma_{\alpha\alpha\alpha}(r_{\alpha\alpha}, s_{\alpha\alpha}, \theta)$

(b)  $g_{\beta\beta\beta}^{(3)}(r_{\beta\beta}, s_{\beta\beta}, \theta)$  y  $\Gamma_{\beta\beta\beta}(r_{\beta\beta}, s_{\beta\beta}, \theta)$

Figura 5.11: Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$  para configuraciones de contacto.

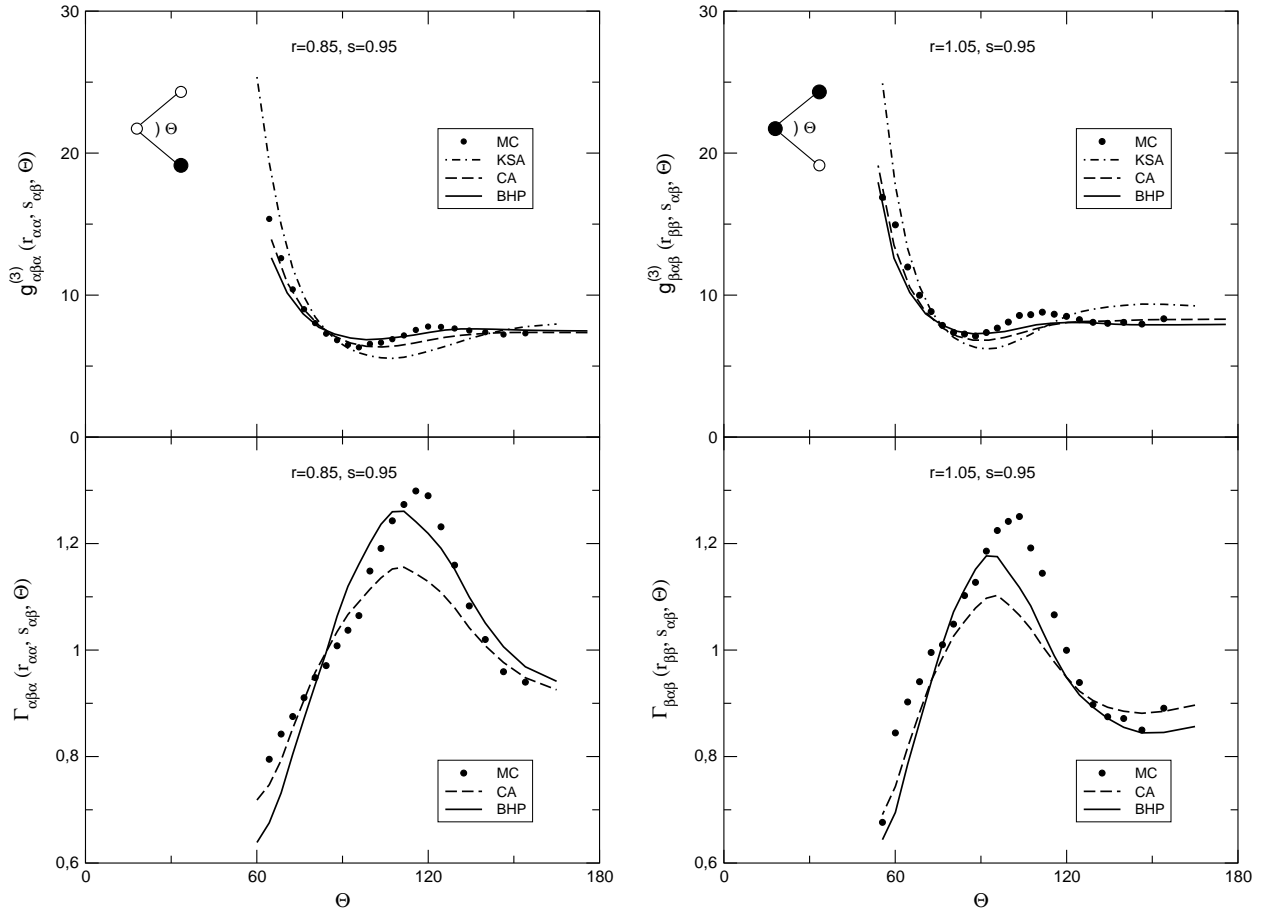




(a)  $g_{\alpha\alpha\beta}^{(3)}(r_{\alpha\beta}, s_{\alpha\beta}, \theta)$  y  $\Gamma_{\alpha\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}, s_{\alpha\beta}, \theta)$

(b)  $g_{\beta\beta\alpha}^{(3)}(r_{\alpha\beta}, s_{\alpha\beta}, \theta)$  y  $\Gamma_{\beta\beta\alpha}(r_{\alpha\beta}, s_{\alpha\beta}, \theta)$

Figura 5.12: Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$  para configuraciones de contacto.



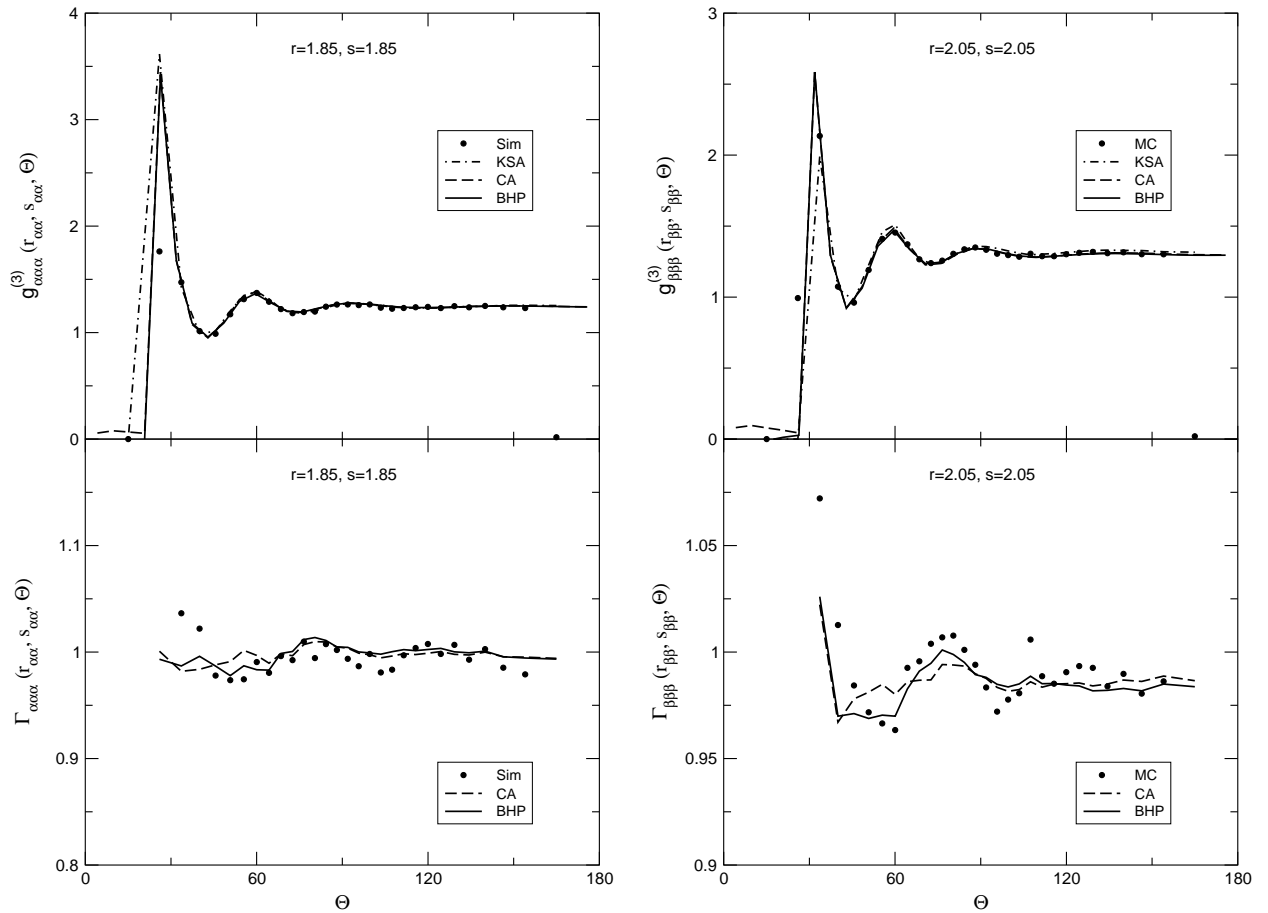
(a)  $g_{\alpha\beta\alpha}^{(3)}(r_{\alpha\alpha}, s_{\alpha\beta}, \theta)$  y  $\Gamma_{\alpha\beta\alpha}(r_{\alpha\alpha}, s_{\alpha\beta}, \theta)$

(b)  $g_{\beta\alpha\beta}^{(3)}(r_{\beta\beta}, s_{\alpha\beta}, \theta)$  y  $\Gamma_{\beta\alpha\beta}(r_{\beta\beta}, s_{\alpha\beta}, \theta)$

Figura 5.13: Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$  para configuraciones de contacto.

la segunda presenta un pico alrededor de  $115^\circ$  bastante más acusado que la primera. Dado el alto valor de la fracción de empaquetamiento existente en esta mezcla es de esperar que, aunque de forma muy ligera, la partícula más grande se vea en mayor medida afectada por los efectos de empaquetamiento y por tanto presente una estructura con un orden sensiblemente más definido que el correspondiente a la partícula más pequeña. Estos efectos se acentúan notoriamente cuando la diferencia de tamaño entre las partículas se incrementa más aún, tal y como se verá en el capítulo 8.

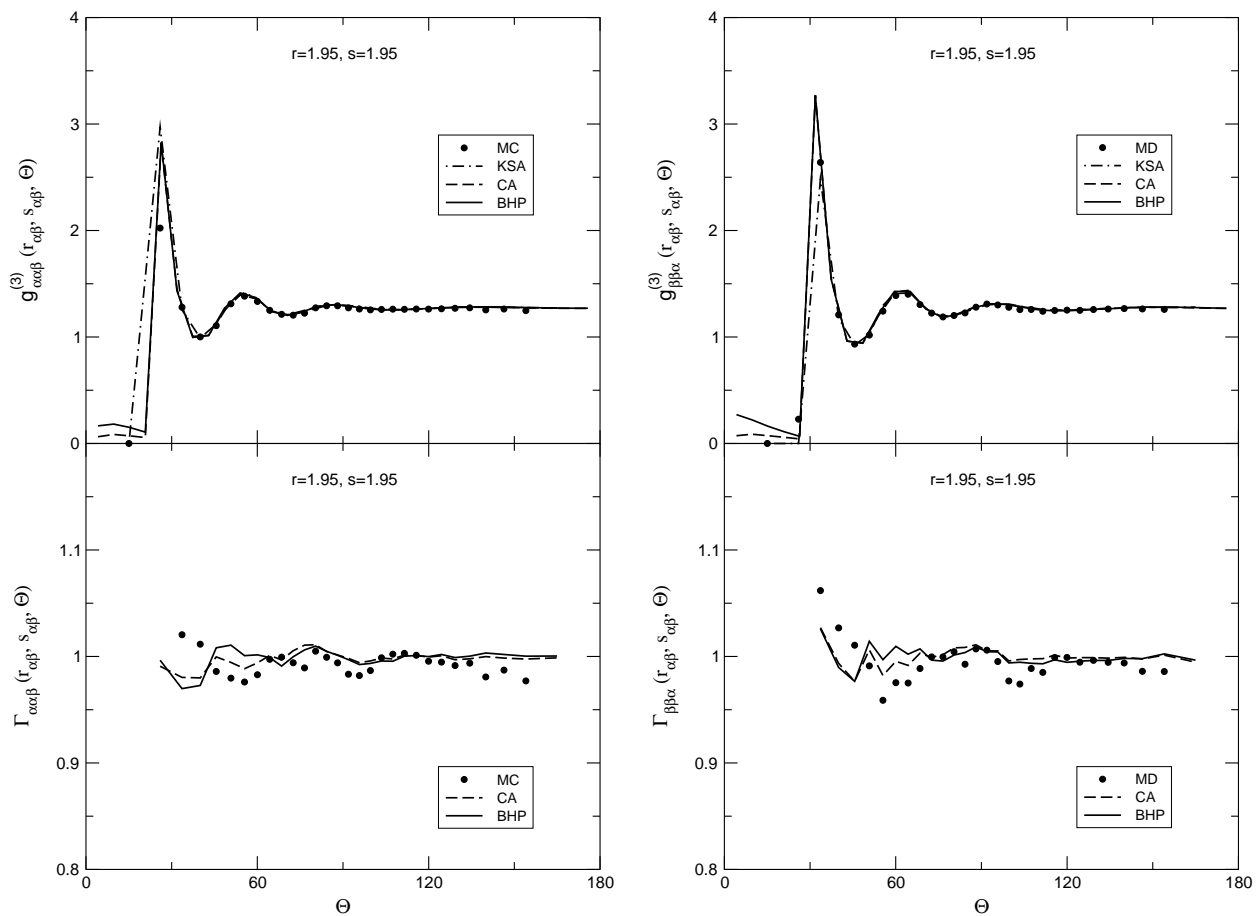
En las figuras 5.12 se aprecia cómo la función  $g_{\alpha\alpha\beta}^{(3)}$  empieza a adquirir valores no nulos a ángulos más pequeños respecto a su homóloga  $g_{\beta\beta\alpha}^{(3)}$ . En definitiva ésta es la manifestación de las repulsiones entre los núcleos del potencial de las esferas duras. La distancia de aproximación entre dos esferas duras pequeñas es menor que entre las grandes, por lo que el valor del ángulo  $\theta$  cuando las dos partículas iguales están en contacto ha de ser también menor para  $g_{\alpha\alpha\beta}^{(3)}$  que para  $g_{\beta\beta\alpha}^{(3)}$ .



(a)  $g_{\alpha\alpha\alpha}^{(3)}(r_{\alpha\alpha}, s_{\alpha\alpha}, \theta)$  y  $\Gamma_{\alpha\alpha\alpha}(r_{\alpha\alpha}, s_{\alpha\alpha}, \theta)$

(b)  $g_{\beta\beta\beta}^{(3)}(r_{\beta\beta}, s_{\beta\beta}, \theta)$  y  $\Gamma_{\beta\beta\beta}(r_{\beta\beta}, s_{\beta\beta}, \theta)$

Figura 5.14: Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$ .



(a)  $g_{\alpha\alpha\beta}^{(3)}(r_{\alpha\beta}, s_{\alpha\beta}, \theta)$  y  $\Gamma_{\alpha\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}, s_{\alpha\beta}, \theta)$

(b)  $g_{\beta\beta\alpha}^{(3)}(r_{\alpha\beta}, s_{\alpha\beta}, \theta)$  y  $\Gamma_{\beta\beta\alpha}(r_{\alpha\beta}, s_{\alpha\beta}, \theta)$

Figura 5.15: Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$ .

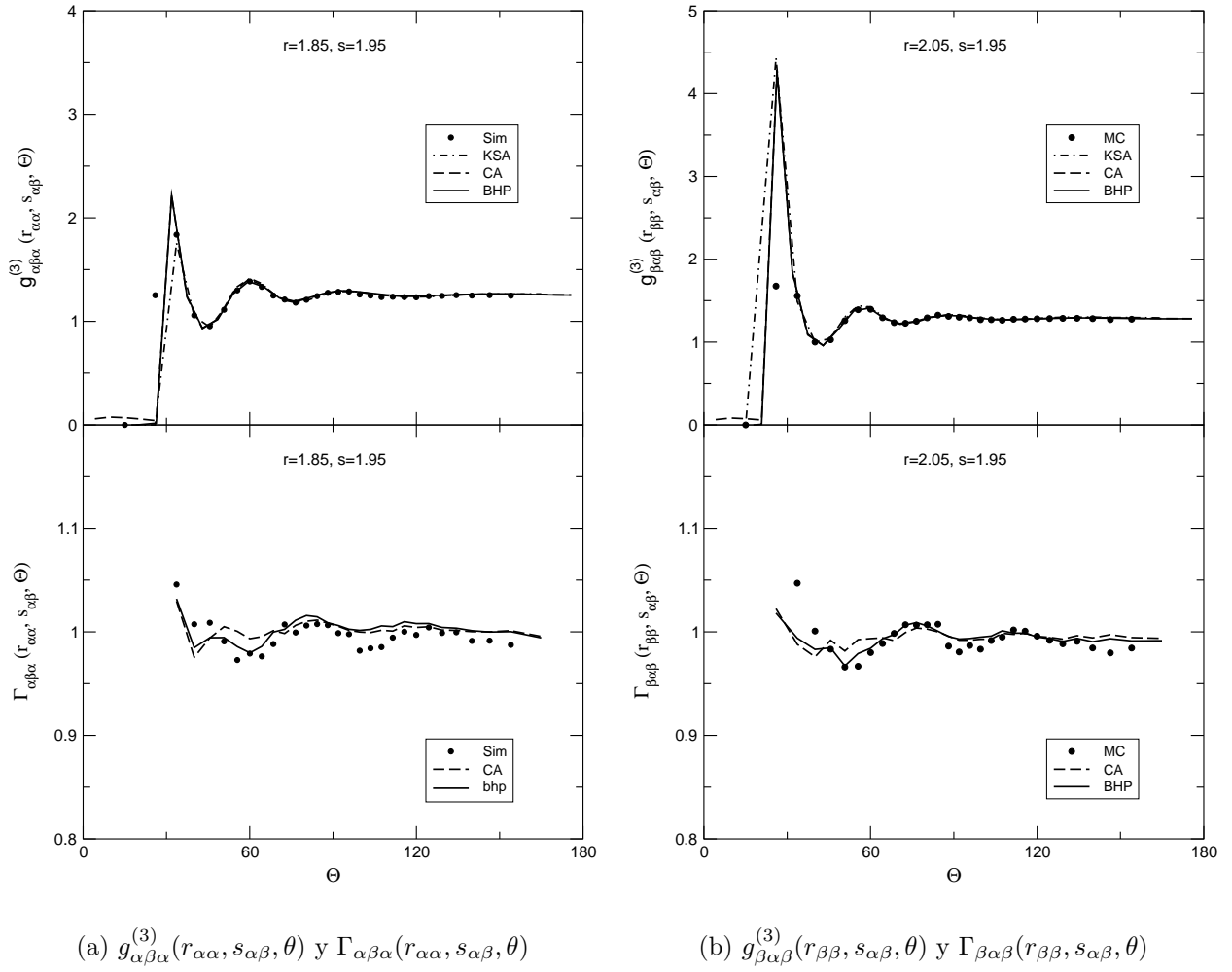


Figura 5.16: Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\nu}, s_{\mu\xi}, \theta)$ .



## Capítulo 6

# TEORÍA ORNSTEIN-ZERNIKE INHOMOGÉNEA

Hasta hace unos años el estudio de las ecuaciones integrales inhomogéneas se centraba fundamentalmente en los fluidos confinados, en las interfases, en las transiciones de mojado, o en general en los fenómenos de superficie. Sin embargo, en 1989 Attard utilizó el método de la partícula fuente desarrollado por Percus (1964) para calcular la función de distribución  $g^{(3)}$  a partir de la ecuación integral Ornstein-Zernike inhomogénea (IOZ). La sencillez de este método aplicado al cálculo de las correlaciones de tres cuerpos radica en el hecho de considerar un sistema sometido a un campo externo esféricamente simétrico, de modo que la ecuación de Ornstein-Zernike puede factorizarse de forma sencilla en polinomios de Legendre.

En el presente capítulo se utilizará este tratamiento para estudiar la estructura par y triple de un sistema puro modelado con el potencial de Dzugutov, que como se mencionó anteriormente reproduce las condiciones de vitrificación de ciertos sistemas a bajas temperaturas. Asimismo se llevará a cabo la generalización para sistemas multicomponentes de la teoría IOZ propuesta por Attard para el estudio de la función de distribución de tres cuerpos, y se mostrarán resultados para una mezcla de Lennard-Jones y otra de esferas duras.

### ***6.1. Teoría de Ornstein-Zernike inhomogénea para sistemas de un solo componente.***

Como ya se ha mencionado anteriormente la idea de Attard consiste en emplear el método de la partícula fuente de Percus para aplicar la teoría de ecuaciones integrales



inhomogénea al estudio de las correlaciones triplete. Si se considera una de las partículas de un triplete dado como fuente de un campo perturbativo, es posible utilizar el formalismo de la ecuación de Ornstein-Zernike inhomogénea (IOZ) para llevar a cabo la caracterización estructural del fluido en términos de correlaciones pares y de tres cuerpos. El potencial externo inducido por la partícula fuente genera un perfil de densidad inhomogéneo que puede relacionarse con las funciones de correlación par. Estas dos últimas cantidades pueden relacionarse a través de la jerarquía Yvon-Born-Green (YBG) (Hansen y McDonald, 1986), o a través de la ecuación de Triezenberg-Zwanzig-Wertheim-Lovett-Mou-Buff (TZWLMB) (Triezenberg y Zwanzig, 1972; Kjellander y Sarman, 1990). Además del perfil de densidad, es necesaria una relación de cierre para complementar la ecuación IOZ.

Es importante recordar que en este tipo de aproximaciones la elección de la partícula fuente del triplete condiciona los resultados de las funciones de correlación, dado que en principio las posiciones de las partículas en dicho triplete no son necesariamente equivalentes. En general la consecuencia de esto es que las funciones de distribución triple no serán únicas y las diferencias entre las distintas posibilidades dependerán ligeramente de qué partícula se elija como fuente. Los efectos de esta deficiencia de la teoría ya han sido analizados en detalle con anterioridad por Attard (1991). Adicionalmente, en el caso de mezclas se verá que, debido a las aproximaciones hechas al resolver la ecuación integral, algunas funciones pares también pueden ser diferentes dependiendo de qué tipo de partícula se tome como fuente.

También se ilustrará aquí la misma fenomenología mostrada con anterioridad por Attard, y que establece que cuando las funciones pares se obtienen de forma consistente con las de tres cuerpos, los resultados mejoran considerablemente los obtenidos mediante aproximaciones equivalentes aplicadas a la teoría OZ homogénea.

### 6.1.1. *Fundamento teórico*

La **ecuación OZ inhomogénea** establece la relación entre la función de correlación total  $h_o^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  y la función de correlación directa  $c_o^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  en presencia de la inhomogeneidad,

$$h_o^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c_o^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \int d\mathbf{r}_4 \rho(\mathbf{r}_4) c_o^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_4) h_o^{(2)}(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_2). \quad (6.1)$$

Esta ecuación se deduce inmediatamente del formalismo OZ (ver sección 2.5 y apéndice A) simplemente al considerar la dependencia espacial de la densidad y la rotura de la invariancia translacional de las funciones pares. Además, el método de Percus implica que la fuente de inhomogeneidad en el fluido es una de las partículas del mismo, y que de

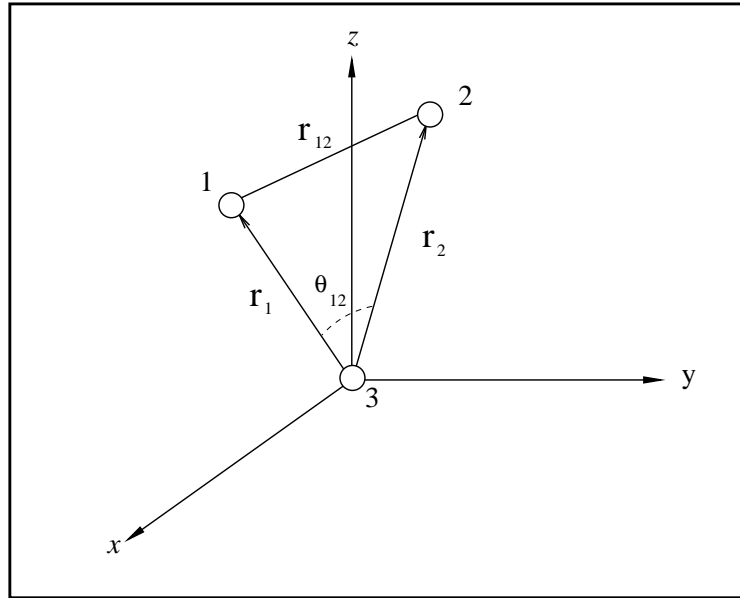


Figura 6.1: Sistema de referencia para la teoría IOZ. La partícula fuente se encuentra en el origen de coordenadas.

ahora en adelante denominaremos partícula *o* (partícula fuente).

A pesar de que la tercera partícula (partícula fuente) no aparece explícitamente en la ecuación integral (6.1), está implícita en la notación utilizada  $f_o(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , y su presencia indica que las partículas *1* y *2* están sujetas a la influencia del potencial externo inducido por la partícula *o*. Como consecuencia de esto la función de distribución par inhomogénea  $g_o^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  obtenida mediante la ecuación (6.1) representa la probabilidad de encontrar las partículas *1* y *2* en  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$  respectivamente, condicionado a tener la partícula *o* en  $\mathbf{r}_o$ . Por ello la función de distribución de tres cuerpos  $g^{(3)}$  se puede expresar como

$$g^{(3)}(r_o, r_1, r_2) = g^{(2)}(r_1)g^{(2)}(r_2)g_o^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (6.2)$$

mientras que el perfil de densidad inhomogéneo proporcionará la función de distribución correspondiente al seno del fluido, esto es,

$$\rho(r_1) = \rho g(r_{o1}) \quad (6.3)$$

donde  $\rho$  es la densidad del fluido homogéneo.

El sistema que nos ocupa presenta simetría axial dado que el potencial externo depende únicamente de la distancia al origen, donde está situada la partícula fuente. En el sistema de referencia esquematizado en la figura 6.1 a la partícula fuente 'o' se le ha asignado la etiqueta *3*, y como se observa el potencial par  $V(\mathbf{r}_{12})$  depende de la separación de las partículas respecto al origen y del ángulo entre los vectores  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$ . Esta simetría

axial permite expresar la ecuación integral (6.1) en términos de las coordenadas polares (Attard, 1989)

$$\begin{aligned} s^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) &= h^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) - c^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) \\ &= \int d\mathbf{r}_4 \rho(r_4) c^{(2)}(r_1, r_4, \theta_{14}) h^{(2)}(r_4, r_2, \theta_{42}), \end{aligned} \quad (6.4)$$

y además facilita el camino para su factorización en polinomios de Legendre. Empleando la transformada continua de Legendre – ver ecuaciones (C.4) y (C.5) en el apéndice C –, y aplicando las propiedades de ortogonalidad de los polinomios de Legendre se obtienen los coeficientes

$$\begin{aligned} \hat{s}_n(r_1, r_2) &= \hat{h}_n(r_1, r_2) - \hat{c}_n(r_1, r_2) \\ &= \frac{4\pi}{2n+1} \int_0^\infty dr_4 r_4^2 \rho(r_4) \hat{c}_n(r_1, r_4) \hat{h}_n(r_4, r_2), \end{aligned} \quad (6.5)$$

donde  $\hat{\cdot}$  indica la función transformada de Legendre de orden  $n$ . Esta integral se ha tratado siguiendo el método empleado por Fushiki (1991). El tratamiento de largo alcance en (6.5) supone que a partir de una distancia dada  $R$  se considera el régimen del seno del fluido, y por tanto las funciones en esa región son las correspondientes al sistema homogéneo designadas genéricamente como  $\hat{f}^\infty(r_i, r_j)$

$$\begin{aligned} \hat{s}_n(r_1, r_2) &= \frac{4\pi}{2n+1} \left[ \int_0^R dr_4 r_4^2 \rho(r_4) \hat{c}_n(r_1, r_4) \hat{h}_n(r_4, r_2) \right. \\ &\quad \left. + \int_R^\infty dr_4 r_4^2 \rho(r_4) \hat{c}_n(r_1, r_4) \hat{h}_n(r_4, r_2) \right]. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Teniendo en cuenta que la transformada de Legendre de la función de correlación indirecta en el seno del fluido,  $\hat{s}^\infty(r_1, r_2)$ , se escribe del siguiente modo,

$$\begin{aligned} \hat{s}^\infty(r_1, r_2) &= \frac{4\pi}{2n+1} \left[ \int_0^R dr_4 r_4^2 \rho \hat{c}_n^\infty(r_1, r_4) \hat{h}_n^\infty(r_4, r_2) \right. \\ &\quad \left. + \int_R^\infty dr_4 r_4^2 \rho \hat{c}_n^\infty(r_1, r_4) \hat{h}_n^\infty(r_4, r_2) \right], \end{aligned} \quad (6.7)$$

entonces si en (6.6) se aproxima  $\rho(r)$  a  $\rho$  en el segundo sumando, éste queda igual al segundo sumando de (6.7), por lo que puede reescribirse la integral en (6.5) como

$$\begin{aligned} \hat{s}_n(r_1, r_2) &= \hat{s}_n^\infty(r_1, r_2) + \frac{4\pi}{2n+1} \left[ \int_0^R dr_4 r_4^2 \rho(r_4) \hat{c}_n(r_1, r_4) \hat{h}_n(r_4, r_2) \right. \\ &\quad \left. - \int_0^R dr_4 r_4^2 \rho \hat{c}_n^\infty(r_1, r_4) \hat{h}_n^\infty(r_4, r_2) \right]. \end{aligned} \quad (6.8)$$

Puesto que hay tres funciones incógnita en la ecuación (6.4) son necesarias dos ecuaciones más para resolver el sistema. Una de ellas es la relación de cierre que conecta el

potencial par con la función de correlación par, y la otra es el perfil de densidad gobernado por el potencial externo.

Entre las posibles **relaciones de cierre** aquí consideraremos la aproximación HNC

$$h^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) = \exp[h^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) - c^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) - \beta V(r_1, r_2, \theta_{12})] - 1, \quad (6.9)$$

siendo  $\beta = (k_B T)^{-1}$  el inverso de la temperatura, así como la la relación de cierre propuesta por Zerah y Hansen (1986)

$$g^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) = \left\{ 1 - \frac{\exp [m(r_{12}) (-v_{\text{att}}(r_1, r_2, \theta_{12}) + s^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}))] - 1}{m(r_{12})} \right\} \times \exp [-\beta v_{\text{rep}}(r_1, r_2, \theta_{12})]. \quad (6.10)$$

Aquí  $m(r_{12}) = 1 - \exp(-\alpha r_{12})$ , y el parámetro de mezcla  $\alpha$  ha sido obtenido requiriendo la consistencia termodinámica en la aproximación a nivel de dos partículas, esto es, a nivel homogéneo. El potencial de interacción de Lennard-Jones que se empleará en este capítulo se ha dividido en este caso en la parte repulsiva  $v_{\text{rep}}(r)$ , y atractiva  $v_{\text{att}}(r)$ , según la descomposición de Weeks *et al.* (1971). Siguiendo el método empleado por Attard (1989), todas las funciones angulares se pueden factorizar en polinomios de Legendre según se explica en el apéndice C. A efectos prácticos las ecuaciones (6.4)-(6.10) se escriben en términos de las funciones  $s(r_1, r_2, \theta) = h(r_1, r_2, \theta) - c(r_1, r_2, \theta)$  y  $c(r_1, r_2, \theta)$ , que se comportan mejor que la función  $h(r_1, r_2, \theta)$ .

El **perfil de densidad** puede evaluarse a partir de diversas relaciones que, si bien son exactas, no conducen necesariamente a los mismos resultados dado que en último término se lleva a cabo una aproximación en la relación de cierre de la ecuación IOZ. En este trabajo se ha empleado la ecuación TZWLMB (Triezenberg y Zwanzig, 1972; Lovett *et al.*, 1976; Wertheim, 1976)

$$\nabla_{\mathbf{r}_1} \rho(\mathbf{r}_1) = -\beta \rho(\mathbf{r}_1) \nabla_{\mathbf{r}_1} V(\mathbf{r}_1) - \beta \rho(\mathbf{r}_1) \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \nabla_{\mathbf{r}_2} V(\mathbf{r}_2), \quad (6.11)$$

donde  $V(\mathbf{r})$  representa el potencial externo originado por la partícula fuente. Puesto que en este caso específico la partícula fuente será una partícula cualquiera del sistema,  $V(\mathbf{r})$  coincide con el potencial intermolecular y análogamente el perfil de densidad será proporcional a la función de distribución par. Esta ecuación no es más que la ley de fuerza (March y Tosi, 1976) 2.64 en términos de funciones inhomogéneas.

Previamente a su utilización, es necesario proyectar (6.11) sobre  $\mathbf{r}$ . Si además se desarrolla la función  $h$  del segundo sumando en polinomios de Legendre, se obtiene la ecuación integro-diferencial

$$\rho'(\mathbf{r}_1) = -\beta \rho(\mathbf{r}_1) V'(\mathbf{r}_1) - \frac{4\pi}{3} \beta \rho(\mathbf{r}_1) \int_0^\infty d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) \hat{h}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) V'(\mathbf{r}_2), \quad (6.12)$$

donde  $\hat{h}_1(r_1, r_2)$  es el coeficiente de grado 1 del desarrollo en polinomios de Legendre de  $h(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Como vemos, las fuerzas en el fluido se determinan sólo por uno de los coeficientes del desarrollo de la función de tres cuerpos.

La ecuación anterior se puede integrar con ayuda de la condición de contorno  $\rho(r_\infty) \rightarrow \rho_b$  ( $\rho_b$  corresponde a la densidad del seno del fluido) llegando a la expresión

$$\rho(r_1) = \rho \exp \left\{ - \int_0^\infty \left[ \beta V'(r_1) - \frac{4\pi}{3} \beta \int_0^\infty dr_2 \rho(r_2) r_2^2 \hat{h}_1(r_1, r_2) V'(r_2) \right] dr_1 \right\}. \quad (6.13)$$

Haciendo uso de la proporcionalidad existente entre el perfil de densidad y la función de distribución par, y resolviendo la integral del primer término en (6.13), dicha ecuación se convierte en

$$g(r_1) = \exp \left\{ -\beta V(r_1) - \int_0^\infty dr_1 \frac{4\pi}{3} \beta \int_0^\infty dr_2 \rho g(r_2) r_2^2 \hat{h}_1(r_1, r_2) V'(r_2) \right\}, \quad (6.14)$$

En el caso de los potenciales de Lennard-Jones y Dzugutov que son de corto alcance, el límite superior de integración de la expresión (6.14) se fija en  $r_{cut} = 1,9\sigma$

$$g(r_1) = \exp \left\{ -\beta V(r_1) - \int_0^{r_{lim}} dr_1 \frac{4\pi}{3} \beta \int_{r_{core}}^{r_{cut}} dr_2 \rho g(r_2) r_2^2 \hat{h}_1(r_1, r_2) V'(r_2) - \int_{r_{lim}}^{2r_{lim}} dr_1 \frac{4\pi}{3} \beta \int_{r_{core}}^{r_{cut}} dr_2 \rho g(r_2) r_2^2 \hat{h}_1^\infty(r_1, r_2) V'(r_2) \right\} \quad (6.15)$$

Como se observa en la expresión anterior la integración sobre  $r_1$  se ha desdoblado en dos partes, teniendo en cuenta que a partir de una distancia dada  $r_{lim}$  se considera el régimen del seno del fluido. En este régimen las funciones de distribución se han considerado como las del sistema homogéneo y se les ha asignado la notación genérica ' $f^\infty$ ' para distinguirlas de las funciones ' $f$ ' dentro de la zona de influencia de la partícula fuente. Por lo tanto, la primera integral de 0 a  $r_{lim}$  involucra funciones inhomogéneas mientras que la segunda de  $2r_{lim}$  a  $r_{lim}$  considera funciones homogéneas. En cuanto a la integral respecto a  $r_2$ , se ha llevado a cabo entre los límites  $r_{core}$  y  $r_{cut}$  porque para distancias menores que  $r_{core}$  se sabe que la función de distribución par tiene un valor de 0 (condición de 'core'), y para distancias mayores que  $r_{cut}$  el potencial de interacción se hace cero, por tanto también su derivada y en consecuencia el integrando se anula.

### 6.1.2. *Proceso de cálculo.*

El proceso de resolución de la ecuación IOZ junto con la relación de cierre y el perfil de densidad se puede resumir en los siguientes pasos

- ① Se toma una solución inicial para  $s(r_1, r_2, \theta)$  y para el perfil de densidad  $\rho(r_1)$ , por ejemplo los correspondientes al sistema homogéneo.

Cuadro 6.1: Parámetros del potencial par de Dzugutov.

$m$	$A$	$c$	$a$	$B$	$d$	$b$
16	5.82	1.1	1.87	1.28	0.27	1.94

- ② Se calculan las contribuciones a las funciones  $h$  y  $c$  correspondientes al segundo sumando en (6.6), y para ello se emplea la ecuación (6.7). Estas contribuciones, al involucrar funciones en la región del seno del fluido, permanecerán constantes a lo largo de todo el proceso.
- ③ Con estas datos iniciales se resuelven las ecuaciones (6.4) y (6.9) o – (6.10), en función de la relación de cierre que se considere –. El método empleado en este caso para resolver la ecuación integral es el GMRESNL. Si se ha empleado una aproximación inicial lo suficientemente buena para el perfil de densidad, entonces el cálculo acabaría aquí y posteriormente habría que calcular las funciones de distribución de tres cuerpos a partir de la expresión (6.2). En tal caso las teorías empleadas se denominan IHNC o IHMSA, según se empleen las relaciones de cierre (6.9) o (6.10) respectivamente. Para nombrar las teorías hemos empleado la terminología de Fushiki (1991) en la que la I denota que se trata de una aproximación inhomogénea.
- ④ En caso de que se desee mejorar el perfil de densidad, habrá que recalcularlo a partir de la expresión (6.15) y volver al paso anterior hasta obtener unas funciones  $s(r_1, r_2, \theta)$  y  $g(r)$  consistentes. En este caso las teorías empleadas se denominan HNC3 y HMSA3.

Este proceso se resume en el diagrama de flujo de la figura 6.1.2, en el que se ha designado a la contribución del seno del fluido en 6.6 genéricamente como  $\hat{s}^b$ .

### 6.1.3. *Correlaciones pares y triples en fluidos simples. Líquido LJ y líquido Ih superenfriado.*

Como ya hemos comentado, el ordenamiento icosaédrico (Ih) juega un papel esencial en la formación de vidrios en los sistemas simples. El potencial de Dzugutov fue diseñado específicamente para reproducir este tipo de comportamiento en los sistemas puros, y en este caso se empleará en el estudio de las correlaciones par y triple contrastándolo los resultados con los de un sistema LJ truncado (ver Fig. 4). En la tabla 6.1

En este apartado se ilustra la aplicabilidad de la teoría IOZ para estudiar sistemas con diferente comportamiento a altas densidades. Por un lado se considerará un fluido de Lennard-Jones truncado a densidad reducida  $\rho^*=0.85$  y  $T^*=0.73$  correspondiente a un

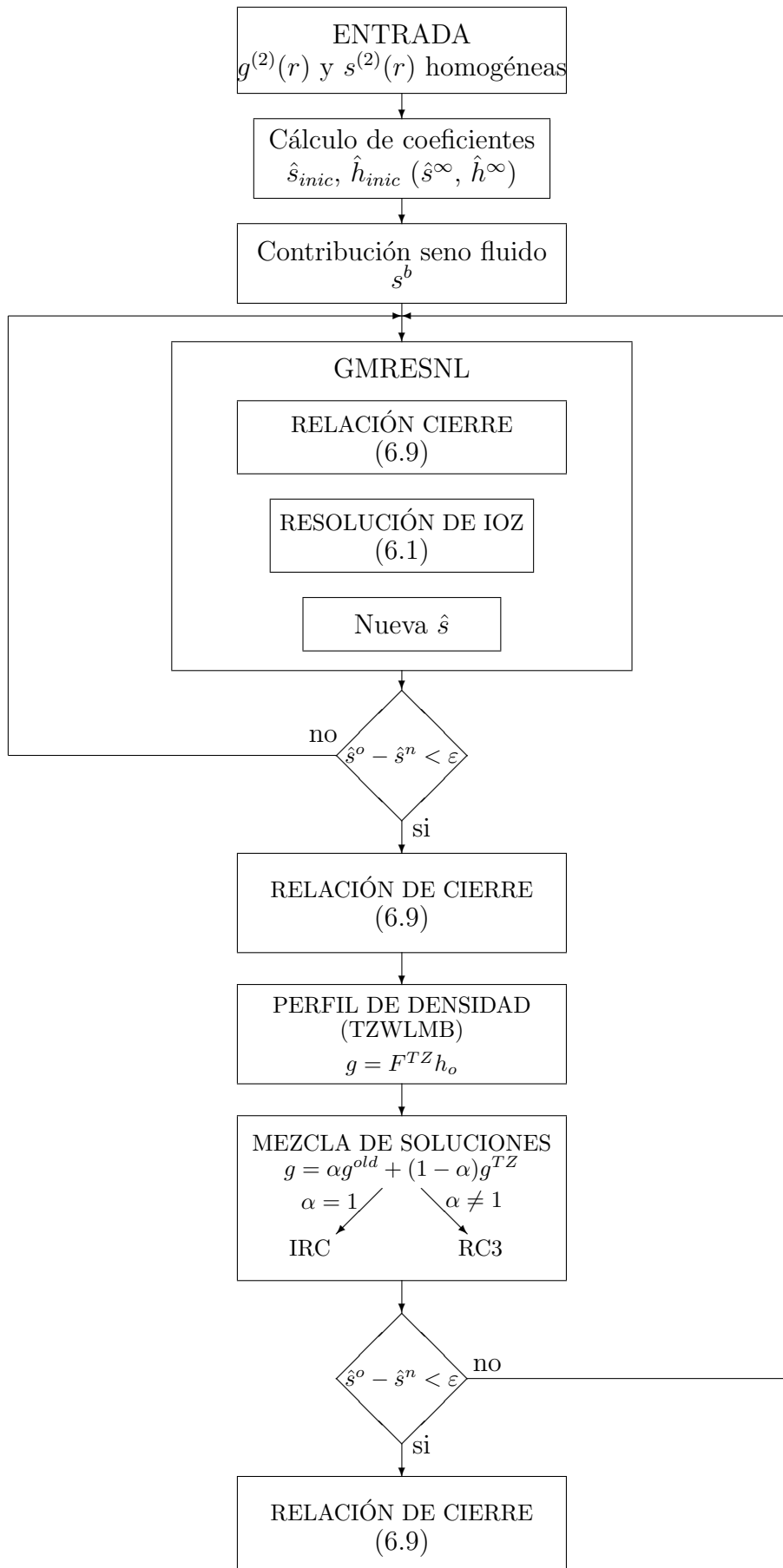


Figura 6.2: Diagrama de flujo para la obtención de  $g^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  mediante la teoría IOZ.

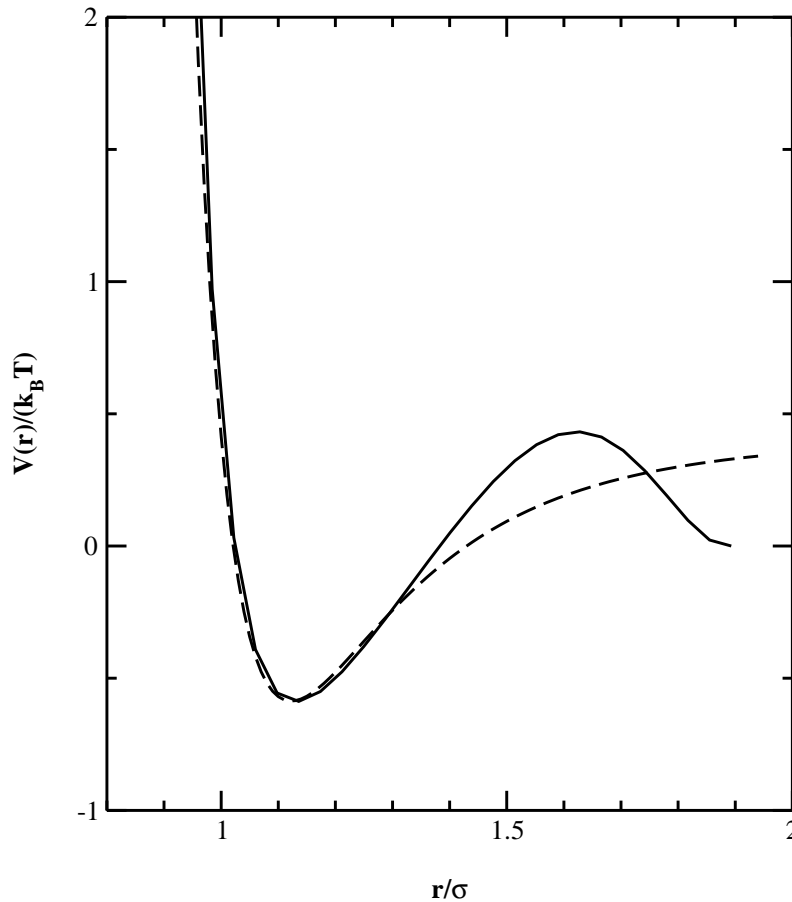


Figura 6.3: Potenciales pares empleados en este apartado; el potencial 1h está dado por la ecuación 4.4 (línea sólida) y el LJ (línea discontinua). Éste último se ha desplazado para ilustrar la coincidencia de los dos potenciales alrededor del mínimo y de la región del núcleo.

estado superenfriado. Por otro lado se estudiará un sistema icosaédrico a densidad reducida  $\rho^*=0.88$  y a las temperaturas  $T^*=1.6$  y  $T^*=0.5$ , correspondientes respectivamente al líquido propiamente dicho y a un estado superenfriado. Con el fin de evaluar la capacidad de la teoría IOZ para reproducir este tipo de sistemas se han empleado como referencia resultados de simulación. En concreto, se han llevado a cabo simulaciones MD en el colectivo canónico (NVT) por medio del programa DLPOLY (1994). En todos los casos se han empleado 1372 partículas en la caja de simulación con condiciones de contorno periódicas.

El estado superenfriado ( $T^*=0.5$ ) se consiguió realizando una serie de pasos de enfriamiento acoplado un baño termostático a temperatura  $T_b^*(t)$  al sistema. Para ello se empleó un termostato de Berendsen (Berendsen *et al.*, 1984) y así ir enfriando el sistema linealmente en el tiempo siguiendo la ecuación  $T_b^*(t)=T_s^*-\gamma t$ , donde  $\gamma$  es la velocidad de enfriamiento, y  $t$  el tiempo de simulación. El proceso de enfriamiento se llevó a cabo con  $\gamma = 4 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$  comenzando desde  $T^*=1.6$  hasta llegar al estado superenfriado. El paso de tiempo de la simulación fue de 2,5 fs y la longitud total de 175 ps, de los cuales



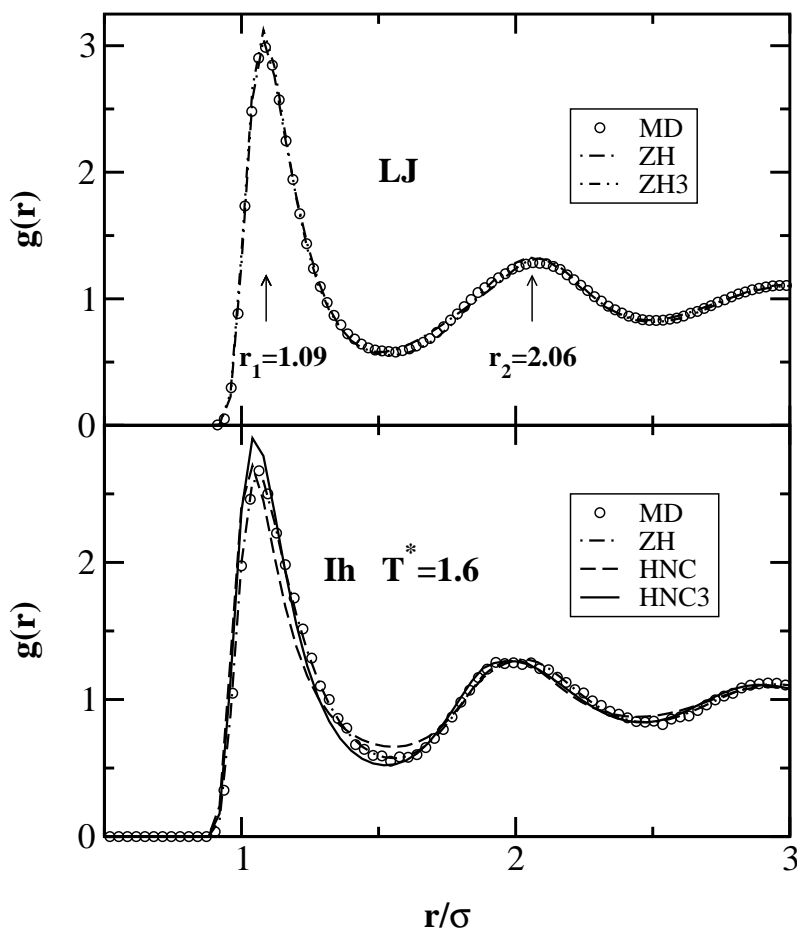


Figura 6.4: Funciones de distribución par obtenidas mediante simulación y teoría. Gráfica superior: sistema LJ a  $T^*=0.73$ . Gráfica inferior: sistema Ih a  $T^*=1.6$

150 *ps* fueron de cálculo.

Las funciones de distribución par para el sistema LJ se muestran en la gráfica superior de la figura 6.4, donde aparecen tanto los datos de simulación como los de diferentes aproximaciones teóricas. En primer lugar observa que la aproximación HMSA concuerda de manera excelente con los datos de simulación. Por otra parte, cuando se utiliza esta aproximación al nivel de tres partículas dentro de la teoría HMSA3, se obtienen resultados prácticamente indistinguibles de los anteriores. Hay que recordar que en este caso en la teoría HMSA3 el parámetro de mezcla  $\alpha$  de la relación de cierre es el correspondiente a la aproximación a nivel par (HMSA). Esto se debe a que el cálculo de la compresibilidad isoterma a partir del teorema de fluctuación para la aproximación inhomogénea no sería suficientemente preciso como para incluirlo en un ciclo de consistencia termodinámica como el requerido por la aproximación HMSA (Attard, 1991).

En cuanto al sistema Ih en el estado líquido ( $T^*=1.6$ ) las funciones  $g^{(2)}(r)$  se muestran en la gráfica inferior de la figura 6.4. Cuando se emplea la aproximación HMSA los resulta-

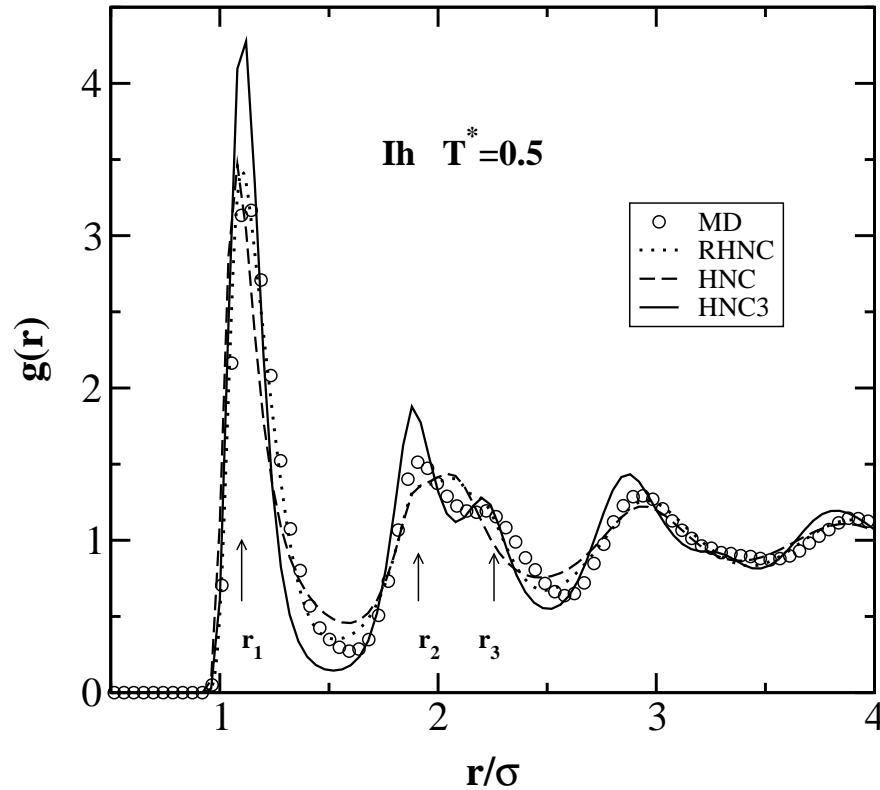


Figura 6.5: Funciones de distribución par para el líquido superenfriado Ih obtenidas mediante diferente simulación MD y diferentes aproximaciones teóricas.

dos son semejantes a los comentados para el caso del potencial LJ, mientras que al utilizar la teoría HNC3 la mejora respecto a la aproximación HNC par se hace más visible, tal y como observó ya Attard en 1991. A pesar de esto hay que señalar que la aproximación HNC3 no mejora los buenos resultados proporcionados por las teorías HMSA y RHNC.

Cuando el sistema se enfría la situación cambia radicalmente. En primer lugar, la ecuación HMSA es incapaz de alcanzar la consistencia termodinámica. La mejor consistencia se consigue para el caso de  $\alpha = 0$ , esto es, para la aproximación SMSA (*'soft core Mean Spherical Aproximation'*), con unos resultados francamente pobres. Así pues, únicamente se muestran aquí resultados con las ecuaciones HNC y HNC3, que se representan en la figura 6.5 junto con los cálculos RHNC empleando el criterio de optimización de la energía libre (Lado *et al.*, 1983). Si se observa esta gráfica el primer detalle que llama la atención es que las aproximaciones pares – HNC y RHNC – claramente ignoran el hombro que aparece en el segundo pico correspondiente a la segunda esfera de coordinación. Este rasgo es característico del proceso de vitrificación Dzugutov (1992) y está asociado a la coordinación local típica de los sistema vítreos. Este fallo de las aproximaciones pares es compatible con los cálculos realizados por Zerah y Hansen (1986), gracias a los cuales se demostraba que la teoría HMSA no era capaz de reproducir los resultados de

simulación para el potencial de esferas blandas más allá de la transición vítrea ( $\Upsilon=1.92$ , siendo  $\Upsilon = \rho^*(T^*)^{-1/4}$ ). En cuanto a las aproximaciones a nivel de tres cuerpos, ya se ha mencionado que la teoría SMSA3 no da buenos resultados, cosa que por otro lado no ha de sorprender demasiado dado el carácter lineal de esta aproximación. Sin embargo la teoría HNC3, aunque sobreestima la importancia de los picos (característica común de la HNC a altas densidades), sí logra localizar de manera acertada su posición y también la forma del hombro en la segunda esfera de coordinación.

Como se ha mencionado anteriormente, este hombro es una consecuencia directa del proceso de vitrificación y está directamente relacionado con el orden preferencial icosaédrico de los sistemas con potencial de Dzugutov superenfriados Dzugutov (1992). Este tipo de ordenamiento se aleja del comportamiento típico de los sistemas de esferas duras o LJ, y para una correcta descripción del mismo se necesitan aproximaciones que incluyan al menos las correlaciones triples, dado que estos efectos se escapan a los promedios implícitos en las teorías pares.

Con el fin de dar alguna idea de la estructura triple de estos sistemas se ha analizado el comportamiento de la función  $\tau(r, s, t) = \ln[g^{(3)}(r, s, t)/g(r)g(s)g(t)]$ . El denominador del argumento no es más que la aproximación de superposición de Kirkwood. En realidad  $\tau(r, s, t)$  es esencialmente un potencial triple de exceso de fuerza media si se considera que la KSA representa el límite de baja densidad (ideal) de las correlaciones de tres cuerpos, esto es,  $g^{(3)}(r, s, t) = g(r)g(s)g(t)\exp[-\tau(r, s, t)]$ . A modo de ejemplo se ha representado en la figura 6.6 la función  $\tau(r) = \tau(r, r, r)$  para configuraciones de triángulo equilátero a distancias correspondientes a los primeros picos de  $g^{(2)}(r)$ , tanto en el caso del líquido LJ como en el Ih superenfriado.

La separación de  $\tau(r)$  respecto al valor cero mide la corrección a la aproximación de Kirkwood de tal forma que los valores positivos significan que el triplete es más probable de lo que predice la teoría KSA, mientras que los valores negativos indican que tales tripletes suceden menos frecuentemente de lo que indica el ansatz clásico. Así pues, para el líquido LJ los resultados de la teoría HNC3 están de acuerdo con los resultados de simulación y en especial a distancias cortas, de forma que se confirman los buenos resultados de esta aproximación para este tipo de sistemas (Attard, 1991; Bildstein y Kahl, 1994). En la gráfica inferior de la figura 6.6 se observa que en el Ih superenfriado las desviaciones de la aproximación KSA son positivas y muy grandes a distancias cortas, en contraste con la tendencia mostrada por el fluido LJ. Este comportamiento es reproducido de forma cualitativa por la HNC3, aunque en general esta teoría se desvía bastante de los resultados de simulación para distancias medias. Estas desviaciones se pueden atribuir en parte a las diferencias de amplitud en  $g^{(2)}(r)$ , que al estar multiplicadas en el denominador de  $\tau(r)$  se magnifican aún más. La validez de esta idea se confirma a continuación al analizar

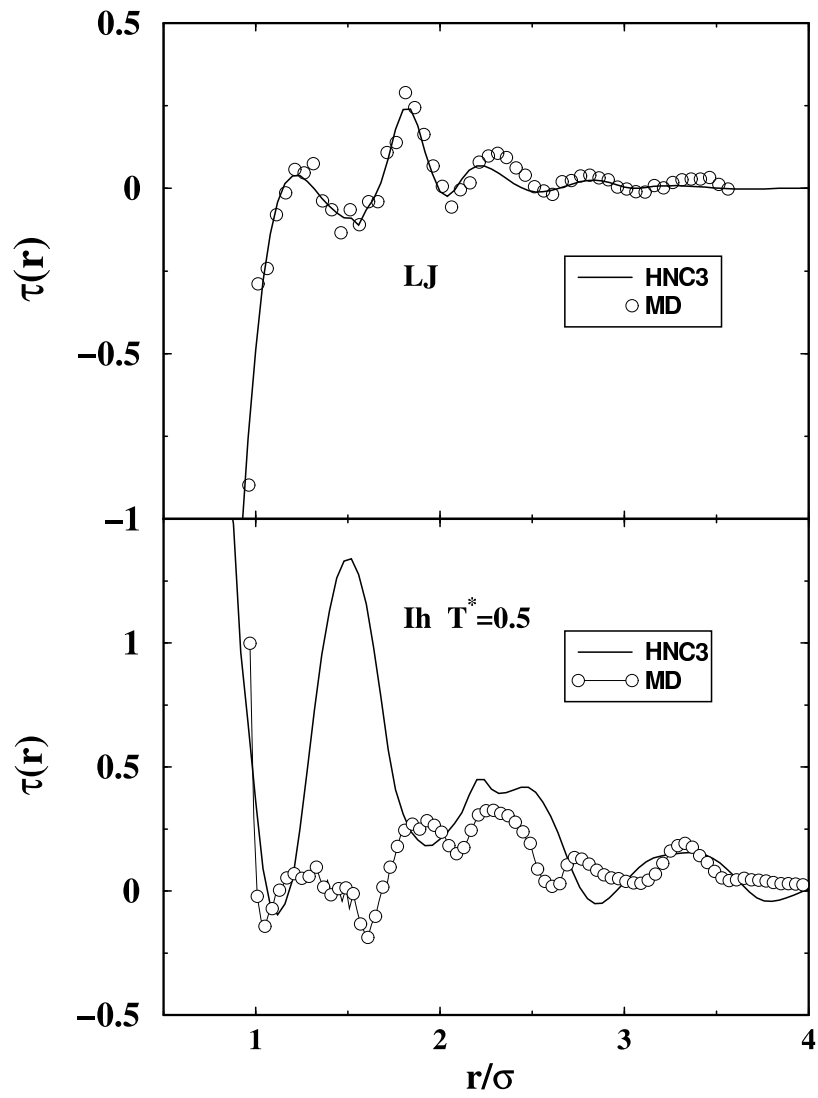


Figura 6.6:  $\tau(r)$  calculado mediante la aproximación HNC3 se compara con los resultados de simulación para el caso LJ y el líquido Ih superenfriado.

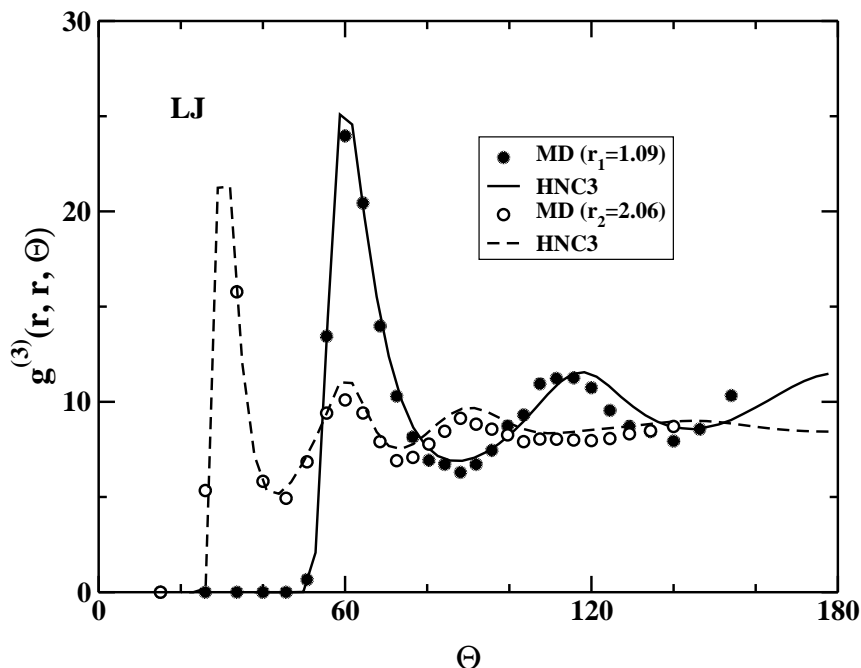


Figura 6.7: Los resultados de teoría y simulación de la función de distribución triplete en configuraciones de triángulo isósceles para el caso LJ son representados frente a  $\theta$  para valores de  $r$  correspondientes a los dos primeros máximos de  $g^{(2)}(r)$  (ver Fig. 6.4). La intensidad de  $g^{(3)}(r, r, \theta)$  para  $r_2 = 2,06$  se ha multiplicado por 5 para poder ser representada en la misma escala del eje que la correspondiente a la primera capa de coordinación.

directamente las correlaciones de tres cuerpos.

Otro modo de analizar la topología de corto alcance de estos sistemas es calcular la función de distribución triplete para configuraciones de triángulo isósceles, esto es, para  $g^{(3)}(r, s, \theta)$  con  $r = s$ , y donde  $\theta$  una vez más es el ángulo entre  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{s}$ . Estas funciones se han calculado y representado en las figuras 6.7 y 6.8 para el líquido LJ y el Ih superenfriado respectivamente, y los valores de  $r$  corresponden a los dos primeros máximos de  $g^{(2)}(r)$ , y también a la posición del hombro en el líquido Ih superenfriado. Ahora el acuerdo entre simulación y teoría para los casos LJ e Ih es bastante bueno. Por otro lado, hay grandes diferencias en el comportamiento de las correlaciones triplete para estos dos sistemas. En particular, el máximo de  $g^{(3)}(r, r, \theta)$  correspondiente a la segunda esfera de coordinación presente en  $100^\circ$  para el líquido Ih superenfriado ( $90^\circ$  en el fluido LJ) que se desdobra en otros dos ( $80^\circ - 90^\circ$  y  $110^\circ - 120^\circ$ ). Este comportamiento inicialmente podría estar directamente ligado a la mayor coordinación del líquido Ih superenfriado, que como se observa es reproducido cualitativamente de forma correcta por la aproximación HNC3. En cuanto a los cinco máximos que aparecen en la segunda esfera de vecinos, se podrían asociar a la coordinación de orden cinco típica del orden icosaédrico, aunque sería necesario un análisis geométrico más exhaustivo para confirmar esta hipótesis.

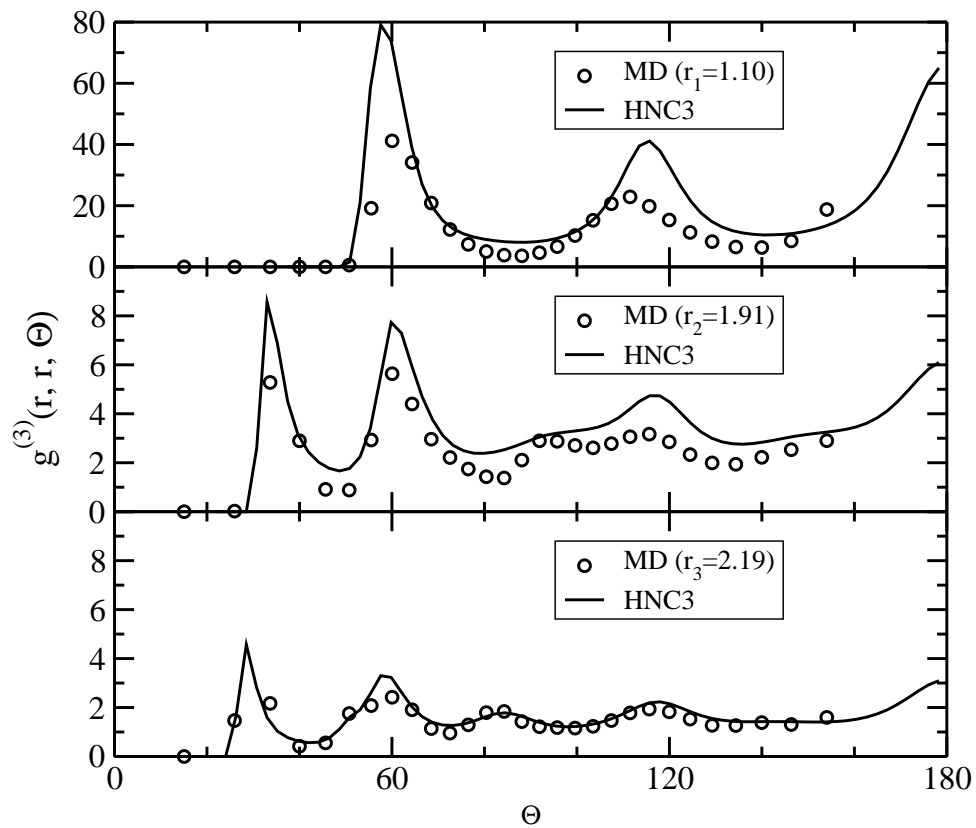


Figura 6.8: Igual que la figura 6.7 pero para el caso Ih superenfriado. Para mayor claridad cada valor de  $r$  correspondiente a los dos primeros máximos de  $g^{(2)}(r)$  más la posición del hombro del segundo pico (ver Fig.6.5), se ha representado por separado desde arriba hacia abajo (ver leyendas).

En definitiva se ha analizado la capacidad de la ecuación IOZ empleando la relación de cierre HNC para determinar la estructura par y triple de un sistema caracterizado por un orden de corto alcance icosaédrico que típicamente se desvía del comportamiento clásico de los líquidos como el LJ o el fluido de HS. Puesto que la aproximación HNC3 es capaz de reproducir la estructura par de forma adecuada dando cuenta del hombro en la segunda esfera de coordinación típico de los sistemas icosaédricos, queda patente la utilidad de la información relativa a las correlaciones de tres cuerpos en la descripción de estos sistemas.

## 6.2. Generalización de la teoría IOZ para sistemas multicomponentes.

### 6.2.1. Ecuación de Ornstein-Zernike Inhomogénea

#### La ecuación integral inhomogénea

En el caso de una mezcla de  $n$  componentes ( $\mu, \nu, \dots$ ) la ecuación IOZ relaciona la función de correlación par total  $h_{\mu\nu\underline{\gamma}}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  con la función de correlación directa par  $c_{\mu\nu\underline{\gamma}}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ,

$$h_{\mu\nu\underline{\gamma}}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) = c_{\mu\nu\underline{\gamma}}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) + \sum_{\lambda=1}^n \int dr_4 \rho_{\lambda\underline{\gamma}}(r_4) c_{\mu\lambda\underline{\gamma}}^{(2)}(r_1, r_4, \theta_{14}) h_{\lambda\nu\underline{\gamma}}^{(2)}(r_4, r_2, \theta_{42}) \quad (6.16)$$

Las partículas  $\mu$  y  $\nu$  corresponden a las coordenadas  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$ , y la tercera partícula  $\underline{\gamma}$ , situada en el origen del triplete, representa la fuente de la inhomogeneidad en el sistema. Asimismo, estas variables se relacionan de la siguiente forma a través del teorema del coseno  $\cos \theta_{ij} = \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j / r_i r_j$ .

Es necesario destacar que, a diferencia de como ocurre en un sistema puro (Fushiki, 1991; Attard, 1991), en esta ocasión sí aparece la partícula fuente de manera explícita en la notación de la teoría, puesto que al tratarse de un sistema multicomponente la identidad de la partícula fuente puede cambiar y por este motivo debe especificarse en cada caso. De ahí que en lo sucesivo se designe a la partícula fuente subrayando su índice correspondiente.

En general, en una mezcla de  $n$  componentes hay  $n^2 \times (n + 1)/2$  ecuaciones como la ecuación integral (6.16) que relacionan las  $n^2 \times (n + 1)/2$  funciones inhomogéneas independientes  $f_{\mu\nu\underline{\gamma}}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ .

Dado que este sistema posee simetría esférica, es posible hacer el mismo tratamiento que en el caso puro (Attard, 1989, 1991) y factorizar la ecuación integral Ornstein-Zernike

en polinomios de Legendre, obteniendo los coeficientes

$$\hat{h}_m^{\mu\nu\gamma}(r_1, r_2) = \hat{c}_m^{\mu\nu\gamma}(r_1, r_2) + \frac{4\pi}{2m+1} \sum_{\lambda=1}^n \int dr_4 r_4^2 \rho_{\lambda\gamma}(r_4) \hat{c}_m^{\mu\lambda\gamma}(r_1, r_4) \hat{h}_m^{\lambda\nu\gamma}(r_4, r_2). \quad (6.17)$$

Al igual que en (6.5) las funciones sobre las cuales aparece el símbolo  $\hat{\phantom{h}}$  representan los coeficientes de la transformación de Legendre de las correspondientes funciones pares inhomogéneas.

En el caso particular de una mezcla de dos componentes  $\alpha$  y  $\beta$ , como el que se estudiará en este capítulo, las seis ecuaciones obtenidas a partir de (6.16) son

$$\begin{aligned} h_{\alpha\alpha\alpha}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) &= c_{\alpha\alpha\alpha}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) + \int dr_4 \rho_{\alpha\alpha}(r_4) c_{\alpha\alpha\alpha}^{(2)}(r_1, r_4, \theta_{14}) h_{\alpha\alpha\alpha}^{(2)}(r_4, r_2, \theta_{42}) \\ &+ \int dr_4 \rho_{\beta\alpha}(r_4) c_{\alpha\beta\alpha}^{(2)}(r_1, r_4, \theta_{14}) h_{\beta\alpha\alpha}^{(2)}(r_4, r_2, \theta_{42}). \end{aligned} \quad (6.18)$$

$$\begin{aligned} h_{\beta\beta\alpha}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) &= c_{\beta\beta\alpha}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) + \int dr_4 \rho_{\alpha\alpha}(r_4) c_{\beta\alpha\alpha}^{(2)}(r_1, r_4, \theta_{14}) h_{\alpha\beta\alpha}^{(2)}(r_4, r_2, \theta_{42}) \\ &+ \int dr_4 \rho_{\beta\alpha}(r_4) c_{\beta\beta\alpha}^{(2)}(r_1, r_4, \theta_{14}) h_{\beta\beta\alpha}^{(2)}(r_4, r_2, \theta_{42}). \end{aligned} \quad (6.19)$$

$$\begin{aligned} h_{\alpha\beta\alpha}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) &= c_{\alpha\beta\alpha}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) + \int dr_4 \rho_{\alpha\alpha}(r_4) c_{\alpha\alpha\alpha}^{(2)}(r_1, r_4, \theta_{14}) h_{\alpha\beta\alpha}^{(2)}(r_4, r_2, \theta_{42}) \\ &+ \int dr_4 \rho_{\beta\alpha}(r_4) c_{\alpha\beta\alpha}^{(2)}(r_1, r_4, \theta_{14}) h_{\beta\beta\alpha}^{(2)}(r_4, r_2, \theta_{42}). \end{aligned} \quad (6.20)$$

$$\begin{aligned} h_{\beta\beta\beta}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) &= c_{\beta\beta\beta}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) + \int dr_4 \rho_{\alpha\beta}(r_4) c_{\beta\alpha\beta}^{(2)}(r_1, r_4, \theta_{14}) h_{\alpha\beta\beta}^{(2)}(r_4, r_2, \theta_{42}) \\ &+ \int dr_4 \rho_{\beta\beta}(r_4) c_{\beta\beta\beta}^{(2)}(r_1, r_4, \theta_{14}) h_{\beta\beta\beta}^{(2)}(r_4, r_2, \theta_{42}). \end{aligned} \quad (6.21)$$

$$\begin{aligned} h_{\alpha\alpha\beta}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) &= c_{\alpha\alpha\beta}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) + \int dr_4 \rho_{\alpha\beta}(r_4) c_{\alpha\alpha\beta}^{(2)}(r_1, r_4, \theta_{14}) h_{\alpha\alpha\beta}^{(2)}(r_4, r_2, \theta_{42}) \\ &+ \int dr_4 \rho_{\beta\beta}(r_4) c_{\alpha\beta\beta}^{(2)}(r_1, r_4, \theta_{14}) h_{\beta\alpha\beta}^{(2)}(r_4, r_2, \theta_{42}). \end{aligned} \quad (6.22)$$

$$\begin{aligned} h_{\alpha\beta\beta}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) &= c_{\alpha\beta\beta}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) + \int dr_4 \rho_{\alpha\beta}(r_4) c_{\alpha\alpha\beta}^{(2)}(r_1, r_4, \theta_{14}) h_{\alpha\beta\beta}^{(2)}(r_4, r_2, \theta_{42}) \\ &+ \int dr_4 \rho_{\beta\beta}(r_4) c_{\alpha\beta\beta}^{(2)}(r_1, r_4, \theta_{14}) h_{\beta\beta\beta}^{(2)}(r_4, r_2, \theta_{42}). \end{aligned} \quad (6.23)$$

Las tres primeras ecuaciones corresponden al grupo que contiene la partícula  $\alpha$  como partícula fuente, y las tres últimas constituyen el grupo con partícula fuente  $\beta$ .



De este modo, la ecuación (6.16) consta de tres conjuntos de incógnitas:  $h_{\mu\nu\gamma}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12})$ ,  $c_{\mu\nu\gamma}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12})$ , y el perfil de densidad  $\rho_{\lambda\gamma}(r)$ . En consecuencia, son necesarias dos ecuaciones más además de la ecuación integral: la relación de cierre y el perfil de densidad. Como ya hemos visto éste último está relacionado con la función de distribución par según la expresión

$$\rho_{\mu\gamma}(r) = \rho_{\mu} g_{\mu\gamma}(r). \quad (6.24)$$

El tratamiento de largo alcance en (6.17) es el mismo que se ha empleado en el caso puro en la ecuación (6.8)

### La relación de cierre

Como ya se ha explicado con anterioridad, la relación de cierre relaciona el potencial de interacción con las funciones de correlación par. Su forma genérica para un sistema inhomogéneo en la formulación de la partícula fuente sería la siguiente

$$g_{\mu\nu\gamma}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) = \exp\{-\beta v_{\mu\nu}(r_{12}) + h_{\mu\nu\gamma}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) - c_{\mu\nu\gamma}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) + B_{\mu\nu\gamma}(r_1, r_2, \theta_{12})\} \quad (6.25)$$

Las diversas aproximaciones a la función puente dan lugar a las distintas relaciones de cierre que ya hemos visto: HNC, HMSA, SCVM, etc...

### El perfil de densidad

En los sistemas inhomogéneos la densidad de equilibrio no es invariante translacional. Esto sucede también cuando se aplica el formalismo de la partícula fuente al estudio de correlaciones de tres cuerpos; la densidad deja de ser constante y ya no puede sacarse fuera de la integral en la ecuación (6.16), de manera que ha de encontrarse una expresión para el perfil de densidad correspondiente que relacione la distribución de densidad y la función de correlación par. Existen diversas ecuaciones que establecen esta conexión, y aquí al igual que en la sección 6.1 se ha utilizado la ecuación TZWLMB (Kjellander y Sarman, 1990; Triezenberg y Zwanzig, 1972). Su expresión general es la expresada en la ecuación (6.11), y su generalización a mezclas es inmediata.

Una vez integrada la ecuación (6.11) para sistemas multicomponentes adquiere la forma

$$\rho_{\mu\gamma}^{(2)}(r_1) = \rho_{\mu} \exp \left\{ -\beta V_{\mu\gamma}(r_1) - \int_{\infty}^r dr_1 \frac{4\pi}{3} \beta \sum_{\lambda=1}^n \int_0^{\infty} dr_2 r_2^2 \rho_{\lambda\gamma}(r_2) \hat{h}_1^{\mu\lambda\gamma}(r_1, r_2) V'_{\lambda\gamma}(r_2) \right\} \quad (6.26)$$

y para una mezcla de  $n$  componentes es posible escribir  $n^2$  expresiones como esta, a partir de las cuales se obtienen las  $n^2$  funciones de distribución átomo-átomo de la mezcla.

El tratamiento de largo alcance para (6.26) es el mismo que se ha empleado en el caso puro

$$g_{\mu\underline{\gamma}}(r_1) = \exp \left\{ -\beta V_{\mu\underline{\gamma}}(r_1) - \int_0^{r_{lim}} dr_1 \frac{4\pi}{3} \beta \sum_{\lambda=1}^n \int_{r_{core}}^{r_{cut}} dr_2 r_2^2 \rho_{\lambda} g_{\lambda\underline{\gamma}}(r_2) \hat{h}_1^{\mu\lambda\underline{\gamma}}(r_1, r_2) V'_{\lambda\underline{\gamma}}(r_2) \right. \\ \left. - \int_{r_{lim}}^{2r_{lim}} dr_1 \frac{4\pi}{3} \beta \sum_{\lambda=1}^n \int_{r_{core}}^{r_{cut}} dr_2 r_2^2 \rho_{\lambda} g_{\lambda\underline{\gamma}}(r_2) \hat{h}_1^{\mu\lambda\underline{\gamma}, \infty}(r_1, r_2) V'_{\lambda\underline{\gamma}}(r_2) \right\} \quad (6.27)$$

La función de distribución de tres cuerpos en una mezcla se calcula por medio de la factorización

$$g_{\mu\nu\underline{\gamma}}^{(3)}(r_1, r_2, \cos \theta_{12}) = g_{\mu\underline{\gamma}}(r_1) g_{\nu\underline{\gamma}}(r_2) g_{\mu\nu\underline{\gamma}}^{(2)}(r_1, r_2, \cos \theta_{12}), \quad (6.28)$$

donde la función  $g_{\mu\nu\underline{\gamma}}^{(2)}(r_1, r_2, \cos \theta_{12})$  representa la probabilidad de encontrar las partículas  $\mu$  y  $\nu$  respectivamente a distancias  $r_1$  y  $r_2$  de la partícula fuente  $\underline{\gamma}$ ,  $\theta_{12}$  es el ángulo entre los vectores  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$ , y  $g_{\mu\nu}(r_i)$  es la función de distribución par homogénea.

### 6.2.2. *Correlaciones de tres cuerpos en una mezcla de Lennard-Jones.*

En apartados anteriores se ha mostrado la importancia de la teoría IOZ en la caracterización estructural de líquidos simples.

En este apartado se ilustrará la validez de la extensión de la teoría IOZ en sistemas multicomponentes – desarrollada en el apartado anterior – estudiando dos mezclas aditivas de Lennard-Jones con diferente relación de diámetros, a saber  $\sigma_{\alpha\alpha}/\sigma_{\beta\beta} = 0,8$  y  $\sigma_{\alpha\alpha}/\sigma_{\beta\beta} = 0,5$ . En estos sistemas las relaciones de cierre empleadas son la HNC y la HMSA, que combinadas con la ecuación TZWLMB dan lugar a resultados que, como se verá, están de acuerdo con los datos de simulación de referencia. En concreto, se mostrará que en el caso más asimétrico estas teorías claramente superan los resultados de la aproximación HMSA autoconsistente a nivel de dos partículas.

Para obtener las funciones de distribución par y triple primeramente hay que resolver las ecuaciones (6.16) y (6.25) junto con las relaciones del perfil de densidad (6.11). Al igual que en el sistema LJ puro de la sección 6.1, aquí hemos empleado la relación de

cierre HMSA que para mezclas se generaliza a la expresión

$$g_{\mu\nu\gamma}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) = \exp\{-\beta v_1^{\mu\nu}(r_{12})\} \times \left( 1 - \frac{\exp\{m(r_{12})[h_{\mu\nu\gamma}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) - c_{\mu\nu\gamma}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) - \beta v_2^{\mu\nu}(r_{12})]\} - 1}{f(r_{12})} \right) \quad (6.29)$$

donde  $m(r_{12}) = 1 - \exp^{-\alpha r_{12}}$  es la función de interpolación y el potencial  $v_{\mu\nu}(r_{12})$  queda dividido en un núcleo blando de repulsión  $v_1^{\mu\nu}$  y una cola atractiva  $v_2^{\mu\nu}$  siguiendo el criterio introducido por Weeks *et al.* (1971). Para fluidos uniformes el parámetro  $\alpha$  se determina mediante consistencia termodinámica, requiriendo que la presión calculada mediante el teorema de fluctuación y la ecuación del virial estén de acuerdo. Sin embargo, en este caso dicho procedimiento resulta impracticable dada la dificultad en estimar la compresibilidad a partir de la ecuación IOZ (Attard, 1991). Así pues, siguiendo las mismas pautas que en el trabajo de Kjellander y Sarman (1990) en estos cálculos se ha utilizado el mismo parámetro  $\alpha$  que el obtenido para el fluido homogéneo en las mismas condiciones termodinámicas. Es conveniente resaltar en este punto que cuando  $\alpha \rightarrow 0$  se recupera la aproximación SMSA, mientras que  $\alpha \rightarrow \infty$  reduce la ecuación (6.29) a la aproximación HNC. Recordemos que en una mezcla de  $n$  especies aparecen  $n \times (n + 1)/2$  relaciones independientes igual a la ecuación (6.29). A modo de comparación, en los cálculos llevados a cabo para el potencial LJ se han empleado tanto la aproximación HNC como la HMSA a nivel de dos partículas en la relación de cierre, lo que además proporciona las estimaciones iniciales para las ecuaciones HNC3 y HMSA3.

Si se observa detenidamente la ecuación (6.16) se comprueba que cada ecuación en este sistema contiene funciones con la misma especie como fuente, de modo que para una mezcla dada en principio el mencionado sistema se dividiría en varios grupos de ecuaciones, cada uno conteniendo únicamente funciones con un mismo tipo de partícula fuente. En el caso particular de una mezcla binaria como la que nos ocupa se tendrían dos grupos, uno formado por las ecuaciones (6.18)-(6.20) y el otro constituido por las ecuaciones (6.21)-(6.23). Como ya hemos comentado anteriormente, la ruptura de simetría que acompaña al intercambio de la partícula fuente dentro de cada triplete implica que  $\rho_{\alpha\beta}$  y  $\rho_{\beta\alpha}$  no han de ser necesariamente idénticas. Sin embargo, en este trabajo se ha asumido la aproximación  $\rho_{\alpha\beta} = \rho_{\beta\alpha}$ , que como se mostrará más adelante se cumple de manera razonable. Esto permite el desacoplamiento del sistema de ecuaciones (6.16) en los dos grupos que se acaban de mencionar, siempre y cuando el perfil de densidad en ambos, que es el único factor de acoplamiento, sea calculado con el mismo grado de precisión.

El método empleado para resolver cada subsistema de ecuaciones acoplado es el algoritmo general de minimización del resto para sistemas de ecuaciones no lineales (GM-RESNL). Este método ya se ha utilizado en el capítulo 5 para estudiar correlaciones de

tres cuerpos en una mezcla de esferas duras dentro del contexto de la teoría BHP (Jorge *et al.*, 2000), e incluso en la propia teoría IOZ para resolver la ecuación HNC3 en un líquido puro simple (Lomba *et al.*, 2001). Adicionalmente, con el fin de mejorar la estabilidad de la convergencia en los cálculos se ha adoptado un algoritmo de mezcla (Broyles, 1960) tanto para la función de correlación directa como para el perfil de densidad. El lector podrá encontrar una explicación más detallada en el apéndice B.

En este tipo de problemas los requerimientos de memoria aumentan rápidamente con el número de especies y con el número de puntos en la malla de las funciones discretizadas, haciendo los cálculos bastante tediosos. En este sentido se puede hacer una gran simplificación si se tiene en cuenta que una función par inhomogénea genérica  $f_{\mu\mu\gamma}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12})$  es simétrica respecto al intercambio de las variables  $r_1$  y  $r_2$ , independientemente de la identidad de la fuente  $\gamma$ . Así pues, las dimensiones de las matrices asociadas se pueden reducir a la mitad.

En cuanto a los detalles numéricos, las funciones pares homogéneas calculadas en las aproximaciones HNC y HMSA se han discretizado en una malla de 2048 puntos con un intervalo de  $0,04\sigma$ , siendo  $\sigma$  el parámetro de alcance del potencial de Lennard-Jones de la partícula más pequeña. Con el fin de economizar recursos se ha establecido un núcleo de corte de  $0,7\sigma$  en las funciones para dar cuenta de las fuertes repulsiones a cortas distancias. Las soluciones del sistema de ecuaciones inhomogéneo (6.16), (6.29) y (6.26) se han obtenido empleando 150 puntos en la coordenada radial, y 60 nodos angulares en la transformada discreta de Legendre. Para el método GMRESNL se han utilizado 5 direcciones de búsqueda, y la convergencia en las funciones de correlación y el perfil de densidad se consiguió con el cumplimiento de la condición

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_d} (f_i^{n+1} - f_i^n)^2}{N_d - 1}} < \varepsilon \quad (6.30)$$

para cada función  $f_{\mu\nu\gamma}^{(2)}$  y  $\rho_{\mu\gamma}$ . Aquí  $N_d$  es el número de puntos y  $n$  designa una determinada iteración. En este caso concreto el parámetro  $\varepsilon$  se fijó en un valor de  $10^{-3}$ . En total los cálculos llevados a cabo en estas condiciones requirieron alrededor de 200 Mbytes de memoria para cada grupo de tres ecuaciones acopladas que pueden ser resueltos de manera independiente.

Como se comentó al principio de este apartado, la validez de la extensión de la teoría IOZ en el caso de sistemas multicomponentes se ha verificado haciendo cálculos para dos mezclas de LJ, denominadas A y B, con las características que se recogen en la tabla 6.2. En ambas mezclas se tiene que  $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$ ,  $x_\mu = \rho_\mu/\rho$  y  $T^* = K_B T/\epsilon_{\alpha\alpha}$ . Los parámetros de interacción en el potencial de Lennard-Jones son  $\epsilon_{\alpha\alpha} = \epsilon_{\alpha\beta} = \epsilon_{\beta\beta}$ , y se ha empleado la regla de Lorentz para definir  $\sigma_{\alpha\beta}$ . Como unidad de longitud se ha utilizado  $\sigma_{\alpha\alpha}$ .

Cuadro 6.2: Características de las disoluciones estudiadas.

Mezcla	$\sigma_{\alpha\alpha}/\sigma_{\beta\beta}$	$\rho\sigma_{\alpha\alpha}^3$	$x_{\alpha}$	$T^*$	$\alpha_{HMSA}$
A	0.8	0.5302	0.5	1.0	0.16382
B	0.5	0.1063	0.25	0.85	0.13826

Los resultados de referencia con los que se han comparado los datos de teoría se han generado por medio de simulaciones de Dinámica Molecular en el colectivo canónico con una muestra de 864 partículas. La temperatura en estos cálculos se ha estabilizado usando un termostato de Berendsen (Berendsen *et al.*, 1984) con una constante de tiempo para el acoplamiento de temperatura de 0,4 ps, siendo el paso de tiempo de simulación de 0,001 ps. En cuanto al periodo de equilibrado se ha estipulado en  $5 \times 10^4$  pasos de tiempo, mientras que el número de pasos de producción ha sido de  $2,5 \times 10^5$ .

Al igual que en el caso de un solo componente la ecuación IOZ requiere una estimación inicial para las funciones de distribución par inhomogéneas y el perfil de densidad  $\rho_{\mu\gamma}(r)$ . Como valores iniciales se han tomado las correspondientes cantidades obtenidas con las ecuaciones integrales homogéneas en las aproximaciones HNC y HMSA. Estas funciones se representan en las figuras 6.9 y 6.2.2 para las dos mezclas descritas en la tabla 6.2. Primeramente llama la atención la mejora significativa de la aproximación HMSA sobre la HNC para el sistema A visible en la figura 6.9. Sin embargo, a medida que se incrementa la asimetría en la relación de parámetros  $\sigma$  la calidad de las predicciones teóricas empeora, y así en la gráfica 6.2.2 se observa la dificultad de la HMSA para reproducir los primeros picos en  $g_{\alpha\alpha}$  y  $g_{\alpha\beta}$ . Por otra parte, esta deficiencia de la mencionada aproximación ha sido documentada con anterioridad en mezclas similares (Ould-Kadour y Pastore, 1994). A pesar de que los resultados de la teoría HNC muestran en este caso el desplazamiento característico en todas las posiciones de los picos, en general presentan un mayor acuerdo con la simulación.

En ocasiones anteriores (Attard, 1991; Lomba *et al.*, 2001) se ha podido comprobar que la utilización de las mismas relaciones de cierre a nivel de tres partículas en la ecuación IOZ conduce a mejoras considerables en las funciones de correlación par. En este caso nuevamente confirman este hecho las figuras 6.11(a) y 6.11(b), en las que se representan resultados de  $g_{\mu\nu}$  para las aproximaciones HNC3 y HMSA3 para los sistemas A y B respectivamente. La capacidad de este método para mejorar las relaciones de cierre a nivel de dos partículas es más pronunciado en el caso de la aproximación HNC a medio alcance, donde el desplazamiento de las posiciones de los picos es corregido, mientras que a cortas distancias la mejora sobre los resultados de la teoría HMSA para la mezcla más

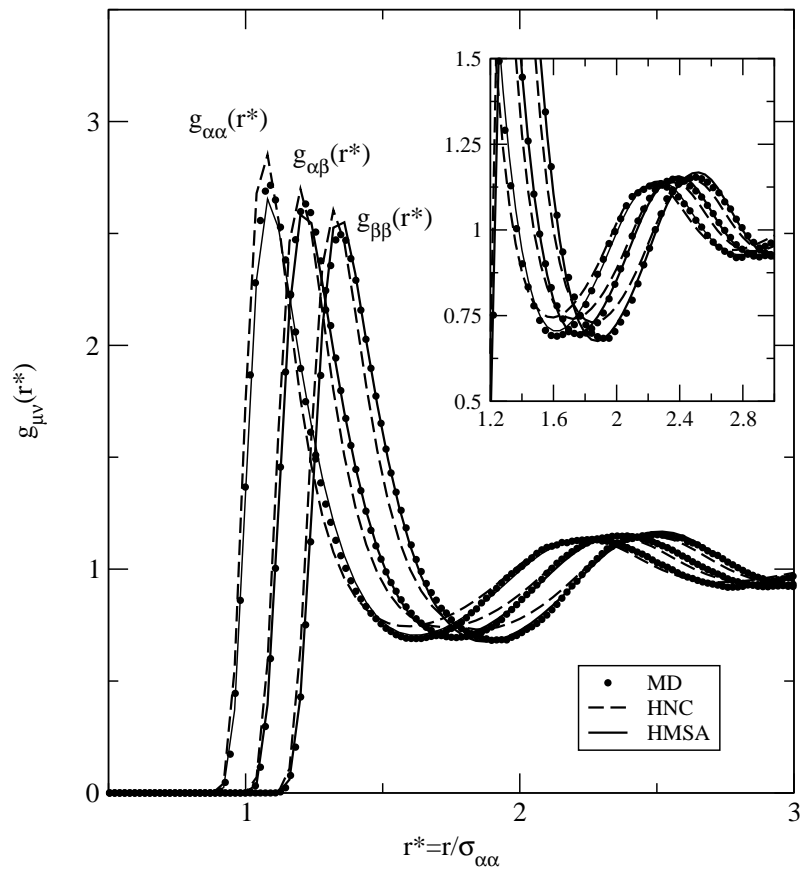


Fig. 1

Figura 6.9: Funciones de distribución par calculadas a partir de ecuaciones integrales homogéneas versus simulación para la mezcla A. La notación se explica en la leyenda.

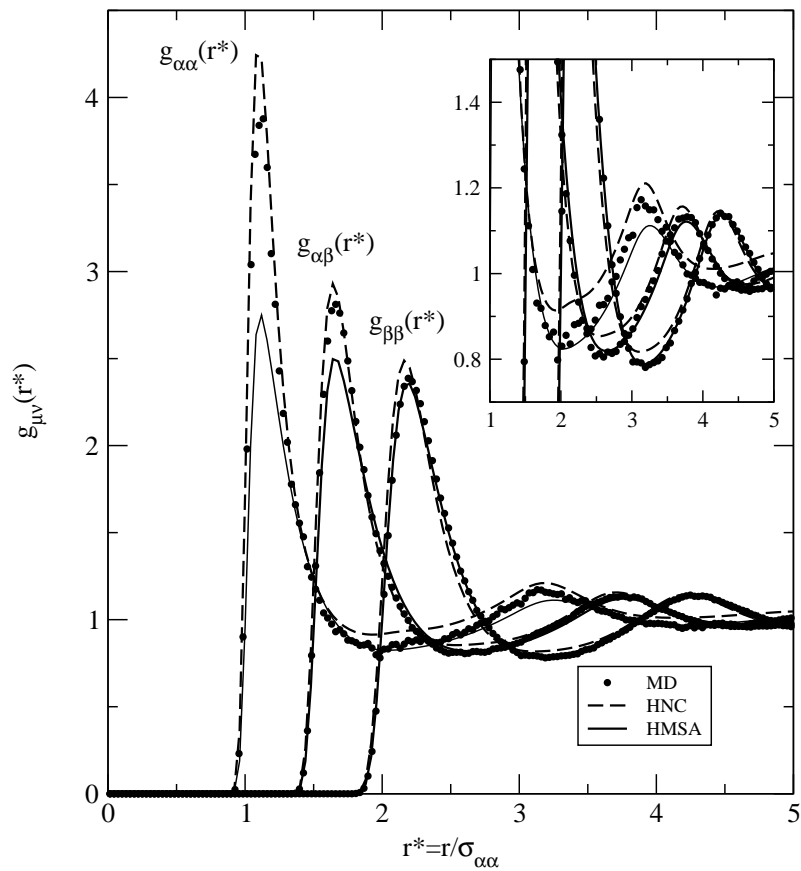


Fig. 2

Figura 6.10: Funciones de distribución par calculadas a partir de ecuaciones integrales homogéneas versus simulación para la mezcla B. La notación se explica en la leyenda.

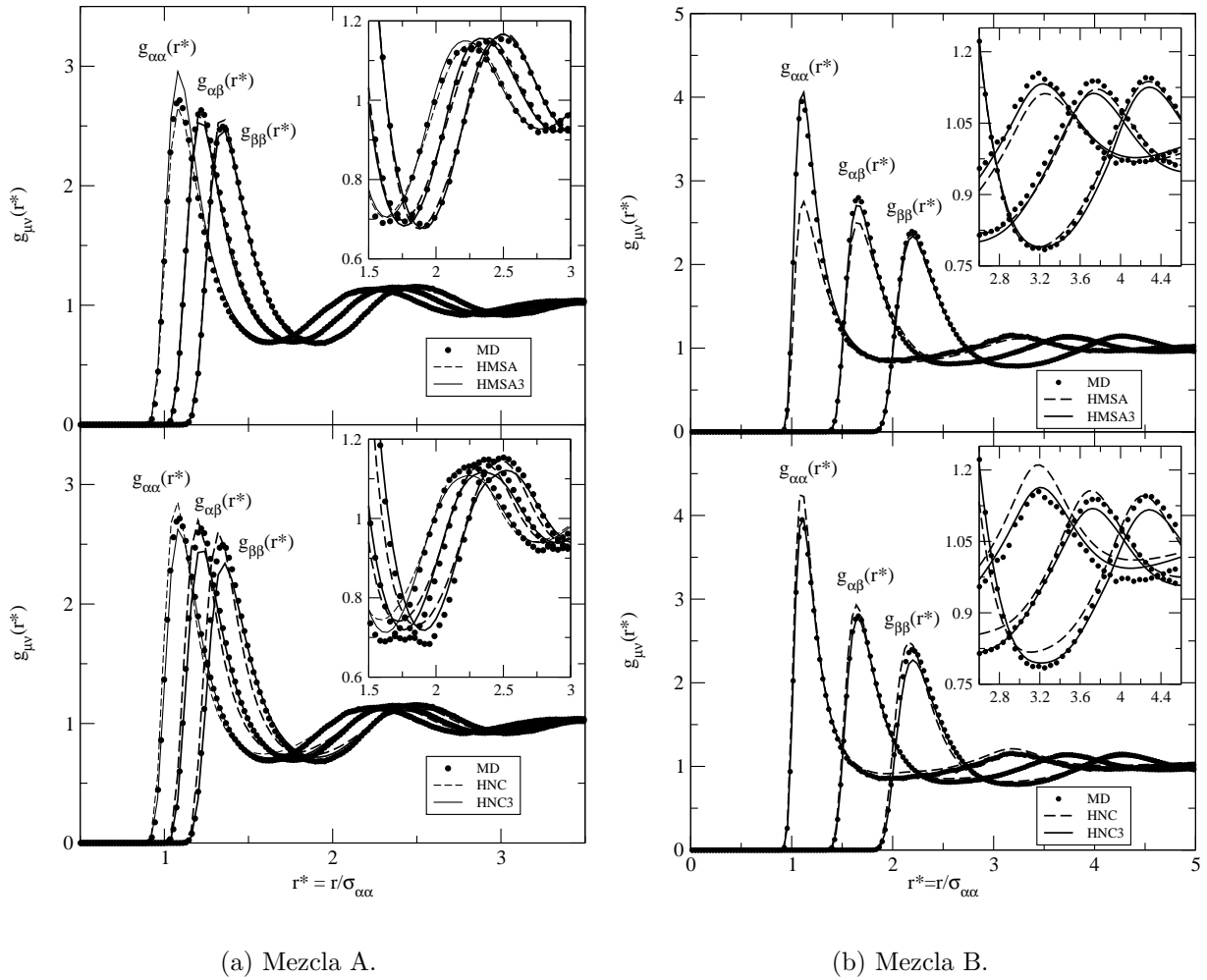
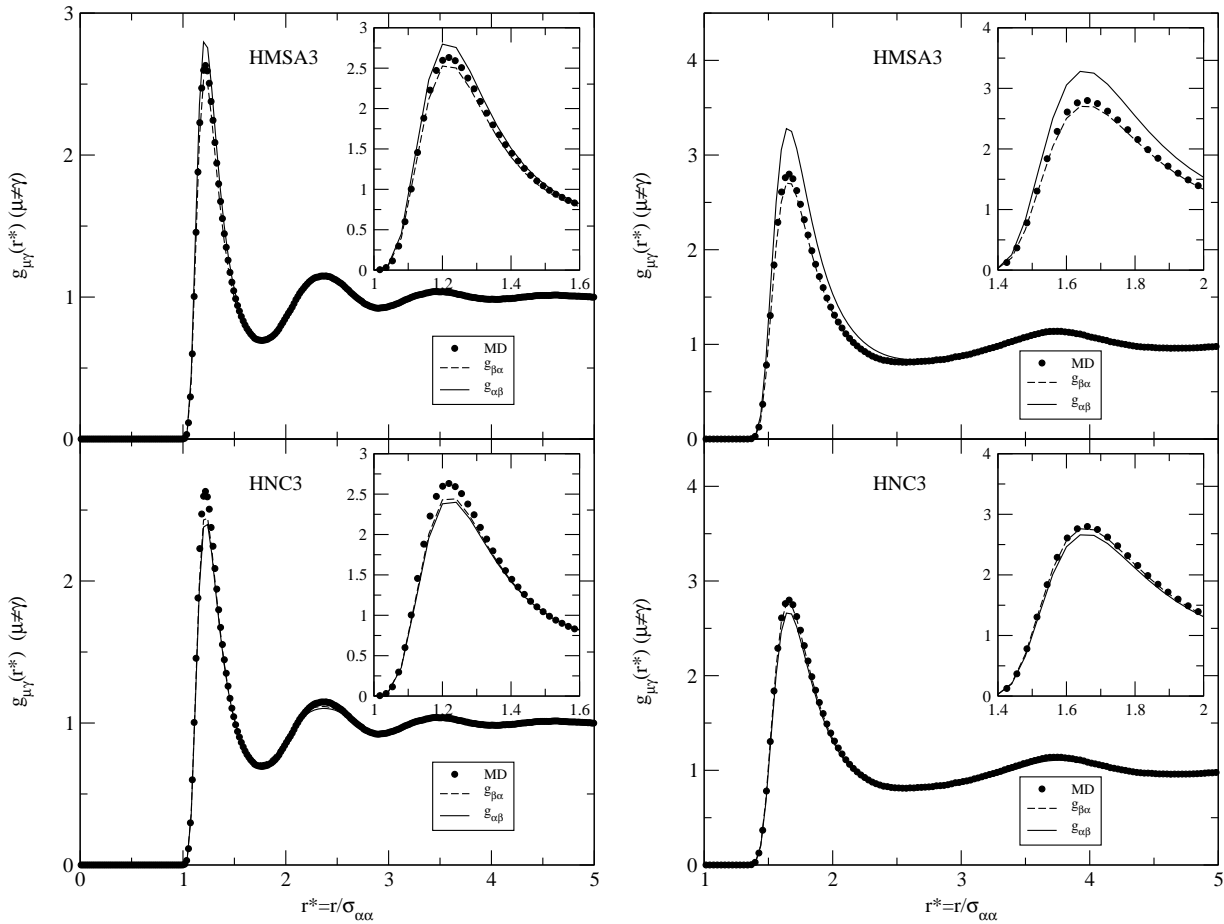


Figura 6.11: Funciones de distribución par para la mezcla evaluadas a partir de ecuaciones integrales inhomogéneas por medio de la ecuación (6.16), comparadas con resultados de simulación MD. La notación se explica en la leyenda.





(a) Mezcla A.

(b) Mezcla B.

Figura 6.12: Dependencia de la estructura del fluido con la elección de la partícula fuente, ilustrada por medio de las funciones de distribución de mezcla  $g_{\alpha\beta} \neq g_{\beta\alpha}$ .

asimétrica es digno de mención. En general, por tanto, puede decirse que la aproximación HMSA3 es ligeramente superior a la HNC3.

Se ha mencionado a lo largo de este capítulo el hecho de que el intercambio de las partículas en un triplete determinado conduce a diferentes aproximaciones para la misma función. Esta característica es inherente a la teoría, aunque en el caso de mezclas tiene la consecuencia inmediata de limitar el desacoplamiento del sistema de ecuaciones (6.16). A pesar de esto, en este trabajo se ha desacoplado el sistema de ecuaciones y consecuentemente  $g_{\alpha\beta}$  y  $g_{\beta\alpha}$  se han considerado como una función única. Esta suposición es una aproximación dado que  $g_{\mu\gamma}$  es proporcional al perfil de densidad de las partículas  $\mu$  alrededor de la fuente  $\underline{\gamma}$ , e intuitivamente su valor debería ser mejor cuanto menor es la perturbación inducida por la partícula fuente. Es decir, se esperaría obtener mejores resultados cuando la partícula fuente es pequeña. Este hecho se puede ilustrar comparando

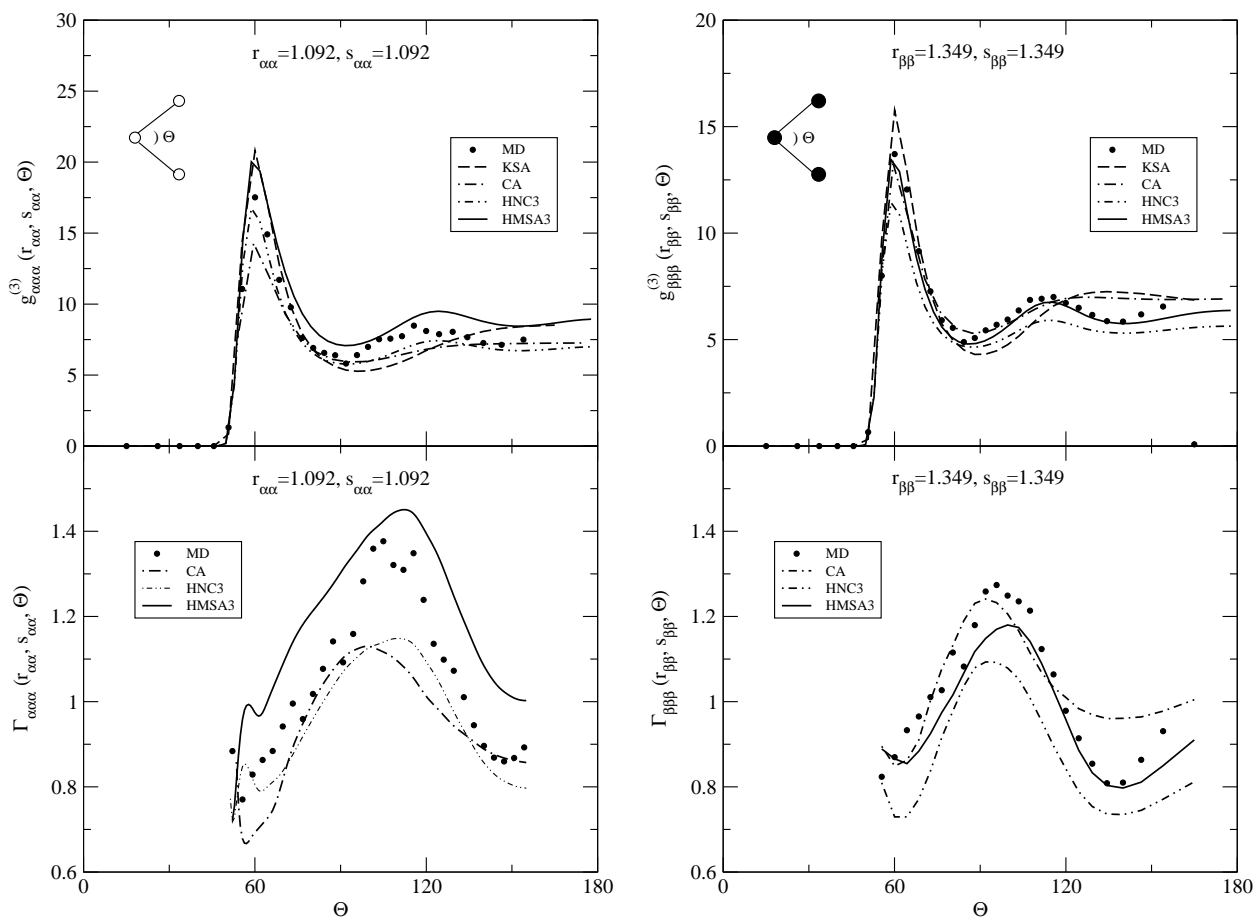
$g_{\alpha\beta}$  y  $g_{\beta\alpha}$  en la figura 6.12 para los sistemas A y B. Primeramente se observa que el mejor acuerdo entre  $g_{\alpha\beta}$  y  $g_{\beta\alpha}$  se obtiene cuando la asimetría es menor, esto es, en la mezcla A. Además, este mismo argumento explicaría las desviaciones de  $g_{\alpha\beta}$  de los resultados de simulación en las dos mezclas, tanto para la aproximación HNC3 como para la HMSA3. Puesto que la partícula  $\beta$  es más grande en el sistema B, también han de esperarse discrepancias mayores respecto a la simulación en esta mezcla.

Teniendo en cuenta que para fluidos simples la relación de cierre HMSA es consistentemente superior a la HNC, un detalle que llama poderosamente la atención en la figura 6.12(b) es el hecho de que cuando la partícula fuente es  $\beta$  el desacuerdo con los resultados de simulación sea mayor para la aproximación HMSA3 que para la HNC3. Sin embargo, hay que recordar que el parámetro de mezcla en la teoría HMSA es determinado para la ecuación integral homogénea, que como se ha visto en la figura 6.2.2 no reproduce adecuadamente la altura de los picos. Así pues, no sería de extrañar que este parámetro resultara inapropiado para la teoría inhomogénea, lo que daría una posible explicación al comportamiento de la gráfica 6.12(b). En este sentido se podría utilizar la discrepancia entre las funciones  $g_{\mu\gamma}$ 's para implementar un posible criterio de consistencia en el sistema completo (6.18)-(6.19) con el fin de buscar una ecuación integral aproximada mejor.

En cuanto a la estructura triple, en las figuras 6.13 -6.15 se representan las seis posibles funciones de distribución de tres cuerpos para la mezcla A, mientras que en las figuras 6.16 - 6.18 se hallan las correspondientes a la mezcla B. Los resultados se comparan con las aproximaciones KSA y CA, y en la parte inferior de cada gráfico se representan también las funciones  $\Gamma(r, s, \theta)$

$$\Gamma_{\mu\nu\gamma}(r_1, r_2, \cos \theta_{12}) = \frac{g_{\mu\nu\gamma}^{(3)}(r_1, r_2, \cos \theta_{12})}{g_{\mu\gamma}(r_1)g_{\nu\gamma}(r_2)g_{\mu\nu}(r_{12})} = \frac{g_{\mu\nu\gamma}^{(2)}(r_1, r_2, \cos \theta_{12})}{g_{\mu\nu}(r_{12})}. \quad (6.31)$$

Las configuraciones recogidas en las figuras anteriores representan tripletes con distancias entre partículas correspondientes a los primeros picos en  $g_{\mu\nu}$ . Adicionalmente, y con el fin de facilitar la comprensión de los datos, en la gráfica superior de cada caso se ha dibujado el tipo de configuración triplete que se analiza. El objetivo de agrupar las gráficas de dos en dos en cada figura es el de comparar de una manera más directa el efecto de la partícula fuente, puesto que en todos los casos se representan configuraciones homólogas, entendiéndose por esto que la una se convierte en la otra por sustitución simultánea de todas las partículas. En cuanto a la mezcla A, en general se observa que la teoría HMSA3 proporciona la mejor aproximación a los datos de simulación. Una de las virtudes que caracteriza a esta teoría, y de la cual ya se ha hablado en el caso de un solo componente, es la facilidad para capturar de forma cualitativa y cuantitativa la tendencia de la estructura triple. Concretamente en la figura 6.13.(a) se ve cómo la teoría

(a)  $g_{\alpha\alpha\alpha}^{(3)}(r_{\alpha\alpha}, s_{\alpha\alpha}, \theta)$  y  $\Gamma_{\alpha\alpha\alpha}(r_{\alpha\alpha}, s_{\alpha\alpha}, \theta)$ (b)  $g_{\beta\beta\beta}^{(3)}(r_{\beta\beta}, s_{\beta\beta}, \theta)$  y  $\Gamma_{\beta\beta\beta}(r_{\beta\beta}, s_{\beta\beta}, \theta)$ Figura 6.13: Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  para la mezcla A.

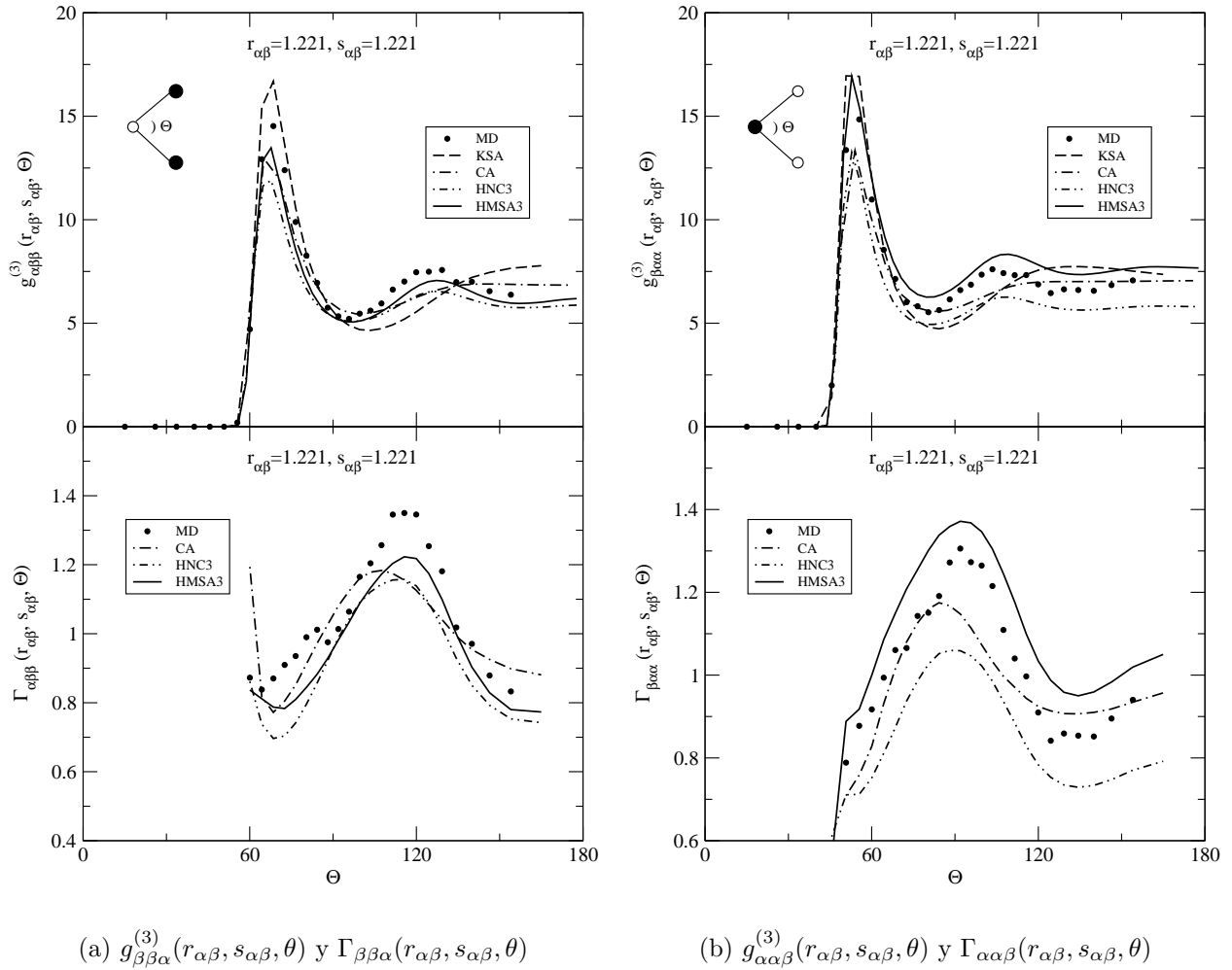


Figura 6.14: Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  para la mezcla A.

HMSA3 tiene la misma tendencia de los datos de simulación aunque existe un desplazamiento entre ambos para todos los valores del ángulo  $\theta$ . Cuando se analiza la misma configuración con las partículas de tamaño ligeramente mayor (figura 6.13.(b), en la zona de ángulos grandes el acuerdo cuantitativo es bastante bueno resultando algo peor para ángulos menores.

Un patrón similar se repite en la figura 6.14, en la que se ve claramente que las aproximaciones HNC3 y HMSA3 son superiores a la aproximación de convolución. Tanto en la gráfica 6.14.(a) como en la 6.14.(b) los datos correspondientes a la teoría HMSA3 se ajustan a los de simulación en mayor medida, aunque en el segundo caso las diferencias cuantitativas son mayores que en el primero. En principio la justificación de esta diferencia entre las dos gráficas se podría achacar al hecho de que la partícula fuente mayor produce mayores perturbaciones en el medio, y en consecuencia aproximaciones peores

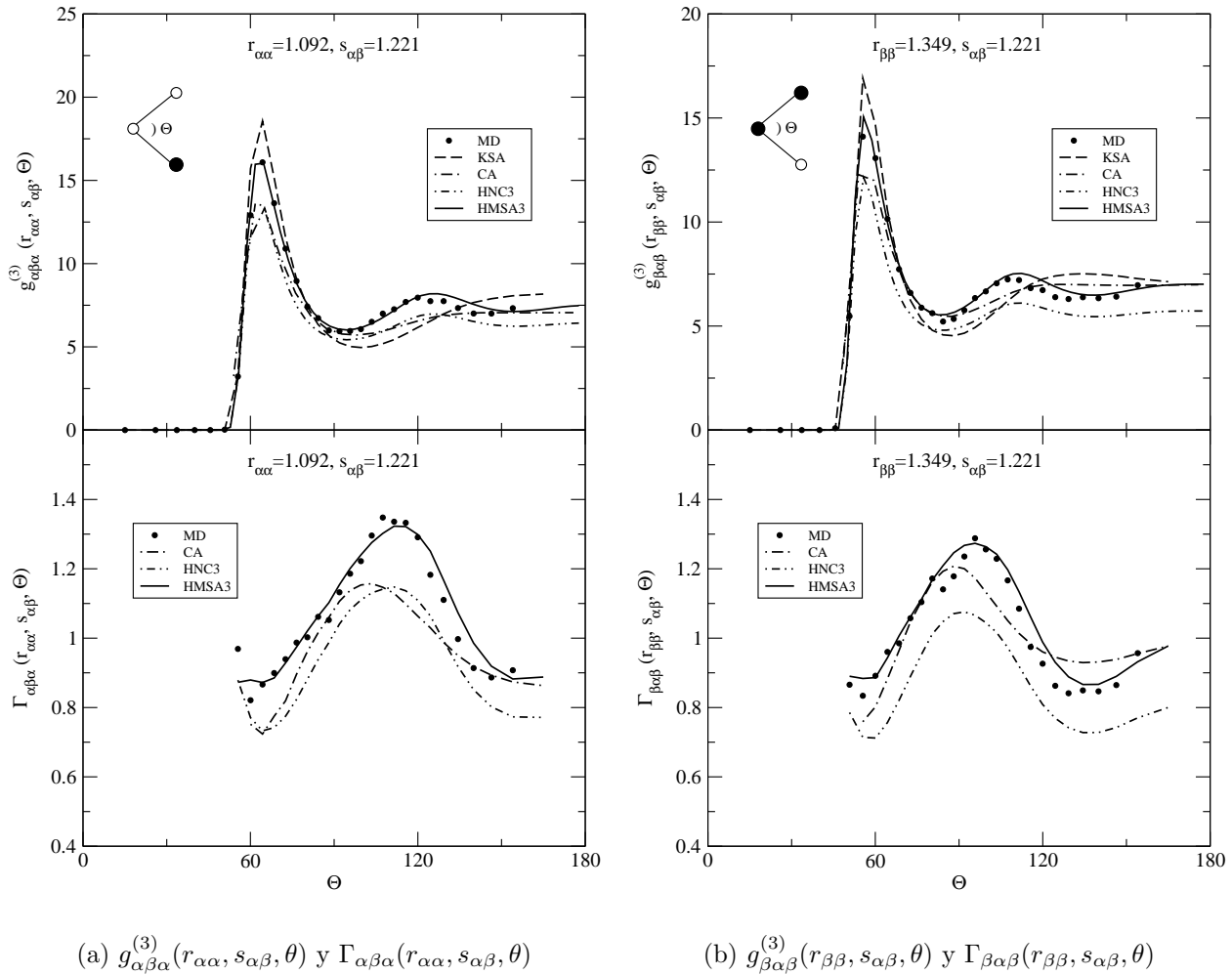


Figura 6.15: Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  para la mezcla A.

para la función par inhomogénea. Sin embargo, los resultados de la figura 6.13 no apoyan excesivamente este argumento. De hecho una comparación del efecto de la partícula fuente quizás resultase más apropiado para mezclas más asimétricas, tal y como sucede con la mezcla B. En este sentido la función par  $g_{\mu\nu}$  es la que mejor puede ilustrar este argumento, tal y como se mostró en la figura 6.12.

Por último, en la figura 6.15 se representan las dos configuraciones que son asimétricas respecto al intercambio de argumentos. En ellas nuevamente se constata la superioridad de la aproximación HMSA3 sobre las demás, así como los buenos resultados en valor absoluto de esta teoría respecto a la simulación.

La mezcla B presenta una asimetría mayor en el tamaño de partículas, por lo que en principio se espera observar de una manera más acusada el efecto que provoca la partícula fuente en la estructura triple. Las gráficas correspondientes a este sistema se encuentran

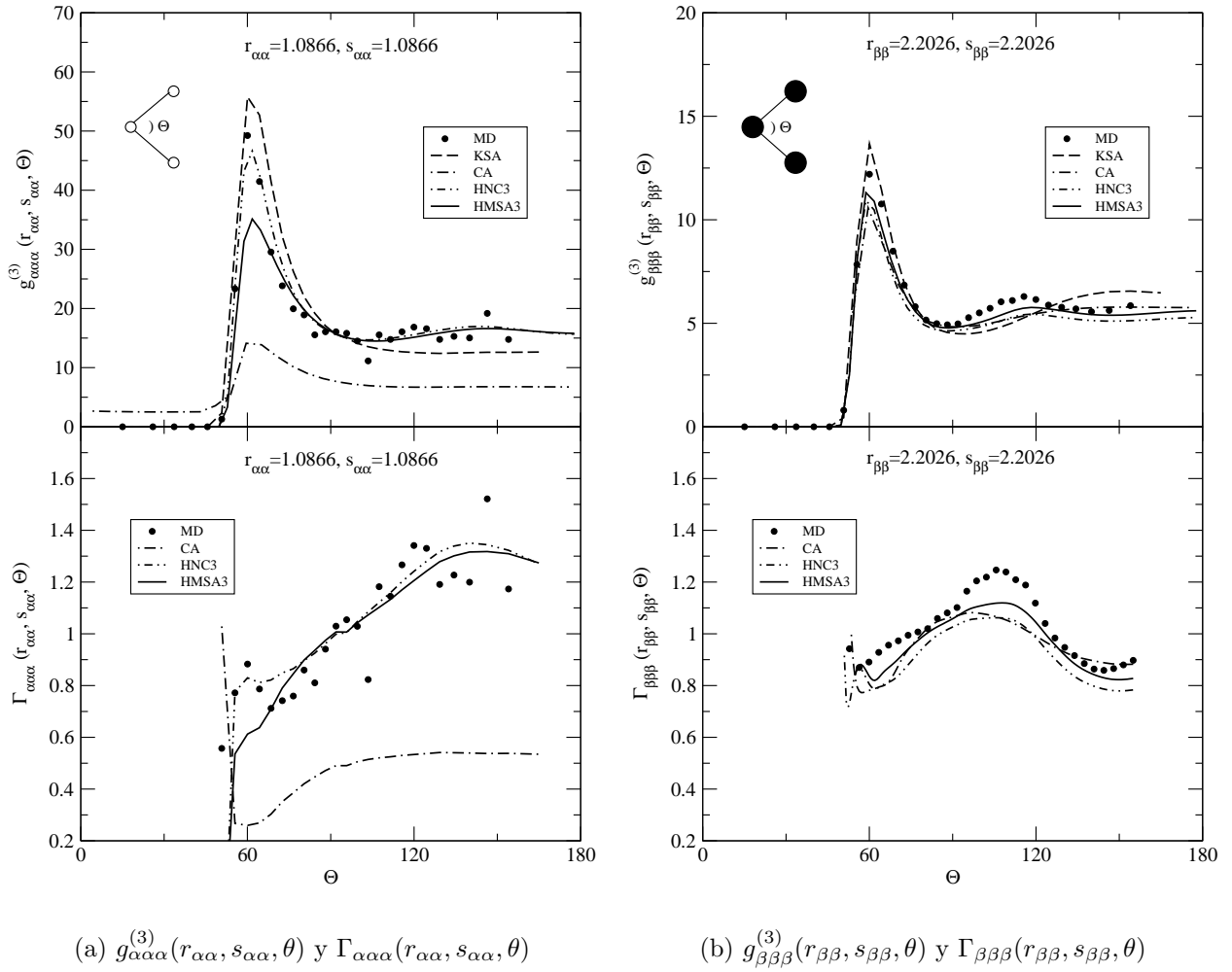


Figura 6.16: Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  para la mezcla B.

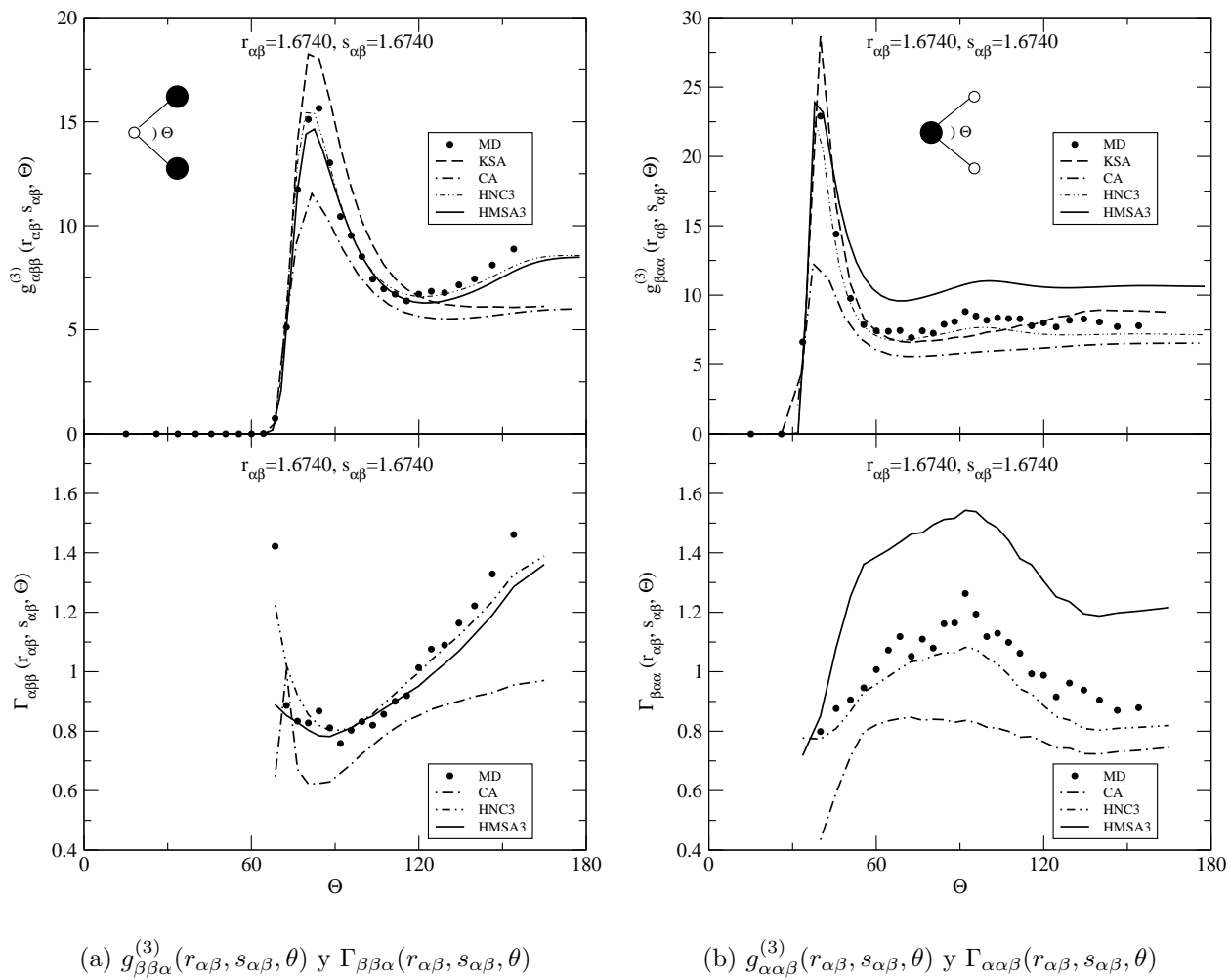


Figura 6.17: Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  para la mezcla B.

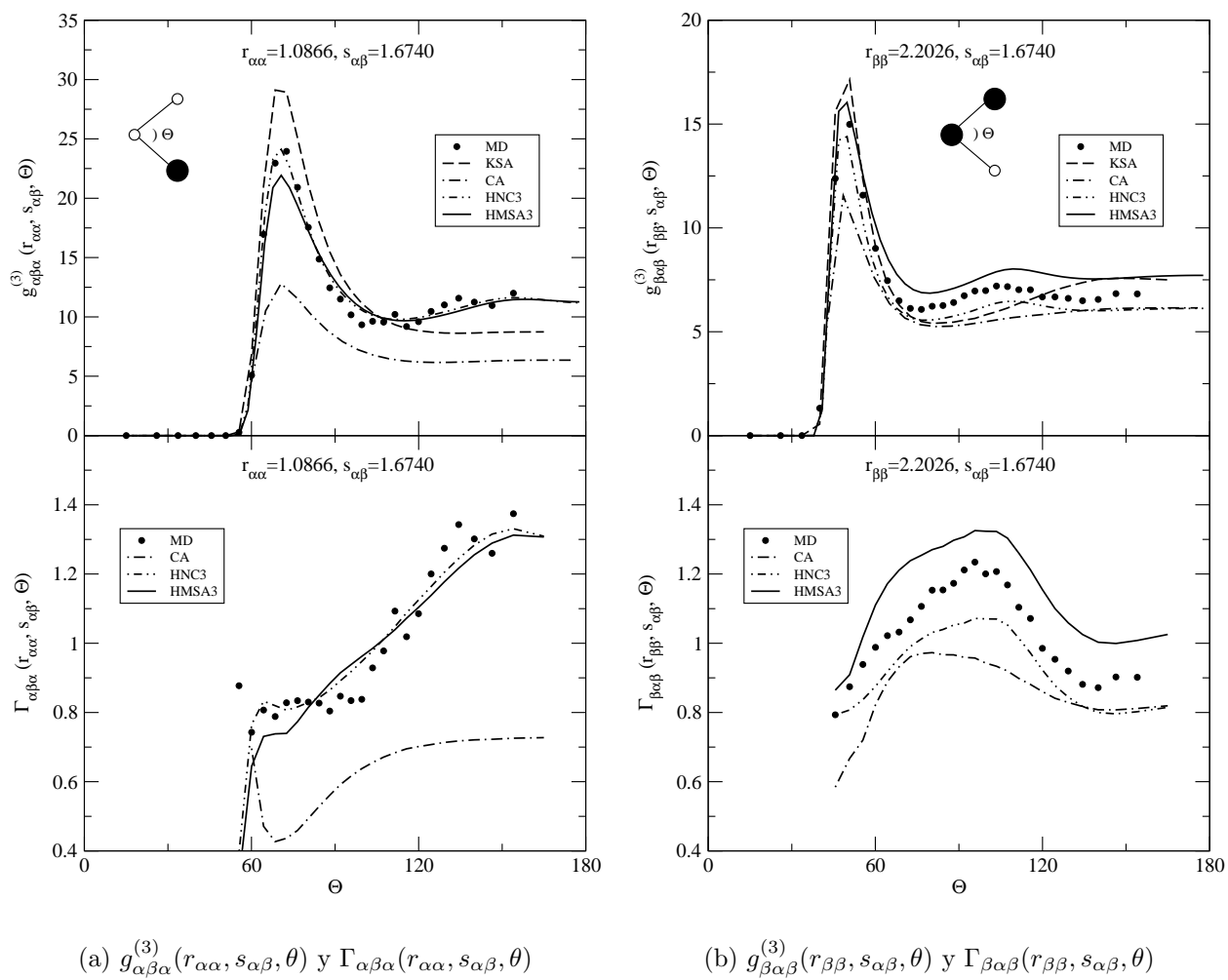


Figura 6.18: Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  para la mezcla A.



agrupadas en las figuras 6.16 - 6.17. Uno de los rasgos que más llama la atención en estas gráficas es que la teoría CA difiera de manera tan acusada de los datos de simulación. Puesto que esta aproximación desprecia completamente la correlación de tres cuerpos ( $c_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0$ ), estos resultados dan idea de la importancia de dichas correlaciones en el sistema que nos ocupa. Otro detalle importante es el hecho de que en general las discrepancias entre la aproximación KSA y el resto de teorías se ha incrementado respecto a la mezcla A, motivo por el cual la escala  $y$  en las gráficas de  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  se ha aumentado ligeramente en algunas configuraciones.

Las gráficas (a) de las figuras 6.16, 6.17 y 6.18 representan configuraciones que en el formalismo de la teoría IOZ contienen como partícula fuente la partícula de menor tamaño, mientras que las gráficas (b) contienen como fuente la partícula mayor. Los argumentos de estas funciones corresponden a primeros picos en la función de distribución par correspondiente. Hasta ahora se ha visto que para tales configuraciones la función  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  normalmente presenta una forma creciente característica alcanzando un pico a ángulos cercanos a los  $100^\circ$ , para descender nuevamente a ángulos mayores. Este comportamiento se observa en las gráficas (b) referidas anteriormente, mientras que cuando la partícula fuente es la más pequeña la tendencia cambia de modo que en  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  no se observa ese decrecimiento para los ángulos más grandes. Esas discrepancias respecto a la teoría KSA incluso para ángulos grandes indicarían que dicha aproximación estaría infravalorando sustancialmente las correlaciones triplete en las mencionadas configuraciones. Este argumento contribuye también a explicar los pobres resultados de la teoría CA en todo el rango de valores de  $\theta$ , y en especial para los ángulos grandes. Continuando con las gráficas (a) es importante resaltar que en los tres casos tanto la teoría HNC3 como la HMSA3 reproducen de manera adecuada la estructura triple de esta mezcla, aunque la altura del primer pico en  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  queda mejor ajustada con la aproximación HNC3. A este respecto cabría recordar los comentarios hechos sobre la figura 6.12 a tenor de la influencia de la elección de la partícula fuente en las funciones  $g_{\mu\nu}$ .

### 6.2.3. *Correlaciones de tres cuerpos en una mezcla de esferas duras.*

En este apartado se ilustrarán los resultados de función de distribución de tres cuerpos para una mezcla binaria de esferas duras obtenidos con la teoría IOZ propuesta por Attard. En concreto, emplearemos como ejemplo la misma mezcla que se utilizó en el estudio de la teoría BHP en el apartado 5.4 del capítulo 5, esto es, una mezcla con  $\sigma_{\alpha\alpha}/\sigma_{\beta\beta} = 0,8$ .

Cuando se trabaja con sistemas modelados por potenciales discontinuos, como es el caso de las esferas duras, el formalismo de la teoría IOZ aplicado al cálculo de funciones

de distribución triple es esencialmente el mismo que el que ya se ha visto para potenciales continuos. La única diferencia entre los dos casos estriba precisamente en que ha de darse un tratamiento especial a las funciones de distribución discontinuas a la hora de hacer la transformación de Legendre, como se explicará más adelante.

Al igual que en el apartado anterior, ahora también han de resolverse las ecuaciones (6.16) y (6.25) junto con las relaciones del perfil de densidad (6.11) con el fin de determinar las funciones de distribución par y triple. En este caso se ha utilizado una relación de cierre autoconsistente, la aproximación SCVM Lomba *et al.* (1996), ya que proporciona muy buenos resultados a nivel de dos cuerpos. Siguiendo las ideas de Fushiki (1991) los parámetros de autoconsistencia se han tomado de la solución de la ecuación homogénea, al igual que se hizo en el caso puro para el potencial de Dzugutov y en el caso de mezclas para el potencial de Lennard-Jones. Puesto que las funciones de distribución obtenidas con esta relación de cierre son extremadamente precisas, se han tomado directamente de la ecuación homogénea y no se han iterado de manera autoconsistente en el formalismo de la teoría IOZ. Consecuentemente la iteración en el perfil de densidad se ha eliminado del sistema de ecuaciones, motivo por el cual se ha denominado a esta teoría SCVM inhomogénea (ISCVM). La relación de cierre se escribe formalmente como

$$g_{\mu\nu\gamma}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) = \exp\{-\beta v_{\mu\nu}(r_{12}) + h_{\mu\nu\gamma}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) - c_{\mu\nu\gamma}^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) + B_{\mu\nu\gamma}(r_1, r_2, \theta_{12})\} \quad (6.32)$$

donde  $\beta = 1/K_B T$ ,  $r_{12} = (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_{12})^{1/2}$ , y  $B_{\mu\nu\gamma}$  es la función puente. Como en casos anteriores la partícula fuente ( $\gamma$ ) se ha subrayado para distinguirla de las demás partículas del triplete. En este caso al tratarse de la aproximación SCVM la función puente es

$$B_{\mu\nu\gamma}(r_1, r_2, \theta_{12}) = -\frac{\Phi_{\mu\nu}(r, \psi) s_{\mu\nu\gamma}(r)^2}{2[1 + \Omega_{\mu\nu} s_{\mu\nu\gamma}(r)]}, \quad (6.33)$$

donde  $\Omega_{\mu\nu} = \omega(1, 1 - \rho\sigma_{\mu\nu}^3/3)$  y  $s_{\mu\nu\gamma} = h_{\mu\nu\gamma} - c_{\mu\nu\gamma}$  es la función de correlación indirecta. La función de interpolación se expresa

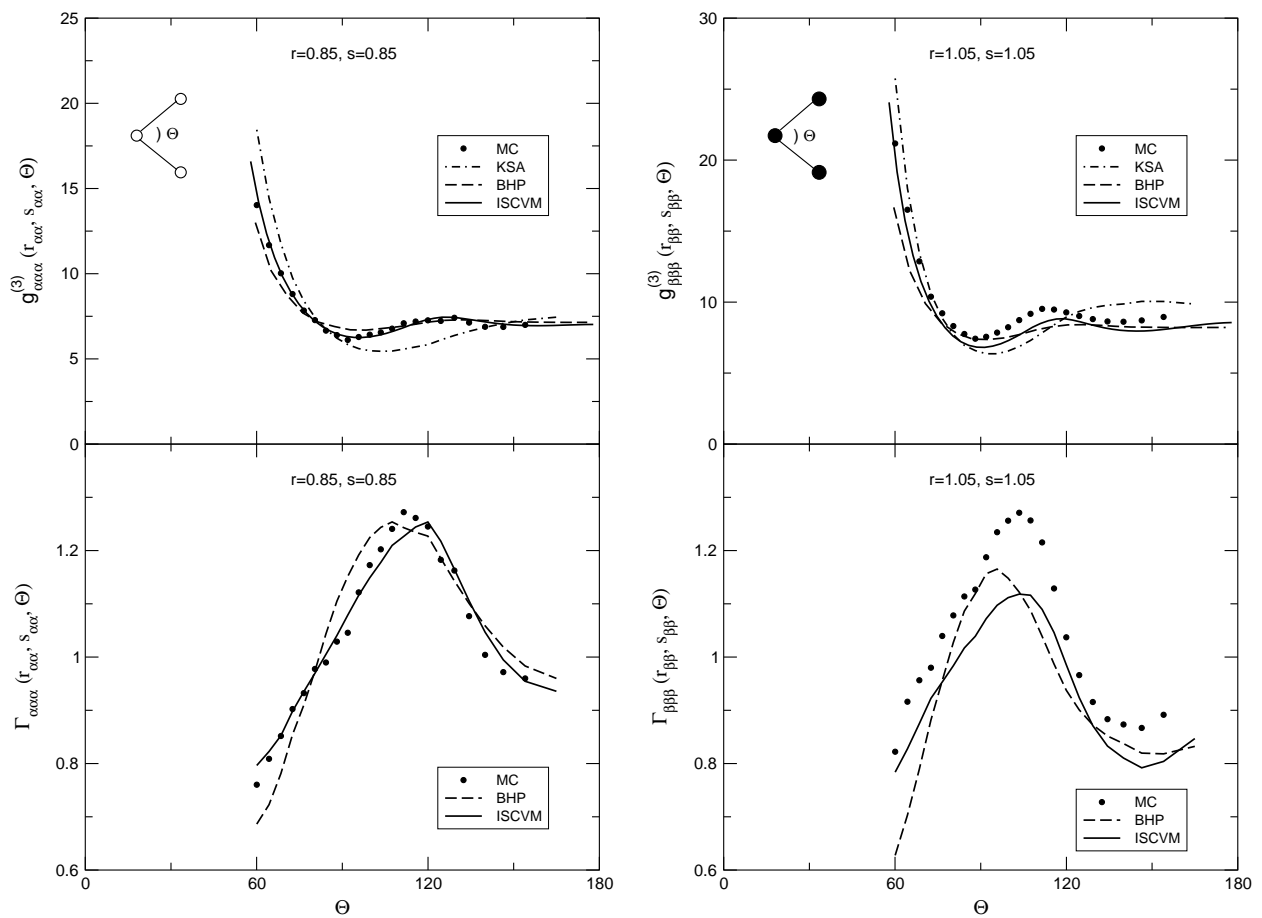
$$\Phi_{\mu\nu}(r_1, r_2, \theta_{12}; \psi) = 1 + [1 + \tanh(r_{12} - \sigma_{\mu\nu})] \frac{\psi - 1}{2}, \quad (6.34)$$

donde los parámetros  $\psi$  y  $\omega$  se han tomado de la solución de la ecuación homogénea (Jorge *et al.*, 2001; Fushiki, 1991; Kjellander y Sarman, 1990) en la que se impone consistencia entre la compresibilidad del virial y del teorema de fluctuación, y entre el potencial químico y la presión del virial. Como ya se mencionó en el apartado 5.4 su valor es  $\psi = 1,38663$  y  $\omega = 1,31199$ .

Hay que recordar que en el capítulo 5 también se empleó esta relación de cierre en el cálculo de la función  $C_\rho$  a partir de la cual se obtuvieron las funciones de distribución

triple según la teoría BHP, y la figura 5.5 ilustra los excelentes resultados que proporciona para mezclas de esferas duras aditivas.

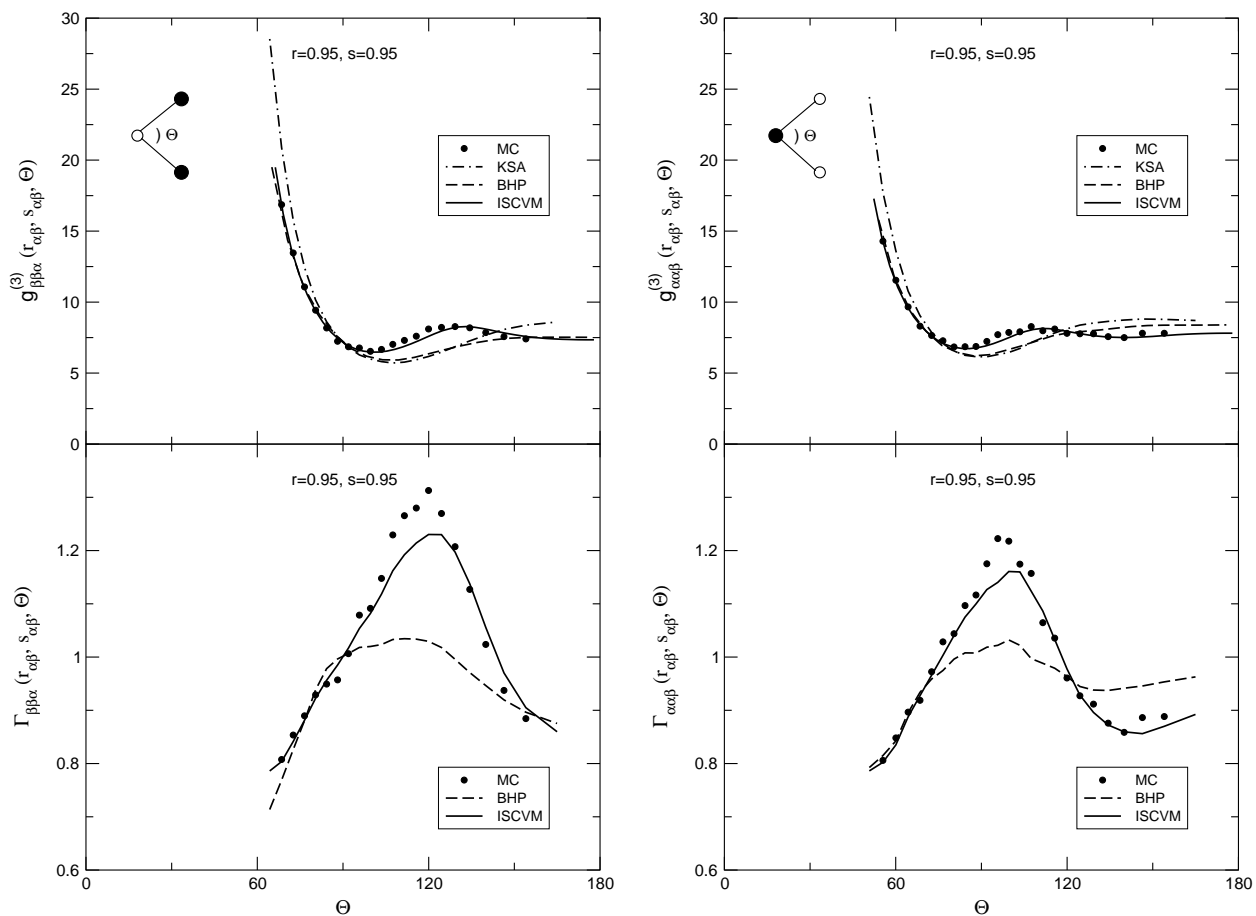
Para resolver la ecuación IOZ las funciones triplete se han expandido en polinomios de Legendre según la expresión (6.17). Al trabajar con el potencial de esferas duras la discontinuidad ocasionada por el núcleo repulsivo introduce dificultades a la hora de evaluar las transformadas de Legendre, y para afrontarlas se ha seguido el procedimiento sugerido por Attard (1989) que se ha resumido en el apéndice D. Para resolver las ecuaciones (6.16) y (5.29) se ha hecho la misma aproximación que en el caso del potencial de Lennard-Jones, y por ello se ha desacoplado el sistema de ecuaciones en dos grupos de tres ecuaciones. Cada uno de ellos se ha resuelto también empleando el método GMRESNL. Las funciones pares SCVM se han discretizado en una red de 2048 puntos con tamaño de malla de  $0,0125\sigma$  ( $\sigma$  es el diámetro de la partícula más grande). Se han utilizado 120 puntos para la coordenada radial, y la transformada discreta de Legendre se ha llevado a cabo con 64 nodos angulares. Los resultados de  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  para esta mezcla se representan en las figuras 6.19-6.21 para las configuraciones de contacto, esto es, con valores de  $r_{\mu\nu} = \sigma_{\mu\nu}$ . Además, se han incluido los resultados de la teoría BHP que también aparecen en el capítulo 5 para poder establecer una comparación entre las dos teorías. Tal y como resaltaron Bildstein y Kahl (1994) para el caso de un solo componente, los resultados más precisos se obtienen con la ecuación integral inhomogénea (PY3), y más concretamente en este caso con la aproximación ISCVM. Hay que recordar que los resultados de la teoría BHP están afectados de las imprecisiones que conlleva la transformada inversa de Fourier, la cual implica un problema numérico serio en el caso de funciones inhomogéneas. También se puede comprobar que los resultados de la aproximación ISCVM son menos precisos cuando la partícula grande se toma como fuente. Este hecho se pone especialmente de manifiesto al comparar entre sí las gráficas de las figuras 6.19 y 6.21. Finalmente hay que destacar que los resultados de  $g^{(3)}$  proporcionados por la teoría ISCVM presentan un acuerdo con la simulación mayor que el correspondiente al sistema Lennard-Jones empleando la relación de cierre HMSA descrito en el apartado 6.2.2. Esto hecho se debe probablemente a que el doble criterio de consistencia impuesto sobre la relación SCVM hace que esta aproximación sea más precisa en el sistema de esferas duras.



(a)  $g_{\alpha\alpha\alpha}^{(3)}(r_{\alpha\alpha}, s_{\alpha\alpha}, \theta)$  y  $\Gamma_{\alpha\alpha\alpha}(r_{\alpha\alpha}, s_{\alpha\alpha}, \theta)$

(b)  $g_{\beta\beta\beta}^{(3)}(r_{\beta\beta}, s_{\beta\beta}, \theta)$  y  $\Gamma_{\beta\beta\beta}(r_{\beta\beta}, s_{\beta\beta}, \theta)$

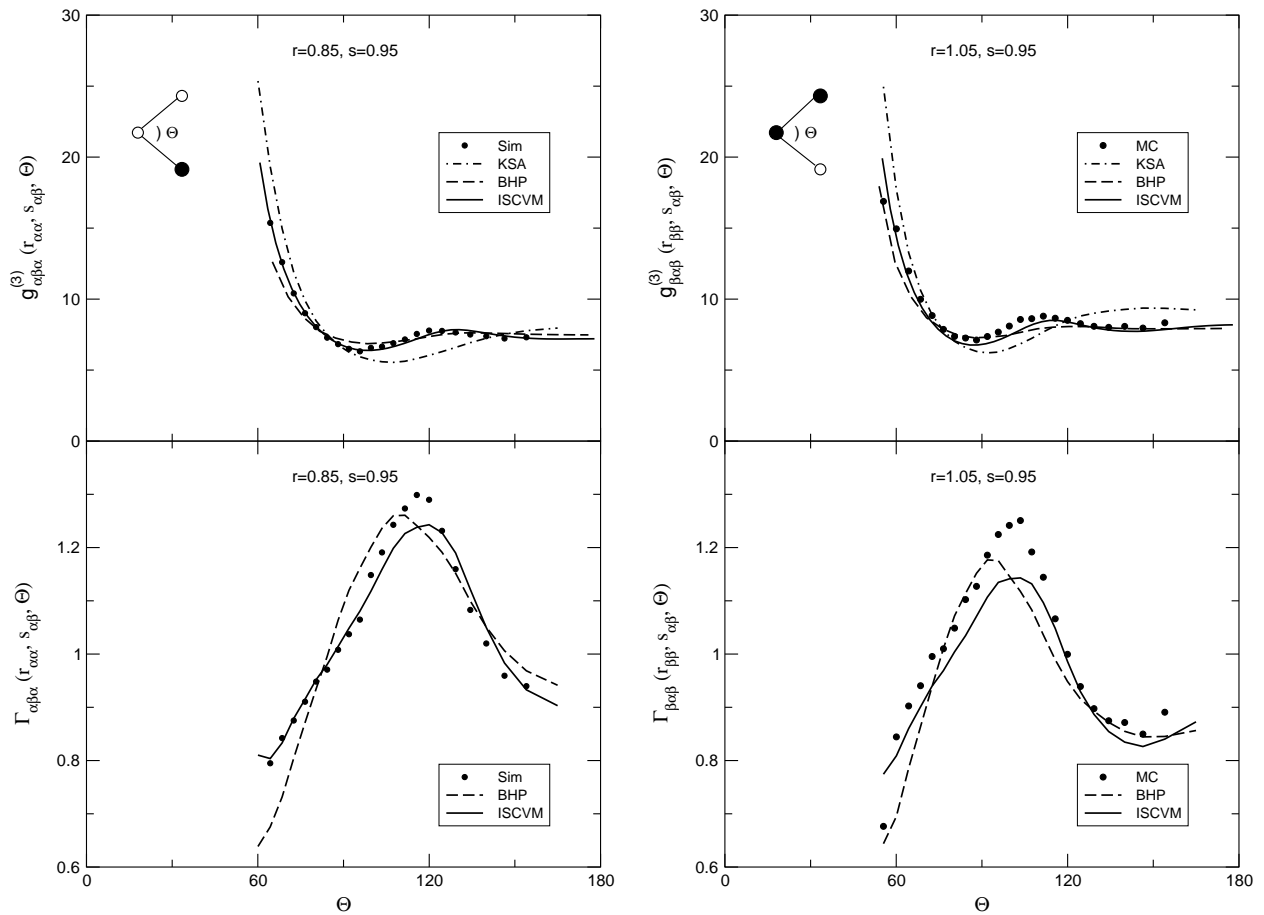
Figura 6.19: Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  para configuraciones de contacto.



(a)  $g_{\beta\beta\alpha}^{(3)}(r_{\alpha\beta}, s_{\alpha\beta}, \theta)$  y  $\Gamma_{\beta\beta\alpha}(r_{\alpha\beta}, s_{\alpha\beta}, \theta)$

(b)  $g_{\alpha\alpha\beta}^{(3)}(r_{\alpha\beta}, s_{\alpha\beta}, \theta)$  y  $\Gamma_{\alpha\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}, s_{\alpha\beta}, \theta)$

Figura 6.20: Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  para configuraciones de contacto.



(a)  $g_{\alpha\beta\alpha}^{(3)}(r_{\alpha\alpha}, s_{\alpha\beta}, \theta)$  y  $\Gamma_{\alpha\beta\alpha}(r_{\alpha\alpha}, s_{\alpha\beta}, \theta)$

(b)  $g_{\beta\alpha\beta}^{(3)}(r_{\beta\beta}, s_{\alpha\beta}, \theta)$  y  $\Gamma_{\beta\alpha\beta}(r_{\beta\beta}, s_{\alpha\beta}, \theta)$

Figura 6.21: Funciones  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  y  $\Gamma_{\mu\nu\xi}(r_{\mu\xi}, s_{\nu\xi}, \theta)$  para configuraciones de contacto.



## Capítulo 7

# FACTOR DE ESTRUCTURA Y FUNCIÓN DE CORRELACIÓN DIRECTA TRIPLES EN MEZCLAS DE LÍQUIDOS SIMPLES.

Las funciones de correlación directa de tres cuerpos juegan un papel esencial en el estudio de los fenómenos de cristalización en el marco de las teorías del funcional de la densidad (Likos y Ashcroft, 1992, 1993). Existen aproximaciones de distinta naturaleza para la función de correlación directa  $c^{(3)}$ , como por ejemplo las que se originan en el marco de la Teoría del funcional de la densidad (DFT) (Tarazona, 1984; Curtin y Ashcroft, 1987; Denton y Ashcroft, 1989; Rosenfeld, 1989), o la propuesta por Barrat *et al.* (1988) a partir del ansatz de Ichimaru (1982). Adicionalmente, en algunos casos  $c^{(3)}$  se emplea como magnitud intermedia en el proceso de cálculo de las funciones de distribución triplete Bildstein y Kahl (1993, 1994). Pero no solamente las propiedades de equilibrio están vinculadas a  $c^{(3)}$ . Así, recientemente Sciortino y Kob (2001) demostraron que la inclusión de la función de correlación directa triple en el marco de la teoría MCT (Mode Coupling Theory, MCT) es fundamental para reproducir la dependencia con el vector de onda del factor de Debye-Waller en sílice superenfriada. No obstante, la determinación de la función de correlación directa triple supone un problema considerable tanto desde el punto de vista teórico como desde el marco de la simulación (Rosenfeld *et al.*, 1990), incluso en los sistemas puros. Consecuentemente, el tratamiento de los sistemas multicomponentes presenta dificultades aún mayores. A este respecto, en el Capítulo 5 se ha presentado la extensión a mezclas de la teoría BHP. Esta teoría junto con la teoría de Rosenfeld (1989), son los dos únicos procedimientos de cálculo de  $c^{(3)}$  para sistemas multicomponentes que



según creemos se han desarrollado hasta la fecha.

En capítulos anteriores se han analizado las aproximaciones BHP e IOZ en términos de las funciones de distribución de tres cuerpos en mezclas. Sin embargo, en ambos casos existe un vacío en lo que respecta a la eficiencia de dichas aproximaciones para reproducir la función de correlación directa triple de mezclas. Así pues, en el presente capítulo se analiza la calidad de estas aproximaciones a nivel de  $c^{(3)}$ , para lo cual se ha tomado como ejemplo la mezcla de esferas duras aditivas de los capítulos 5 y 6. En este sentido la determinación del factor de estructura triple requiere simulaciones más largas y un procedimiento más elaborado que el de la función de distribución triple. Como sabemos, el factor de estructura triple se relaciona de forma directa con la función de correlación directa de tres cuerpos a través de la ecuación OZ3.

Tanto en la teoría BHP como en el formalismo IOZ se emplearán como datos de entrada los correspondientes a la aproximación SCVM (Lomba *et al.*, 1996), puesto que ya se ha comprobado con anterioridad que proporciona resultados de una gran calidad. Como se recordará del Capítulo 5, la teoría BHP únicamente empleaba como dato de entrada las derivadas de la función de correlación directa par respecto a la densidad, que en este caso han sido calculadas por el método de diferencias finitas – ec. (5.32) – a partir de las funciones  $c^{(2)}$  asociadas a la teoría SCVM homogénea. Adicionalmente las funciones pares  $h^{(2)}$  y  $c^{(2)}$  obtenidas a partir de la aproximación SCVM homogénea son tomadas como aproximación inicial y para definir el comportamiento de largo alcance de las respectivas funciones inhomogéneas en el formalismo de la ecuación IOZ. En este caso por no considerar la iteración sobre el perfil de densidad, la aproximación considerada es la ISCVN (Jorge *et al.*, 2000).

En definitiva, ambas teorías parten de aproximaciones a nivel par homogéneo equivalentes, y por eso en principio las diferencias en los resultados obtenidos se pueden atribuir al tratamiento teórico empleado en cada caso para describir las funciones triples.

### ***7.1. Simulación del factor de estructura triple y cálculo de $c^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ .***

En el capítulo 3 se presentaba una revisión general del proceso de cálculo de las funciones de distribución y de correlación directa de tres cuerpos mediante simulación, tanto en fluidos puros como en mezclas. Sobre todo en este último caso se observa en la bibliografía una escasez de resultados, por lo que resulta de gran interés llevar a cabo nuevos cálculos que proporcionen datos de referencia, por ejemplo para comparar con resultados generados por diferentes teorías.

Este capítulo está dedicado al cálculo de los factores de estructura triple en una mezcla binaria mediante la técnica de simulación, así como a la obtención de las funciones de correlación directa de tres cuerpos. Los resultados obtenidos servirán como referencia para compararlos con los correspondientes a dos teorías que ya han sido extendidas para sistemas multicomponentes: la teoría BHP en el capítulo 5, y la teoría IOZ en el capítulo 6. En concreto, se ha utilizado la técnica de simulación MC para obtener las configuraciones de las partículas de una mezcla equimolar de esferas duras con fracción de empaquetamiento  $\eta = (\pi/6)(\rho/2)(\sigma_{\alpha\alpha}^3 + \sigma_{\beta\beta}^3) = 0.4$  – siendo  $\rho$  la densidad total – y una diferencia de tamaño correspondiente a  $\sigma_{\alpha\alpha}/\sigma_{\beta\beta} = 0,8$ . Los factores de estructura  $S_{\mu\nu}^{(2)}(\mathbf{k})$  y  $S_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  se han calculado evaluando los correspondientes promedios (Hansen y McDonald, 1986), y sus expresiones son las que aparecen también en capítulo 2

$$S_{\mu\nu}^{(2)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}}^{\mu} \rho_{-\mathbf{k}}^{\nu} \rangle \quad (7.1)$$

$$S_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}}^{\mu} \rho_{\mathbf{k}'}^{\nu} \rho_{-\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\xi} \rangle, \quad (7.2)$$

donde  $N$  es el número de partículas, y los componentes de Fourier de la densidad  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$  son

$$\rho_{\mathbf{k}} = \sum_i^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i}. \quad (7.3)$$

Desarrollando (7.1) y (7.2) con ayuda de (7.3) se consiguen nuevas expresiones que resultarán más útiles a la hora de hacer los cálculos durante la simulación, a saber

$$S^{(2)} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^{N_{\mu}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i^{\mu}} \sum_{j=1}^{N_{\nu}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_j^{\nu}} \right\rangle \quad (7.4)$$

$$S^{(3)} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^{N_{\mu}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i^{\mu}} \sum_{j=1}^{N_{\nu}} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}_j^{\nu}} \sum_{l=1}^{N_{\xi}} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}_l^{\xi}} \right\rangle, \quad (7.5)$$

Una vez que se tienen los factores de estructura par y triple la función de correlación directa  $\tilde{c}_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  puede calcularse resolviendo un sistema de ecuaciones lineal derivado de la ecuación de Ornstein-Zernike triple,

$$S_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_{\epsilon\sigma\eta} S_{\mu\epsilon}^{(2)}(k) S_{\nu\sigma}^{(2)}(k') S_{\xi\eta}^{(2)}(|\mathbf{k} + \mathbf{k}'|) \left( \frac{1}{x_{\epsilon}^2} \delta_{\epsilon\sigma} \delta_{\epsilon\eta} + \rho^2 \tilde{c}_{\epsilon\sigma\eta}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \right) \quad (7.6)$$

Dado el gran número de configuraciones posibles obtenidas por combinación de los vectores de onda  $k$  y  $k'$ , para simplificar los cálculos, y siguiendo las pautas de Rosenfeld

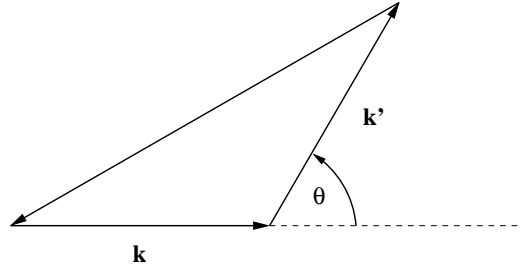


Figura 7.1: Configuración de triángulo isósceles en el espacio  $k$ .

*et al.* (1990), en este trabajo nos hemos limitado al cálculo de configuraciones de triángulo isósceles correspondientes a  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = k$  y  $\cos \theta = \mathbf{k}\mathbf{k}'/|\mathbf{k}||\mathbf{k}'|$ , de manera que el valor máximo de  $|\mathbf{k} + \mathbf{k}'|$  queda restringido a  $2k$  (ver Fig. 7.1).

A continuación se exponen con más detalle los pasos fundamentales en el cálculo de los factores de estructura mediante simulación, y también se indica cómo se obtienen las funciones de correlación directa triple a partir de ellos

- ① Primeramente se establecen las condiciones iniciales para el cálculo, esto es, los pasos de simulación que se emplearán en los promedios, el número de vectores  $\mathbf{k}$ , la longitud de los bloques para el cálculo de errores, etc...

En lo que respecta a los vectores  $\mathbf{k}$ , se toma la expresión (3.25) del capítulo 3, y por ejemplo se supone que cada componente de  $\mathbf{k}$  satisface la condición

$$k_x^{max} = k_y^{max} = k_z^{max}, \quad (7.7)$$

lo que proporciona una condición límite para el módulo de  $\mathbf{k}$  equivalente a

$$k_{lim}^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2. \quad (7.8)$$

Asimismo, se toma un número determinado de configuraciones triplete  $(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  a estudiar al que llamaremos  $kconf$ . Como se ha mencionado anteriormente, en este caso se analizan exclusivamente configuraciones de triángulo isósceles con  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = k$  y  $0 < |\mathbf{k} + \mathbf{k}'| < 2k$ . En concreto, se ha tomado  $kconf = 9$  configuraciones, a saber:  $|k| = 1.26, 2.31, 3.36, 5.46, 6.93, 7.35, 7.77, 9.45$  y  $10.71$ .

- ② A continuación se calculan los vectores  $\mathbf{k}$  con módulo menor que  $k_{lim}$ . En particular, en este caso nosotros hemos separado los vectores en tres contribuciones según estén contenidos en los ejes, en los planos o en el espacio situado dentro de los cuadrantes definidos por el sistema de coordenadas de la figura 7.2

- Ejes (2 componentes  $k_i$  han de ser 0).

- Plano (1 componentes  $k_i$  han de ser 0).
- Espacio (Todas las componentes  $k_i$  han de ser  $\neq 0$ ).

Las componentes  $k_i$  de los vectores  $\mathbf{k}$  se almacenan en variables  $k_d(idk, asig)$  que van a estar identificadas por dos datos

- un número (*asig*) que es diferente para cada componente de cada vector
- una variable *idk* que hace alusión al módulo del vector  $\mathbf{k}$  al que pertenece.

En función del valor de  $|\mathbf{k}|$  habrá más o menos vectores  $\mathbf{k}$  compatibles con ese módulo. Así, por ejemplo, habrá muy pocos vectores con un valor de  $|\mathbf{k}|$  pequeño de manera que para esos casos la estadística será más pobre. El número de vectores  $\mathbf{k}$  compatible con un valor del módulo determinado se almacena en una variable  $nv(idk)$ .

- ③ En este paso comienza el cálculo propiamente dicho de los factores de estructura. Así pues, primeramente se leen las coordenadas de las partículas y se almacenan en los vectores  $\mathbf{r}$ .
- ④ Puesto que se calcularán  $S_{\mu\nu}^{(2)}(\mathbf{k})$  y  $S_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  a partir de (7.11) y (7.12), en primer lugar han de evaluarse las exponenciales  $exp[-ik_d r_{d,i}]$  (con  $d = x, y, z$ ) para todas las partículas del sistema tomando  $k_d$  desde 1 hasta  $k_d^{max}$ . También en este paso se calcula su compleja conjugada.
- ⑤ A continuación se toma uno de los valores de  $|\mathbf{k}|$  (que designaremos como *keleg*) de entre los *kconf* que se desea estudiar.
- ⑥ Después se elige el número de tripletes  $- |k|, |k'|, |k + k'| -$ , al que denominamos como *nsup*, que se van a considerar para cada *keleg*. En este caso nosotros hemos establecido un límite superior de  $nsup = 60$ .
- ⑦ Seguidamente se elige cada pareja de vectores  $\mathbf{k}$  y  $\mathbf{k}'$  al azar (teniendo en cuenta que el módulo se ajuste al valor *keleg*) y para cada una de ellas se calcula:  $\mathbf{k} + \mathbf{k}'$ ,  $|\mathbf{k} + \mathbf{k}'|$ ,  $\cos\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \mathbf{k}\mathbf{k}'/|\mathbf{k}||\mathbf{k}'|$ , y por último  $\sum_{i=1}^{N_\mu} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i^\mu}$  y  $\sum_{l=1}^{N_\mu} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}_l^\mu}$ , donde los superíndices en  $r$  se refieren al tipo de partícula en la mezcla. En realidad los sumatorios anteriores se llevan a cabo de forma explícita como sigue

$$\sum_{i=1}^{N_\mu} \left( e^{-ik_x x_i^\mu} e^{-ik_y y_i^\mu} e^{-ik_z z_i^\mu} \right) \quad (7.9)$$

$$\sum_{l=1}^{N_\mu} \left( e^{i(k_x+k'_x)x_l^\mu} e^{i(k_y+k'_y)y_l^\mu} e^{i(k_z+k'_z)z_l^\mu} \right) \quad (7.10)$$

⑧ Una vez calculados los sumatorios (7.9) y (7.10) para cada tipo de partícula se calculan las cantidades directamente relacionadas con (7.4) y (7.5), esto es

$$S_{run}^{(2)} = \frac{1}{N} \left( \sum_{i=1}^{N_\mu} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i^\mu} \sum_{j=1}^{N_\nu} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}_j^\nu} \right) \quad (7.11)$$

$$S_{run}^{(3)} = \frac{1}{N} \left( \sum_{i=1}^{N_\mu} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i^\mu} \sum_{j=1}^{N_\nu} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}_j^\nu} \sum_{l=1}^{N_\xi} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}_l^\xi} \right), \quad (7.12)$$

y se van almacenando en variables para poder calcular posteriormente sus promedio. En particular, para una mezcla binaria  $S_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  las cantidades anteriores se calculan de forma explícita como sigue

$$S_{\alpha\alpha\alpha,run}^{(3)} = \frac{1}{N} \left\{ \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left( e^{-ik_x x_i^\alpha} e^{-ik_y y_i^\alpha} e^{-ik_z z_i^\alpha} \right) \sum_{j=1}^{N_\alpha} \left( e^{-ik'_x x_j^\alpha} e^{-ik'_y y_j^\alpha} e^{-ik'_z z_j^\alpha} \right) \sum_{l=1}^{N_\alpha} \left( e^{i(k_x+k'_x)x_l^\alpha} e^{i(k_y+k'_y)y_l^\alpha} e^{i(k_z+k'_z)z_l^\alpha} \right) \right\}, \quad (7.13)$$

$$S_{\beta\beta\beta,run}^{(3)} = \frac{1}{N} \left\{ \sum_{i=1}^{N_\beta} \left( e^{-ik_x x_i^\beta} e^{-ik_y y_i^\beta} e^{-ik_z z_i^\beta} \right) \sum_{j=1}^{N_\beta} \left( e^{-ik'_x x_j^\beta} e^{-ik'_y y_j^\beta} e^{-ik'_z z_j^\beta} \right) \sum_{l=1}^{N_\beta} \left( e^{i(k_x+k'_x)x_l^\beta} e^{i(k_y+k'_y)y_l^\beta} e^{i(k_z+k'_z)z_l^\beta} \right) \right\}, \quad (7.14)$$

$$S_{\alpha\alpha\beta,run}^{(3)} = \frac{1}{N} \left\{ \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left( e^{-ik_x x_i^\alpha} e^{-ik_y y_i^\alpha} e^{-ik_z z_i^\alpha} \right) \sum_{j=1}^{N_\alpha} \left( e^{-ik'_x x_j^\alpha} e^{-ik'_y y_j^\alpha} e^{-ik'_z z_j^\alpha} \right) \sum_{l=1}^{N_\beta} \left( e^{i(k_x+k'_x)x_l^\beta} e^{i(k_y+k'_y)y_l^\beta} e^{i(k_z+k'_z)z_l^\beta} \right) \right\}, \quad (7.15)$$

$$S_{\alpha\beta\alpha,run}^{(3)} = \frac{1}{N} \left\{ \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left( e^{-ik_x x_i^\alpha} e^{-ik_y y_i^\alpha} e^{-ik_z z_i^\alpha} \right) \sum_{j=1}^{N_\beta} \left( e^{-ik'_x x_j^\beta} e^{-ik'_y y_j^\beta} e^{-ik'_z z_j^\beta} \right) \sum_{l=1}^{N_\alpha} \left( e^{i(k_x+k'_x)x_l^\alpha} e^{i(k_y+k'_y)y_l^\alpha} e^{i(k_z+k'_z)z_l^\alpha} \right) \right\}, \quad (7.16)$$

... etcétera

- ⑨ Cuando se han terminado todos los cálculos con las  $nsup$  parejas  $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$  se vuelve al paso 5 y se considera el siguiente valor  $kconf$ , esto es, el siguiente valor de  $|\mathbf{k}|$ .
- ⑩ Cuando se han terminado los cálculos con los  $kconf$  valores del módulo de  $\mathbf{k}$  se vuelve al paso 3 y se leen las nuevas coordenadas de las partículas, repitiendo todos los pasos de nuevo.

Una vez finalizada la simulación se calculan los promedios y los errores en los factores de estructura.

Por último, con los resultados de  $S_{\mu\nu}^{(2)}(\mathbf{k})$  y  $S_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  de simulación se resuelve el sistema de ecuaciones (7.6) para determinar las funciones de correlación directa triples.

La simulación se ha llevado a cabo para una muestra de 500 partículas. Se han empleado  $6,3 \times 10^7$  pasos de simulación, llegando con ello al mismo orden de magnitud de las simulaciones llevadas a cabo recientemente por Sciortino y Kob (2001) para evaluar las correlaciones triples en sílice líquida. El error estándar en las magnitudes se ha estimado utilizando promedios sobre bloques de pasos, conduciendo a variancias por debajo de 0,4 % para el factor de estructura par  $S_{\mu\nu}^{(2)}(\mathbf{k})$ , alrededor de 10 % para el factor de estructura triple  $S_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ , y desde 1 a 30 % para  $\tilde{c}_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ .

Puesto que en los capítulos 5 y 6 se ha detallado tanto el formalismo como los detalles numéricos de las dos teorías a emplear, esto es, BHP e ISCVm extendidas al caso de mezclas, a continuación únicamente se recordará el procedimiento para la obtención de los factores de estructura y la función de correlación directa.

### 7.1.1. La ecuación integral inhomogénea.

Las funciones pares homogéneas SCVM se han discretizado en una malla de 2048 puntos con tamaño de red de  $0,0125\sigma$  (siendo  $\sigma$  el diámetro de la partícula más grande). El número de puntos de malla en la coordenada radial es de 250, y la transformada de Legendre discreta se ha hecho con 64 nodos angulares.

Una vez resuelta la ecuación integral se obtienen las funciones de distribución pares inhomogéneas, que están relacionadas con  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  a través de (6.28). La función de correlación total triple viene dada por la expresión

$$h_{\mu\nu\underline{\gamma}}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g_{\mu\nu\underline{\gamma}}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - h_{\mu\gamma}(r) - h_{\nu\gamma}(r') - h_{\mu\nu}(|\mathbf{r} + \mathbf{r}'|) - 1, \quad (7.17)$$

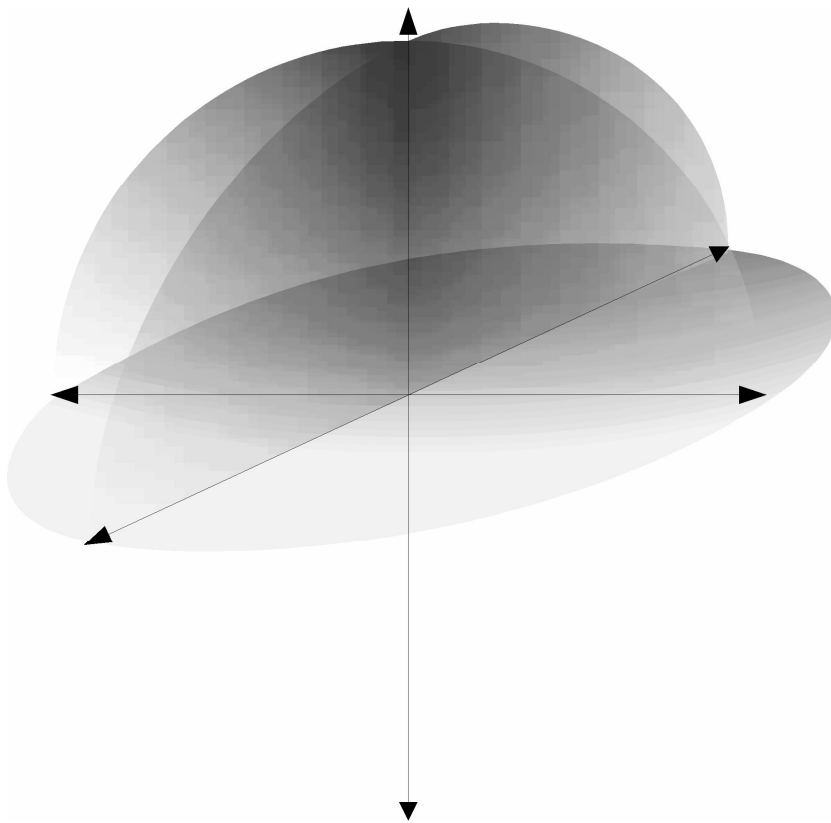


Figura 7.2: Sistema de coordenadas para los vectores  $\mathbf{k}$ .

que a su vez se relaciona con el factor de estructura triple mediante la ecuación

$$\begin{aligned}
S_{\underline{\mu\nu\gamma}}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= \delta_{\mu\nu}\delta_{\mu\gamma}x_{\mu} \\
&+ \delta_{\mu\gamma}x_{\mu}x_{\nu}\rho\tilde{h}_{\mu\nu}(k') + \delta_{\nu\gamma}x_{\mu}x_{\gamma}\rho\tilde{h}_{\mu\gamma}(k) + \delta_{\mu\nu}x_{\nu}x_{\gamma}\rho\tilde{h}_{\nu\gamma}(|\mathbf{k} + \mathbf{k}'|) \\
&+ x_{\mu}x_{\nu}x_{\gamma}\rho^2 \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\mu}} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}'_{\nu}} h_{\underline{\mu\nu\gamma}}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}d\mathbf{r}'.
\end{aligned} \tag{7.18}$$

Finalmente, una vez conocido este factor de estructura la función de correlación directa triple se determina a partir del sistema de ecuaciones (7.6).

### 7.1.2. Teoría BHP.

El núcleo de la teoría BHP lo constituye el ansatz para  $c_{\underline{\mu\nu\xi}}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  dado por la ecuación (5.7). Una vez que las funciones  $t_{\underline{\mu\nu\xi}}^{\mu\nu\xi}(r)$  se han calculado a partir de (5.10), se hace su transformada de Fourier y se calcula  $\tilde{c}_{\underline{\mu\nu\xi}}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  utilizando (5.5). El factor de estructura  $S_{\underline{\mu\nu\xi}}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  se puede obtener a partir de  $c_{\underline{\mu\nu\xi}}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  mediante la ecuación (7.6). Todos los detalles numéricos de estos cálculos se pueden encontrar ampliamente desarrollados en el Capítulo 5.

Adicionalmente, la transformada de Fourier de la expresión (5.10) es

$$\frac{\partial \tilde{c}_{\underline{\mu\xi}}^{(2)}(k)}{\partial \rho_{\nu}} = \tilde{c}_{\underline{\mu\nu\xi}}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}' = 0). \tag{7.19}$$

Las derivadas de la función de correlación directa en el espacio  $k$  respecto a la densidad se pueden evaluar a partir de los resultados de la ecuación SCVM para la mezcla mediante el método de diferencias finitas (5.32).

$$\frac{\partial c_{\underline{\mu\nu}}^{(2)}(k)}{\partial \rho_{\xi}} = \frac{c_{\underline{\mu\nu}}^{(2)}(k)(\rho_{\xi} + \Delta\rho_{\xi}) - c_{\underline{\mu\nu}}^{(2)}(k)(\rho_{\xi} - \Delta\rho_{\xi})}{2\Delta\rho_{\xi}}, \tag{7.20}$$

## 7.2. Factores de estructura.

Una de las cantidades importantes que aparecen en las aproximaciones teóricas de este capítulo es la estructura par del fluido. En la figura 7.3 se han representado los factores de estructura parciales de la mezcla binaria obtenidos mediante promedios de simulación, y se comparan con los correspondientes a la aproximación SCVM. Como se observa el acuerdo entre ambos es casi perfecto, lo que proporciona las garantías suficientes para emplear la función de distribución par SCVM como dato de entrada para la ecuación ISCVM, y como medio de obtención de las derivadas de la función de correlación directa par en el formalismo de la teoría BHP.

En las figuras 7.4, 7.5 y 7.6 se representan los factores de estructura triple de la mezcla de esferas duras correspondientes a configuraciones isósceles. Para poder llevar a



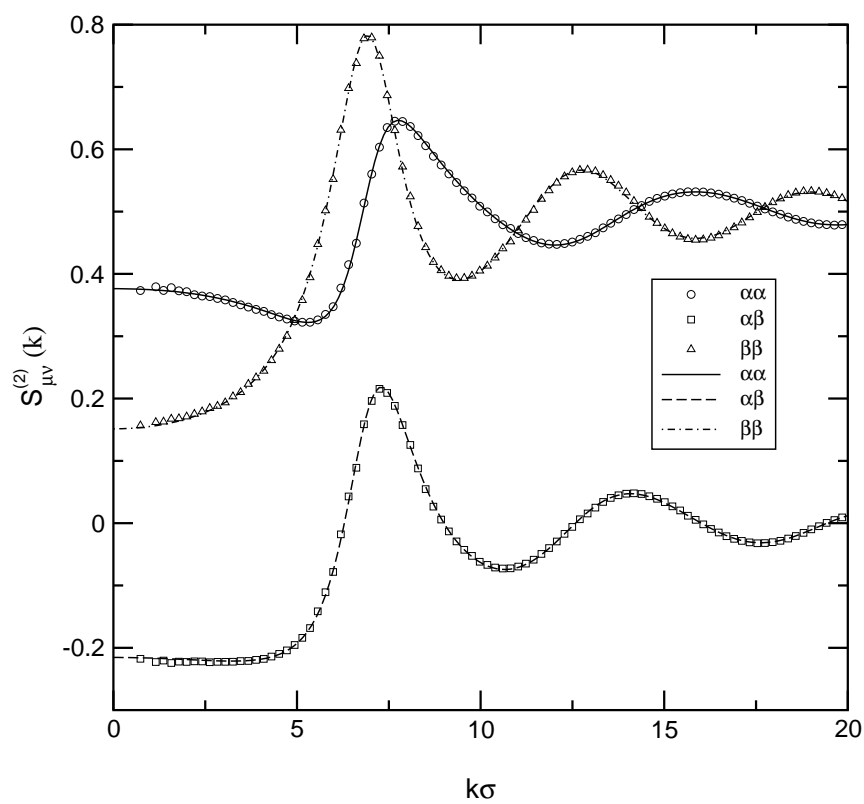


Figura 7.3: Factores de estructura par  $S_{\mu\nu}^{(2)}(k)$  para una mezcla de esferas duras calculados mediante simulación (símbolos) y la ecuación integral SCVM (líneas).

cabo un estudio comparativo se han representado resultados de la teoría BHP y de la teoría ISCVM, así como los datos de simulación MC con sus respectivas barras de error. Para mayor claridad estas barras se han colocado sólo sobre algunos puntos elegidos para dar una idea general. Cada figura contiene dos gráficas que son idénticas excepto por el valor de los argumentos de  $S_{\mu\nu\xi}^{(3)}(k, k, x)$ , y en general se han elegido como valores de  $k$  las posiciones de los primeros picos en las funciones  $S_{\mu\nu}^{(2)}$ .

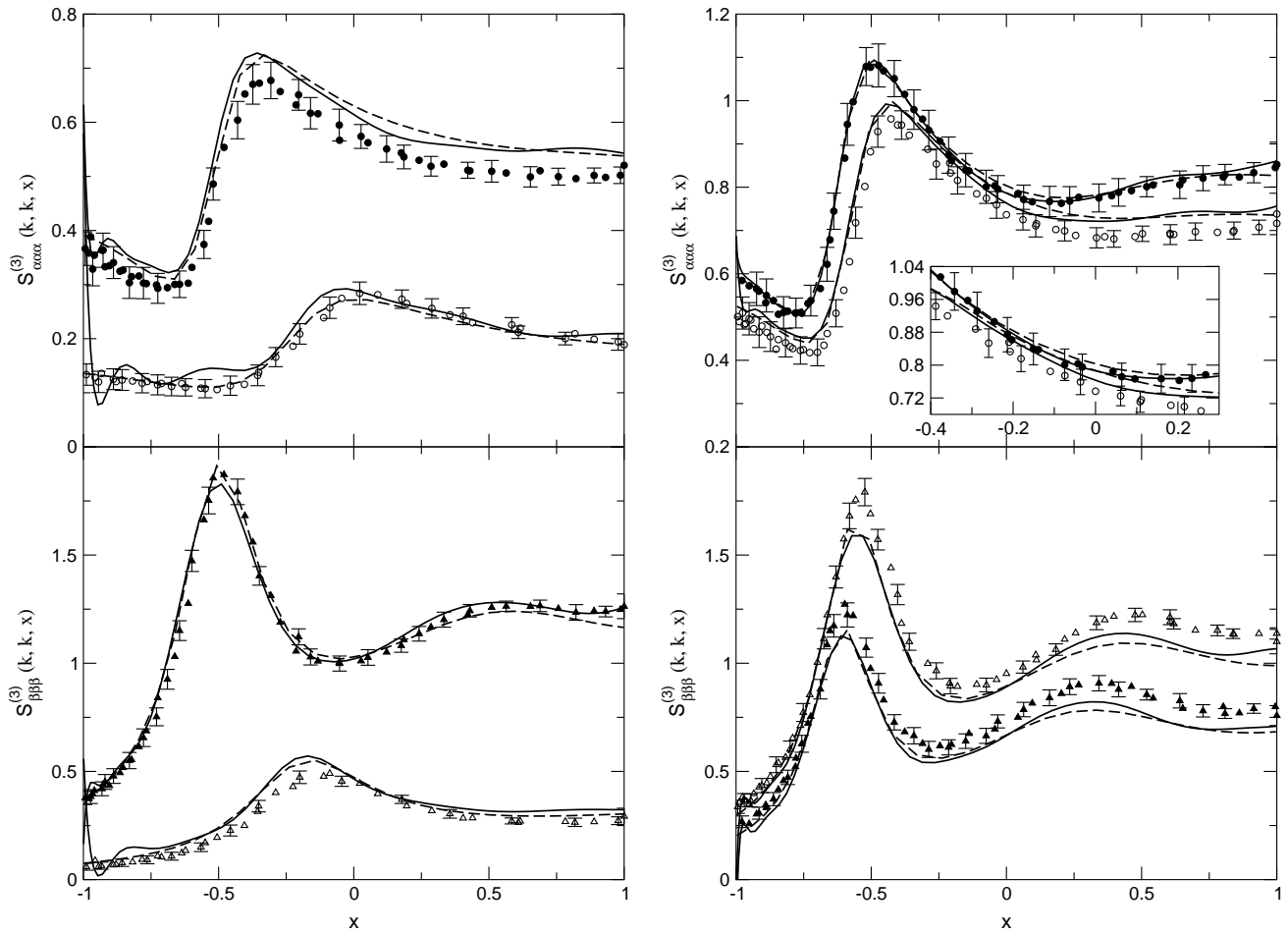
En vista de estos resultados puede decirse que ambas aproximaciones teóricas proporcionan resultados casi dentro del error estadístico de la simulación. Sin embargo, se comprueba que para una configuración dada, los datos ISCVM exhiben ciertos bucles artificiales que se deben al procedimiento de la transformada de Fourier. La alternativa que existe para suprimir estos efectos espúreos es aumentar el número de puntos en la coordenada radial y disminuir el intervalo de integración de la coordenada angular en las funciones homogéneas. A este respecto cabe mencionar que los cálculos que se presentan en este trabajo están en el límite de los recursos computacionales disponibles. En definitiva, y excepto por este detalle, podría decirse que las dos teorías aportan resultados de precisión comparable.

### 7.3. Función de correlación directa triple.

Como ya se mencionó anteriormente, una vez se dispone de datos de simulación para los factores de estructura  $S_{\mu\nu}^{(2)}$  y  $S_{\mu\nu\xi}^{(3)}(k, k, x)$  se puede resolver el sistema de ecuaciones (7.6) derivado de la ecuación OZ3 en el espacio de Fourier para mezclas, y obtener así las funciones de correlación directa triple  $\tilde{c}_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ . Puesto que únicamente se han analizado configuraciones isósceles, las funciones  $\tilde{c}_{\mu\nu\xi}^{(3)}(k, k, x)$  se representan en las figuras 7.7, 7.8 y 7.9. Como se observa los resultados teóricos están prácticamente dentro de las barras de error de los datos de simulación, y al igual que sucedía con los factores de estructura triple, también ahora los resultados ISCVM presentan los bucles característicos debidos a la transformación de Fourier de  $h^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  en (7.18). Sin embargo, estas oscilaciones aparecen magnificadas en  $\tilde{c}_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  debido precisamente a la forma en que esta cantidad es obtenida. Este efecto se entiende mejor si se analiza la expresión que relaciona  $\tilde{c}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  y  $S^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  en el caso de un solo componente,

$$\tilde{c}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{1}{\rho^2} \left( \frac{S^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')}{S^{(2)}(\mathbf{k})S^{(2)}(\mathbf{k}')S^{(2)}(\mathbf{k} + \mathbf{k}')} - 1 \right), \quad (7.21)$$

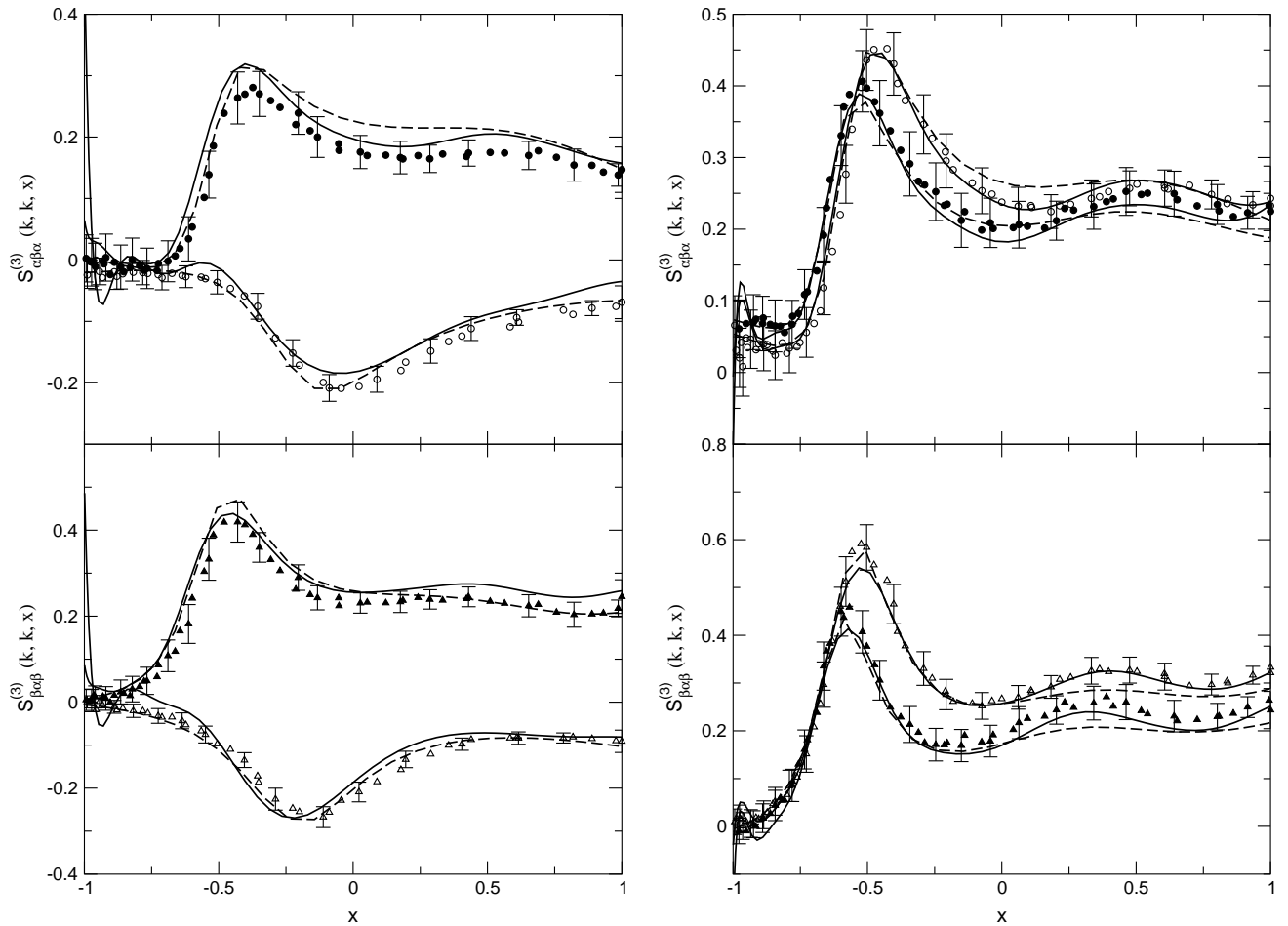
donde se observa que a medida que  $S^{(2)}(k) \rightarrow 0$  los errores se magnifican en  $\tilde{c}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ . Como consecuencia de esto en las figuras anteriores se han seleccionado únicamente dos valores de  $k$  omitiendo explícitamente las correlaciones triplete correspondientes a  $k = 5.46$ , ya que las oscilaciones en este último caso son particularmente grandes en la zona de  $\cos \theta$  próxima a  $-1$ .



(a) Símbolos huecos:  $k\sigma = 5,46$ . Símbolos rellenos:  $k\sigma = 6,93$

(b) Símbolos huecos:  $k\sigma = 7,35$ . Símbolos rellenos:  $k\sigma = 7,77$

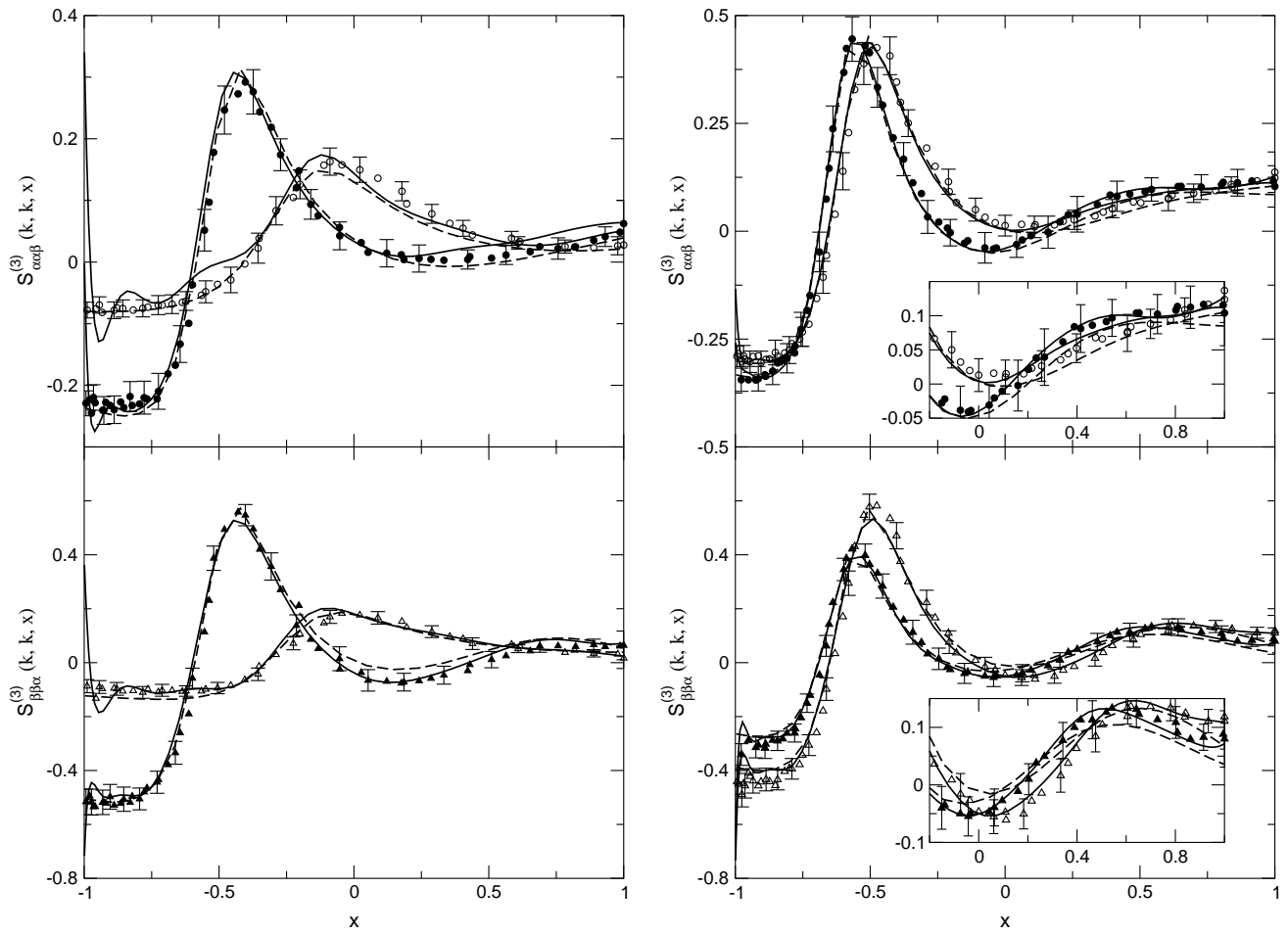
Figura 7.4: Factor de estructura triple para una configuración isósceles de partículas iguales  $S_{\alpha\alpha\alpha}^{(3)}(k, k, x)$  y  $S_{\beta\beta\beta}^{(3)}(k, k, x)$  vs  $x = \cos\theta$ . Los símbolos representan los resultados de simulación. La línea discontinua representa la teoría BHP y la línea continua la teoría ISVM.



(a) Símbolos huecos:  $k\sigma = 5,46$ . Símbolos rellenos:  
 $k\sigma = 6,93$

(b) Símbolos huecos:  $k\sigma = 7,35$ . Símbolos rellenos:  
 $k\sigma = 7,77$

Figura 7.5: Factor de estructura triple para una configuración isósceles de partículas  $S_{\alpha\beta\alpha}^{(3)}(k, k, x)$  y  $S_{\beta\alpha\beta}^{(3)}(k, k, x)$  vs  $x = \cos\theta$ . Leyenda como en la figura 7.4.



(a) Símbolos huecos:  $k\sigma = 5,46$ . Símbolos rellenos:  $k\sigma = 6,93$

(b) Símbolos huecos:  $k\sigma = 7,35$ . Símbolos rellenos:  $k\sigma = 7,77$

Figura 7.6: Factor de estructura triple para una configuración isósceles de partículas  $S_{\alpha\alpha\beta}^{(3)}(k, k, x)$  y  $S_{\beta\beta\alpha}^{(3)}(k, k, x)$  vs  $x = \cos\theta$ . Los símbolos representan los resultados de simulación. Leyenda como en la figura 7.4.

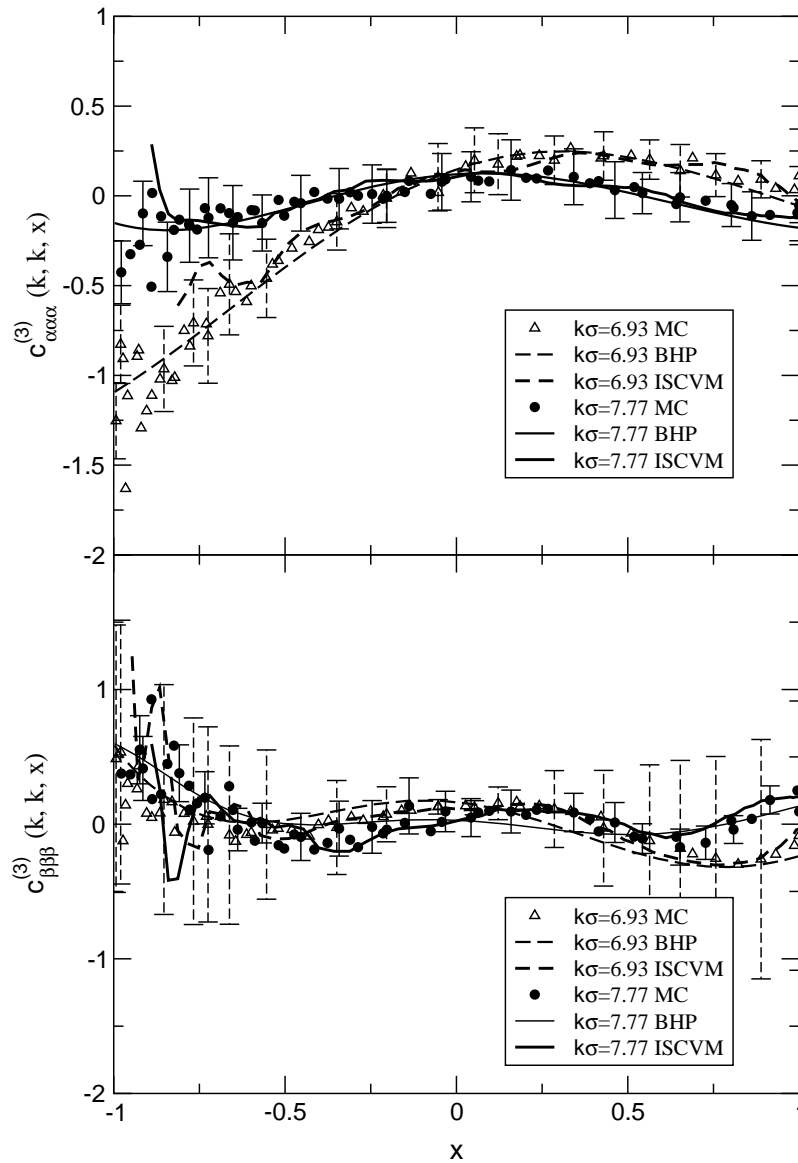


Figura 7.7: Dependencia angular de la función de correlación directa triple en el espacio de Fourier para partículas iguales  $c_{\alpha\alpha\alpha}^{(3)}(k, k, x)$  y  $c_{\beta\beta\beta}^{(3)}(k, k, x)$ .

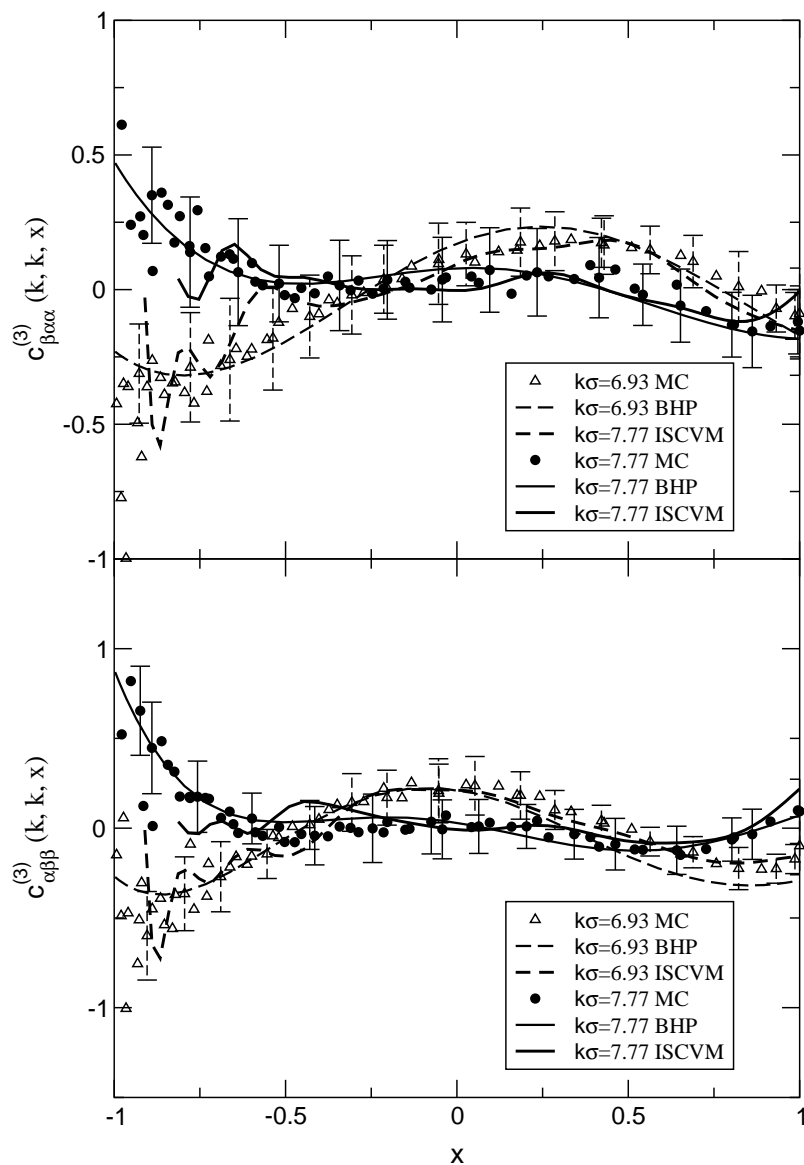


Figura 7.8: Dependencia angular de la función de correlación directa triple en el espacio de Fourier para partículas  $c_{\alpha\beta\alpha}^{(3)}(k, k, x)$  y  $c_{\beta\alpha\beta}^{(3)}(k, k, x)$ .

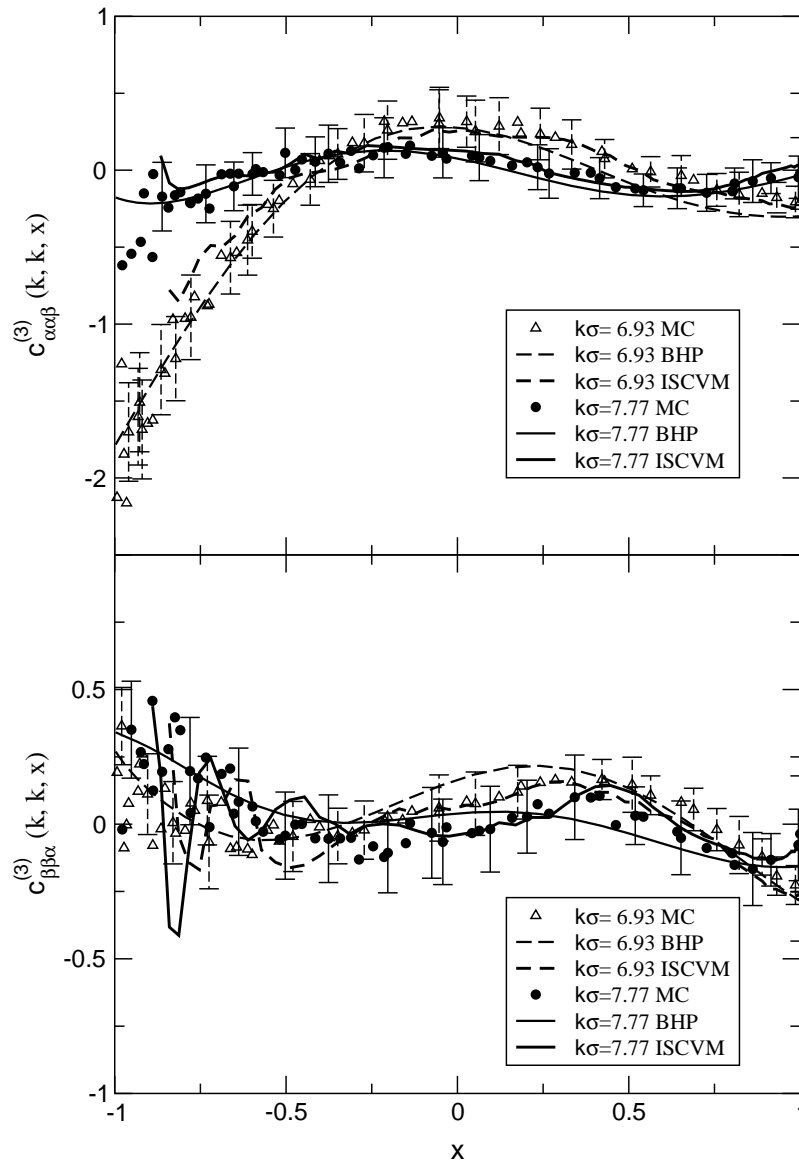


Figura 7.9: Dependencia angular de la función de correlación directa triple en el espacio de Fourier para partículas  $S_{\alpha\alpha\beta}^{(3)}(k, k, x)$  y  $S_{\beta\beta\alpha}^{(3)}(k, k, x)$ .



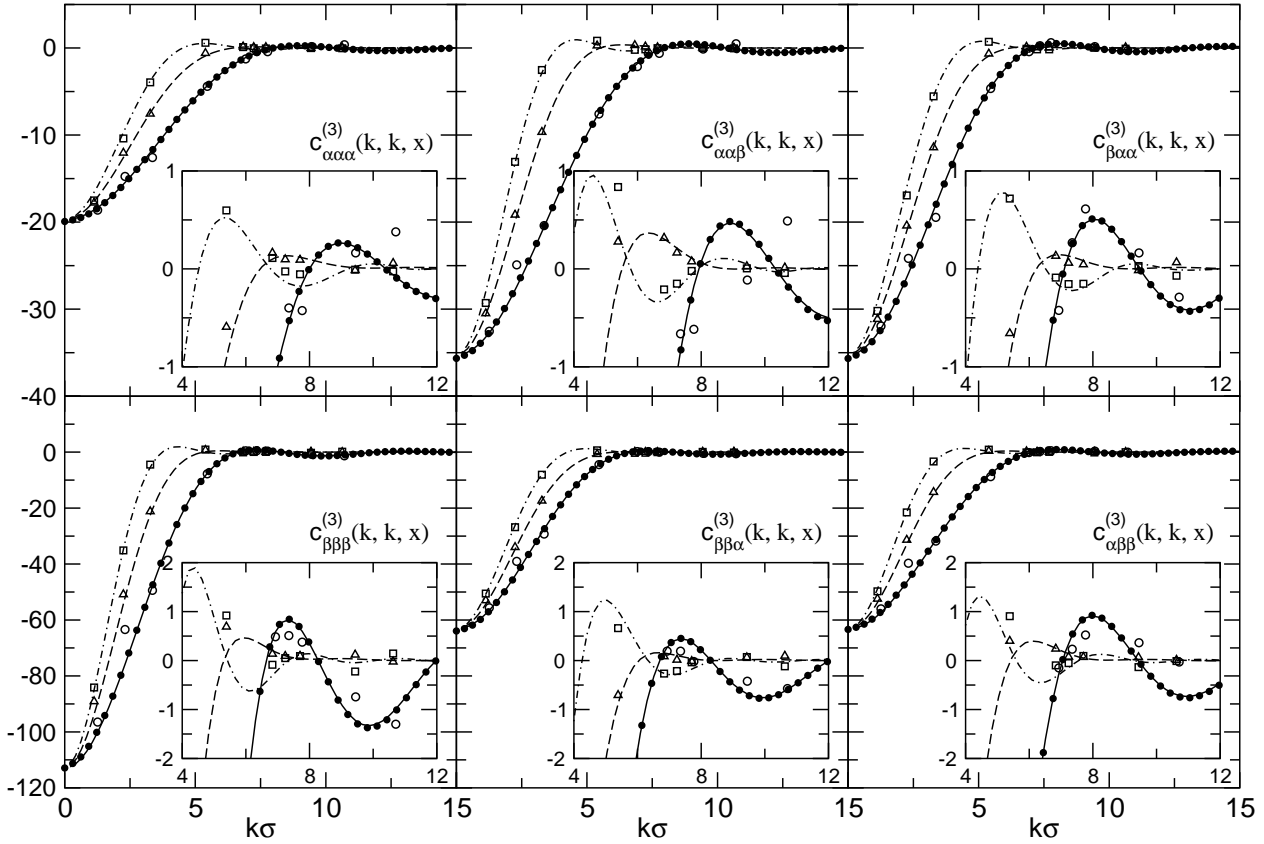


Figura 7.10:  $c_{\mu\nu\xi}^{(3)}(k, k, x)$  vs  $k\sigma$  para una configuración de triángulo isósceles en una mezcla binaria de esferas duras para varias configuraciones. Los símbolos corresponden a la simulación MC (cuadrados huecos,  $x = 1$ ; triángulos hacia arriba,  $x = 0$ ; círculos huecos,  $x = -1$ ) y los círculos rellenos a la regla de la suma (7.19) para  $x = -1$ . Las curvas denotan los resultados BHP.

Por último, en la figura 7.10 se ilustra la dependencia con  $k$  de la transformada de Fourier de la función de correlación directa en configuraciones isósceles. Además de los resultados de simulación propiamente dichos, en el caso de  $\cos\theta = -1$  se ha incluido el valor correspondiente a la regla de la suma (7.19), también calculado directamente a partir de la simulación. En primer lugar puede comprobarse que los resultados de la teoría BHP son muy buenos en todos los casos. Los datos de la aproximación ISCVM no se han incluido en esta figura debido a que para valores de  $k$  pequeños las oscilaciones espúreas distorsionan considerablemente los resultados de  $\tilde{c}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ , aunque por otro lado el acuerdo con la simulación es bastante bueno para valores de  $k$  mayores.

En definitiva, se observa que tanto la formulación ISCVM como el ansatz BHP proporcionan una alternativa razonable para el cálculo de correlaciones triplete, siempre y cuando la estructura par de partida sea conocida a través de una buena aproximación. No obstante, a efectos de cálculo de  $c^{(3)}$  la teoría BHP es, por construcción, más adecuada.

# Capítulo 8

## ELECTROLITOS

### *8.1. Introducción.*

Las soluciones iónicas son líquidos constituidos por un disolvente de moléculas polares y neutras, y un soluto que se disocia en iones positivos y negativos. Existe una gran variedad de estas soluciones, como por ejemplo las soluciones iónicas macromoleculares que contienen macroiones (partículas coloidales cargadas, micelas, cadenas poliméricas cargadas, etc) y contraiones de tamaño mucho menor (Linse, 1991; Linse y Lobaskin, 2000) . Sin embargo, en este trabajo el interés se centrará en las soluciones de electrolitos clásicas, constituidas por cationes y aniones cuya diferencia de tamaño y carga no es muy grande.

En general los sistemas iónicos poseen ciertos rasgos característicos que les confieren propiedades específicas y diferentes de las de otros sistemas multicomponentes, como son el cumplimiento de la neutralidad de carga macroscópica, y la existencia de portadores de carga móviles. En cuanto a la condición de electroneutralidad, implica que en un sistema donde hay  $n$  especies, si  $\rho_\nu = N_\nu/V$  es el número de iones por unidad de volumen de la especie  $\nu$ , y su carga  $q_\nu = z_\nu e$  – siendo  $e$  la carga fundamental –, entonces ha de cumplirse que  $\sum_{\mu=1}^n q_\mu \rho_\mu = 0$ . Precisamente la presencia de estas cargas en el medio da lugar en algunos casos al fenómeno de asociación o agregación, por el que los iones se agrupan en conjuntos básicamente neutros. La formación de estos agregados de partículas puede afectar tanto a propiedades termodinámicas (presión osmótica), propiedades dinámicas (conductividad eléctrica) o incluso a la actividad química de las especies involucradas en el proceso de agregación (Friedman y Larsen, 1979a).

Un efecto típico de la asociación es el comportamiento anómalo de la aproximación HNC a bajas densidades y elevadas fuerzas iónicas Gillan (1979). Un tratamiento como el

de la HNC es correcto en lo que a la formación de pares se refiere (reproduce exactamente el segundo coeficiente del virial), pero sin embargo no puede dar cuenta correctamente de fenómenos que involucran a tres o más partículas. He aquí una de las motivaciones fundamentales de esta parte del trabajo. Una vez analizada la capacidad de aproximaciones de tres cuerpos como la HNC3 para reproducir las características estructurales típicas de sistemas con coordinaciones poco frecuentes, los electrolitos constituyen un campo de estudio muy apropiado para estas teorías, como veremos en este capítulo.

La peculiaridad de la restricción de neutralidad de carga introduce determinados condicionantes en los sistemas electrolíticos en cuanto al orden local que van a adoptar las partículas. Estos condicionantes se pueden analizar en términos de la teoría de respuesta lineal (Stillinger y Lovett, 1968), como veremos seguidamente.

En un electrolito la respuesta lineal del sistema a una perturbación provocada por un campo electrostático externo ha de analizarse en función del número de ondas del campo incidente. Así, la respuesta lineal a tal perturbación genera un potencial electrostático medio de la forma

$$\bar{\psi}(r) = [\psi_o/\epsilon(k)]\text{sen}(\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (8.1)$$

donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del sistema y  $\mathbf{k}$  es el vector de ondas. Esta respuesta puede considerarse como resultado de dos efectos aditivos [Stillinger (1968)]. Por un lado se pone de manifiesto una respuesta de tipo dieléctrico exclusivamente (sin redistribución de masas en el sistema) que consiste en

- orientación de dipolos permanentes,
- inducción de multipolos tanto en los iones como en el disolvente,
- interacciones entre los multipolos,

y por otro lado tienen lugar los efectos de conducción iónica que modifican los perfiles de densidad de las especies presentes en el medio.

Una consecuencia de estos fenómenos es que el estado final de equilibrio alcanzado después de aplicar un campo externo determinado puede caracterizarse por una fuerza media aplicada en cada tipo de ión  $\nu$  de la forma

$$\bar{F}_\nu(r) = \bar{F}_{p,\nu}(r) + \bar{F}_{c,\nu}. \quad (8.2)$$

Es decir,  $\bar{F}_{p,\nu}$  es la fuerza media proveniente de los efectos de polarización dieléctrica, y  $\bar{F}_{c,\nu}$  la fuerza media correspondiente a la distribución de carga de los iones. Puesto que

en un sistema electrolítico el efecto de un campo externo aplicado tiende a ser apantallado completamente, se cumple la siguiente condición

$$\lim_{k \rightarrow 0} [\epsilon(k)]^{-1} = 0. \quad (8.3)$$

Paralelamente, la expresión (8.3) implica igualmente que los potenciales de fuerza media anteriormente mencionados también se anulan. Si se expresan las fuerzas en términos de la densidad de carga iónica final, y se relacionan dichas densidades con la función de correlación par iónica correspondiente, es posible llegar a los dos condiciones de Stillinger-Lovett

$$-6k^{-2} = \left[ \sum_{i=1}^n Z_i^2 \rho_i \right]^{-1} \int_0^\infty \left[ \sum_{j=1}^n \sum_{l=1}^n Z_j Z_l \rho_j \rho_l g_{jl}(r) r^2 \right] 4\pi r^2 dr, \quad (8.4)$$

$$-Z_i = \int_{j=1}^n \left[ \sum_{j=1}^n Z_j \rho_j g_{ij}(r) \right] 4\pi r^2 dr, \quad (8.5)$$

siendo

$$k^2 = (4\pi e^2 / \epsilon k T) \sum_{i=1}^n Z_i^2 \rho_i. \quad (8.6)$$

Las magnituders a la derecha de (8.4) y (8.5) son los denominados momentos de Stillinger-Lovett. Estas dos condiciones son exactas en el límite termodinámico para un potencial de Coulomb con alcance infinito. El momento expresado en la ecuación (8.4) no es más que una combinación lineal del criterio de electroneutralidad local

$$-z_\alpha = \int \left[ \sum_{\mu=1}^n z_\mu \rho_\mu g_{\alpha\mu}(r) \right] dr, \quad (8.7)$$

y el significado físico que encierra es precisamente que la carga total alrededor de un ión  $\alpha$  es precisamente  $-z_\alpha$ . Así pues, la carga cancelada por los iones que se encuentran a una distancia  $r$  de otro dado, o *carga de exceso* ( $q_{ex}$ ) se definirá como:

$$q_{exc} = n_{+-}(r) - n_{++}(r), \quad (8.8)$$

donde  $n_{ij}$  es el número de coordinación

$$n_{ij} = \rho_j \int_0^r 4\pi (r')^2 g_{ij}(r') dr'. \quad (8.9)$$

## 8.2. Modelado de los sistemas iónicos.

Uno de los modelos más básicos en el estudio de sistemas cargados es el denominado OCP (one-component plasma) (Weis *et al.*, 2001) que está formado por partículas discretas cargadas y un fondo de carga opuesta, sin estructura, que neutraliza globalmente el

sistema. En principio este modelo representaría el punto de referencia básico en el estudio de fluidos con carga y sería equivalente al modelo de esferas duras en el estudio de fluidos simples neutros. Puesto que en definitiva lo que pretende la modelización molecular es caracterizar de la forma más fiel posible los sistemas reales, lo lógico es aumentar cada vez más el nivel de complejidad de los modelos de forma que recojan más detalles de los sistemas de referencia. A tal efecto se ideó un modelo que consideraba de forma explícita la presencia de aniones y cationes, y con el fin de impedir el colapso de los iones de carga opuesta se introdujo un potencial repulsivo a corta distancia. Cuando dicho potencial es el de esferas duras el modelo resultante se denomina *modelo primitivo (PM)*, y cuando ambos iones poseen igual tamaño y carga absoluta *modelo restringido primitivo o RPM*. El modelo RPM corresponde a una descripción tipo McMillan y Mayer (1945) porque incorpora el efecto de las moléculas de disolvente a través de la constante dieléctrica del medio disolvente. Por lo tanto, con esta clase de modelos no pueden ponerse de manifiesto ciertos efectos debidos a la estructura molecular del disolvente. Si se pretende ver explícitamente estos fenómenos de solvatación habría que modelar el efecto del disolvente considerando de forma explícita las moléculas que lo forman.

En un nivel mayor de complicación el potencial de Ramanathan-Friedman (Ramanathan y Friedman, 1971) modela las interacciones entre los iones del medio considerando por una parte una contribución repulsiva a corta distancia y una parte interactiva de largo alcance representada por el potencial de Coulomb. Este es el modelo de potencial empleado en este trabajo.

Uno de los inconvenientes que presentan los sistemas iónicos es el largo alcance de las fuerzas derivado de potenciales de interacción de tipo culombiano, cuya dependencia con  $r^{-1}$  hace que el lento decaimiento de dicha función complique considerablemente los cálculos. Esta problemática se presenta tanto al utilizar métodos de simulación como teorías de ecuaciones integrales, y en cada caso la aplicación de ciertas recetas permite el cálculo de las propiedades de estos sistemas. En lo que respecta a la simulación, en el Capítulo 3 se describió brevemente el método de las sumas de Ewald para calcular la energía potencial de los electrolitos. Paralelamente, en el caso de la teoría de ecuaciones integrales existen diversos tratamientos que permiten trabajar con los potenciales de largo alcance como el potencial de Coulomb. Un ejemplo de estos métodos consiste en la renormalización de la ecuación OZ de manera que quede expresada en términos de funciones de corto alcance (Allnatt, 1964).

Por otra parte, en lugar de modificar los métodos de cálculo se puede recurrir a la modificación del propio potencial de interacción, pero respetando aquellas propiedades que le hacen ser apto para la modelización del sistema iónico. Normalmente lo que se hace en estos casos es truncar el potencial para que su contribución se anule para distancias

intermoleculares grandes, pero manteniendo el comportamiento de las fuerzas que actúan entre los átomos del sistema. Dada la dificultad de aplicar los métodos de renormalización a los tratamientos Ornstein-Zernike de tres cuerpos, en esta tesis hemos optado por la utilización de una versión truncada y desplazada del potencial de Ramanathan-Friedman. Este tipo de potenciales se ha empleado profusamente en la bibliografía, llegando a establecerse convenientemente sus límites de aplicabilidad, dentro de los cuales nos hemos mantenido en este trabajo.

### ***8.3. Estudio de la estructura iónica.***

Resulta difícil encontrar métodos teóricos que permitan caracterizar las propiedades de disoluciones acuosas en márgenes grandes de concentración. Para el caso de disoluciones diluidas de electrolitos completamente ionizados la teoría de Debye-Hückel proporciona expresiones matemáticas que describen el comportamiento límite de los coeficientes de actividad en disoluciones muy diluidas. La teoría de Bjerrum es en cierto sentido una extensión de la teoría de Debye-Hückel combinada con la ley de acción de masas, todo ello aplicado a una solución iónica donde se considera la presencia de cierta estructura debida a la existencia de una mezcla de iones libres y pares iónicos. De este modo es posible establecer un equilibrio entre los iones y los pares neutros, pudiendo calcular una constante de equilibrio de la solución. La caracterización del sistema se puede llevar parcialmente a cabo a través de la fracción de iones que están emparejados y del coeficiente de actividad de los iones libres. Esta teoría de asociación par proporciona resultados razonables para propiedades termodinámicas dentro del contexto del modelo RPM (Friedman y Larsen, 1979a), y en concreto para los coeficientes osmóticos, aunque tiene grandes carencias en cuanto a los resultados que se derivan de la estructura relacionada con los pares iónicos  $+ -$ .

Desde el punto de vista de las ecuaciones integrales, se sabe que la aproximación HNC funciona especialmente bien para los potenciales de largo alcance, y en especial para los sistemas de Coulomb, resultando una aproximación muy precisa en la descripción de soluciones de electrolitos diluidas y moderadamente concentradas (Abernethy y Gillan, 1980). Los resultados estructurales que proporciona esta aproximación permiten en cierto modo predecir la existencia de agregados entre iones más allá de la estructura par (Friedman y Larsen, 1979a), motivo por el cual resultan especialmente útiles a la hora de justificar la reactividad química en ciertos sistemas. Estas predicciones han sido obtenidas a partir de una teoría que da solamente correcciones de dos cuerpos, y ha sido corroborada a través de la técnica de simulación MC con un estudio de la proporción relativa de agregados (Rosky y Friedman, 1980).

Para sistemas a densidad muy alta (en el régimen de sales fundidas), la HNC puede ser mejorada utilizando una función puente de referencia de esferas duras (RHNC) (Lado *et al.*, 1983) con relativamente buenos resultados (Hansen y McDonald, 1986). Sin embargo, en el régimen de electrolito fuerte la aproximación HNC presenta deficiencias importantes que son debidas al creciente papel que juega el fenómeno de asociación al aumentar la fuerza iónica (Gillan, 1979). A este respecto se han introducido mejoras reformulando la forma del funcional de la función puente con ayuda de la simulación por ordenador, tal y como hicieron Duh y Haymet (1994) en la aproximación INV. En esta misma línea Bresme *et al.* (1995) desarrollaron la ecuación integral INV-C. Ambas aproximaciones son bastante aceptables en casos en los que la HNC no puede reproducir la estructura de electrolitos, pero su naturaleza semifenomenológica ha frenado posteriores mejoras. Por otra parte, las aproximaciones basadas en la teoría de asociación de Wertheim (1986) como la ecuación integral multidensidad (Kalyuzhnyi y Stell, 1993) representan una alternativa prometedora para dar cuenta explícita de los fenómenos de agregación en electrolitos.

#### 8.4. *El potencial truncado y desplazado.*

La validez del potencial de Ramanathan-Friedman (Ramanathan y Friedman, 1971) para reproducir las propiedades de sistemas electrolitos ha motivado su uso en el presente trabajo. Como ya se adelantaba en apartados anteriores este potencial es parecido al *RPM*, pero sustituyendo la parte repulsiva de esferas duras por un potencial blando que decae con el inverso de una potencia en  $r$ . Adicionalmente, algunos autores (Clarke *et al.*, 1986; Linse y Andersen, 1986) demostraron que la estructura de un líquido iónico simple podía ser descrita usando un potencial par efectivo de corto alcance, lo que estimuló el empleo de un procedimiento similar en esta tesis.

El potencial de Ramanathan-Friedman se puede dividir en un núcleo de corto alcance y una cola de Coulomb, que en este caso ha sido truncada y desplazada para evitar el tratamiento especial que necesitan las interacciones de largo alcance. El potencial así construido se denominará con las sigas *tsc* (*'truncated and shifted Coulomb'*)  $V^{tsc}$ , mientras que al potencial que conserva íntegra la contribución de Coulomb nos referiremos como *fcp* (*'full Coulomb potential'*). Su forma explícita es

$$V_{\mu\nu}^{tsc}(r) = \left\{ \begin{array}{ll} u_{\mu\nu}^{RF}(r) + u_{\mu\nu}^c - P_{\mu\nu}(r_{ts}) & 0 < r < r_t \\ u_{\mu\nu}^{RF}(r) + P_{\mu\nu}(r) - P_{\mu\nu}(r_{ts}) & r_t < r < r_{ts} \\ 0 & r > r_{ts} \end{array} \right\}, \quad (8.10)$$

donde  $u_{\mu\nu}^{RF}(r)$  es el potencial de Ramanathan-Friedman,  $u_{\mu\nu}^c(r)$  representa el término de

Coulomb, y  $P_{\mu\nu}(r_{ts})$  es la magnitud del desplazamiento en  $u_{\mu\nu}^c(r)$

$$u_{\mu\nu}^{RF}(r) = \frac{5377,75|q_\mu q_\nu|}{(r_\mu + r_\nu)} \left( \frac{r_\mu + r_\nu}{r} \right)^9 \quad (8.11)$$

$$u_{\mu\nu}^c(r) = \frac{q_\mu q_\nu e^2}{\epsilon r}, \quad (8.12)$$

siendo  $q_\mu$  la carga de la partícula,  $\epsilon$  la constante dieléctrica del medio, y  $e$  es la carga del electrón. La función  $P_{\mu\nu}(r)$  es un polinomio de interpolación utilizado para suavizar los efectos espúreos que se producen en la estructura par a causa del truncamiento del potencial, y su cálculo se realiza siguiendo las siguientes premisas

$$P'_{\mu\nu}(r_t) = u_{\mu\nu}^c{}'(r_t); \quad P''_{\mu\nu}(r_t) = u_{\mu\nu}^c{}''(r_t); \quad P_{\mu\nu}(r_t) = u_{\mu\nu}^c(r_t); \quad P'_{\mu\nu}(r_{ts}) = 0, \quad (8.13)$$

donde  $r_t$  es el radio de truncamiento del potencial total,  $r_{ts}$  es el límite superior en distancias para el cual se realiza el desplazamiento en el polinomio P, y ' y '' representan respectivamente la primera y segunda derivada. En todos los cálculos que se han estudiado en esta contribución  $r_{ts}$  se ha calculado siempre como  $r_{ts} = r_t + r_\alpha$ , donde  $r_\alpha$  es el radio de la partícula más pequeña. De aquí en adelante se hará referencia a  $r_{ts}$  como la distancia de truncamiento queriendo resaltar que se trata del límite más allá del cual el potencial  $V_{\mu\nu}^{tsc}(r)$  se anula. En la bibliografía se pueden encontrar numerosos casos en los que las interacciones electrostáticas han sido modificadas en una manera similar a la que nos ocupa en este capítulo (Brooks *et al.*, 1985).

#### 8.4.1. Teorías HNC, HNC3 y BHP.

El análisis de las funciones de distribución par o triple utilizando diversas teorías permite conocer hasta que punto éstas son capaces de reproducir la estructura del sistema. Aunque se han llevado a cabo tanto simulaciones como cálculos de teoría con la aproximación HNC tal y como se mencionaba en apartados anteriores, es interesante evaluar en qué medida otras aproximaciones pueden también contribuir a la caracterización de los sistemas iónicos. En este sentido los cálculos de este capítulo se refieren fundamentalmente a teorías OZ y OZ inhomogénea en sus aproximaciones respectivas HNC y HNC3, mientras que la teoría BHP se ha empleado únicamente en casos puntuales.

El hecho de que los electrolitos estén constituidos por aniones y cationes permite la aplicación inmediata de la teoría IOZ extendida para sistemas multicomponentes. En particular, su puesta en práctica resulta muy sencilla dado que en capítulos anteriores se tomó como ejemplo una mezcla binaria, que es precisamente el caso que nos ocupa ahora. En lo que respecta a la teoría IOZ usada por Attard para el cálculo de  $g^{(3)}$ , en este capítulo se ha utilizado la aproximación HNC3 que incorpora la obtención de la función



de distribución par homogénea a través del perfil de densidad de forma consistente con la estructura triple del fluido. En concreto, la evaluación de este perfil se ha llevado a cabo gracias a la ecuación TZLMBW (Triezenberg y Zwanzig, 1972), tal y como se indica en el capítulo 6. Como ya se mencionó allí, el sistema de ecuaciones (6.16) para una mezcla binaria consta de seis ecuaciones: (6.18)-(6.20) tienen como partícula fuente  $\alpha$  y (6.21)-(6.23) tienen como partícula fuente  $\beta$ . En el caso particular de los electrolitos en lugar de hablar de partícula fuente  $\alpha$  o  $\beta$  se hablará de partícula fuente  $+$  o  $-$ . El único factor de acoplamiento entre estos dos subsistemas de tres ecuaciones es el perfil de densidad  $\rho_{\alpha\beta}$ , ya que aproximadamente se cumple que  $\rho_{\alpha\beta} = \rho_{\beta\alpha}$ . Ahora bien, en todos los cálculos de esta tesis se ha desacoplado (6.16) para disminuir los requerimientos de memoria y tiempo de cálculo, y tras resolver los sistemas de ecuaciones desacoplados independientemente se ha comprobado que los perfiles de densidad que se obtenían de (6.18)-(6.20) y (6.21)-(6.23) eran algo diferentes, tal y como se ilustraba en la figura 6.12 para una mezcla de LJ. Basándonos en esto podemos afirmar que, cuando se considera un electrolito cuyos iones tienen diferente tamaño o diferente carga absoluta, al aplicar la ecuación IOZ antes mencionada en general se tendrá que  $\rho_{+-} \neq \rho_{-+}$  ya que el efecto perturbativo de la partícula fuente depende de la identidad de ésta, y la discrepancia entre  $\rho_{+-}$  y  $\rho_{-+}$  está asociada al grado de asimetría en las partículas de la mezcla que se considere.

En el supuesto de que los dos componentes iónicos tengan igual tamaño e igual carga absoluta, la condición  $\rho_{+-} = \rho_{-+}$  es exacta y en consecuencia el sistema (6.16) se transforma en dos grupos de ecuaciones que son idénticos excepto por la identidad de la carga. Este hecho reduce el número de ecuaciones a la mitad puesto que ahora (6.18)-(6.20) y (6.21)-(6.23) pueden desacoplarse sin necesidad de hacer ninguna aproximación. Tanto en el caso de electrolitos con iones simétricos (en tamaño y carga absoluta) o asimétricos (en tamaño o carga absoluta), cada sistema de tres ecuaciones se ha resuelto por medio del algoritmo GMRESNL (Saad y Schultz, 1986; Fries *et al.*, 1994) presentado en el apéndice B. Las funciones pares homogéneas calculadas con la aproximación HNC se han discretizado en una rejilla de 2048 puntos con un intervalo de malla variable ( $0,04\sigma$ - $0,08\sigma$ ) dependiendo del caso concreto.

En cuanto a la teoría BHP, únicamente se ha utilizado para electrolitos 3:3 cuando cationes y aniones tienen el mismo tamaño, de modo que se han podido realizar aproximaciones similares a las de la teoría IOZ con la consiguiente reducción del número de ecuaciones a la mitad. En concreto se cumplen las siguientes igualdades

$$t_{\alpha\alpha}^{\alpha\alpha\alpha} \text{ de (5.20)} = t_{\beta\beta}^{\beta\beta\beta} \text{ de (5.25),}$$

$$t_{\alpha\alpha}^{\alpha\alpha\beta} \text{ de (5.21)} = t_{\beta\beta}^{\beta\beta\alpha} \text{ de (5.23),}$$

$$t_{\alpha\beta}^{\alpha\beta} \text{ de (5.21)} = t_{\alpha\beta}^{\beta\beta\alpha} \text{ de (5.23)},$$

$$t_{\alpha\alpha}^{\alpha\beta\alpha} \text{ de (5.22)} = t_{\beta\beta}^{\beta\alpha\beta} \text{ de (5.24)},$$

$$t_{\alpha\beta}^{\alpha\beta\alpha} \text{ de (5.22)} = t_{\alpha\beta}^{\beta\alpha\beta} \text{ de (5.24)},$$

y paralelamente también se cumple

$$\frac{\partial c_{\alpha\alpha}^{(2)}(r)}{\partial \rho_\alpha} \text{ de (5.20)} = \frac{\partial c_{\beta\beta}^{(2)}(r)}{\partial \rho_\beta} \text{ de (5.25)},$$

$$\frac{\partial c_{\alpha\beta}^{(2)}(r)}{\partial \rho_\alpha} \text{ de (5.21)} = \frac{\partial c_{\beta\alpha}^{(2)}(r)}{\partial \rho_\beta} \text{ de (5.23)},$$

$$\frac{\partial c_{\alpha\alpha}^{(2)}(r)}{\partial \rho_\beta} \text{ de (5.22)} = \frac{\partial c_{\beta\beta}^{(2)}(r)}{\partial \rho_\alpha} \text{ de (5.24)}.$$

Las derivadas de la función de correlación directa se aproximan a partir de los resultados de la ecuación HNC para el RF. Así pues, únicamente habrá que resolver una ecuación desacoplada y un sistema de dos ecuaciones acopladas para cada caso. Para resolver estas ecuaciones se ha empleado el método GMRESNL – ver apéndice B –, siendo el parámetro  $\epsilon$  0.001. El criterio de convergencia seguido está marcado por la ecuación (5.28), consiguiéndose un valor del parámetro  $\varepsilon$  que oscila entre  $10^{-5}$  y  $10^{-10}$  para la ecuación desacoplada, y entre  $10^{-3}$  y  $10^{-5}$  para el sistema acoplado. Las funciones pares se han discretizado en una malla 2048 puntos con un tamaño de malla de  $0,04\sigma$ , y en este caso se han empleado entre 10 y 20 direcciones de búsqueda.

### 8.4.2. Simulaciones en el colectivo canónico.

En este capítulo se presentarán resultados para soluciones de electrolitos 3:3 y 1:3 a una temperatura  $T = 298,16 \text{ K}$ . En la mayoría de los casos la constante dieléctrica del disolvente empleado corresponde a la del agua ( $\epsilon = 78,358$ ), excepto en algunos casos para electrolitos 1:3 en los que se ha empleado  $\epsilon = 36,4$  correspondiente al acetonitrilo. En la Tabla 8.1 se recogen las características más generales de las soluciones que se han estudiado, como por ejemplo la relación entre diámetros de los iones  $\lambda = \sigma_{++}/\sigma_{--}$ , la concentración molar  $c$ , la fuerza iónica  $I$ , y el parámetro  $r_{ts}^*$  del potencial  $V_{\mu\nu}^{tsc}(r)$ , siendo  $r^* = r/\sigma_{--}$ . También se incluye el número de partículas  $N_{part}$  y el número total de pasos  $N_{st}$  empleados en las simulaciones. El valor del parámetro  $\lambda = 1,707$  se ha utilizado para reproducir la posición del primer pico en la función de distribución par  $g_{+-}^{(2)}$  para una

Cuadro 8.1: Características de las disoluciones de electrolito estudiadas. La fuerza iónica está definida por  $I = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} c_{\alpha} q_{\alpha}^2$  y la fracción de empaquetamiento por  $\eta = \pi(\rho_{-}\sigma_{--}^3 + \rho_{+}\sigma_{++}^3)/6$ .

Electrolito	$\sigma_{+}/\sigma_{-}$	$c(M)$	$I$	$r_{ts}^*$	$N_{part}$	$N_{st} \times 10^{-3}$	
3:3	1.0	0.89	80.0	6.5	500	1350	
		7.78	70.0	6.5	864	300	
		8.89	80.0	6.5	1372	300	
		7.78	70.0	7.5	1372	300	
$H_2O$		8.89	80.0	7.5	1372	300	
		2.0	0.89	8.0	18.5	1372	300
		1.67	15.0	16.5	2048	150	
1:3	1.707	0.89	8.0	18.5	1372	150	
		3.0	0.89	8.0	18.5	1372	150
		1.33	8.0	12.5	1728	150	
$H_2O$		2.50	15.0	12.5	2744	150	
		3.0	0.89	5.35	18.5	2744	150
1:3	1.707	1.33	8.0	12.5	1728	150	
$CH_3CN$							

disolución de  $LaCl_3$  a  $c = 0,05M$  modelada mediante el potencial de esferas duras por Hribar *et al.* (2000).

Todos los resultados de simulación presentados en este capítulo corresponden a la técnica de Dinámica Molecular y han sido realizados con el programa estándar DLPOLY (1994). La estabilización de temperatura se ha llevado a cabo utilizando el termostato de Berendsen (Berendsen *et al.*, 1984) con una constante de tiempo de 0,4 ps, siendo el paso de simulación de 0,001 ps. Por regla general el periodo de equilibrado se ha realizado durante  $5 \times 10^4$  pasos, y en la tabla I se indica el número de pasos de producción para cada caso particular. En los casos en los que se ha utilizado el potencial de Coulomb íntegro (sin truncamientos) las interacciones de largo alcance se han calculado mediante el método de las sumas de Ewald mencionado en el Capítulo 3.

### 8.4.3. Influencia del truncamiento del potencial.

Para evaluar hasta qué punto el modelo de potencial truncado reproduce el electrolito en la concepción de McMillan y Mayer (1945) se han comparado los resultados de función de distribución par  $g^{(2)}$  en el sistema que interacciona a través del potencial  $tsc$ , y el potencial de referencia  $fcp$ . En concreto, la figura 8.1.(a) se refiere al electrolito 3:3 con  $\lambda = 1,0$  y concentración  $7,78M$  ( $r_{ts}^* = 6,5$ ), y la figura 8.1.(b) a un electrolito 1:3 con  $\lambda = 1,707$

y  $c = 2,5M$ . El primer caso es bastante extremo dada su alta fuerza iónica, lo que resulta evidente por el largo alcance del ordenamiento iónico en los resultados correspondientes al potencial  $fcp$ . De hecho, en estas condiciones el sistema comienza a parecerse a una sal fundida. Sin embargo, aparte del desplazamiento de fase de los momentos entre simulación y teoría en la región de medio y largo alcance, y de las marcadas oscilaciones de las correlaciones  $tsc$ , la primera esfera de coordinación queda adecuadamente reproducida por las interacciones del potencial truncado. En consecuencia, podemos esperar que los fenómenos de agregación iónica y el ordenamiento local en este modelo sean considerados de forma apropiada. En el segundo caso referente al electrolito 1:3, que además corresponde a una fuerza iónica mucho más débil, el acuerdo entre ambos modelos es muy satisfactorio.

La utilización de un potencial truncado que elimina la contribución de largo alcance de Coulomb produce ciertos efectos espúreos en la función de distribución. En concreto se observa la aparición de un pico en las funciones de distribución  $g_{++}^{(2)}$  y  $g_{--}^{(2)}$ , y un valle en  $g_{+-}^{(2)}$  cerca del lugar de truncamiento. Esta característica se aprecia por ejemplo en las funciones de distribución par representadas en la figura 8.1, en la zona de  $r_{ts}^* = 6,5$  para el caso (a) y de  $r_{ts}^* = 12,5$  para (b) (ver tabla 8.1). Este fenómeno, que ya ha sido caracterizado con anterioridad (Linse y Andersen, 1986), es debido a un exceso de coiones a distancias próximas a la de truncamiento. Con el fin de estudiar la influencia del parámetro de truncamiento  $r_{ts}$  sobre el potencial, como ya hicieron otros autores anteriormente (Brooks *et al.*, 1985; Linse y Andersen, 1986), se han llevado a cabo cálculos de los momentos de Stillinger y Lovett para diferentes soluciones de electrolito. Puesto que los momentos (8.4) y (8.5) se cumplen para un sistema en el que las interacciones de Coulomb no están apantalladas en modo alguno, es posible emplear dichas condiciones como test para comprobar si los resultados de simulación para un sistema con potencial de corto alcance son equivalentes a los que proporciona el potencial de Coulomb. Un modo de comprobar lo anterior sería calcular las siguientes cantidades

$$ZM_i(r) = -1 - (1/Z_i) \int_0^r \left[ \sum_{j=1}^b Z_j \rho_j g_{ij}(r') \right] 4\pi(r')^2 dr' \quad (8.14)$$

$$SM(r) = -1 - (4\pi e^2 / 6\epsilon kT) \int_0^r \left[ \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n Z_i Z_j \rho_i \rho_j g_{ij}(r') r'^2 \right] 4\pi(r')^2 dr'. \quad (8.15)$$

Teóricamente los citados momentos calculados para el potencial  $V_{\mu\nu}^{tsc}(r)$  se parecerán más a los correspondientes al potencial de Coulomb cuando más grande sea el valor del parámetro  $r_{ts}$ . Una muestra de ello se recoge en la figura 8.2, en la que se han representado los momentos  $ZM_i$  y  $SM$  para una disolución de electrolitos 3:3 con  $\lambda = 1,0$  a

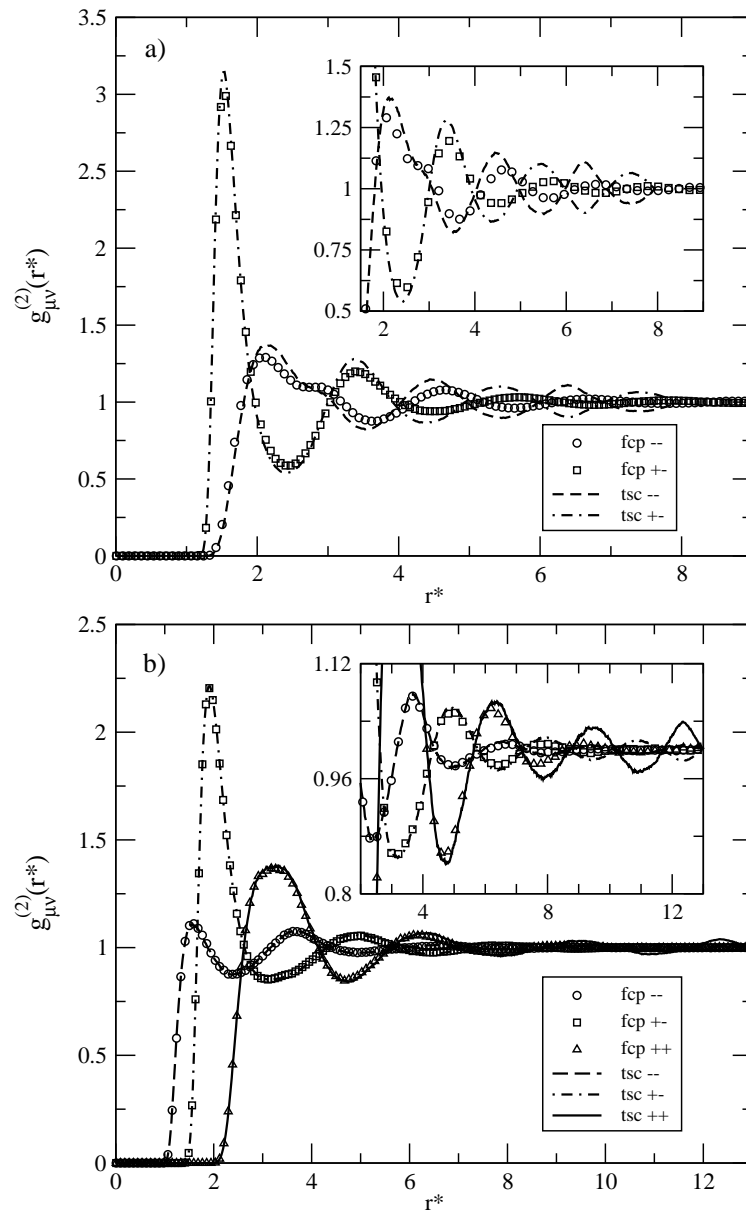
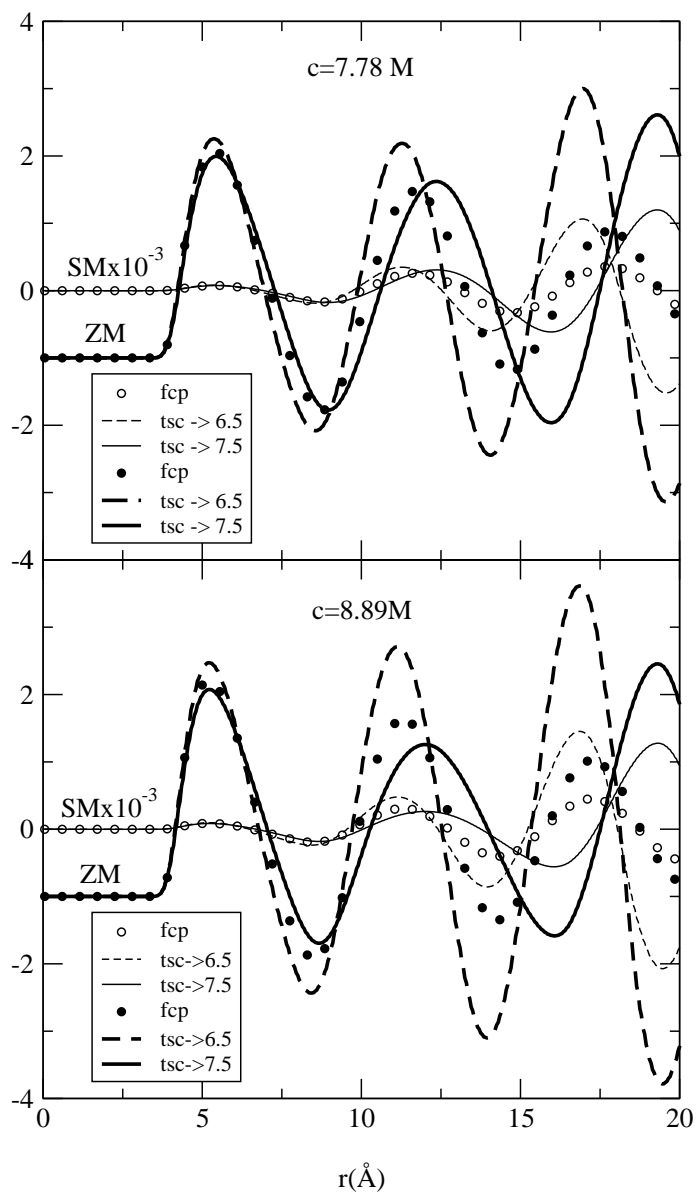


Figura 8.1: Función de distribución par de simulación MD para un el potencial de Coulomb truncado y desplazado (tsc, líneas) y el potencial de Coulomb íntegro (fcp, símbolos) en: a) un electrolito 3:3 con  $\lambda = 1,0$  y  $r_{ts}^* = 6,5$  a  $c = 7,78M$ ; b) un electrolito 1:3 con  $\lambda = 1,707$  y  $c = 2,5M$ .

Figura 8.2: Momentos de Stillinger y Lovett para una disolución de electrolito 3:3 con  $\lambda = 1,0$

dos concentraciones diferentes. Aunque de forma muy leve, en ambos casos se observa que la discrepancia entre los momentos calculados con el potencial  $fc_p$  y  $tsc$  comienza a distancias menores cuanto menor es el valor de  $r_{ts}$ , y por tanto cuanto más drástica es la reducción de la contribución de largo alcance. Estas diferencias son mucho menores cuando el valor de  $r_{ts}^*$  se incrementa hasta 18,5, tal y como queda expresado en la figura 8.3 donde están representadas estas mismas magnitudes para dos disoluciones de electrolito 3:3 y 1:3 con una asimetría correspondiente a  $\lambda = 3,0$ , ambas a una concentración de  $c = 0,89 M$ . El grado de acuerdo entre los potenciales  $fc_p$  y  $tsc$  queda reflejado en estas gráficas a través de la similitud entre símbolos y líneas en un rango amplio de distancias. De hecho, a pesar de que las discrepancias entre  $fc_p$  y  $tsc$  sean considerables para valores de  $r$  grandes, esto no supone demasiados problemas puesto que en general lo que se espera es que el acuerdo sea bueno hasta distancias próximas al valor de truncamiento del potencial, que corresponde a la zona en la que se ven con mayor claridad los efectos de la agregación.

También pueden observarse en las gráficas de la figura 8.3 las diferencias en el efecto de neutralización de carga entre los electrolitos 3:3 y 1:3. En el primer caso tanto  $ZM_-$  como  $ZM_+$  toman un valor inicial de  $-1$  y van creciendo rápidamente antes de comenzar a oscilar a medida que aumenta la distancia. Sin embargo, en los electrolitos 1:3 en el periodo inicial se observa cómo  $ZM_-$  disminuye de forma significativa antes de empezar a tomar valores mayores que  $-1$ . Este fenómeno indicaría que en las proximidades de la zona de contacto de los aniones inicialmente hay una región en que la carga negativa no sólo no tiende a neutralizarse, sino que aumentaría ligeramente. Este efecto es debido únicamente a la superioridad numérica de aniones frente a cationes en la disolución.

#### 8.4.4. *Efecto de la asimetría del tamaño iónico.*

En la mayoría de los casos los cationes y aniones de una disolución de electrolito no poseen el mismo tamaño. Para evaluar cuál es el efecto de la asimetría de tamaños en la estructura microscópica se han realizado cálculos de simulación para tres disoluciones de electrolito 3:3 a una concentración de  $c = 0,89 M$  y a diferentes valores del parámetro de asimetría de tamaño, a saber,  $\lambda = 1,0, 2,0$  y  $3,0$ . Los resultados de los momentos (8.4) y (8.5) para estas soluciones se encuentran en la figura 8.4, donde los símbolos corresponden al potencial  $fc_p$  y las líneas al potencial  $tsc$ . En las gráficas se observa que la discrepancia mayor entre los potenciales  $fc_p$  y  $tsc$  se produce para el caso  $\lambda = 1,0$ , porque como se indica en la tabla 8.1 el parámetro  $r_{ts}^*$  es muy pequeño y por tanto las diferencias entre los potenciales  $fc_p$  y  $tsc$  son mayores. Sin embargo, para  $\lambda = 2,0$  y  $\lambda = 3,0$ , donde los parámetros  $r_{ts}^*$  son iguales, el grado de similitud entre el potencial truncado y desplazado y el de Coulomb es más grande.

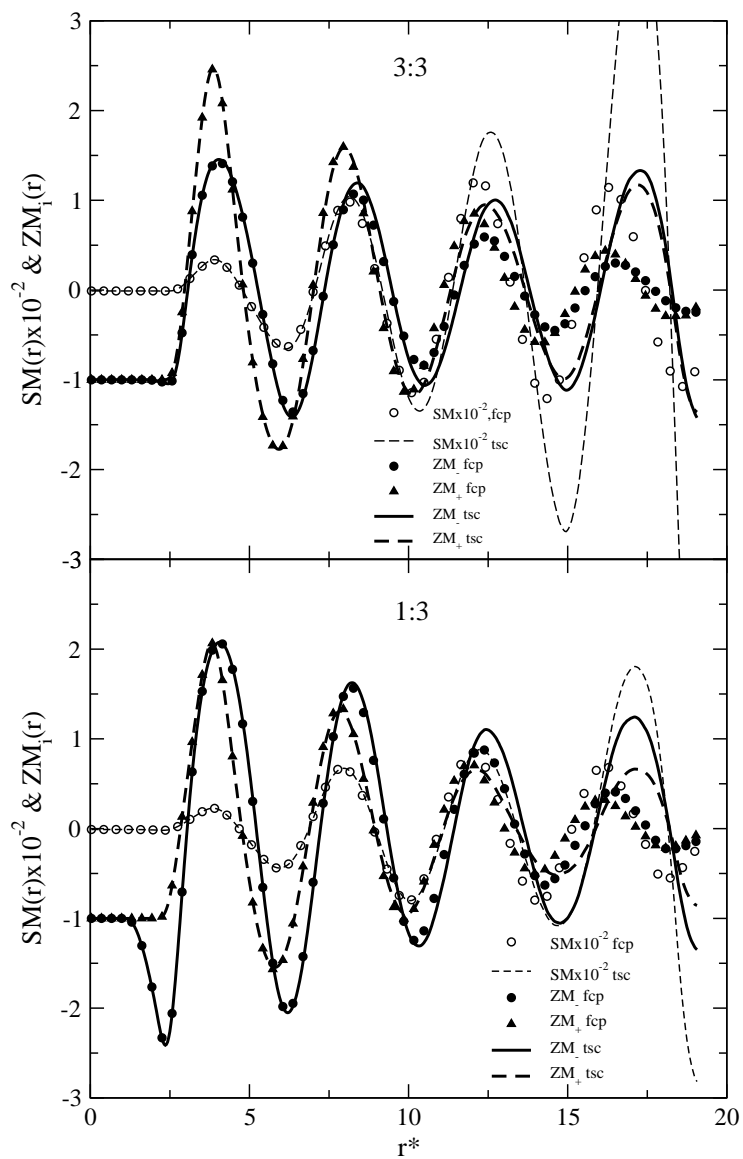


Figura 8.3: Momentos de Stillinger y Lovett para dos disolución de electrolito 3:3 y 1:3 con  $\lambda = 2,0$  y  $c=0.89M$ .



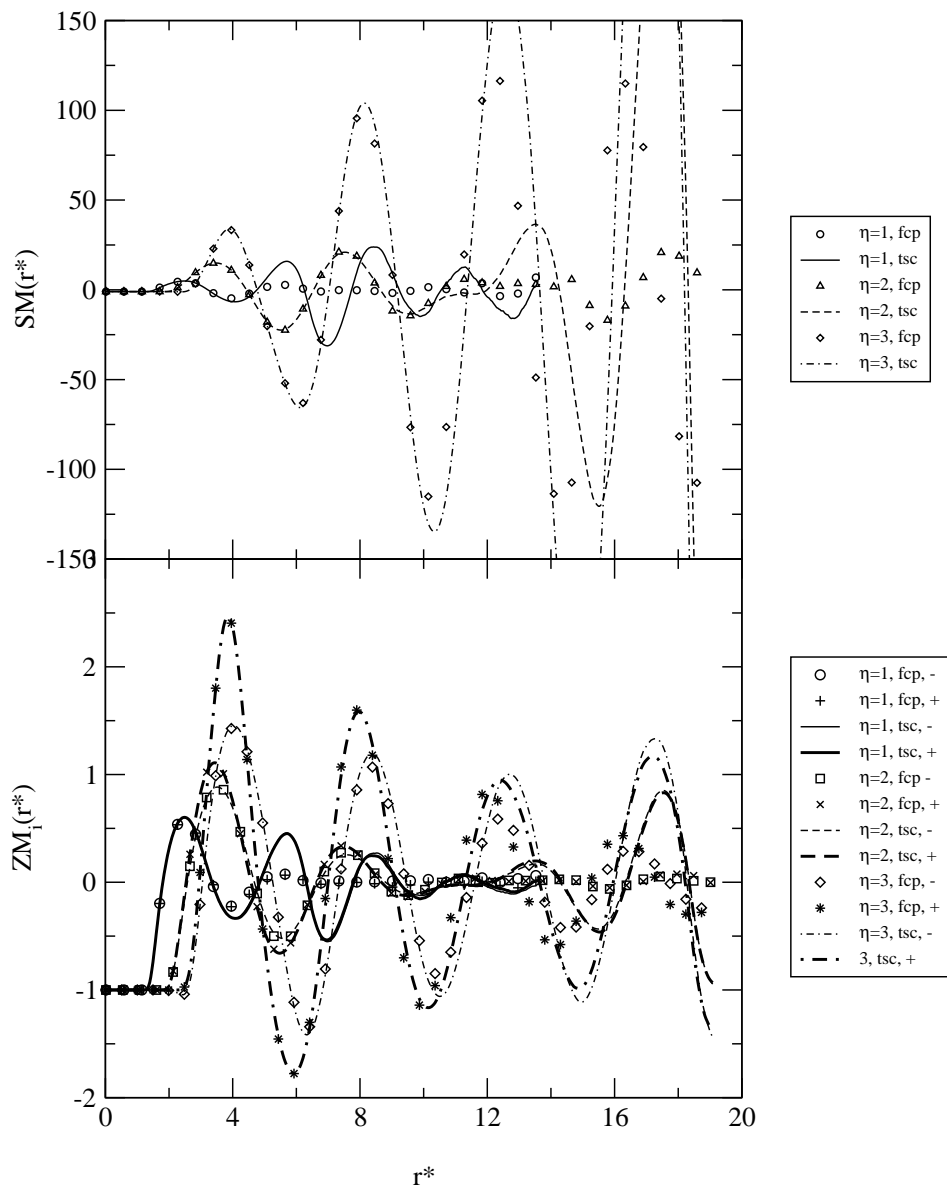


Figura 8.4: Momentos de Stillinger y Lovett para un electrolito 3:3 con  $c = 0,89M$  y diferentes valores  $\lambda$ .

### 8.4.5. Estructura par.

La idoneidad de la utilización del potencial  $tsc$  para reproducir la estructura de electrolitos ha quedado reflejada en los resultados de simulación de estructura par de la figura 8.1. En general el mismo grado de concordancia se ha obtenido en todos los casos estudiados a lo largo de esta tesis, haciendo hincapié en el hecho de que la diferencia entre  $tsc$  y  $fc$  se hace más grande cuanto mayor es la distancia de truncamiento, y por tanto cuanto menor es la reducción de la contribución de largo alcance en el potencial de Coulomb.

En lo que respecta a la teoría, en la figura 8.5 se observa por ejemplo la función de distribución par evaluada en las aproximaciones HNC y HNC3. Las discrepancias entre simulación y teoría se hacen más aparentes en el primer máximo de las funciones de distribución entre partículas iguales (en el caso 1:3 en  $g_{++}$ , que corresponde a las partículas más grandes). Este pico es debido a la presencia de agregados de partículas con carga alternante ( $++$  o  $--$ ), lo que parece sugerir la necesidad de un análisis más allá de la estructura par con el fin de conseguir una descripción precisa del sistema. En ambos casos puede verse la mejora sustancial de la aproximación HNC3 sobre la teoría HNC, lo que está de acuerdo con resultados previos en fluidos puros (Attard, 1989) y mezclas (Jorge *et al.*, 2001). Algunas leyendas de estas gráficas nos muestran dos valores de  $g_{+-}^{(2)}$ , uno señalado con  $+$  y el otro con  $-$  refiriéndose a la partícula fuente usada en cada caso. Si nos remitimos al apartado 8.4.1, cuando se habló de la teoría HNC3 para casos con asimetría de tamaño o valor absoluto de la carga, se mencionó que para facilitar los cálculos se suponía que  $\rho_{+-} = \rho_{-+}$  con el objeto de desacoplar el sistema de ecuaciones de la ecuación integral. Aunque no se muestran resultados para la totalidad de sistemas de la tabla 8.1, se ha comprobado que la aproximación del desacoplamiento en (6.16) es legítima dado que en todos los casos el desacuerdo entre  $g_{+-}^{(2)}$  y  $g_{-+}^{(2)}$  no es muy relevante.

En general los mismos efectos observados para la disolución recién comentada se pueden hacer extensivos a otros casos estudiados. En la figura 8.6 se perfila la estructura par de una disolución de electrolito 3:3 con  $\lambda = 2,0$  a una concentración  $c = 1,67 M$  y  $\epsilon = 78,358$ . La concordancia entre los datos de simulación MD para los potenciales  $fc$  y  $tsc$  se hace patente en la gráfica superior de la figura, en la que únicamente se observan discrepancias entre los dos potenciales cerca del radio de truncamiento de la cola de Coulomb. En cuanto a la gráfica inferior, no sólo se aprecia la calidad de la estructura par generada por la teoría HNC3, sino que también se observa cómo nuevamente la aproximación de  $g_{+-}^{(2)}$  obtenida a partir del sistema de ecuaciones con aniones como partícula fuente es superior a la correspondiente a  $g_{+-}^{(2)}(+)$ .

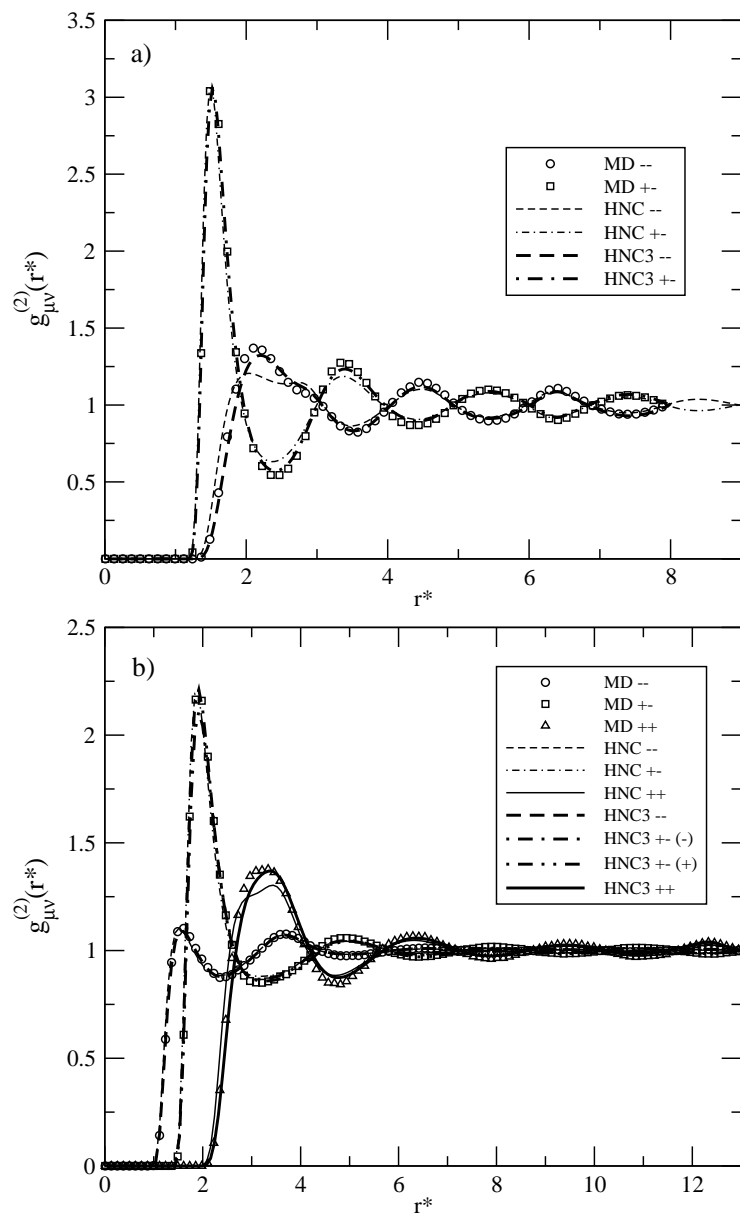


Figura 8.5: Funciones de distribución de teoría y simulación MD para el potencial truncado y desplazado presentado de los sistemas a) y b) de la figura 8.1.

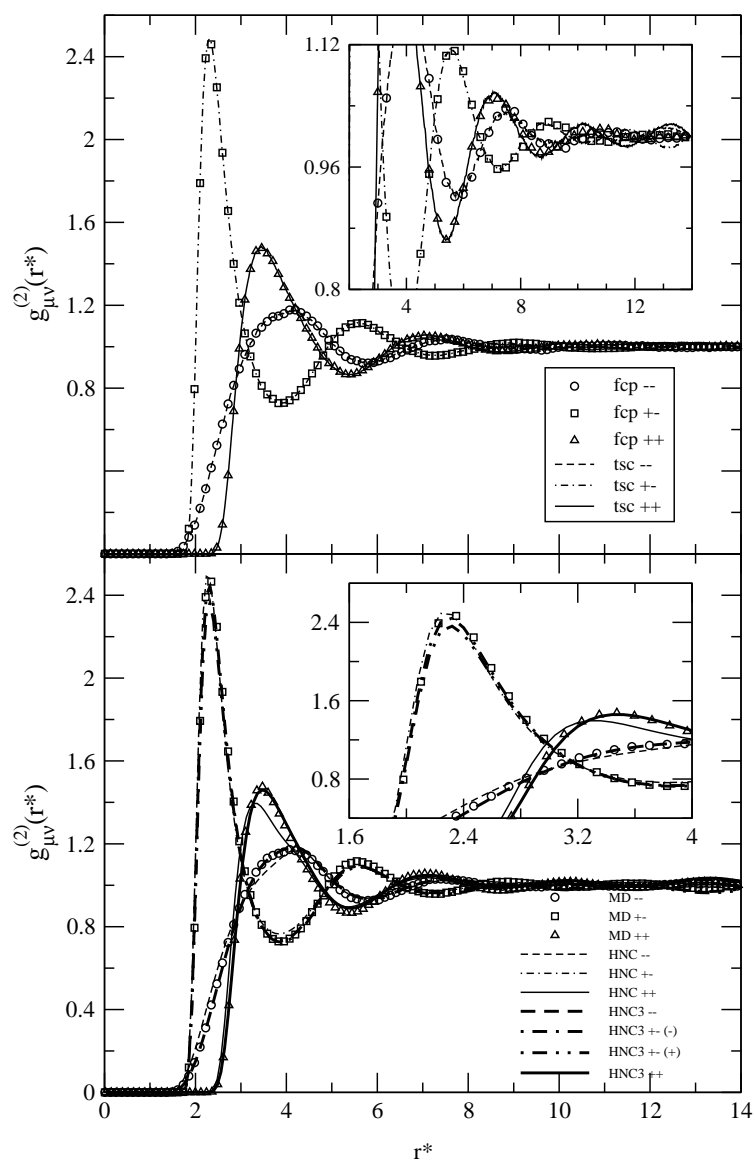


Figura 8.6: Función de distribución par para un electrolito 3:3 con  $\lambda = 2,0$  a una concentración  $c = 1,67M$  y  $r_{ts}^* = 16,5$ . Gráfica superior: comparación entre los potenciales  $fcp$  y  $tsc$ . Gráfica inferior: Simulación MD y teorías HNC y HNC3.

### 8.4.6. Estructura triple.

Una de las propiedades más ampliamente utilizada en el estudio de la estructura de líquidos es la función de distribución par. Sin embargo, a medida que crece la complejidad de los sistemas, ya sea por la aparición de efectos de orden local, de tipo asociativo, etc., hay que aumentar también la complicación de las herramientas utilizadas para caracterizarlos. En este sentido, a lo largo de esta tesis se ha comprobado que la función de distribución triple ha sido de gran ayuda para la clarificación de los resultados de estructura en el agua (Lombardero *et al.*, 1999), así como en la caracterización de la estructura par y triple en un sistema con potencial de Dzugutov (Lomba *et al.*, 2001). Hemos comprobado también que la estructura par generada en consistencia con la estructura triple es considerablemente mejor respecto a la misma aproximación a nivel de dos cuerpos.

Aquí una vez más la caracterización de la estructura triple en las disoluciones de electrolitos se va a llevar a cabo a través de la función de distribución de tres cuerpos  $g^{(3)}$ . Para cada disolución estudiada se presentarán resultados de las aproximaciones KSA, HNC3, y en algún caso también se harán cálculos de la función de distribución de tres cuerpos mediante la teoría BHP.

En la figura 8.7 se presentan resultados de  $g_{\mu\nu\gamma}^{(3)}(r, s, \theta_{12})$  para un electrolito simétrico 3:3 comparando dos estados de alta y baja densidad. Los valores de  $r$  y  $s$  elegidos corresponden a las posiciones de los picos relevantes en la función de distribución par. El hecho de que la aproximación BHP proporcione valores de  $g^{(3)}$  distintos de cero para ángulos bajos – que para las configuraciones dadas corresponden a partículas que solapan –, se debe a la imprecisión numérica debida a la transformación multidimensional inversa de Fourier de la ecuación OZ3 (Jorge *et al.*, 2001). Este hecho es característico de la inversión discreta de transformadas de Fourier de funciones que presentan un escalón (no necesariamente discontinuo) para  $r \sim \sigma$  ( $\sigma > 0$ ). Aparte de estos inconvenientes esta aproximación reproduce cualitativamente el comportamiento de las distribuciones triples de partículas de igual carga, al igual que la teoría HNC3, y en contraste con la aproximación KSA. Hay que hacer notar que las deficiencias observadas en la HNC3 provienen de las imprecisiones en la determinación del pico en la función de distribución par que interviene en el cálculo de  $g^{(3)}$  a través de (6.28). Este hecho se aprecia especialmente en la región de ángulos grandes ( $r$  grande). Este es el único estado y sistema para el que hemos realizado cálculos BHP dado que las dificultades de convergencia asociadas a la multiplicidad de soluciones han hecho impracticable su resolución para fuerzas iónicas mayores o para asimetría de carga y/o tamaño.

A medida que la concentración aumenta, la función de distribución  $g_{---}^{(3)} = g_{+++}^{(3)}$  desarrolla un máximo adicional situado alrededor de  $90^\circ$ . Aunque la KSA capta este

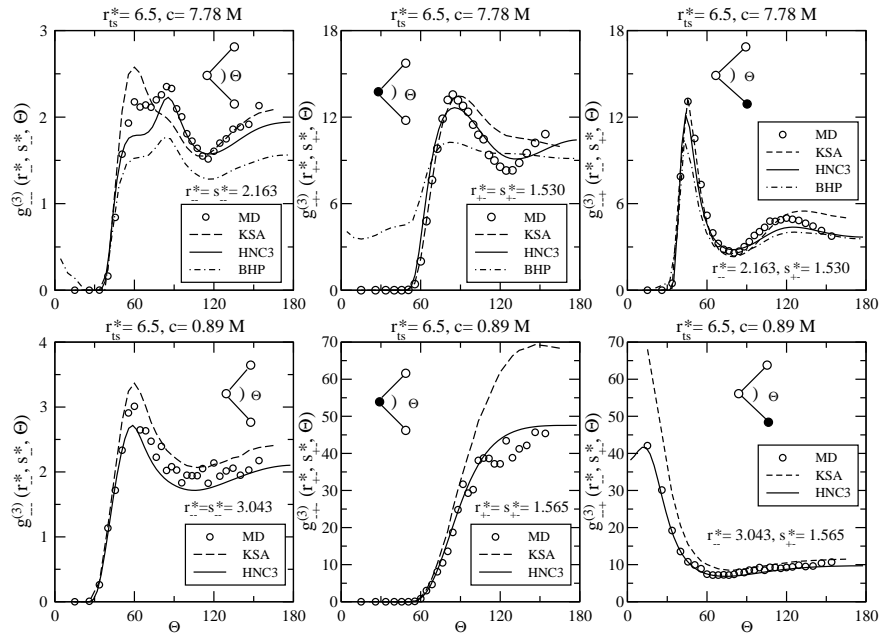


Figura 8.7: Función de distribución triple  $g_{\mu\nu\gamma}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  para un electrolito 3:3 con  $\lambda = 1,0$ . Los tres gráficos de arriba son para  $c = 7,78 M$  y los tres de abajo para  $c = 0,89 M$ .

detalle, lo sobreestima notablemente invirtiendo las alturas relativas de los picos respecto a la simulación. En  $g_{-+-}^{(3)}$  se muestra que el máximo a  $85^\circ$  se difumina a medida que la densidad disminuye y se convierte en una meseta que alcanza  $180^\circ$ , es decir, estructuras prácticamente lineales. Esto es una señal típica de la presencia de agregados abiertos en el régimen de baja densidad. Finalmente, en  $g_{--+}^{(3)}$  se observa que a concentraciones bajas la atracción  $+ -$  coloca el máximo a ángulos bajos mientras que la tercera partícula se hace notar a altas concentraciones induciendo una estructura que recuerda a la función de distribución par, con un primer pico que aparece a distancias determinadas por la repulsión del núcleo de la tercera partícula. Este efecto, sin embargo, sí es captado por la KSA.

Es conocido el hecho de que la aproximación de superposición de Kirkwood en general da buenos resultados a bajas densidades, donde supuestamente las correlaciones entre partículas no son demasiado fuertes y por lo tanto pueden ser desestimadas. En concreto, existen diversos trabajos donde se ha analizado en profundidad el rango de validez de esta aproximación (Krumhansl y Wang, 1972; Wang S.-S. y Krumhansl, 1972; Tanaka y Fukui, 1975). Sin embargo, una de las características que puede observarse en prácticamente la totalidad de los estados termodinámicos estudiados en este trabajo es que a pesar de las bajas densidades la KSA es apenas cualitativa, mostrando una clara superioridad la teoría HNC3. Esto queda reflejado en las distintas gráficas en las que se representa  $g_{\mu\nu\gamma}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Un ejemplo de ello se muestra en la figura 8.8 en la que se han representado

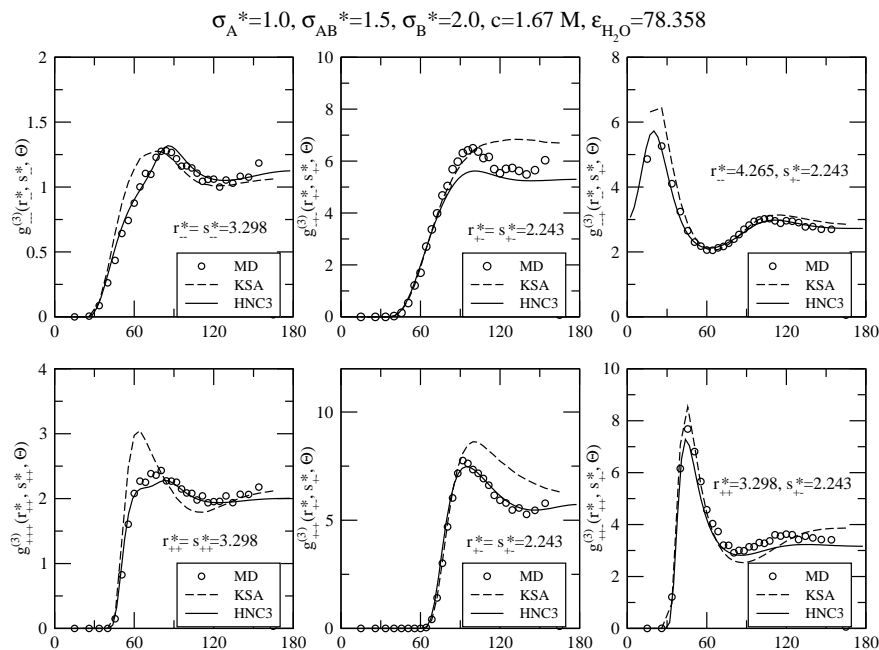


Figura 8.8: Función de distribución triple  $g_{\mu\nu\gamma}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  para un electrolito 3:3 con  $\lambda = 2,0$  y concentración  $1.67 \text{ M}$ . Las configuraciones son las mismas que las que se presentan en la gráfica 8.9.

las distintas funciones triplete para una disolución acuosa de electrolito 3:3 con  $\lambda = 2,0$  a una concentración  $c = 1,67 \text{ M}$ . Como se observa en esta figura la teoría HNC3 es capaz de captar los detalles cualitativos de la estructura triplete, a pesar de que en algunos casos cuantitativamente no consigue ajustarse a los datos de simulación. En la figura 8.9 este hecho se hace más evidente aún puesto que la diferencia entre los rasgos característicos de la simulación y la aproximación KSA es más grande todavía. Si nos remitimos a la expresión de  $g^{(3)}$  para la teoría IOZ observamos que tiene la misma naturaleza que la aproximación KSA en la medida en que ambas desarrollan  $g^{(3)}$  como un producto de tres funciones pares. Mientras que en el segundo caso las tres funciones pares del desarrollo corresponden a  $g^{(2)}$ , en el caso particular de la teoría HNC3 dos de esas funciones son  $g^{(2)}$  mejoradas a través del cálculo del perfil de densidad, y la tercera es la función  $g_o^{(2)}$  inhomogénea que esencialmente capta la influencia de la tercera partícula en un triplete determinado. Realmente es esta última función inhomogénea la que con su peso en la expresión de  $g^{(3)}$  consigue en mayor medida reproducir la estructura triplete. Prueba de ello es que en los casos en los que se ha empleado la teoría de IOZ sin optimización en la función de distribución par también se aprecia una mejora sensible en la estructura triplete.

Continuando el análisis de las disoluciones con electrolitos 3:3, es interesante fijarse en el caso de concentración  $0,89 \text{ M}$  y parámetro  $\lambda = 2,0$ ; esto es, la única variación

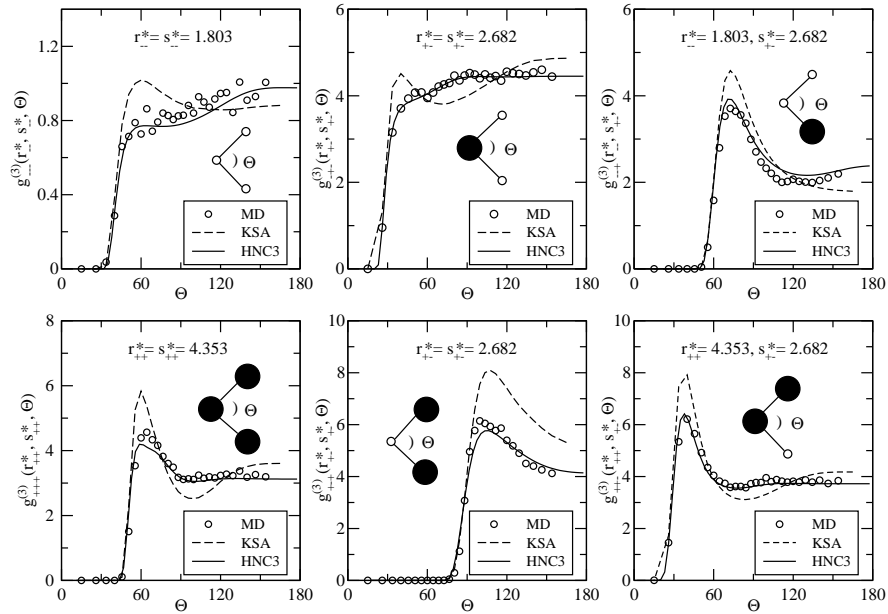


Figura 8.9: Función de distribución triple  $g_{\mu\nu\gamma}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  para un electrolito 1:3 con  $\lambda = 3,0$  y concentración  $0.89 M$ .

que se está considerando respecto a la disolución de la figura 8.8 es una disminución en la concentración. Teóricamente se espera que al tratarse de una densidad de iones más baja los resultados de la aproximación KSA sean mejores que cuando la concentración es  $1,67 M$ , y en efecto así se constata al comparar las figuras 8.8 y 8.10. Hasta ahora los resultados de la aproximación KSA analizados son consistentes en lo que respecta a su mayor capacidad para asemejarse a la simulación a medida que disminuye la densidad. Sin embargo, cuando nos remitimos al caso en el que cationes y aniones tienen el mismo tamaño y la concentración sigue siendo  $0,89 M$  (ver gráficas de la parte inferior en Fig. 8.7), observamos que el acuerdo entre la aproximación de Kirkwood y la simulación no es tan bueno como en el caso homólogo para  $\lambda = 2,0$ . De hecho, los valores de  $g^3$  en la KSA sobreestiman abiertamente los datos de simulación. Esta aparente incoherencia en la estructura triplete se debe al fenómeno de asociación ya mencionado anteriormente. A pesar de encontrarnos a una densidad baja, el hecho de que las partículas tiendan a formar agregados hace que se establezcan entre ellas correlaciones significativas que no pueden ser desestimadas por una teoría que intente captar el comportamiento estructural del sistema. Por ese motivo la aproximación KSA no es capaz de reproducir esta fenomenología, ya que precisamente al factorizar  $g^{(3)}$  en funciones pares se produce un desacoplamiento entre los pares de partículas que constituyen un determinado agregado, y por tanto quedan enmascaradas correlaciones de mayor orden. Llama la atención cómo para este caso la teoría HNC3 no solamente es capaz de perfilar las tendencias generales de la estructura triple, sino que además puede cuantificar con unos márgenes de error bastante pequeños



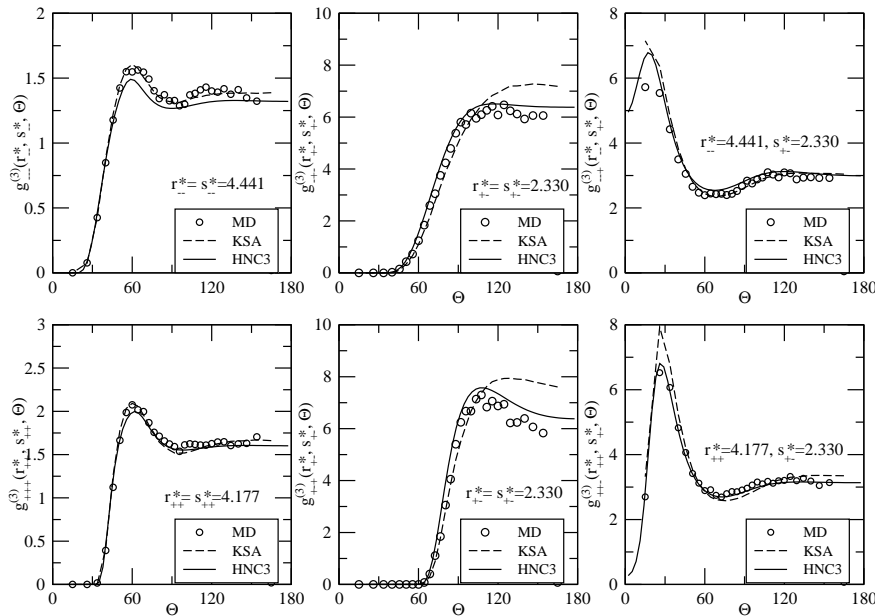


Figura 8.10: Función de distribución triple  $g_{\mu\nu\gamma}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  para un electrolito 3:3 con  $\lambda = 2,0$  y concentración 0.89 M.

los valores concretos de  $g^{(3)}$ .

Teóricamente la constatación del fenómeno de asociación debería hacerse a través de un análisis de los agregados existentes en el medio, estableciendo un criterio de distancia mínima de clustering (Bresme y Abascal, 1993) y contando los diferentes tipos de agregados (Abascal y Bresme, 1994; Rosky y Friedman, 1980). Aunque este estudio no se ha llevado a cabo en el presente trabajo, sí es posible analizar parte de la estructura de asociación del sistema atendiendo a las funciones de distribución de tres cuerpos. La figura 8.11 representa un fotograma de una configuración perteneciente a una solución como la de la parte inferior de la de la figura 8.7. Esta configuración muestra que en promedio existen huecos importantes entre las partículas, y que además éstas se disponen en estructuras bastante abiertas. Mayoritariamente aparecen grandes agregados abiertos que básicamente recorren todo el sistema (percolan). La alternancia de aniones y cationes en estas cadenas da lugar a que la función  $g_{+-}^{(3)}(r, s, \theta)$  empiece a crecer bruscamente en torno a  $60^\circ$  y se mantenga hasta el límite superior en  $\theta$ , considerando como valores de  $r_{+-}$  y  $s_{+-}$  los correspondientes al primer máximo en  $g_{+-}^{(2)}$ . El comportamiento de  $g_{--}^{(3)}(r, s, \theta)$ ,  $g_{-+-}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  y  $g_{--+}^{(3)}(r, s, \theta)$  es consistente con esta imagen del sistema.

Recientemente se han llevado a cabo investigaciones sobre el efecto de la asimetría en los tamaños de iones correspondientes a modelos primitivos de electrolitos (Romero-Enrique *et al.*, 2000; Yan y de Pablo, 2001). En estos trabajos se describe el comportamiento del sistema cerca del punto crítico, donde surgen fluctuaciones de concentración

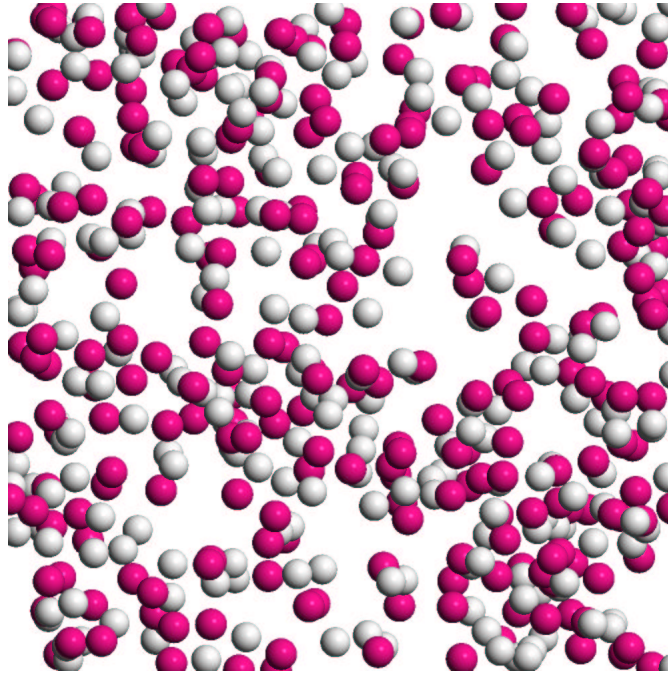


Figura 8.11: Fotograma de una configuración de simulación MD para un electrolito 3:3 con  $\lambda = 1,0$  a  $c = 0,89 M$

que dan lugar a la formación de agregados. En concreto se evidencia el hecho de que a medida que aumenta la asimetría en el tamaño de los iones también lo hace la tendencia a la asociación. Además, se hacen referencias a la formación de estructuras concretas y a cómo la asimetría en el tamaño incide directamente en el tipo de agregado atendiendo a razonamientos energéticos y estéricos. Aunque los estados termodinámicos mencionados hasta ahora aquí no se encuentran cerca de la región crítica, cabría preguntarse hasta qué punto este tipo de fenomenología se puede extender a sistemas como los que nos ocupan en este trabajo. Se ha visto que para electrolitos 3:3 a concentración  $0,89 M$  con  $\lambda = 1,0$  existen indicios de agregación con la formación de estructuras abiertas. Cabría esperar que con el aumento de la asimetría de tamaño en los iones –  $\lambda = 2,0$  – la asociación aumentase y las cadenas fueran más evidentes aún. Sin embargo no parece que sea esto lo que suceda en vista de los resultados de las figuras 8.10 y 8.12. Esta última figura recoge un fotograma de una configuración del sistema correspondiente al caso de electrolito 3:3 con  $\lambda = 2,0$  y una concentración  $0,89 M$ . En esta ocasión los iones se disponen de un modo más homogéneo a lo largo del espacio sin dejar huecos vacíos significativos en el medio. Según cabría esperar, al aumentar el parámetro  $\lambda$  en igualdad de los otros factores debería notarse un aumento en el número de cadenas o estructuras abiertas en el medio, acompañado de valores crecientes en  $g_{-+-}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  y  $g_{+--}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  a partir de valores de  $\theta$  en torno a  $60^\circ$  o  $70^\circ$ .

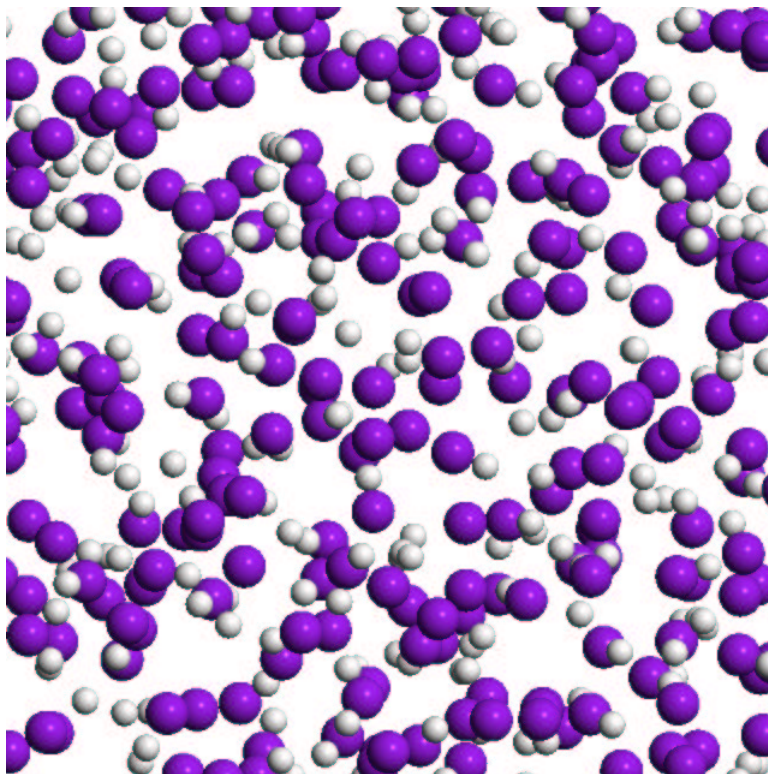


Figura 8.12: Fotograma de una configuración de simulación MD para un electrolito 3:3 con  $\lambda = 2,0$  a  $c = 0,89 M$

Teniendo en cuenta que la diferencia de tamaños iónicos no es tan grande como la estipulada en los trabajos de Yan y de Pablo (2001), se incrementó algo más el parámetro de asimetría con el fin de observar la tendencia de los resultados. Las figuras 8.14 y 8.13 toman como referencia la misma disolución de antes pero ahora haciendo que el diámetro del catión sea tres veces mayor al diámetro del anión ( $\lambda = 3,0$ ) con  $c = 0,89 M$ . Además de no existir vestigio alguno de la presencia de cadenas en el medio, las funciones de distribución de tres cuerpos no muestran rastro de estructuras lineales sino que, más bien al contrario, parecen reflejar la presencia de estructuras más cerradas o empaquetadas. Así lo indican por ejemplo las funciones  $g_{+-+}^{(3)}(r, s, \theta)$  cuyo valor disminuye considerablemente para ángulos grandes, poniendo en entredicho la existencia de cadenas caracterizadas por estructuras triplete con ángulos predominantemente abiertos.

¿Por qué se obtienen comportamientos inversos a los esperados cuando se incrementa el parámetro  $\lambda$ ? La respuesta a esta pregunta se encuentra al comparar entre sí las figuras 8.11, 8.12 y 8.14. Aunque se mantiene la concentración constante en los tres casos, el aumento del parámetro de asimetría supone no solamente una mayor disparidad en los tamaños de los iones, sino que también implica una disminución importante del volumen libre de los iones en la disolución. De este modo, a pesar de que estéricamente sea más

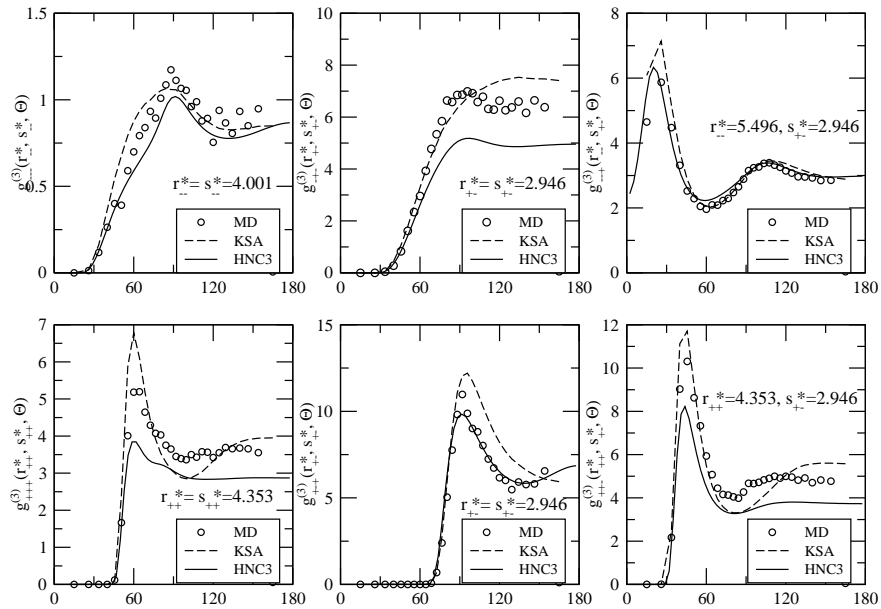


Figura 8.13: Función de distribución triple  $g_{\mu\nu\gamma}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  para un electrolito 3:3 con  $\lambda = 3,0$  y concentración 0.89 M.

favorable que las estructuras sean más abiertas, la falta de espacio en el sistema impide esa expansión de los agregados con la consecuente predominancia de un efecto de empaquetamiento típico de los sistemas densos. En otras palabras, en estas condiciones no es posible estudiar aisladamente el efecto de la asimetría iónica puesto que dicho efecto lleva asociado un aumento del grado de empaquetamiento del sistema.

Para ilustrar cómo la carga altera la estructura triple del fluido incluso en casos donde los efectos de empaquetamiento son dominantes, en la figura 8.15 se presentan resultados obtenidos para una mezcla equimolar neutra de esferas blandas (sólo repulsiones del núcleo de Ramanathan-Friedman – ec. (8.11) –), correspondiente a un sistema con  $\lambda = 3$  y  $\eta = 0,1806$ . En la misma gráfica se hace una comparación de estos resultados con los homólogos del sistema 3:3 cargado. Lo primero que se observa es una gran disminución en  $g_{---}^{(3)}$  (— ahora denota los aniones y las partículas pequeñas) debida a las repulsiones entre las cargas que dominan el comportamiento de las partículas pequeñas. Esta repulsión es también la fuente de la desaparición del pico a  $30^\circ$  presente en  $g_{--+}^{(3)}$ . Por otra parte, la organización de las partículas grandes está condicionada fundamentalmente por efectos estéricos. En resumen, como se esperaba las cargas afectan a la reorganización de las partículas pequeñas en una 'matriz' de partículas grandes que conserva su orden local relativo a pesar de la presencia de las cargas.

Para separar los efectos de asimetría de tamaño de los efectos de empaquetamiento habría que reducir drásticamente las concentraciones, y en esas condiciones estaríamos

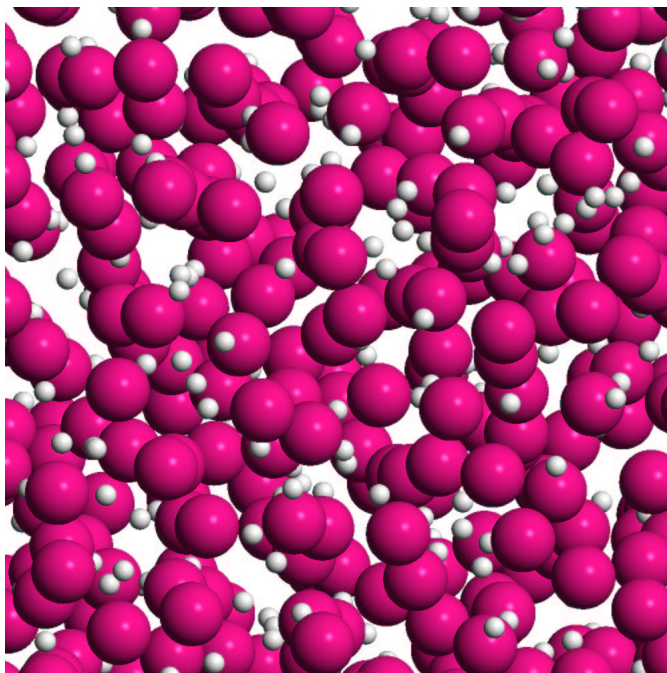


Figura 8.14: Fotograma de una configuración de simulación MD para un electrolito 3:3 con  $\lambda = 3,0$  a  $c = 0,89 M$

en la situación descrita por Yan y de Pablo (2001). Desafortunadamente, no es posible conseguir la convergencia de la ecuación HNC3 en su formulación actual para ese tipo de sistemas.

Con el fin de dar una idea tridimensional de la función de distribución triplete, y por completar el estudio de la asimetría en el tamaño iónico, en las figuras 8.16(a) y (b) y 8.17 se muestran las funciones de distribución  $g^{(3)}$  para configuraciones de triángulo isósceles ( $g^{(3)}(r, r, \theta)$ ) para la disolución de electrolito 3:3 a  $c=0.89M$  y  $\lambda = 1$ .

En la gráfica 8.16(b) se pone de manifiesto la aparición de agregados lineales a distancias pequeñas de  $r$  a través del rápido crecimiento de  $g_{-+-}^{(3)}(r_{+-}, r_{+-}, \theta)$  a ángulos bajos (próximos a  $20^\circ$ ), que se mantiene hasta prácticamente el límite superior de  $\theta$ . En esta misma gráfica se observa la desaparición del fenómeno de agregación, tal y como se deduce de la rápida disminución de  $g_{-+-}^{(3)}(r, r, \theta)$  al aumentar la distancia en la zona de ángulos grandes.

En las figuras 8.18-8.20 se representan igualmente las funciones de distribución  $g^{(3)}(r, s, \theta)$  para configuraciones de triángulo isósceles en el caso de electrolitos 3:3 a concentración 0.89M y  $\lambda = 3,0$ . En la gráfica 8.18(a) se muestra el crecimiento progresivo de  $g_{---}^{(3)}(r, r, \theta)$  al aumentar la  $r$ , casi de manera uniforme para todos los ángulos. En contraste, en la gráfica 8.18(b)  $g_{+++}^{(3)}(r, r, \theta)$  se presenta toda una zona de valores nulos en la totalidad

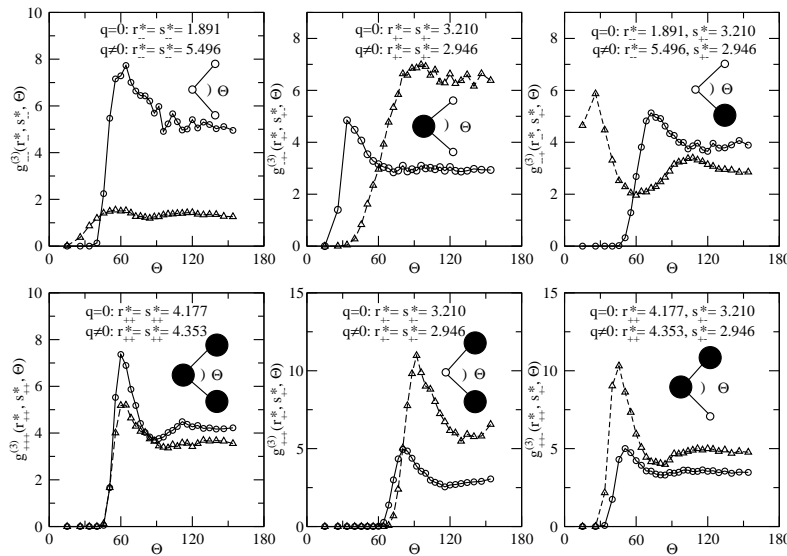


Figura 8.15: Función de distribución triple para una mezcla de esferas blandas 3:3 con  $\lambda = 3,0$  y fracción de empaquetamiento  $\eta = 0,1806$  (equivale a  $c = 0,89 M$ ), frente al electrolito correspondiente 3:3. Círculos: sistema neutro. Triángulos hacia arriba: sistema cargado. Se han pintado también las líneas como guía visual.

del intervalo  $\theta = 0^\circ - 180^\circ$  para una franja de valores de  $r$  pequeños. Esto indica precisamente la ausencia de configuraciones triplete en esa región, apoyando la idea de que el sistema se dispone en una especie de matriz de partículas grandes cuyos huecos ocupan las partículas pequeñas –los aniones en este caso–. Asimismo puede apreciarse cómo los cationes alcanzan rápidamente una distribución uniforme al aumentar  $\theta$  para casi todas las distancias.

Paralelamente, en la gráfica 8.19(a) vemos que para cada ángulo  $\theta$   $g_{-+-}^{(3)}(r, r, \theta)$  empieza a aumentar a distancias  $r_{+-}$  pequeñas hasta llegar a un valor aproximado de  $r_{+-} = 3,0$ , a partir del cual comienza a disminuir. Por otra parte, para una distancia  $r_{+-}$  determinada existe un incremento rápido de  $g_{-+-}^{(3)}(r, r, \theta)$  al aumentar  $\theta$  hasta alcanzar una distribución aproximadamente uniforme. Este último comportamiento está de acuerdo con los comentarios hechos sobre la gráfica 8.18(a), y también apoya la imagen del sistema que se comentaba entonces. En la gráfica 8.19(b) la situación es similar en lo que respecta a la variación de  $g^{(3)}$  con  $r$  para un  $\theta$  dado – aunque la perspectiva no permite apreciar totalmente este detalle –, pero sin embargo en este caso para cada distancia  $r_{+-}$  se aprecia un primer pico más pronunciado en  $g_{-+-}^{(3)}(r, r, \theta)$  al aumentar  $\theta$ . También en esta gráfica se observan de manera especial las consecuencias de la restricción del núcleo del potencial  $V_{qq}(r)$  impuesta por la repulsión de carga y el tamaño iónico. En concreto el mayor tamaño del catión hace que para un  $r_{+-}$  dado  $g_{-+-}^{(3)}(r, r, \theta)$  empiece a adquirir valores no nulos a ángulos menores que  $g_{-+-}^{(3)}(r, r, \theta)$ .

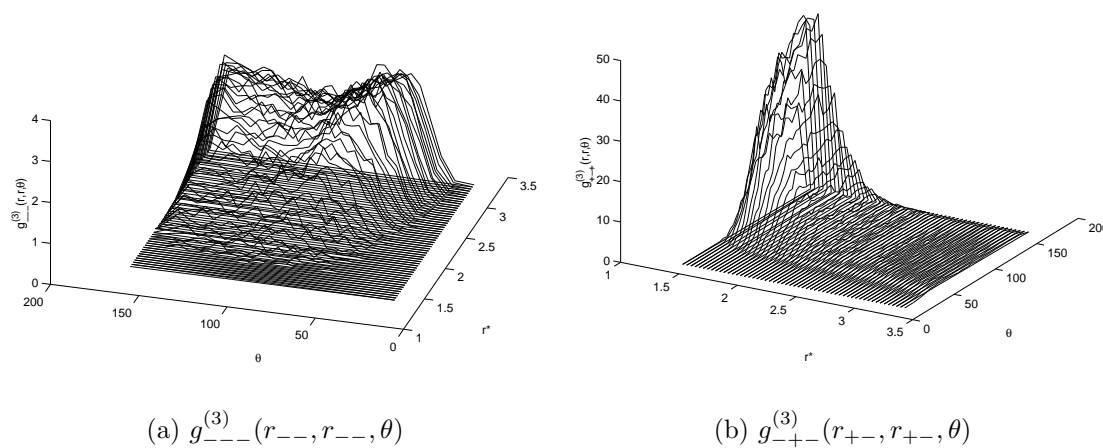


Figura 8.16: Electrolitos 3:3 a concentración 0.89 M y  $\lambda = 1,0$  ( $\epsilon = 78,358$ ).

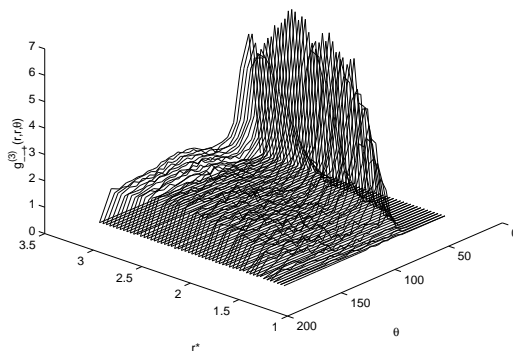
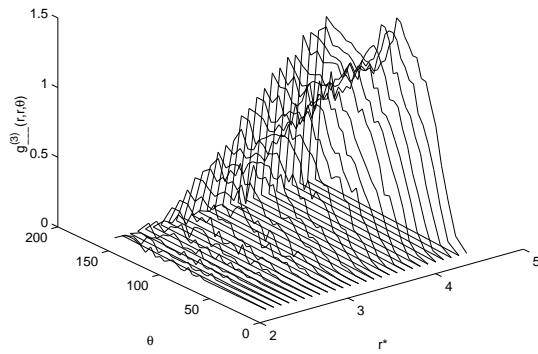


Figura 8.17: Electrolitos 3:3 a concentración 0.89 M y  $\lambda = 1,0$  ( $\epsilon = 78,358$ ).

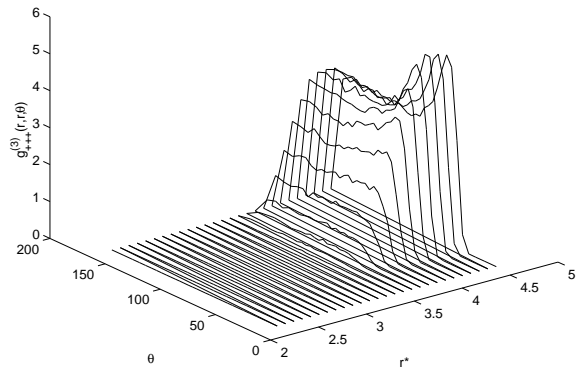
Por último, en las gráficas 8.20(a) y 8.20(b) se representan las configuraciones  $g_{--+}^{(3)}(r, r, \theta)$  y  $g_{+++}^{(3)}(r, r, \theta)$  respectivamente. Nuevamente en  $g_{+++}^{(3)}(r, r, \theta)$  se pone de relieve la ausencia configuraciones con distancias  $r_{++}$  pequeñas para todo el intervalo de  $\theta$ .

#### 8.4.7. *Influencia del disolvente.*

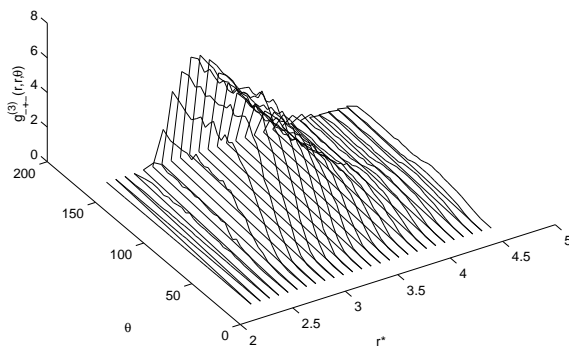
El disolvente empleado en una disolución de electrolitos tiene gran influencia en propiedades dinámicas como la conductividad de la disolución (Fuoss y Kraus, 1933) o estáticas como la propia estructura de la disolución. En este trabajo se han empleado constantes dieléctricas de 78,358 y 36,4, que corresponden respectivamente al agua y al acetonitrilo. En líneas generales el incremento de la constante dieléctrica del medio en una disolución de electrolito tiende a apantallar las fuerzas de largo alcance. Este efecto tiene lugar por-



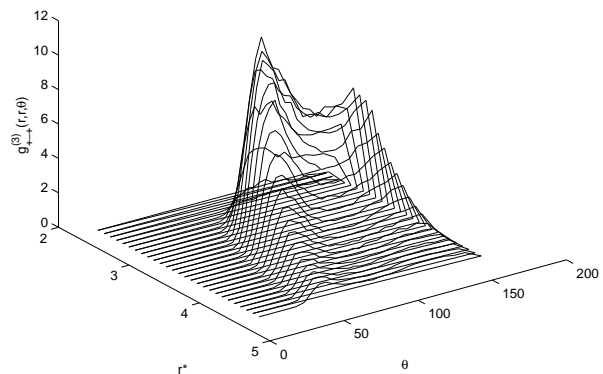
(a) g31.dat



(b) g32.dat

Figura 8.18: Electrolitos 3:3 a concentración 0.89 M y  $\lambda = 3,0$  ( $\epsilon = 78,358$ ).

(a) g33.dat



(b) g34.dat

Figura 8.19: Electrolitos 3:3 a concentración 0.89 M y  $\lambda = 3,0$  ( $\epsilon = 78,358$ ).



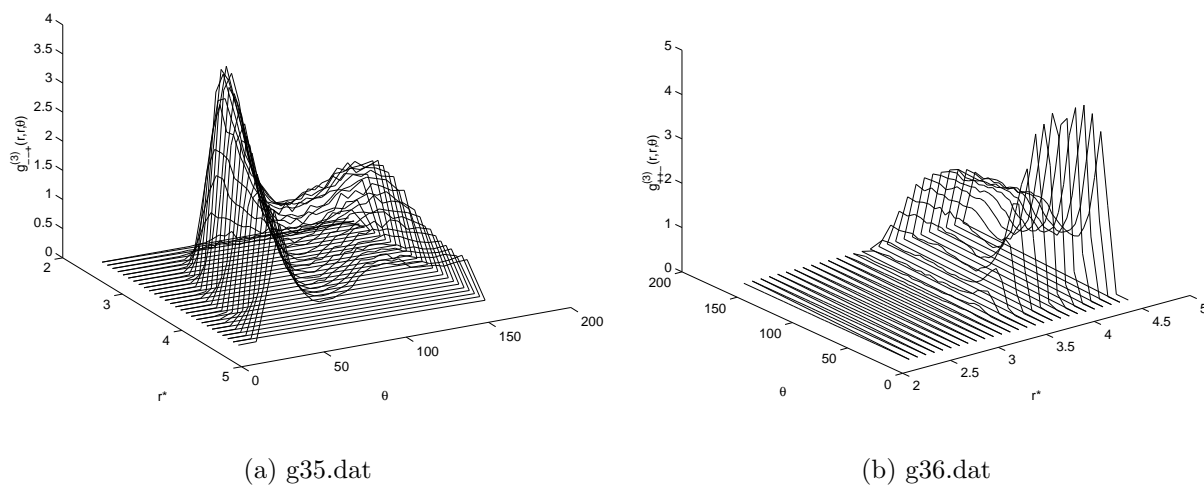


Figura 8.20: Electrolitos 3:3 a concentración 0.89 M y  $\lambda = 3,0$  ( $\epsilon = 78,358$ ).

que la mayor polaridad de las moléculas hace que éstas se orienten más fácilmente ante la presencia del campo creado por las cargas iónicas del soluto, de modo que en promedio las fuerzas de Coulomb de los electrolitos pierden su efecto. Por el contrario, los disolventes constituidos por moléculas más apolares se orientan más difícilmente y por ello su presencia no afecta tanto a la interacción entre los iones del medio.

En la figura 8.21 se analiza el efecto de la disminución de la constante dieléctrica en la disolución de electrolito 1:3 que pretende modelar el  $LaCl_3$ . Al disminuir  $\epsilon$  se observa un incremento considerable de la altura de los picos denotando una mayor asociación en el sistema. Es decir, la disminución del apantallamiento incrementa tanto la repulsión de ++ en  $g_{+++}^{(3)}$ , como la atracción +- en  $g_{--+}^{(3)}$ . Paralelamente, el desplazamiento hacia ángulos menores del pico en  $g_{--+}^{(3)}$  es una consecuencia de la mayor atracción entre las partículas +-. En la gráfica superior de esta figura se comprueba nuevamente que la función  $g_{+-+}^{(3)}$  está dominada por efectos estéricos, y por eso los resultados de KSA son peores que para  $g_{--+}^{(3)}$ . El desplazamiento vertical en los datos de HNC3 para ángulos grandes se debe una vez más a una infravaloración de los picos en la distribución par.

La influencia de la constante dieléctrica en sistemas cargados se acentúa a bajas densidades, donde las asociaciones entre partículas son bastante fuertes incluso llegando a la formación de grandes agregados. En la figura 8.22 están representadas respectivamente configuraciones correspondientes a sendas simulaciones de disoluciones de electrolitos 3:3 -  $\lambda = 1,0$  - en agua y acetonitrilo, a una concentración 0,11 M. Mientras que en la configuración perteneciente a la gráfica (a) el sistema está equilibrado, en el caso (b) no se ha conseguido estabilizar la disolución y por eso aparecen grandes núcleos de partícu-

las que bien pueden corresponder a la formación de gotas, esto es, muy probablemente nos encontramos dentro de la curva de coexistencia líquido-vapor de este sistema. En el caso (a) pueden distinguirse pequeños grupos de partículas repartidos homogéneamente por todo el sistema, mientras que en el caso del acetonitrilo los agregados son muchísimo más pronunciados. Es decir, en las mismas condiciones de temperatura, concentración y simetría en los iones, cuando el disolvente es acetonitrilo el fenómeno de asociación es mucho más acusado y parece inducir una transición gas-líquido donde el gas está formado por agregados neutros de pequeño tamaño (básicamente pares). Este estudio de este tipo de sistemas abre una vía potencial de investigación muy interesante, dado que este tipo de condensaciones de sistemas iónicos presenta una fenomenología experimental extremadamente rica (Glasbrenner y Weingärtner, 1989).

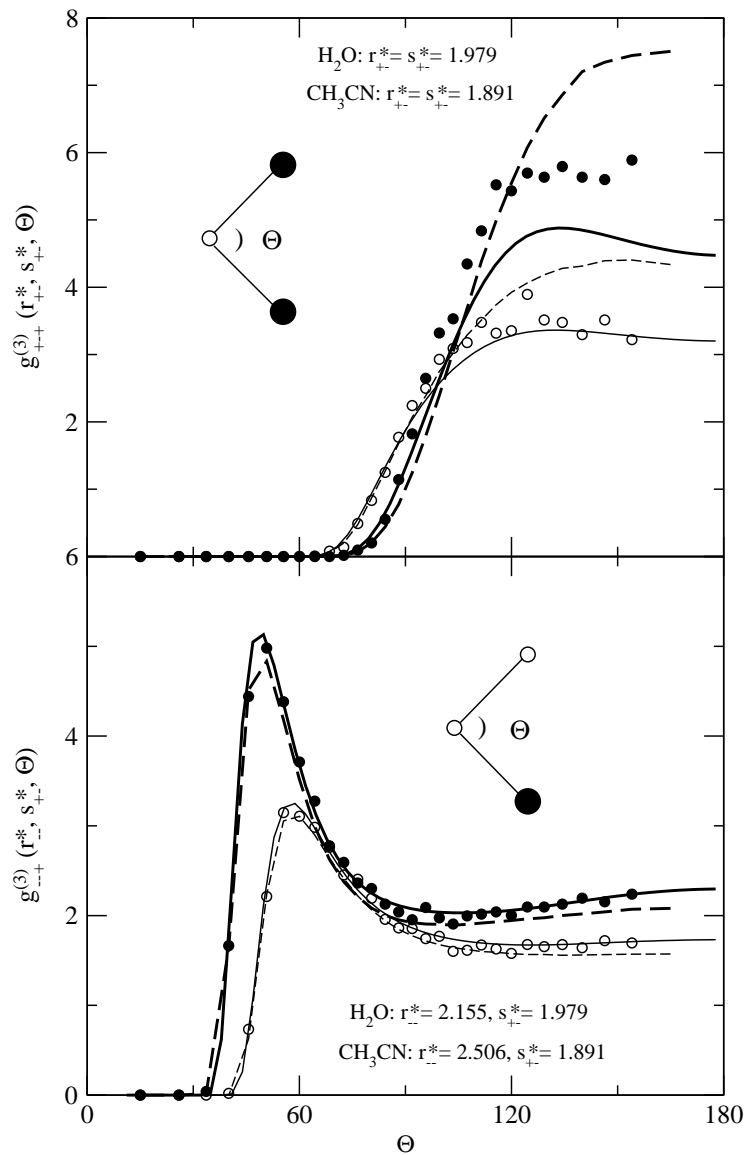


Figura 8.21: Influencia de la constante dieléctrica en la función de distribución triple para una disolución de electrolito 1:3 con  $\lambda = 1,707$  y  $c = 1,33$  M. Los círculos blancos son resultados de simulación MD para  $\epsilon = 78,358$ , y los círculos negros corresponden a  $\epsilon = 36,4$ . Los datos de la aproximación KSA están representados por líneas discontinuas, y los de HNC3 por líneas continuas. Las líneas finas son para  $\epsilon = 78,358$  y las gruesas para  $\epsilon = 36,4$ .

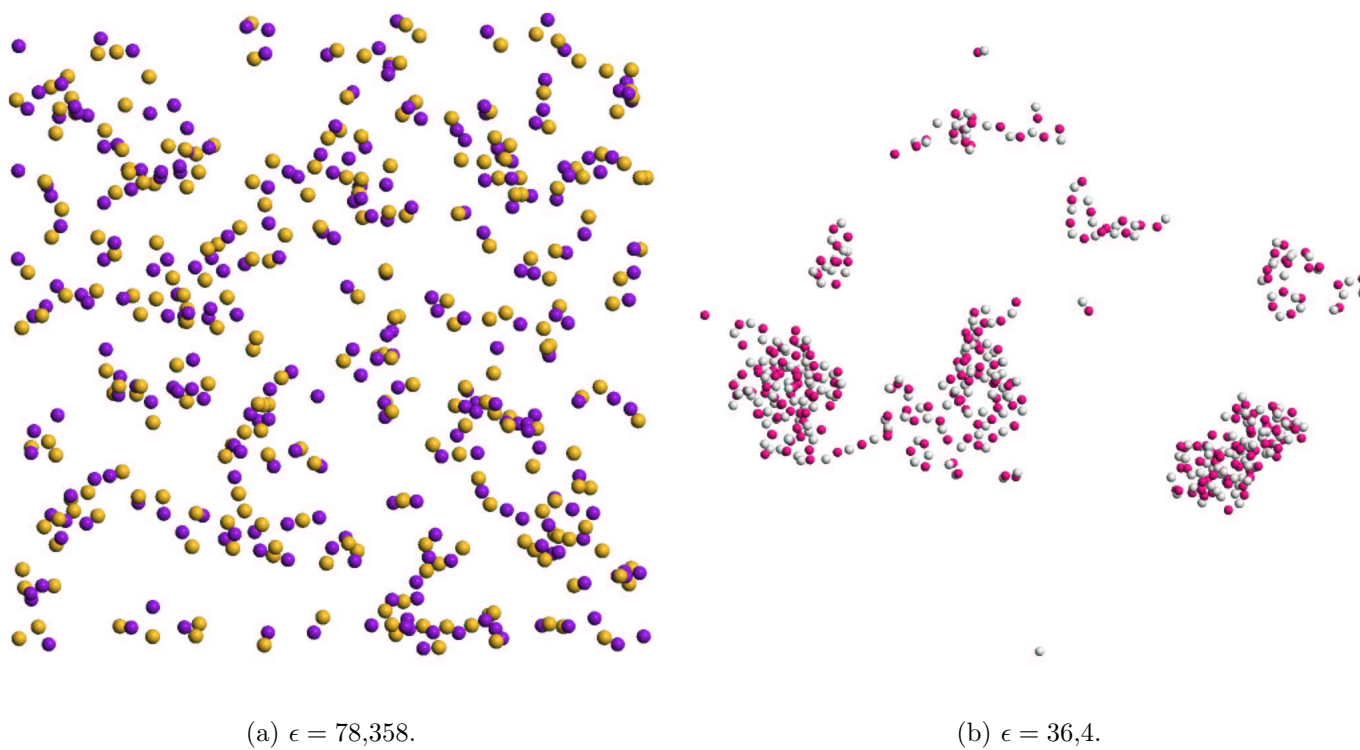


Figura 8.22: Electrolitos 3:3 a concentración 0.11 M para diferentes valores de la constante dieléctrica.



# Capítulo 9

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

□ La función de distribución radial  $g(r)$  proporciona una descripción muy valiosa sobre la estructura de un líquido, pero a veces también resulta insuficiente, incluso para fluidos monoatómicos. Un análisis más profundo en términos de las funciones de correlación de órdenes mayores aporta la información correspondiente a la disposición en el espacio de tres o más átomos.

La idea sobre la que se ha fundamentado todo este trabajo de tesis es el estudio de las correlaciones de tres cuerpos en sistemas puros y mezclas de líquidos simples. En este sentido se han analizado tanto la función de distribución triple  $g^{(3)}(r, s, \theta)$  como la función de correlación directa triple en el espacio de Fourier  $\tilde{c}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ . Para llevar a cabo este estudio se han empleado diferentes puntos de vista, y así por ejemplo se ha utilizado la simulación por ordenador (Monte Carlo y Dinámica Molecular) y también la teoría de ecuaciones integrales tipo Ornstein-Zernike. En cada caso ha sido necesario desarrollar las herramientas adecuadas específicas para los sistemas multicomponentes dada la escasez de resultados para estos sistemas en la bibliografía.

A continuación presentamos un resumen de los puntos más relevantes que se han abordado en el presente trabajo

- Generación de sendos programas – para sistemas puros y mezclas binarias – para el cálculo de función de distribución de tres cuerpos  $g^{(3)}(r, s, \theta)$  a partir de las configuraciones de una simulación.
- Determinación mediante simulación de las funciones de distribución  $g^{(3)}(r, s, \theta)$  átomo-átomo para el  $H_2O$  con el fin de justificar, entre otros, el comportamiento inesperado de la estructura  $g_{OO}^{(2)}(r)$  par frente a la temperatura.
- Extensión al caso de mezclas de la teoría BHP para el cálculo de funciones de

correlación de tres cuerpos, y su validación mediante cálculos de  $g_{\mu\nu\xi}^{(3)}(r, s, \theta)$  en mezclas de esferas duras empleando como datos iniciales los correspondientes a la teoría SCVM.

- Análisis del ansatz de  $c^{(3)}(r, s, t)$  de la teoría BHP, y estudio de la multiplicidad de las funciones  $t(r)$  para el caso de mezclas empleando como ejemplo la función escalón.
- Extensión a sistemas multicomponentes de la teoría IOZ en la formulación de Attard para el cálculo de  $g^{(3)}(r, s, \theta)$ , y validación de dicha teoría mediante cálculos en mezclas de LJ (HMSA3) y mezclas de esferas duras (ISCVM).
- Desarrollo de un programa que calcula los factores de estructura  $S_{\mu\nu}^{(2)}(k)$  y  $S_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  en mezclas binarias de líquidos simples a partir de las configuraciones de una simulación, y también de un programa de cálculo de las funciones de correlación directa triple de mezclas  $\tilde{c}_{\mu\nu\xi}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ . Ambos códigos implementan el cálculo de los errores asociados a las magnitudes anteriores.
- Análisis de la estructura par y triple de un sistema modelado con el potencial de Dzugutov que reproduce el comportamiento de vitrificación de un metal líquido a bajas temperaturas. Los cálculos de estructura se han llevado a cabo en las aproximaciones teóricas RHNC, HNC y HNC3, y se han empleado los resultados de simulación MD como referencia. Asimismo se han realizado comparaciones con el mismo sistema en condiciones propias del líquido, y también con un fluido de LJ usando diferentes aproximaciones.
- Estudio de electrolitos 3:3 y 1:3 según el tratamiento de McMillan-Mayer empleando el potencial truncado y desplazado de Ramanathan-Friedman. Este potencial consta de un núcleo repulsivo (potencial RF propiamente dicho) y de una cola convenientemente truncada y desplazada (potencial de Coulomb). En concreto se ha estudiado la estructura par y triple de cada disolución haciendo hincapié en su relación con diferentes aspectos como son: la concentración de las especies iónicas, la asimetría de tamaño en los iones, y el efecto del disolvente a través de la constante dieléctrica del medio.

□ Un análisis detallado del trabajo resumido en los puntos anteriores permite extraer las siguientes conclusiones

- ⇒ La teoría BHP en el caso de sistemas multicomponentes proporciona buenos resultados para  $g^{(3)}(r, s, \theta)$  y  $c^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  para mezclas binarias de esferas duras a partir de la estructura par generada por la aproximación SCVM.

- ⇨ La aproximación al cálculo de  $g^{(3)}(r, s, \theta)$  mediante la teoría IOZ en mezclas binarias da resultados buenos para sistemas binarios de LJ con asimetrías de tamaño razonables, cuando se emplean como datos para el fluido homogéneo los obtenidos a partir de las teorías HNC y HMSA.
- ⇨ El cálculo de la función de distribución triple  $g^{(3)}(r_{OO}, s_{OO}, \theta)$  en el agua permite justificar el comportamiento inesperado de  $g^{(2)}(r_{OO})$  con la temperatura como un efecto atribuible al promediado implícito en las funciones de distribución par. La función  $g^{(3)}(r_{OO}, s_{OO}, \theta)$ , sin embargo, al considerar las correlaciones con terceras partículas pone de manifiesto los fenómenos derivados del orden local típico por ejemplo de los sistemas tetraédricos como el agua.
- ⇨ La obtención del perfil de densidad y de la función de distribución par inhomogénea de modo consistente dentro del formalismo de la ecuación IOZ ideado por Attard para el cálculo de  $g^{(3)}(r, s, \theta)$  permite obtener funciones de distribución pares de gran calidad. La inclusión de las correlaciones triplete en el cálculo permite que estas funciones pares reproduzcan rasgos típicos de la estructura de líquidos asociados a un orden local especial. En el caso del potencial de Dzugutov se ha comprobado que la teoría HNC3 es capaz de reproducir el hombro característico que aparece en el segundo pico de la función de distribución par, y que es característico del orden icosaédrico del sistema de Dzugutov superenfriado.
- ⇨ La teoría BHP proporciona directamente resultados de  $\tilde{c}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ , y las funciones de distribución triple  $g^{(3)}(r, s, \theta)$  han de calcularse haciendo la transformada inversa de  $h^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ . Sin embargo, en el formalismo IOZ empleado por Attard se obtienen de modo directo las funciones de distribución triple  $g^{(3)}(r, s, \theta)$ , mientras que  $c^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  ha de calcularse a través de la ecuación OZ3 previa transformada de Fourier de doble de  $h^{(3)}(r, s, \theta)$ . Por todo lo anterior se concluye la teoría IOZ en el formalismo de Attard es más apropiada para el cálculo de funciones de distribución triple, mientras que las cantidades transformadas de Fourier y la propia función de correlación directa triple se obtienen de modo más sencillo a partir de la teoría BHP.

En resumen, disponemos de un conjunto bastante completo de técnicas complementarias para predecir la estructura triple de fluidos densos y sistemas con grados apreciables de agregación, proporcionando así la base para el desarrollo de teorías de cristalización mejoradas, teorías de acoplamiento de modos para el estudio de fenómenos dinámicos, o incluso teorías sofisticadas para la descripción de estados electrónicos y espectros de absorción en medios desordenados.





# Apéndice A

## LA ECUACIÓN ORNSTEIN-ZERNIKE PAR.

### A.1. *Introducción.*

Dentro de las teorías que están enfocadas al cálculo de las funciones de distribución par pueden distinguirse dos grandes grupos

- ⇨ aquellas que se obtienen a partir de la expansión en términos de una variable intensiva, como por ejemplo la expansión diagramática en términos de la actividad.
- ⇨ las que se derivan de una jerarquía de ecuaciones que relaciona  $\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  con  $\rho^{(n+m)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \dots, \mathbf{r}_m)$ .

La ecuación de Ornstein-Zernike (OZ) pertenece a este primer grupo mientras que la ecuación de fuerza (2.64) al segundo.

La ecuación OZ par define la función de correlación directa  $c^{(2)}(r_{12})$  como una de las contribuciones en que puede dividirse la función de correlación total par  $h^{(2)}(r)$

$$h^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) = c^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) c^{(2)}(\mathbf{r}_{13}) h^{(2)}(\mathbf{r}_{32}) d\mathbf{r}_3. \quad (\text{A.1})$$

La otra contribución viene dada por el segundo miembro en (A.1) y da cuenta de la influencia propagada directamente de la partícula 1 sobre la tercera partícula 3, que a su vez ejerce su influencia sobre 2 directa o indirectamente. Esto se ve más claramente

desarrollando algo más (A.1)

$$h(\mathbf{r}_{12}) = c(\mathbf{r}_{12}) + \int \rho(\mathbf{r}_1)c(\mathbf{r}_{13})c(\mathbf{r}_{23})d\mathbf{r}_3 + \int \int \rho(\mathbf{r}_3)\rho(\mathbf{r}_4)c(\mathbf{r}_{13})c(\mathbf{r}_{24})c(\mathbf{r}_{34})d\mathbf{r}_3d\mathbf{r}_4 + \int \int \int \rho(\mathbf{r}_3)\rho(\mathbf{r}_4)\rho(\mathbf{r}_5)c(\mathbf{r}_{13})c(\mathbf{r}_{24})c(\mathbf{r}_{35})d\mathbf{r}_3d\mathbf{r}_4d\mathbf{r}_5, \quad (\text{A.2})$$

donde hemos omitido los superíndices que reflejan el carácter par de estas funciones, tal y como se hará en lo que sigue.

El alcance de  $c(r_{12})$  es comparable al del potencial par  $V_2(r_{12})$ , mientras que  $h(r_{12})$  generalmente tiene un alcance mayor, muy especialmente en las proximidades del punto crítico, donde su integral espacial diverge. Además, la estructura de  $c(r_{12})$  es mucho más simple que la de  $h(r_{12})$ . Todos estos comentarios acerca del alcance de las funciones han de considerarse con cierto cuidado en los fluidos iónicos. En estos sistemas entran en juego fenómenos de apantallamiento que por ejemplo hacen que el alcance de  $h(r)$  decrezca de manera exponencial a distancias intermoleculares grandes, mientras que  $c(r)$  conserva el alcance similar al del potencial de interacción. En estos casos, por tanto, el alcance de  $c(r)$  es mayor que el de  $h(r)$ .

Para un fluido isótropo la relación OZ adquiere la forma

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(r')h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)dr'. \quad (\text{A.3})$$

Si se hace la transformada de Fourier en los 2 miembros de (A.1) se llega a la ecuación

$$\tilde{h}(\mathbf{k}) = \frac{\tilde{c}}{(1 - \rho\tilde{c})}, \quad (\text{A.4})$$

donde las tildes '˜' sobre las funciones indican precisamente la transformada de Fourier.

## A.2. La relación de cierre.

En definitiva, la ecuación OZ2 (A.1) se puede considerar como una definición de la función de correlación directa  $c(r_{12})$ . Si se dispusiera de otra ecuación que relacionara  $c(r)$  con  $g(r)$  o  $h(r)$ , entonces para un potencial par intermolecular determinado se tendría un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas. A la ecuación genérica

$$c(r) = F^{RC}(V_2(r)) \quad (\text{A.5})$$

comunmente se le denomina relación de cierre.

Antes de describir la expresión general para la relación de cierre introduciremos una serie de definiciones. Sabemos que la función de distribución par de un gas diluido viene dada por

$$g(r) = e^{-\beta V(r)}, \quad (\text{A.6})$$

de manera que en general la función de distribución par de un fluido se puede expresar en términos de la  $g(r)$  del gas diluido multiplicada por un factor de corrección que considere las desviaciones del comportamiento (A.6) a bajas densidades

$$g(r) = y(r)e^{-\beta V(r)}, \quad (\text{A.7})$$

donde

$$y(r) = e^{-\beta(w(r)-V(r))}. \quad (\text{A.8})$$

En este punto podemos definir una nueva función

$$\varpi(r) = -\beta(w(r) - V(r)). \quad (\text{A.9})$$

Si se hace un desarrollo de diagramas de  $\varpi(r)$  es posible demostrar que esta función se puede separar en dos contribuciones

$$\varpi(r) = \gamma - B(r), \quad (\text{A.10})$$

donde  $\gamma$  es la denominada función de correlación indirecta ( $\gamma = s = h - c$ ) y  $B(r)$  es la función puente. Utilizando estas funciones se puede reescribir (A.7)

$$g(r) = e^{-\beta V(r) + \gamma - B(r)}. \quad (\text{A.11})$$

Esta ecuación facilita mucho los cálculos puesto que permite expresar la función de distribución radial en términos de funciones que intervienen directamente en la ecuación integral OZ.

### A.2.1. La relación de cierre de Percus-Yevick.

La función de correlación directa se introdujo para representar en cierto sentido la correlación entre dos partículas en un sistema que contiene las  $N - 2$  partículas restantes. Por tanto, resulta razonable representar esa correlación directa como

$$c(r) = g_{total}(r) - g_{indirecta}(r), \quad (\text{A.12})$$

donde  $g_{total}(r)$  es la función de distribución radial (2.63), y  $g_{indirecta}(r)$  es la función de distribución radial pero sin la contribución directa debida al potencial de interacción  $V(r)$

$$\begin{aligned} c(r) &= e^{-\beta w(r)} - e^{-\beta[w(r)-V(r)]} \\ &= g(r)e^{-\beta V(r)} - y(r) \\ &= f(r)g(r), \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

donde  $f(r)$  es la función de Mayer

$$f(r) = e^{-\beta V(r)} - 1. \quad (\text{A.14})$$

Esta aproximación para  $c(r)$  se denomina aproximación de Percus-Yevick (PY).

### A.2.2. *La aproximación HNC.*

Si se lineariza la ecuación (A.13) se llega a otra aproximación

$$\begin{aligned} c(r) &= e^{-\beta w(r)} - 1 - \beta[w(r) - V(r)] \\ &= g(r) - 1 - \ln y(r) \\ &= f(r)g(r) + y(r) - 1 - \ln y(r). \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Esta es la denominada aproximación de la cadena hiperreticulada (HNC), y además supone que la función puente es nula. En tal caso escribiendo (A.15) en función de (A.11) y teniendo en cuenta que  $B(r) = 0$

$$c(r) = e^{-\beta V(r) + \gamma(r)} - \gamma(r) - 1. \quad (\text{A.16})$$

### A.2.3. *La aproximación RHNC.*

La teoría RHNC (*reference hypernetted chain*) consiste en suponer que la función puente es igual a la de un sistema de referencia conocido y bien caracterizado.

$$B(r) = B_o(r), \quad (\text{A.17})$$

de manera que la relación de cierre quedaría de la forma

$$c(r) = e^{-\beta V(r) + \gamma + B_o(r)} - \gamma(r) - 1. \quad (\text{A.18})$$

Por lo general el sistema elegido es el de esferas duras, aunque lo deseable es que se trate de un marco de referencia que conserve las propiedades fundamentales del fluido que se quiere estudiar.

Siguiendo a Rosenfeld y Ashcroft (1979) en el que proponían que  $B(r)$  debía ser esencialmente la misma para todos los potenciales  $V(r)$ , Lado *et al.* (1983) consideraron  $V_o(r)$  como función un parámetro ajustable cuyo valor óptimo debía determinarse requiriendo la minimización de la energía libre. El único parámetro a optimizar cuando el sistema de referencia es el de esferas duras es precisamente el diámetro de la esfera  $d$ , y en tal caso el criterio de minimización de la energía libre proporciona la condición

$$\rho \int d\mathbf{r} [g(r) - g_{HS}(r)] \frac{\partial B_{HS}(r; d)}{\partial d} = 0 \quad (\text{A.19})$$

### A.2.4. *La aproximación HMSA.*

La idea de combinar diferentes teorías con el fin de obtener una buena aproximación en la relación de cierre fue considerada por Rogers y Young (1984), quienes emplearon

las relaciones de cierre PY (a distancias cortas) y HNC (a distancias largas) para dar lugar a la denominada ecuación integral Rogers-Young (RY). La combinación se realiza de forma que la compresibilidad isoterma obtenida a partir del teorema de fluctuación y de la ecuación del virial sean consistentes. Esta aproximación da buenos resultados para el potencial de esferas duras, pero no obstante es inadecuada para potenciales blandos. A partir de la ecuación RY, Zerah y Hansen (1986) propusieron una nueva ecuación integral autoconsistente que interpola entre las relaciones de cierre HNC y 'soft core MSA' (SMSA), que es una extensión de la MSA adecuada para potenciales blandos. Esta aproximación denominada HMSA se basa en la separación del potencial par en su parte repulsiva y atractiva  $V = V^{att} + V^{rep}$ , que siguiendo la formulación WCA (Weeks *et al.*, 1971) adquiere la forma

$$\begin{aligned} V^{att}(r) &= V(r) - V(r_m), r \leq r_m \\ &= 0, r \geq r_m \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

$$\begin{aligned} v^{rep}(r) &= V(r_m), r \leq r_m \\ &= V(r), r \geq r_m, \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

siendo  $r_m$  la posición del mínimo de potencial.

La relación de cierre HMSA adquiere la forma

$$\begin{aligned} g^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}) &= \left\{ 1 - \frac{\exp [m(r_{12}) (-V^{att}(r_1, r_2, \theta_{12}) + s^{(2)}(r_1, r_2, \theta_{12}))] - 1}{m(r_{12})} \right\} \\ &\times \exp [-\beta V^{rep}(r_1, r_2, \theta_{12})], \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

donde  $m(r_{12}) = 1 - \exp(-\alpha r_{12})$  es la función de mezcla y  $\alpha$  el parámetro que controla la consistencia termodinámica, imponiendo la consistencia entre las ecuaciones de estado del virial y compresibilidad isoterma obtenida a partir del teorema de fluctuación

$$\left( \frac{\partial \beta P}{\partial \rho} \right)_{virial} = (\rho K_B T \chi_T)^{-1} = 1 + \rho \tilde{h}(0). \quad (\text{A.23})$$

### A.2.5. La aproximación SCVM.

La función puente de Verlet (Verlet, 1980) propone una dependencia funcional de  $B(r)$  con la función  $\gamma$  de la forma

$$B(r) = \frac{1}{2} \frac{a_2 \gamma^2}{1 + a\gamma}, \quad (\text{A.24})$$

donde los parámetros  $a_2$  y  $a$  se ajustan tomando como referencia propiedades de un sistema conocido. Con posterioridad Labík *et al.* (1991) modificaron (A.24) para darle la

forma más general

$$B(r) = \frac{1}{2} \frac{a_2 \gamma^2(r)}{1 + a(\rho) \gamma(r)}, \quad (\text{A.25})$$

siendo  $a$  un parámetro dependiente de la densidad y de la geometría molecular. Habitualmente  $a_2 = 1$ . La expresión (A.25) se conoce con el nombre de aproximación de Verlet modificada (VM) y da muy buenos resultados para el sistema de esferas duras, diatómicas y esferocilindros duros.

Forzando la consistencia local entre la presión del virial y la compresibilidad isoterma (A.23), y entre la presión del virial y el potencial químico

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + \rho \left[ \frac{\partial(\beta F^{ex}/N)}{\partial \rho} \right], \quad (\text{A.26})$$

se impone un doble criterio de consistencia para determinar  $a_2$  y  $a(\rho)$  que proporciona muy buenos resultados para mezclas de esferas duras (Lomba *et al.*, 1996). La aproximación así formulada se ha denominado SCVM (*self consistent Verlet's Modified*). En sistemas multicomponentes la ecuación (A.26) está relacionada con la ecuación de Gibbs-Duhem (McQuarrie, 1976)

$$\frac{1}{\rho} = \sum_{\nu} x_{\nu} \left( \frac{d\mu_{\nu}}{dP} \right). \quad (\text{A.27})$$

# Apéndice B

## MÉTODOS DE RESOLUCIÓN NUMÉRICA DE ECUACIONES INTEGRALES

### *B.1. GENERALIDADES*

A lo largo de este trabajo de tesis nos hemos encontrado con diversos tipos de ecuaciones integrales que, una vez discretizadas, se convierten realmente en ecuaciones algebraicas no lineales con  $N$  incógnitas, donde  $N$  es el número de puntos en el que hemos discretizado el espacio  $r$  (y en su caso el espacio  $k$ ). Las distintas ecuaciones presentadas se pueden agrupar en dos tipos genéricos que condicionan el método de resolución de las mismas

⇨ Ecuaciones de la forma

$$\mathbf{x} = G(\mathbf{x}), \quad (\text{B.1})$$

donde  $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_N)$  representa la función solución discretizada y  $G$  es un operador no lineal dado. Dentro de este tipo de ecuaciones se encuentran los tratamientos derivados de la ecuación Ornstein-Zernike (HNC, RHNC, SCVM,...) donde  $x = h(r) - c(r) = s(r)$ , y el operador  $G$  representa las cuatro transformaciones siguientes

$$\begin{aligned} c(r) &= \exp[-\beta V(r) + s(r) + B(r)] - 1 - s(r), \\ \tilde{c}(k) &= \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty r c(r) \text{sen}(kr) dr \\ \tilde{s}(k) &= \frac{\rho \tilde{c}(k)}{1 - \rho c(k)} \\ s(r) &= \frac{1}{2\pi^2 r} \int k \tilde{s}(k) \text{sen}(kr) dk \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$



Este tipo de ecuaciones es susceptible de ser resuelta por el método de Picard, en el que  $x_{i+1} = G(x_i)$  se itera hasta convergencia. El método de Picard se puede estabilizar introduciendo un procedimiento de mezcla de soluciones como el propuesto por Broyles (1960)

$$x_i = \omega x_i + (1 - \omega)x_{i-1}, \quad (\text{B.3})$$

donde el parámetro  $\omega$  adquiere los valores ( $0 < \omega \leq 1$ ), y se puede acelerar empleando procedimientos de extrapolación como el propuesto por Ng (1974). Estos métodos son habitualmente suficientemente robustos para resolver las ecuaciones tipo OZ en los casos más habituales.

Junto a ellos, se han desarrollado diversos métodos híbridos de Newton-Raphson (NR) como el de Gillan (1979), el de Labík *et al.* (1985), o métodos Newton-Raphson con técnicas de gradientes conjugados como el propuesto por Zerah (1985). Todos estos métodos presentan condiciones de convergencia local (en las cercanías de la solución) cuadrática pero tienen el inconveniente de que es necesario construir el Jacobiano del operador no lineal  $G[\mathbf{x}]$ , lo que no siempre resulta una tarea sencilla.

⇒ Ecuaciones irreducibles de la forma

$$0 = G[\mathbf{x}]. \quad (\text{B.4})$$

En este caso se trata de aquellos sistemas en los que no es posible llevar una  $\mathbf{x}$  al miembro de la izquierda en (B.4) (y por tanto adoptar la forma (B.1)) sin introducir singularidades en el miembro de la derecha. Tal es el caso de la ecuación BHP. Este tipo de ecuaciones debe resolverse necesariamente mediante métodos del tipo Newton-Raphson o similares, como es el método de pendiente máxima (*steepest-descent*) (Barrat *et al.*, 1988). En los últimos años se han venido desarrollando unos algoritmos especialmente adecuados para este tipo de problemas, y que no requieren el conocimiento explícito del Jacobiano del operador  $G[\mathbf{x}]$ . Tal es el caso del algoritmo general de minimización del resto para sistemas no-lineales (GMRESNL) que pasamos a detallar a continuación.

En el algoritmo GMRESNL hay dos elementos esenciales

- ① Linearización de la ecuación  $G[\mathbf{x}] = 0$  mediante una iteración de Newton-Raphson

$$\mathbf{J}\Delta\mathbf{x} = 0, \quad (\text{B.5})$$

donde  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i$  y  $J_{ij} = \frac{\partial M_i}{\partial x_j}$

- ② La ecuación lineal (B.5) se resuelve utilizando el algoritmo GMRES Press *et al.* (1992), que es básicamente una modificación del método de gradientes conjugados.

Junto a ello hay otras características esenciales del GMRES. Por una parte la ecuación (B.5) no se resuelve exactamente (en caso contrario el método se reduciría a un método de Newton-Raphson normal), porque  $J$  no se evalúa explícitamente. Para ello, se va a desarrollar  $\Delta \mathbf{x}$  en el subespacio formado por los vectores  $\{\mathbf{p}_o, \mathbf{J}\mathbf{p}_o, \dots, \mathbf{J}^n \mathbf{p}_o\}$  – donde  $\mathbf{p}_o = G[x_o]$  y  $x_o$  es la solución inicial – que se conoce con el nombre de subespacio de Krylov (Saad y Schultz, 1986). Se construye una base ortonormal  $\{p'_o, \dots, p'_n\}$  mediante un procedimiento de Gram-Schmidt modificado, y de esta forma

$$J\Delta \mathbf{x} = J \sum_k a_k \mathbf{p}'_k = \sum_k a_k \left( \frac{\partial G}{\partial \mathbf{p}'_k} \right). \quad (\text{B.6})$$

Es decir, en vez de calcular el Jacobiano solamente hay que calcular las derivadas direccionales de  $G$  en un número prefijado  $m$  de direcciones de búsqueda. Si  $m = N$  (número de incógnitas) tendremos el método de NR, pero para  $m < N$  se resuelve (B.5) de forma inexacta. De ahí que este tipo de método se conozca como métodos de NR inexactos en el subespacio de Krylov. Los coeficientes  $a_k$  en (B.6) se obtienen de acuerdo al criterio GMRES, esto es, minimizando el residuo  $\|G(\mathbf{x}_{n+1})\| = \|G(\mathbf{x}_n) + J\Delta \mathbf{x}\|$ . A efectos prácticos el algoritmo se esquematiza como sigue.

La derivada direccional  $\mathbf{G}$  en un punto dado  $\mathbf{x}$  en la dirección  $\mathbf{p}$ ,  $\bar{\mathbf{G}}(\mathbf{x}; \mathbf{p})$ , viene dada por

$$\bar{\mathbf{G}}(\mathbf{x}; \mathbf{p}) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{G[\mathbf{x} + \epsilon \mathbf{p}] - G[\mathbf{x}]}{\epsilon} = \mathbf{J}_{\mathbf{G}}[\mathbf{x}]\mathbf{p}, \quad (\text{B.7})$$

donde  $\mathbf{J}_{\mathbf{G}}$  es la matriz del Jacobiano de  $\mathbf{G}$ . Ahora es necesario construir una secuencia de  $\mathbf{x}_n$ , que han de tender hacia la solución  $\mathbf{x}$ ; ambos están contruidos a partir de la relación

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n + \delta \mathbf{x}. \quad (\text{B.8})$$

Expendiendo  $\delta \mathbf{x}$  en términos de  $k$  direcciones de búsqueda ortogonales  $\mathbf{p}_j$ ,  $j = 1, \dots, k$ , es decir,  $\delta \mathbf{x} = \sum_{j=1}^k a_j \mathbf{p}_j$ , con

$$\mathbf{p}_0 = -\frac{\mathbf{G}[\mathbf{x}_n]}{\|\mathbf{G}[\mathbf{x}_n]\|}. \quad (\text{B.9})$$

Las barras verticales  $\|\dots\|$  representan la norma de la función, que en la versión discretizada representa el módulo del vector. Las otras  $\mathbf{p}_j$ 's se construyen a partir de un proceso de ortonormalización tipo Gram-Schmidt. Los coeficientes  $a_j$  de la expansión se calculan teniendo en cuenta que ha de minimizarse la norma  $\|\mathbf{G}[\mathbf{x}_n] + \mathbf{J}_{\mathbf{G}}[\mathbf{x}_n]\delta \mathbf{x}\|$ , es decir

$$\|\mathbf{G}[\mathbf{x}_n] + \sum_{j=1}^k a_j \mathbf{J}_{\mathbf{G}}(\mathbf{x}_n) \mathbf{p}_j\| = \|\mathbf{G}[\mathbf{x}_n] + \sum_{j=1}^k a_j \bar{\mathbf{G}}[\mathbf{x}_n, \mathbf{p}_j]\|. \quad (\text{B.10})$$

Tras el proceso de minimización se obtienen los coeficientes resolviendo el siguiente conjunto de ecuaciones lineales en  $a_j$

$$\sum_{i=1}^k a_i \bar{G}(x_n, p_i) \bar{G}(x_n, p_i) = r_o \bar{G}(x_n, p_j) \quad (\text{B.11})$$

que puede tratarse de un modo adecuado mediante el proceso de descomposición QR (Press *et al.*, 1992). Una vez obtenidos los  $\{a_i\}$ , se construye  $\delta x$ ,  $x_{n+1}$  y se vuelve al paso (B.7) iterando hasta conseguir la convergencia. La parte que conlleva más esfuerzo computacional en este proceso es la evaluación de las derivadas direccionales, por lo que es crucial elegir adecuadamente el número de direcciones de búsqueda.

El método tiene la enorme ventaja de que una vez programado es totalmente independiente de la forma explícita del operador no lineal  $G$ . La convergencia local es quasi-cuadrática y la convergencia global se puede controlar mediante un método de Broyles. Es posible también incorporar estrategias más elaboradas para conseguir que el método sea globalmente convergente.

# Apéndice C

## Transformación de Fourier múltiple.

Se define la transformada de Fourier inversa de una función cualquiera como

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int f(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{k}, \quad (\text{C.1})$$

y análogamente

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^6} \int f(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} d\mathbf{k} d\mathbf{k}'. \quad (\text{C.2})$$

La transformación de Fourier múltiple (en este caso doble) de una función genérica multidimensional  $f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  que depende de las variables  $r = \|\mathbf{r}\|$ ,  $r' = \|\mathbf{r}'\|$  y del ángulo  $\theta$  formado por los vectores  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}'$

$$\tilde{f}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \int \int f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (\text{C.3})$$

puede expresarse en términos de transformadas de Hankel.

En primer lugar se desarrolla la función  $f(r, r', \theta)$  en una serie de Legendre

$$f(r, r', \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \hat{f}_l(r, r') P_l(\cos\theta). \quad (\text{C.4})$$

Los coeficientes de esta transformación son

$$\hat{f}_l(r, r') = \frac{(2l+1)}{2} \int_{-1}^1 f(r, r', \theta) P_l(\cos\theta) d(\cos\theta), \quad (\text{C.5})$$

y se obtienen de la condición de ortogonalidad de los polinomios de Legendre (Boas, 1983; Attard, 1989)

$$\int_{-1}^1 dx P_n(x) P_m(x) = \frac{2}{2n+1} \delta_{n,m}, \quad (\text{C.6})$$

siendo  $x = \cos\theta$ . Desarrollando las exponenciales (Messiah, 1983) mediante un desarrollo de Neuman se tiene

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(2l+1)}{2} i^l j_l(kr) P_l(\cos\theta), \quad (\text{C.7})$$

siendo  $j_l(x)$  la función esférica de Bessel de orden  $l$ . Empleando esta expresión (C.3) se transforma en

$$\begin{aligned} \tilde{f}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= \sum_{l,m,n=0}^{\infty} (2m+1)(2n+1) i^{m+n} \\ &\times \int \int dr dr' r^2 r'^2 f_l(r, r') j_m(kr) j_n(k'r') \\ &\times \int \int \int \int d(\cos\theta_{\mathbf{k}\mathbf{r}}) d(\cos\theta_{\mathbf{k}'\mathbf{r}'}) d\psi_r d\psi_{r'} P_l(\cos\theta_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}), P_m(\cos\theta_{\mathbf{k}\mathbf{r}}) P_n(\cos\theta_{\mathbf{k}'\mathbf{r}'}) \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

Teniendo en cuenta tanto el teorema de adición de los armónicos esféricos (Boas, 1983; Attard, 1989)

$$P_j(\cos\theta_{32}) = P_j(\cos\theta_3) P_j(\cos\theta_2) + 2 \sum_{m=1}^j \frac{(j-m)!}{(j+m)!} P_j^m(\cos\theta_3) P_j(\cos\theta_2) \cos(m\phi_3), \quad (\text{C.9})$$

como las propiedades de ortogonalidad de los mismos antes citadas, la ecuación (C.8) se transforma en

$$\tilde{f}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_l P_l(\cos\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}) 16\pi^2 (-1)^l \int \int dr dr' r^2 r'^2 \hat{f}_l(r, r') j_l(kr) j_l(k'r'). \quad (\text{C.10})$$

La transformada de Fourier inversa se haría de un modo similar, pero considerando la ecuación (C.2) en lugar de (C.3). El resultado final sería

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_l P_l(\cos\theta_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}) \frac{1}{4\pi^4} (-1)^l \int \int dk dk' k^2 k'^2 \tilde{f}_l(k, k') j_l(kr) j_l(k'r'), \quad (\text{C.11})$$

con los coeficientes

$$\tilde{f}_l(k, k') = \frac{(2l+1)}{2} \int_{-1}^1 \tilde{f}(k, k', \theta) P_l(\cos\theta) d(\cos\theta). \quad (\text{C.12})$$

El coste computacional de estas expresiones es elevado, dada la necesidad de efectuar una transformada de Hankel bidimensional que no es susceptible de ser expresada en términos de *FFTs* (transformadas rápidas de Fourier). Por otra parte, en la práctica no se puede llevar a cabo la transformada de Legendre continua expresada en las ecuaciones (C.4) y (C.5), sino que ha de recurrirse a la modalidad discreta de  $N$  puntos

$$f(r, r', \theta) = \sum_{l=0}^{N-1} \hat{f}_l(r, r') P_l(\cos\theta) \quad (\text{C.13})$$

con los coeficientes descritos por la expresión

$$\hat{f}_l = \frac{2l+1}{2} \sum_{i=1}^N w_i f(r, r', x_i), P_l(x_i), \quad (\text{C.14})$$

y donde nuevamente los valores  $x_i = \cos\theta_i$  son las abscisas y

$$w_i = \frac{2}{(1-x)^2} \frac{1}{P_N'(x_i)^2} \quad (\text{C.15})$$

los pesos correspondientes a la cuadratura de Gauss-Legendre (Attard, 1989; Press *et al.*, 1992). Esta cuadratura es exacta cuando  $f(r, r', x_i)$  es un polinomio de grado menor o igual a  $(2N-1)$ . Para una función genérica  $g$  el método de cuadratura gaussiana para  $N$  puntos se expresa del siguiente modo

$$\int_{-1}^1 g(t) dt = \sum_{i=1}^N w_i g(x_i). \quad (\text{C.16})$$

Los puntos  $x_i$  en el intervalo  $[-1,1]$  son las abscisas, y para un  $N$  dado son las raíces del polinomio de Legendre de grado  $N$ .

En el caso de la transformación discreta de Legendre la condición de ortogonalidad (C.6) se convierte en

$$\sum_{i=1}^N w_i P_n(x_i) P_m(x_i) = \frac{2}{2n+1} \delta_{n,m}. \quad (\text{C.17})$$

Esta condición también se puede expresar de otro modo

$$\sum_{n=0}^{N-1} \frac{2}{2n+1} P_n(x_i) P_n(x_j) = \frac{1}{w_i} \delta_{i,j}, \quad (\text{C.18})$$

puesto que de (C.14) se tiene que  $x_i$  son las raíces del polinomio de Legendre de grado  $N$ , y por tanto  $P_N(x_i) = P_N(x_j) = 0$ .



# Apéndice D

## Transformada de Legendre en sistemas con potencial discontinuo

El formalismo de la partícula fuente aplicado a sistemas con potenciales discontinuos, como es el caso de las esferas duras, conlleva ciertas dificultades de tipo numérico. Más concretamente, al hacer la transformada de Legendre directamente en una función discontinua se pierde dicha discontinuidad cometándose un error del orden de la grid empleada en el cálculo. Para evitar esto es necesario dar un tratamiento especial a las funciones discontinuas.

Una función discontinua  $f_{\mu\nu\gamma}$  se puede contruir en términos de los parámetros  $a_{\mu\nu}(r_1, r_2, \tau_{\mu\nu}) = h_{\mu\nu\gamma}^{(2)}(r_1, r_2, \tau_{\mu\nu})$  y  $b_{\mu\nu}(r_1, r_2, \tau_{\mu\nu}) = (\partial h_{\mu\nu\gamma}^{(2)}(r_1, r_2, x)/\partial x)_{x=\tau_{\mu\nu}}$ , que representan respectivamente los valores de la función de correlación total y su primera derivada en el ángulo de contacto ( $\tau_{\mu\nu} = \cos\theta_{\mu\nu}$ )

$$\begin{aligned} f_{\mu\nu\gamma}(x) &= 0 & -1 \leq x < \tau_{\mu\nu} \\ &= a_{\mu\nu\gamma} + b_{\mu\nu\gamma}(x - \tau_{\mu\nu}) & \tau_{\mu\nu} \leq x \leq 1 \end{aligned} \quad (\text{D.1})$$

Así pues, cuando esta función se le añade a la función de correlación total  $h_{\mu\nu\gamma}^{(2)}(r_1, r_2, x)$  anula su discontinuidad en el punto de contacto.

Por otro lado, la función Eq.(D.1) tiene una transformada de Legendre analítica

$$\begin{aligned} \hat{f}_n^{\mu\nu\gamma} &= (a_{\mu\nu} - b_{\mu\nu}\tau_{\mu\nu}) \frac{2n+1}{2n} [\tau_{\mu\nu} P_n(\tau_{\mu\nu}) - P_{n+1}(\tau_{\mu\nu})] + \frac{b_{\mu\nu}}{2} \left\{ \left[ \frac{2n+1}{n-1} \tau_{\mu\nu}^2 - \frac{2n+1}{(n-1)(n+2)} \right] \right. \\ &\quad \left. \times P_n(\tau_{\mu\nu}) - \tau_{\mu\nu} \frac{(2n+1)(n+1)}{(n-1)(n+2)} P_{n+1}(\tau_{\mu\nu}) \right\} \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

para  $n \geq 2$ , y

$$\hat{f}_0^{\mu\nu\gamma} = (a_{\mu\nu} - b_{\mu\nu}\tau_{\mu\nu})(1 - \tau_{\mu\nu})/2 + b_{\mu\nu}(1 - \tau_{\mu\nu}^2)/4 \quad (\text{D.3})$$



$$\hat{f}_1^{\mu\nu\gamma} = 3(a_{\mu\nu} - b_{\mu\nu}\tau_{\mu\nu})(1 - \tau_{\mu\nu}^2)/4 + b_{\mu\nu}(1 - \tau_{\mu\nu}^3)/2 \quad (\text{D.4})$$

para  $n = 0$  y  $1$ .

Primeramente se suma  $f_{\mu\nu\gamma}$  a  $h_{\mu\nu\gamma}^{(2)}$  para conseguir la función continua y de comportamiento suave  $h'^{(2)}_{\mu\nu\gamma}$  ( $h'^{(2)}_{\mu\nu\gamma} = h_{\mu\nu\gamma}^{(2)} + f_{\mu\nu\gamma}$ ), y posteriormente se hace su transformada de Legendre numérica para obtener  $\hat{h}'_n{}^{\mu\nu\gamma}$ . Por último se resta la transformada analítica de  $f_{\mu\nu\gamma}$  con el fin de conseguir la transformada de la función de correlación total ( $\hat{h}'_n{}^{\mu\nu\gamma} = \hat{h}'_n{}^{\mu\nu\gamma} - \hat{f}_n{}^{\mu\nu\gamma}$ ).

# Bibliografía

- Abascal J. L. F. y Bresme F., *Molecular Physics*, **81**, 143 (1994).
- Abernethy G. M. y Gillan M. J., *Mol. Phys.*, **39**, 839 (1980).
- Alder B. J., *Phys. Rev. Lett.*, **12**, 317 (1964).
- Allen M. P. y Tildesley D. J., *Computer Simulation of Liquids*, (Oxford University, Oxford, 1987).
- Allnatt A. R., *Mol. Phys.*, **8**, 533 (1964).
- Anta J. A., Lomba E. y Lombardero M., *Phys. Rev. E*, **49**, 402 (1994).
- Attard P., *J. Chem. Phys.*, **91**, 3072 (1989).
- Attard P., *J. Chem. Phys.*, **93**, 7301 (1990).
- Attard P., *J. Chem. Phys.*, **95**, 4471 (1991).
- Baranyai A. y Evans D. J., *Phys. Rev. A*, **42**, 849 (1990).
- Barrat J.-L., Hansen J.-P. y Pastore G., *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2075 (1987).
- Barrat J.-L., Hansen J.-P. y Pastore G., *Mol. Phys.*, **63**, 747 (1988).
- Baxter R. J., *J. Chem. Phys.*, **41**, 553 (1964).
- Belloni L., *J. Chem. Phys.*, **88**, 5143 (1988).
- Belloni L., Comunicación privada en el congreso 'Liquid Matter Conference 4th', 1998.
- Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., van Gunsteren W. F., DiNola A. y Haak J. R., *J. Chem. Phys.*, **81**, 3684 (1984).
- Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., van Gunsteren W. F. y Hermans J., *Intermolecular Forces*, editado por B. Pullmann (Reidel, Dordrecht, 1981).

- Berendsen H. J. C., Grigera J. R. y Straatsma T. P., *J. Phys. Chem.*, **91**, 6269 (1987).
- Bildstein B. y Kahl G., *Phys. Rev. E* **47**, 1712 (1993).
- Bildstein B. y Kahl G., *J. Chem. Phys.* **100**, 5882 (1994).
- Boas M. L., *Mathematical methods in the Physical Sciences*, segunda edición (John Wiley & Sons, Singapore, 1983).
- Bresme F. y Abascal J. L. F.,
- Bresme F., Lomba E., Weis J. J. y Abascal J. L. F., *Phys. Rev. E*, **51**, 289 (1995). *J. Chem. Phys.*, **99**, 9037 (1993).
- Brooks III C. L., Pettitt. B. M. y Karplus M., *J. Chem. Phys.*, **83**, 5897 (1985).
- Broyles A. A., *J. Chem. Phys.*, **33**, 456 (1960).
- Clarke J. H. R., Smith W. y Woodcock L. V., *J. Chem. Phys.*, **84**, 2290 (1986).
- Curtin W. A. y Ashcroft N. W., *Phys Rev. Lett.*, **59**, 2385 (1987).
- Denton A. R. y Ashcroft N. W., *Phys. Rev. A*, **39**, 426 (1989).
- DL\_POLY es un paquete de rutinas de simulación molecular escrito por W. Smith y T. R. Forester. Copyright: The Engineering and Physical Sciences Research Council, acting through its Daresbury and Rutherford Appleton Laboratory at Daresbury Laboratory 1994.
- Díaz M. P., *Termodinámica Estadística*, editorial Alhambra, España 1979.
- Duh D. M. y Haymet A. D. J., *J. Chem. Phys.*, **97**, 7716 (1992).
- Duh D. M. y Haymet A. D. J., *J. Chem. Phys.*, **100**, 2244 (1994).
- Dzugutov M., *Phys. Rev. A*, **46**, R2984 (1992).
- Egelstaff P. A., Page D. I. y Heard C. R. T., *Phys. Lett.*, **30 A**, 376 (1969).
- Egelstaff P. A., *An Introduction to the Liquid State*, segunda edición (Clarendon Press, Oxford, 1994).
- Enciso E., Lado F., Lombardero M., Abascal J.L.F. y Lago S., *J. Chem. Phys.*, **87**, 2249 (1987).
- Evans R., *Adv. Phys.*, **28**, 143 (1979).

- Evans D. J. y Morris G. P., *Computer Physics Reports*, **1**, 297 (1984).
- Friedberg, R. y Cameron J. E., *J. Chem. Phys.*, **52**, 6049 (1970).
- Fries P. H. y Cosnard M., *J. Phys. (France)*, **48**, 723 (1987).
- Frenkel D. y Smit B., *Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications*, editado por Academic Press (1996).
- Friedman H. L. y Larsen B., *Pure & Appl. Chem*, **51**, 2147 (1979a).
- Friedman H. L. y Larsen B., *J. Chem. Phys*, **70**, 92 (1979b).
- Fries P. H., Kunz W., Calmettes P. y Turq P., *J. Chem. Phys.*, **101**, 554 (1994).
- Fuoss R. M. y Kraus C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2387 (1933).
- Fushiki M., *Mol. Phys.*, **74**, 307 (1991).
- Gillan M. J., *Mol. Phys.*, **38**, 1781 (1979).
- Glasbrenner H. y Weingärtner H., *J. Phys. Chem.*, **93**, 3378 (1989).
- Gubbins K. E. y Quirke N., *Gordon and Breach Science Publishers* (The Netherlands, 1996).
- Halley J. W., Rustad J. R. y Rahman A., *J. Chem. Phys.*, **98**, 4110 (1993); Svishchev I. M., Kusalik P. G., Wang J. y Boud R. J., *ibid.* **105**, 4742 (1996); Chialvo A. A. y Cummings P. T., *ibid.* **105**, 8274 (1996); Dang L. M. y Chang T., *ibid.* **106**, 8149 (1997).
- Haymet A. D. J., *Journal de Physique*, C9-27 (1985).
- Hansen J. P. y McDonald I. R., *Theory of Simple Liquids*, segunda edición (Academic, New York, 1986).
- Hribar B., Vlachy V. y Pizio O., *J. Phys. Chem. B* **104**, 4479 (2000).
- Hoover, W. G., *Phys. Rev. A*, **31**, 1695 (1985).
- Ichimaru S., *Rev. Mod. Phys.* **54**, 1017 (1982).
- Iyetomi H. e Ichimaru S., *Phys. Rev. A*, **27**, 3241 (1983).
- Jackson H. W. y Feenberg E., *Rev. Mod. Phys.* **34**, 686 (1962).
- Jorge S., Kahl G., Lomba E. y Abascal J. L. F., *J. Chem. Phys.*, **113**, 3302 (2000).

- Jorge S., Lomba E. y Abascal J. L. F., *J. Chem. Phys.*, **114**, 3562 (2001).
- Jorge S., Lomba E. y Abascal J. L. F., *J. Chem. Phys.*, **116**, 730 (2002).
- Jorgensen W. L., *J. Chem. Phys.*, **77**, 4156 (1982).
- Kalyuzhnyi Y. V. y Stell G., *Mol. Phys.*, **78**, 1247 (1993); Kalyuzhnyi Y. V., Vlachy V., Holovko M. F. y Stell G., *J. Chem. Phys.*, **102**, 5770 (1995).
- Khein A. y Ashcroft N. W., *Phys. Rev. E*, **59**, 1803 (1999).
- Kirkwood J. G., *J. Chem. Phys.*, **3**, 300 (1935).
- Kjellander R. y Sarman S., *Mol. Phys.* **70**, 215 (1990).
- Krumhansl J. A. y Wang S.-S., *J. Chem. Phys.*, **56**, 2034 (1972).
- Labík S., Malijevský A. y Vonka P., *Mol. Phys.* **56**, 709 (1985)
- Labík S., Malijevský A. y Smith W. R., *Mol. Phys.* **73**, 87 (1991).
- Lemberg H. L. y Stillinger F. H., *J. Chem. Phys.*, **62**, 1677 (1975).
- Lado F., Foiles S. M. y Ashcroft N. W., *Phys. Rev. A*, **28**, 2374 (1983).
- Lie G. C. y Clementi E., *Phys. Rev. A*, **33**, 2679 (1986).
- Likos C. N. y Ashcroft N. W., *Phys. Rev. Lett.*, **69** 316 (1992).
- Likos C. N. y Ashcroft N. W., *J. Chem. Phys.*, **99** 9090 (1993).
- Linse P. y Andersen H. C., *J. Chem. Phys.*, **85**, 3027 (1986).
- Linse P., *J. Chem. Phys.*, **94**, 8227 (1991).
- Linse P. y Lobaskin V., *J. Chem. Phys.*, **112**, 3917 (2000).
- Lomba E., Álvarez M., Lee L. L. y Almarza N. G., *J. Chem. Phys.*, **104**, 4180 (1996).
- E. Lomba, S. Jorge y M. Álvarez, *Phys. Rev. E*, **63** 011203 (2001).
- Lombardero M., Martín C., Jorge S., Lado F. y Lomba E., *J. Chem. Phys.*, **110**, 1148 (1999).
- Lovett R., Mou C. Y. y Buff F. P., *J. Chem. Phys.*, **65**, 570 (1976); Wertheim M. S., *J. Chem. Phys.*, **65**, 2377 (1976).
- March N. H. y Tosi M. P., *Atomic Dynamics in Liquids*, (Dover, NY, 1976).

- McMillan W. G. y Mayer J. E., *J. Chem. Phys.*, **13**, 276 (1945).
- McQuarrie D. A., *Statistical Mechanics*, Harper & Row (USA, 1976).
- Mermin N. D., *Phys. Rev.*, **137**, A 1441 (1965).
- Messiah A., *Mecánica Cuántica*, editorial Tecnos (Madrid, 1983).
- Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H. y Teller E., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087 (1953).
- Müller E. A. y Gubbins K. E., *Mol. Phys.*, **80**, 91 (1993).
- Ng K., *J. Chem. Phys.*, **61**, 2680 (1974).
- Ould-Kadour F. y Pastore G., *Mol. Phys.*, **81**, 1011 (1994).
- Percus J., *The Equilibrium Theory of Classical Fluids*, editado por Frisch H. L. y Lebowitz J. L. (Benjamin, New York, 1964).
- Press W.H. , Teukolsky S.A., Vetterling W.T. y Flannery B.P., *Numerical Recipes in FORTRAN* (Cambridge University Press, 1992), 2nd ed.
- Rahman A., *Phys. Rev. Lett.*, **12**, 575 (1964).
- Ramanathan P. S. y Friedman H., *J. Chem. Phys.*, **54**, 1086 (1971).
- Raty J. Y., Godlevsky V., Ghosez Ph., Bichara C., Gaspard J. P., y Chelikowsky J. R., *Phys.Rev. Lett.*, **85**, 1950 (2000).
- Richardi J., Fries P. H. y Krienke H., *J. Chem. Phys.*, **108**, 4079 (1998).
- Richardi J., Fries P. H., Fischer R., Rast S. y Krienke H., *Mol. Phys.*, **93**, 925 (1998).
- Rogers F. J. y Young D. A., *Phys. Rev. A*, **30**, 999 (1984).
- Romero-Enrique J. M., Orkoulas G., Panagiotopoulos A. Z. y Fisher M. E., *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4558 (2000).
- Rosenfeld Y. y Ashcroft N. W., *Phys. Rev. A*, **20**, 1208 (1979).
- Rosenfeld Y., *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 980 (1989).
- Rosenfeld Y., Levesque D. y Weis J.-J., *J. Chem. Phys.* **92**, 6818 (1990).
- Rosenfeld Y., *Phys. Rev. Lett*, **72**, 3831 (1994).
- Rosky P. J., Friedman H. L., *J. Chem. Phys.*, **72**, 5694 (1980).

- Rosky P. J., Dudowicz J. B., Tembe B. L. y Friedman H. L., *J. Chem. Phys.*, **73**, 3372 (1980).
- Saad Y. y Schultz M. H., *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, **7**, 856 (1986); *Techn. Rep.*, **254**, Yale University (1993).
- Sciortino F. y Kob W., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 648 (2001).
- Stillinger F. H. y Lovett R., *J. Chem. Phys.*, **49**, 1991 (1968).
- Stillinger F. H. y Weber T. A., *Phys. Rev. B*, **31**, 5262 (1985).
- Tanaka M. y Fukui Y., *Prog. Theor. Phys.*, **53**, 1547 (1975).
- Tarazona P., *Mol. Phys.*, **52**, 81 (1984).
- Triezenberg D. G. y Zwanzig R., *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1183 (1972).
- Uehara Y., Lee Y.-T., Ree T. y Ree F. H., *J. Chem. Phys.*, **70**, 1884 (1979).
- Verlet L., *Phys. Rev.*, **159**, 98 (1967).
- Verlet L., *Mol. Phys.*, **41**, 183 (1980).
- Wang J. y Haymet D. J., *J. Chem. Phys.*, **100**, 3767 (1994).
- Wang S.-S. y Krumhansl J. A., *J. Chem. Phys.*, **56**, 4287 (1972).
- Weeks J. D., Chandler D., y Andersen H. C., *J. Chem. Phys.*, **54**, 5237 (1971).
- Weis J.J., Levesque D. y Jorge S. *Phys. Rev. B*, **63**, 045308 (2001).
- Wertheim M. S., *J. Chem. Phys.*, **65**, 570 (1976).
- Wertheim M. S., *J. Chem. Phys.*, **85**, 2929 (1986).
- Yan Q. y de Pablo J. J., *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 2054 (2001).
- Zerah G., *J. Comput. Phys.*, **61**, 280 (1985).
- Zerah G. y Hansen J. P., *J. Chem. Phys.*, **84**, 2336 (1986).
- Zhou S. y Ruckenstein E., *Phys. Rev. E*, **61**, 2704 (2000).