

SC  
C  
1474



***Sobre los Solidos Clasicos  
y  
Una Teoria de Perturbaciones***

Carlos Rascon Diaz

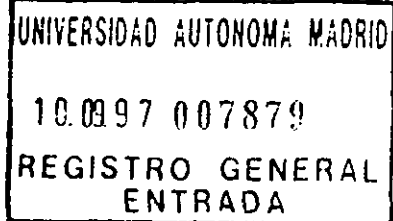
UNIVERSIDAD AUTONOMA MADRID  
10.09.97 007879  
REGISTRO GENERAL  
ENTRADA

***Sobre los Solidos Clasicos***  
***y***  
***Una Teoria de Perturbaciones***

R. B. E. 66513

Carlos Rascon Diaz

UNIVERSIDAD  
AUTONOMA DE  
MADRID  
BIBLIOTECA



***Sobre los Solidos Clasicos***  
***y***  
***Una Teoria de Perturbaciones***

Carlos Rascon Diaz

**Memoria presentada para optar al grado de  
Doctor en Ciencias Fisicas**

**Departamento de Fisica Teorica de la Materia Condensada  
Facultad de Ciencias  
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MADRID**

*Madrid, septiembre de 1997*

---

# Agradecimientos

Resulta difícil, casi imposible, agradecer a quienes me han acompañado a lo largo de estos últimos años el haber estado a mi lado. Todos ellos saben cuánto les debo. Sin embargo, me gustaría dedicar unas palabras a quienes han vivido conmigo el día a día.

En primer lugar, a mi director de tesis, **D. Guillermo Navascués**. Todo el apoyo y la confianza que ha mostrado, han supuesto que, finalmente, optara sin dudas por el camino de la investigación y menoscabara los sinsabores de la investigación. Su gran intuición física me ha ayudado a desconfiar de los desarrollos formales *per se* y ha cambiado mi modo de enfocar los problemas. En el plano personal, toda mi gratitud por haberle tenido como compañero en los momentos de fatiga. Sólo puedo decir, en definitiva, que muy difícilmente hubiera encontrado un director de tesis mejor. Muchas gracias.

A **Luis Mederos** y **Enrique Velasco**, con quienes la colaboración ha sido un camino lleno de compensaciones.

A los miembros del Grupo de Fluidos, **Pedro Tarazona** y **Andrés Somoza**, cuyos comentarios y su abierta disposición han supuesto una gran ayuda y a **Enrique Chacón**, durante mucho tiempo encargado del proyecto.

Una palabra, también, para todos los miembros del **Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada**, profesores y alumnos. En especial, a los que más me han sufrido, **Paco Padilla**, **Yuri Martínez**, **Petra Röcken**, **Jacob Hernández** y **Luis Miguel Rodríguez**.

A mis amigos, que han sobrellevado con paciencia las consecuencias de este trabajo y con quienes tan buenos ratos he pasado. En particular, los físicos, **Mariángeles Gómez Flechoso** -muchas gracias-, **Lola Balaguer**, **Mónica Luna** y **Emilio de Felipe**, y otros menos versados en la materia, **Ana Foz**, **Ana Parada**, **Claudio Castro**, **Javier Chavarría**, **José Manuel Lasheras**, **Miguel Ángel Fernández**, **Miguel Zamora**, **Paco Pozo**, **Pepa López** y **Virginia Tortella**. Sois una gente estupenda.

Mención aparte merece mi familia toda. Mi madre, mi padre, mi tía Carmen, mi hermano y mis primos han contribuido a este trabajo tanto como yo y desde antes que yo, y han llenado todos los años de mi vida de alegría con su profunda confianza en mí y sus continuos desvelos. ¡Qué les puedo decir con lo trasto que soy! Sólo esperar tenerlos a mi lado por mucho tiempo.

A mi madre y a mi padre.

# Indice

<b>Lista de figuras</b>	<b>V</b>
<b>Introducción</b>	<b>VII</b>
<b>1 Formalismo</b>	<b>1</b>
1.1 El Colectivo Canónico . . . . .	2
1.1.1 Definición . . . . .	2
1.1.2 Partes Ideal e Interaccionante . . . . .	4
1.1.3 Funciones de Distribución . . . . .	6
1.1.4 La Función de Correlación Total . . . . .	8
1.2 El Colectivo Gran Canónico . . . . .	8
1.2.1 Definición . . . . .	8
1.2.2 Funciones de Distribución . . . . .	9
1.3 Las Ecuaciones más Relevantes . . . . .	10
1.3.1 La Ecuación de la Energía . . . . .	10
1.3.2 La Ecuación del Virial . . . . .	11
1.3.3 La Ecuación de la Compresibilidad . . . . .	13
1.4 El Funcional de la Densidad . . . . .	15
1.4.1 El Principio Variacional . . . . .	16
1.4.2 El Funcional Energía Libre . . . . .	17
1.4.3 Partes Ideal y Exceso . . . . .	18
1.4.4 Funciones de Correlación Directas . . . . .	19
1.4.5 La Ecuación de Ornstein-Zernike (OZ) . . . . .	21
1.4.6 El Factor de Estructura . . . . .	22
<b>2 Teorías de Gases, Líquidos y Sólidos</b>	<b>27</b>
2.1 Preliminares . . . . .	28
2.2 Introducción . . . . .	28
2.3 Teorías de Fluidos . . . . .	35
2.3.1 La Génesis . . . . .	35
2.3.2 Expansiones en Densidades . . . . .	36
2.3.3 Las Ecuaciones Integrales . . . . .	38

2.3.4	Teoría de la Partícula Escalada . . . . .	43
2.3.5	Teorías de Perturbaciones . . . . .	43
2.4	Teorías de Sólidos . . . . .	44
2.4.1	La Génesis . . . . .	44
2.4.2	El Sólido de Einstein . . . . .	46
2.4.3	Sólidos Cuánticos . . . . .	46
2.4.4	El Sólido de Einstein Clásico . . . . .	46
2.4.5	El Sólido Armónico . . . . .	47
2.4.6	Teorías de Celdas . . . . .	48
2.4.7	El Sólido de Esferas Duras . . . . .	49
2.4.8	Solidificación . . . . .	50
2.4.9	Teorías de Landau . . . . .	53
2.4.10	El Funcional de la Densidad . . . . .	53
2.4.11	Teorías de la Medida Fundamental (FMT) . . . . .	60
<b>3</b>	<b>Teorías de Perturbaciones</b> . . . . .	<b>73</b>
3.1	Desarrollo Formal . . . . .	74
3.1.1	Desarrollo a Partir de un Potencial de Referencia . . . . .	74
3.1.2	Desarrollo a Partir de un Perfil de Referencia . . . . .	75
3.2	Teorías de Campo Medio . . . . .	75
3.3	Perturbaciones a Primer Orden . . . . .	76
3.4	Perturbaciones a Órdenes Mayores . . . . .	78
3.5	Teorías de Perturbaciones en Líquidos . . . . .	81
3.5.1	Potenciales Duros . . . . .	81
3.5.2	Potenciales Blandos . . . . .	83
3.6	Teorías de Perturbaciones en Sólidos . . . . .	89
3.6.1	Teoría de Campo Medio . . . . .	90
3.6.2	Perturbaciones a Primer Orden . . . . .	90
3.6.3	Teorías <i>Ad Hoc</i> . . . . .	91
<b>4</b>	<b>La Ecuación de la Compresibilidad</b> . . . . .	<b>97</b>
4.1	Introducción. Relaciones Exactas . . . . .	98
4.2	Potenciales Radiales y Promedios Angulares . . . . .	98
4.3	Interpretación Física . . . . .	100
4.3.1	El Significado de las Funciones de Distribución Radiales . . . . .	100
4.3.2	La Ecuación de la Compresibilidad . . . . .	102
4.3.3	Diferencias entre los Colectivos Canónico y Gran Canónico . . . . .	103
4.3.4	Diferencias entre las Fases Fluidas y Sólidas . . . . .	105
4.4	Compresibilidad en el Sólido de Esferas Duras . . . . .	106
4.5	La Compresibilidad en $\tilde{g}(r)$ . . . . .	109
4.5.1	Sólidos sin Defectos . . . . .	109
4.5.2	Sólidos con Defectos . . . . .	110
4.6	Conclusiones . . . . .	110

<b>5</b>	<b>Correlación en Sólidos de Esferas Duras</b>	<b>113</b>
5.1	Introducción . . . . .	114
5.2	Relaciones Exactas . . . . .	114
5.2.1	La Ecuación de la Energía . . . . .	114
5.2.2	La Ecuación del Virial . . . . .	114
5.2.3	La Ecuación de la Compresibilidad . . . . .	115
5.3	Hacia la Parametrización de la Función $\tilde{g}(\mathbf{r})$ . . . . .	115
5.4	Una Parametrización de $\tilde{g}^{HS}(\mathbf{r})$ . . . . .	116
5.4.1	Preliminares . . . . .	116
5.4.2	Propuesta de $\tilde{g}^{HS}(\mathbf{r})$ . . . . .	117
5.4.3	Evaluación de $\tilde{g}^{HS}(\mathbf{r})$ . . . . .	118
5.5	Conclusiones . . . . .	122
<b>6</b>	<b>Teoría de Perturbaciones para Sistemas Simples</b>	<b>125</b>
6.1	Teoría de Perturbaciones para Sistemas Clásicos No Homogéneos . . . . .	126
6.1.1	Desarrollo de la Teoría en Sistemas No Homogéneos . . . . .	126
6.1.2	Teoría de Perturbaciones para Potenciales Radiales . . . . .	128
6.2	La Función de Distribución de Cavidades . . . . .	128
6.3	Funcionamiento de la Teoría . . . . .	130
6.3.1	Proceso de Cálculo . . . . .	130
6.3.2	Fase FCC del Sistema Lennard-Jones . . . . .	131
6.3.3	Transición Sólido-Sólido Isoestructural . . . . .	133
6.4	Conclusiones . . . . .	135
<b>7</b>	<b>Sistemas Simples con Interacción Repulsiva</b>	<b>139</b>
7.1	Introducción . . . . .	140
7.2	Teoría de Potenciales Repulsivos . . . . .	143
7.3	Comportamiento a Temperatura Cero . . . . .	144
7.3.1	El modelo HSSS . . . . .	144
7.3.2	El modelo HSRY . . . . .	146
7.4	Resultados . . . . .	148
7.4.1	El modelo HSSS . . . . .	148
7.4.2	El modelo HSRY . . . . .	151
7.5	Conclusiones . . . . .	155
<b>A</b>	<b>Carta a la Academia</b>	<b>159</b>
<b>B</b>	<b>Teoría de la Medida Fundamental</b>	<b>165</b>
B.1	El Funcional HS en 1 Dimensión . . . . .	166
B.2	El Funcional de Percus y Robledo & Varea . . . . .	167
B.3	La Aproximación de Rango 1 de Percus . . . . .	168
B.3.1	La Función de Correlación Directa Modificada . . . . .	168
B.3.2	Generalización del Funcional de Robledo & Varea . . . . .	168
B.3.3	Información de la Fase Homogénea . . . . .	170



---

B.3.4	Determinación del Funcional . . . . .	171
B.3.5	Una Simplificación . . . . .	173
B.3.6	Ejemplo . . . . .	173
B.3.7	Problemas . . . . .	175
B.4	El Modelo de Yaakov Rosenfeld . . . . .	176
B.4.1	Las Funciones Peso . . . . .	176
B.4.2	La Construcción del Funcional . . . . .	178
B.4.3	La Función de Correlación Directa . . . . .	180
B.4.4	Problemas de la Aproximación . . . . .	181
B.5	Modificaciones del Funcional . . . . .	182
B.5.1	El Funcional de Kierlik & Rosinberg . . . . .	182
B.5.2	La Reducción Dimensional . . . . .	182
B.5.3	Los Cubos Duros Paralelos . . . . .	182
<b>C</b>	<b>Teoremas de Separación Cero</b> . . . . .	<b>185</b>
C.1	Introducción . . . . .	186
C.2	Teorema para la Función Distribución de $n$ Cavidades . . . . .	187
C.3	Un Teorema para la Derivada de la Función de $n$ Cavidades . . . . .	189
C.4	Función de Cavidades Promediada Angularmente . . . . .	192

# Lista de figuras

2.1	Patrón de Difracción de un Fluido Bidimensional . . . . .	29
2.2	Ejemplos de Redes Periódicas . . . . .	31
2.3	Patrón de Difracción de una Red Cuadrada Bidimensional . . . . .	32
2.4	Teselación de Penrose . . . . .	33
2.5	Cuasicristales . . . . .	34
2.6	Diagrama de Presión frente a Volumen según van der Waals. . . . .	36
2.7	Series Diagramáticas de Tres Coeficientes del Virial. . . . .	39
2.8	Resultados Termodinámicos a Partir de la Función de Correlación. . . . .	42
2.9	Simulación de Líquido y de Sólido . . . . .	44
2.10	Determinación del Diagrama de Fases . . . . .	52
2.11	Entorno de una Partícula en un Fluido y en un Sólido . . . . .	57
3.1	Ejemplos de Potenciales Radiales . . . . .	82
3.2	Criterios de División del Potencial . . . . .	84
4.1	Función de distribución radial $g$ de un fluido de esferas duras . . . . .	101
4.2	Esbozo de la función de distribución radial $\tilde{g}$ de un sólido de esferas duras . . . . .	103
4.3	Compresibilidad, $\rho T \chi_T$ , calculada por diversos métodos. . . . .	108
5.1	Función de distribución radial $\tilde{g}$ de un sólido de esferas duras . . . . .	119
5.2	Función de distribución radial $\tilde{g}$ de un sólido de esferas duras . . . . .	121
5.3	Comparación de $\langle r \rangle$ y de $r_1$ . . . . .	123
6.1	Diagrama de Fases del Sistema Pozo Cuadrado con $\delta 7\sigma = 0.02$ . . . . .	134
7.1	Estabilización de Disoluciones Coloidales . . . . .	140
7.2	Posibles Potenciales Repulsivos para Partículas Coloidales Cargadas . . . . .	141
7.3	Cristales FCC de Partículas de Sílice. . . . .	142
7.4	Energía Libre del Modelo HSSS a $T = 0$ . . . . .	145
7.5	Diagrama de Fases del Modelo HSSS a $T = 0$ . . . . .	147
7.6	Diagrama de Fases del Modelo HSRV a $T \ll$ . . . . .	149
7.7	Diagrama de Fases del Modelo HSSS . . . . .	150

---

7.8	Diagrama de Fases del Modelo HSRY . . . . .	152
7.9	Potenciales Candidatos a una Transición Isoestructural . . . . .	154
C.1	Configuración Geométrica de Dos Cavidades que Colapsan . . . . .	190

# Introducción

Debe mostrarse, en una tesis, que el aspirante a doctor merece ser considerado como tal. Para ello, la disertación ha de incluir su investigación original, muestra de sus capacidades. Sin embargo, tal disertación debe constituirse, a su vez, como un trabajo congruente que se enmarca dentro de una trayectoria de investigación. Debe tener un antes y un después: una razón para llevarla a cabo y unos resultados que den lugar a más investigación. Esta es la prueba definitiva del interés del trabajo. Para aspirar a que este texto cumpla los objetivos mencionados, he incluido en él mucho más que los resultados de mi labor investigadora en los sólidos clásicos. A lo largo del texto, aparece una larga (pero somera) historia de trabajos en el campo de la materia condensada que incluye varios siglos. Este *repaso* a la historia del campo aparece como necesario si se quiere tener una visión global. Seguramente, muchos de los pocos lectores de este volumen ya dispongan de esa visión. No obstante, me he decidido a incluirlo por dos razones. En primer lugar, porque no he encontrado en la literatura un texto similar, en cuyo caso sería redundante. Hay excelentes recopilaciones de aspectos concretos -a las que, sin lugar a dudas, me he tenido que referir- pero ninguna parece dar un vistazo rápido por la historia de la materia y, a su vez, dar referencias concretas a trabajos de actualidad. Aparecen multitud de nombres conocidos por todos y otros menos frecuentes, situados en la época en que vivieron por sus fechas de nacimiento y muerte y, acaso, por algún otro logro en su investigación científica. Otra razón para incluir este pequeño recorrido es que, en cierto sentido, puede considerarse como un trabajo de investigación y como tal espero que sea juzgado.

El primer capítulo está dedicado por completo a introducir el formalismo físico-matemático del que se hará uso. Le sigue el mencionado repaso por algunas de las teorías que han dado lugar a lo que hoy conocemos como mecánica estadística de la materia condensada clásica y un capítulo que agrupa las teorías de perturbaciones. Éste sirve ya como precursor del trabajo original, que se recoge en los cuatro últimos capítulos.

¿Por qué es necesaria una teoría de perturbaciones para sólidos? La descripción de las fases uniformes, los fluidos, está incomparablemente más desarrollada que la de las fases no uniformes. Si bien existen diversas teorías para la solidificación de un sistema de esferas duras -el modelo por excelencia para sistemas clásicos-, los resultados con potenciales de interacción más realistas no son, en modo alguno, alentadores. Desde multitud de enfoques, como espero que quede claro en el texto, se ha intentado lograr una descripción coherente. No obstante, las teorías previas se restringían a dar cuenta del comportamiento en sistemas muy concretos o en rangos de parámetros muy limitados. Es más, para conseguirlo, estaban construidas *ex profeso* en alguna de sus partes para reproducir los resultados que se buscaban. En el mejor de los casos, describían el diagrama de fases completo del sistema de manera cualitativa. En este volumen, se expone una teoría de perturbaciones que, por así decirlo, se fía más de la intuición física que de los resultados que se obtienen, comprobándose, a la postre, que éstos son muy notables. Una característica remarcable de ésta teoría es que es capaz de describir consistentemente tanto las fases fluidas como los sólidos cristalinos. En este sentido, y adelantando conclusiones del último capítulo, la teoría permite comprobar la validez de los modelos teóricos y sirve de guía tanto para la simulación como para el experimento.

# Capítulo 1

## Formalismo

*La deducción, como es sabido, parte de un juicio universal para llegar a uno singular; de lo que se presenta como verdad de razón a algo vivo envuelto en lo universal, sometido a ello, confinado, haciéndonos sentir y saber que ese algo, concreto y viviente, no podrá nunca trascender esa envoltura abstracta que lo sostiene ciertamente y lo envuelve. Tal como si lo concreto y viviente no pudiese encontrar en sí mismo, en lo que él es, reposo y razón de ser.*

María Zambrano, *Claros del Bosque*, (1977).

### Resumen

---

Se introduce en este capítulo el formalismo de la Mecánica Estadística en el que se enmarca el resto del trabajo. A partir de definiciones generales, se deducen las funciones que protagonizan los capítulos posteriores. Sirve al mismo tiempo para encuadrar la notación que se va a emplear. A pesar de hacer un intento por ser conciso, he procurado extraer la física que subyace en el aparato matemático, haciendo hincapié en aquellas nociones que suelen quedar más desdibujadas en los textos habituales. Se incluye alguna anotación histórica para suavizar la aridez propia del tema.

---

## 1.1 El Colectivo Canónico

### 1.1.1 Definición

Consideremos un sistema clásico de  $N$  partículas en un volumen  $V$ . Supongamos que cada una de ellas dispone de ciertos grados de libertad reflejados en un conjunto de variables agrupadas en vectores  $\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \dots, \mathbf{N}$ , cada uno referido a una partícula. En principio estos grados de libertad podrían ser: la posición de la partícula, su momento lineal, su orientación, otros grados de libertad internos... Sin embargo, puesto que estamos interesados en partículas con simetría esférica, los únicos grados de libertad que vamos a considerar serán las posiciones y los momentos. La discusión que sigue puede fácilmente generalizarse a sistemas más complejos. No vamos a hacerlo. Llegados a un determinado punto, la teoría habría de restringirse a los sistemas antes mencionados -llamados Sistemas Clásicos Simples- a partir del cual la generalización dejaría de ser en absoluto trivial.

El hamiltoniano  $H$  que rige el comportamiento del sistema será función de las variables mencionadas. Para describir el estado macroscópico, observable, necesitamos -además del número de partículas y del volumen- una variable energética. Asumamos, como es costumbre, que el sistema está en equilibrio con un baño térmico a temperatura  $T$ . Es decir, consideremos la denominada Colectividad Canónica para describir nuestro sistema. Bajo estas condiciones, la densidad de probabilidad de que las variables microscópicas tengan un cierto valor  $\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \dots, \mathbf{N}$  vendrá dada por la distribución de Gibbs<sup>1</sup>,

$$\Psi(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N}; T, V, N) = \frac{e^{-\beta H(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{N})}}{\int d\mathbf{1} \dots d\mathbf{N} e^{-\beta H(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N})}} = \frac{1}{N! h^{3N}} \frac{e^{-\beta H(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N})}}{Q(T, V, N)} \quad (1.1)$$

habiendo definido<sup>2</sup>  $\beta \equiv \frac{1}{T}$  y siendo  $h$  la constante de Planck. La función  $Q(T, V, N)$  es la función de partición del sistema,

$$Q(T, V, N) \equiv \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\mathbf{1} d\mathbf{2} d\mathbf{3} \dots d\mathbf{N} e^{-\beta H(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \dots, \mathbf{N})}, \quad (1.2)$$

y proviene de que la densidad de probabilidad  $\Psi$  está normalizada a la unidad. Como es fácil ver en la expresión (1.1), el valor de  $Q$  no está completamente determinado. Cualquier factor que multiplicase la exponencial del numerador y apareciera simultáneamente en la definición de  $Q$  no alteraría el valor de  $\Psi$ . Hay una razón para

<sup>1</sup> Formulada por primera vez en 1901 por Josiah Willard Gibbs (1839-1903) para la estadística clásica [Gibbs, 1902]. Hasta ese momento todos los trabajos se habían centrado en el Colectivo Microcanónico, donde la energía total del sistema no fluctúa [Tolman, 1938]. Su trabajo estableció sobre pilares matemáticos rigurosos todo el trabajo previo de la Teoría Cinética de Gases y su íntima conexión con la Termodinámica, fundando lo que se ha convenido en llamar Mecánica Estadística.

<sup>2</sup> La definición usual de  $\beta$  es  $1/k_B T$ , siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann. Consideraremos que dicha constante está siempre incluida en lo que nosotros llamamos  $T$ . Si además incluimos el mismo factor en la entropía, es decir, si llamamos  $S$  a  $S/k_B$ , dicha constante no vuelve a aparecer a lo largo del texto. Ése será nuestro convenio.

incluir  $N! h^{3N}$ , tal y como está definida la función de partición  $Q$ , podemos calcular la termodinámica del sistema, como veremos en (1.3).

En principio, un sistema clásico tiene un número incontable de estados, puesto que las variables toman valores continuos. Sin embargo, una descripción que pretenda ser realista debe tener en cuenta la naturaleza cuántica de la materia. El principio de indeterminación de Heisenberg indica que la precisión en el conocimiento de la posición de una partícula  $q_x$  y en el de su momento conjugado  $p_x$  están limitadas por la constante de Planck,  $h$ , del siguiente modo  $\Delta q_x \Delta p_x \geq h$ . Podemos, siguiendo esto, dividir el espacio de fases accesible a cada par de variables  $(q_x, p_x)$  por la constante  $h$  para determinar el número de estados clásicos realmente *distintos*. Como hay  $3N$  de tales pares, tres por partícula, el factor  $h^{3N}$  queda justificado. Este argumento, razonable pero nada riguroso, puede obtenerse formalmente [Kirkwood, 1933] a partir de la expresión cuántica del número de estados -en cuyo caso son un número discreto- tomando el límite clásico,  $h \rightarrow 0$ .

El factor  $N!$  se debe, a su vez, al principio cuántico de la indistinguibilidad de las partículas. De este modo, el número de estados obtenidos debe reducirse puesto que la permutación de dos partículas cualesquiera no cambia el estado microscópico del sistema<sup>3</sup>. A la inclusión de estos dos factores en la integral clásica se la denomina Recuento de Boltzmann.

La función de partición así construida da lugar a la Energía Libre de Helmholtz<sup>4</sup> del sistema:

$$F(T, V, N) = -T \log Q(T, V, N), \quad (1.3)$$

que se define como

$$F = E - TS, \quad (1.4)$$

donde  $E$  y  $S$  son la energía y la entropía del sistema, respectivamente. Las variaciones de las variables del sistema,  $T$ ,  $V$ , y  $N$ , dan lugar a variaciones de la energía libre

<sup>3</sup>Fue Josiah Willard Gibbs quien, a principios de siglo, introdujo el factor  $N!$  sin ninguna justificación física. Se percató de su necesidad para que la entropía fuera una cantidad aditiva en el límite termodinámico. Este hecho resultó ser finalmente una de las *predicciones* más famosas en la física teórica [Huang, 1963]; sin embargo, resulta más llamativa la inclusión del factor  $h^{3N}$  en torno a 1878, más de 20 años antes, sin razón aparente. Puede sugerirse que se debiera al doble hecho de no considerar el logaritmo de una expresión con dimensiones y de que el volumen de una sección acotada del espacio de fases se mantiene constante a lo largo del tiempo -lo cual fue deducido por él mismo a partir del Teorema de Liouville- y que además tiene unidades de acción elevada al número de grados de libertad. Esto puede escribirse del siguiente modo:  $\int dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N = h^{3N}$ . Gibbs suponía, equivocadamente, que la constante  $h$  era ajustable -medible- mediante comparaciones de la teoría con resultados experimentales [Callen, 1960]. Esta constante desaparece siempre de la ecuación de estado y no es medible sino mediante experimentos que manifiesten la naturaleza cuántica de la materia.

<sup>4</sup>Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821-1894) estudió medicina y obtuvo una cátedra de fisiología en 1858. Profundizó en los estudios energéticos y en 1847, en su artículo *Über der Erhaltung der Kraft* (Sobre la conservación de la energía), estableció definitivamente que la energía es una magnitud que se conserva, extendiendo trabajos previos de Julius Robert Mayer (1814-1878) y James Prescott Joule (1818-1889). Excelente matemático, su estudio de la física le valió una cátedra de esta disciplina en 1871, en Berlín.





conforme a<sup>5</sup>

$$dF = -SdT - p dV + \mu dN, \quad (1.5)$$

donde  $p$  es la presión del sistema y  $\mu$  es el llamado potencial químico, cuyo significado se discutirá en la sección § 1.2. Si ponemos de manifiesto que en el límite termodinámico, ( $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, N/V \rightarrow \rho$ , donde  $\rho$  es la densidad media del sistema) la energía libre es una cantidad extensiva, es decir, crece proporcionalmente con el tamaño del sistema, podemos definir la Energía Libre de Helmholtz por Unidad de Volumen,  $f_V(T, \rho) = F(T, \frac{N}{V})/V = F(T, V, N)/V$ , y escribir

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = \rho\mu - f_V \quad (1.6)$$

y

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = \left( \frac{\partial f_V}{\partial \rho} \right)_T, \quad (1.7)$$

Del mismo modo, definiremos la Energía Libre de Helmholtz por Partícula,  $f_N(T, \rho) = F(T, \frac{N}{V})/N = F(T, V, N)/N$ , nos permite expresar las derivadas del siguiente modo:

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = \rho^2 \left( \frac{\partial f_N}{\partial \rho} \right)_T \quad (1.8)$$

y

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = p/\rho + f_N. \quad (1.9)$$

Estas expresiones son de gran utilidad, ya que generalmente nos encontramos en el mencionado límite y manejaremos, por comodidad,  $f_V$  y  $f_N$ , cantidades que no divergen. A estas expresiones, particularmente a las que relacionan la presión con la densidad y la temperatura (1.6) o (1.8), se las conoce como *Ecuación de Estado*. Su importancia radica en que en ellas se relacionan entre sí las magnitudes medibles experimentalmente.

### 1.1.2 Partes Ideal e Interaccionante

Teniendo en cuenta que los grados de libertad cinéticos, los momentos  $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$  de las partículas, no se acoplan a otros grados de libertad del sistema, pueden separarse

<sup>5</sup>Esta expresión fue, también, deducida por primera vez por Gibbs en su forma Microcanónica -cuando el sistema mantiene constante su energía total-. Escribió la variación de energía de un cuerpo cuando pasa de un estado de equilibrio a otro infinitamente próximo de la forma  $dE = TdS + \sum JdM$ , donde  $M$  son los parámetros que -junto con la entropía- especifican el estado del sistema, y  $J$  son sus variables conjugadas, las cuales tienen un significado universal desde el momento en el que existen relaciones entre dichos parámetros  $M$  en equilibrio.

del hamiltoniano<sup>6</sup>,

$$H = \sum_i \frac{1}{2m} p_i^2 + \mathcal{H} \quad (1.10)$$

representando  $\mathcal{H}$ , la parte *no ideal* del hamiltoniano, que incluye los grados de libertad no cinéticos.

Integramos entonces fácilmente y la función de partición se factoriza de la siguiente manera:

$$Q(T, V, N) = Q_{IDEAL}(T, V, N) Z(T, V, N) \frac{N!}{V^N} \quad (1.11)$$

siendo

$$Q_{IDEAL}(T, V, N) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N \prod_{i=1}^N e^{-\beta \frac{1}{2m} p_i^2} = \frac{\Lambda^{-3N} V^N}{N!} \quad (1.12)$$

donde  $\Lambda$ , llamada Longitud Térmica, se define como

$$\Lambda \equiv \frac{h}{(2\pi m T)^{\frac{1}{2}}} \quad (1.13)$$

y

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \int d\mathbf{1} d\mathbf{2} d\mathbf{3} \dots d\mathbf{N} e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \dots, \mathbf{N})} \quad (1.14)$$

es una nueva función de partición, denominada, a veces, Función de Partición Configuracional<sup>7</sup>. A partir de este momento las variables  $\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \dots, \mathbf{N}$  representarán las posiciones de las partículas.

Dividimos ahora la energía libre de modo análogo en dos partes:

$$F(T, V, N) = F_{IDEAL}(T, V, N) - T \log \frac{Z(T, V, N) N!}{V^N} \quad (1.15)$$

siendo

$$F_{IDEAL}(T, V, N) = 3NT \log \Lambda + NT \log \left( \frac{N}{V} \right) - NT. \quad (1.16)$$

donde hemos hecho uso de la expresión de Stirling para factoriales de grandes números,  $\log N! \approx N \log N - N$ , ya que en todo momento vamos a considerar que estamos cerca del límite termodinámico, donde  $N \rightarrow \infty$ .

Dado que los momentos sólo van a contribuir a través de la parte ideal, podemos integrarlos en la expresión (1.1), obteniendo una densidad de probabilidad marginal

<sup>6</sup>La introducción del momento de las partículas  $\mathbf{p}$  en lugar de su velocidad en la mecánica estadística se debe en gran medida a la labor realizada a finales del siglo XIX por el vienés Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906), que advirtió las ventajas de la formulación hamiltoniana sobre la lagrangiana en las consideraciones de la distribución de estados microscópicos en el espacio de fases -ventajas tales como la posibilidad de escribir el *Teorema de Liouville*.

<sup>7</sup>Aplicaremos el nombre de *Función de Partición* tanto a  $Q$  como a  $Z$ , esperando que el empleo de distintas variables evite cualquier posible confusión entre ambas. En el mismo caso se encuentran las funciones  $H$  y  $\mathcal{H}$  a las que llamaremos hamiltoniano, y para cuya diferenciación bastará la tipografía.

-como se denomina en estadística-, la densidad de probabilidad de un microestado caracterizado por las posiciones  $1, 2, 3, \dots, N$ :

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \dots, \mathbf{N}; T, V, N) &= \\ &= \int d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \Psi(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N}; T, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{e^{-\beta \kappa(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \dots, \mathbf{N})}}{Z(T, V, N)}. \end{aligned} \quad (1.17)$$

### 1.1.3 Funciones de Distribución

Podemos preguntarnos cuál es la probabilidad de encontrar una partícula cualquiera en un punto dado  $\mathbf{1}$  del sistema. Claramente, vendrá dada por la probabilidad de que cualquiera de las  $N$  partículas se halle en dicho punto. Esto es, una suma de  $N$  integrales con igual valor, puesto que el hamiltoniano no distingue entre unas y otras, y que puede escribirse

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{1}) &= N \int d\mathbf{2} d\mathbf{3} \dots d\mathbf{N} \varphi(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \dots, \mathbf{N}; T, V, N) \\ &= \frac{1}{(N-1)!} \frac{1}{Z(T, V, N)} \int d\mathbf{2} d\mathbf{3} \dots d\mathbf{N} e^{-\beta \kappa(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \dots, \mathbf{N})}. \end{aligned} \quad (1.18)$$

A esta función se la llama **Función de Distribución a un Cuerpo**, **Función Distribución**, **Función Densidad de Partículas** o simplemente **Perfil de Densidad**<sup>8</sup>. Como se verá, es una de las funciones con mayor importancia en el resto del trabajo, clave en las teorías de líquidos y sólidos clásicos. La función  $\rho(\mathbf{r})$  no depende sólo de la posición  $\mathbf{r}$  en la que se evalúa, sino también de las variables termodinámicas del sistema,  $T$ ,  $V$  y  $N$  en nuestro caso. Para evitar el farrago que supondría escribirlas siempre, esa dependencia no se hace explícita. Así, donde se lea  $\rho(\mathbf{r})$ , debería leerse  $\rho(\mathbf{r}; T, V, N)$ . Cuando convenga señalar que nos estamos refiriendo a las funciones de distribución en un colectivo canónico, emplearemos el subíndice  $N$  para diferenciarlas de las obtenidas en el colectivo macrocanónico. En la sección §1.2.2, escribiremos, por tanto,  $\rho_N(\mathbf{r})$ .

En muchos sistemas aparecen fases homogéneas. Estas fases se caracterizan por presentar una función distribución constante en todo el volumen, es decir,  $\rho(\mathbf{r}) = \rho \equiv N/V$ . Aparecen, por contra, otras cuya caracterización viene dada por un perfil de densidad estructurado, como es el caso de los sólidos, y cuyo valor depende del punto en el que se evalúe.

De modo análogo a como acabamos de hacer, podemos preguntarnos por la densidad de probabilidad de encontrar alguna partícula en el punto  $\mathbf{1}$  y otra en el punto  $\mathbf{2}$ , sin tener en cuenta las posiciones de las demás. En este caso habrá  $N(N-1)$

<sup>8</sup> A pesar de lo aparentemente confuso de esta notación, que vamos a emplear por razones de mera tradición, llamaremos a la función densidad de partículas  $\rho(\mathbf{r})$ , indicando el punto concreto en el que está evaluada, mientras que a la densidad media la designaremos tan sólo con la letra  $\rho$ . La única salvedad ocurrirá cuando se quiera expresar que un funcional depende de la densidad  $\rho(\mathbf{r})$ , en cuyo caso se denotará entre corchetes,  $[\rho]$ , sin incluir la dependencia espacial, acorde a la notación habitual.

integrales iguales, mostrando el factor  $N - 1$  que la partícula en el segundo punto puede ser cualquiera *excepto* la que se encuentra en el punto 1, que, a su vez, puede ser cualquiera de ellas. Escribimos, pues,

$$\begin{aligned}\rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) &= N(N-1) \int d\mathbf{3} d\mathbf{4} \dots d\mathbf{N} \varphi(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \dots, \mathbf{N}; T, V, N) \\ &= \frac{1}{(N-2)!} \frac{1}{Z(T, V, N)} \int d\mathbf{3} d\mathbf{4} \dots d\mathbf{N} e^{-\beta \kappa(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \dots, \mathbf{N})}.\end{aligned}\quad (1.19)$$

Esta función se llama **Función de Distribución a Dos Cuerpos**, Función Densidad de Dos Partículas o Función de Correlación a Pares, y es tan importante como la función  $\rho(\mathbf{r})$  en las teorías de sistemas clásicos. Describe las correlaciones a dos cuerpos, es decir, la influencia que ejerce una partícula en la posición de las otras, y será uno de los puntos claves del trabajo que nos ocupa.

Por el mismo procedimiento podemos definir una jerarquía de **Funciones de Distribución a  $n$  cuerpos**:

$$\rho^{(n)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{n}) = \frac{1}{(N-n)!} \frac{1}{Z(T, V, N)} \int d(\mathbf{n}+1) \dots d\mathbf{N} e^{-\beta \kappa(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{N})}.\quad (1.20)$$

Las correlaciones a  $n$  cuerpos están descritas por la correspondiente función  $\rho^{(n)}$ .

Es fácil observar que estas funciones están relacionadas entre ellas por

$$\rho^{(n)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{n}) = \frac{1}{(N-n)} \int d(\mathbf{n}+1) \rho^{(n+1)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{n}+1),\quad (1.21)$$

y dado que  $\varphi$  está normalizada a la unidad, dichas funciones están normalizadas del siguiente modo,

$$\int d\mathbf{1} d\mathbf{2} \dots d\mathbf{n} \rho^{(n)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{n}) = \frac{N!}{(N-n)!},\quad (1.22)$$

cuyos valores en el límite termodinámico pueden escribirse, siempre que  $n$  permanezca fijo al tomar el límite, como

$$\int d\mathbf{1} d\mathbf{2} \dots d\mathbf{n} \rho^{(n)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{n}) = N^n + \mathcal{O}(N^{n-1}).\quad (1.23)$$

Merecen destacarse los casos particulares siguientes:

$$\int d\mathbf{1} \rho(\mathbf{1}) = N\quad (1.24)$$

y

$$\int d\mathbf{1} d\mathbf{2} \rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = N(N-1).\quad (1.25)$$

### 1.1.4 La Función de Correlación Total

Es conveniente definir lo que se denomina Función de Correlación Total, Función de Correlación Neta, Función de Correlación Irreducible o Función de Ursell de orden 2,  $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , como

$$\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2). \quad (1.26)$$

Esta función representa la *esencia* de la correlación entre partículas, es decir, lo que la posición de una influye en la posición de las otras. Para comprobar esto, fijémonos en un gas de partículas ideales -sin interacción entre ellas- bajo la influencia de un campo externo  $V(\mathbf{r})$ . Este sistema presenta un perfil de densidad  $\rho(\mathbf{r})$  estructurado -que vendrá dado, como se puede comprobar fácilmente a partir de la ecuación (1.18)- por  $\rho(\mathbf{r}) = \Lambda^{-3} e^{\beta(\mu - V(\mathbf{r}))}$ . Su función de correlación a dos cuerpos *también* presentará un perfil estructurado, pero este hecho enmascara que las partículas no interactúan entre sí, sino que sólo responden al efecto del campo externo; sin embargo, en esta situación se obtiene de (1.19) que  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)$ , obteniendo finalmente que  $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$ , lo cual pone de manifiesto el carácter ideal del sistema y la ausencia de correlaciones.

## 1.2 El Colectivo Gran Canónico

### 1.2.1 Definición

Supongamos que nuestro sistema en consideración no es un sistema cerrado. Por ejemplo, tomemos un subvolumen  $V$  dentro de un sistema cerrado de volumen  $\mathcal{V} \gg V$ . El sistema no será un sistema cerrado porque el número de partículas  $N$  en su interior no es constante. Pero si  $V$  es suficientemente grande como para hacer estadística, las propiedades termodinámicas del subsistema han de ser idénticas a las de un sistema cerrado del mismo tamaño cuyo número fijo de partículas sea el valor medio de la variable  $N$ . Es decir, los cálculos en uno y otro colectivo deben coincidir, como efectivamente ocurre. Puede demostrarse [Huang, 1963] que las magnitudes termodinámicas difieren en cantidades de orden  $\mathcal{O}(1/N)$ , que tienden a cero cuando el tamaño del sistema tiende a aumentar. Esta "pequeña" diferencia, como veremos en el capítulo § 4, es fundamental en ciertos casos.

En este colectivo, denominado también Colectivo Macrocanónico, la densidad de probabilidad de que haya  $N$  partículas y de que las variables microscópicas tengan un cierto valor viene dada por la siguiente distribución:

$$\Phi(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N}; T, V, \mu) = \frac{1}{N! h^{3N}} \frac{e^{-\beta (H(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{N}) - \mu N)}}{\Xi(T, V, \mu)}, \quad (1.27)$$

cuya normalización es

$$\sum_{N=1}^{\infty} \int d\mathbf{1} d\mathbf{2} \dots d\mathbf{N} \Phi(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N}; T, V, \mu) = 1, \quad (1.28)$$

para lo cual la Gran Función de Partición,  $\Xi$ , debe definirse como

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int d1 d2 \dots dN e^{-\beta (H(1,2,\dots,N) - \mu N)}. \quad (1.29)$$

Si la relacionamos con la función de partición del colectivo canónico, obtenemos<sup>9</sup>

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=1}^{\infty} e^{\beta \mu N} Q(T, V, N), \quad (1.30)$$

que puede entenderse como un cambio de variables mediante una Transformada de Laplace. La variable  $\mu$ , el potencial químico (1.7), está relacionada con la densidad media del baño de partículas, es decir, del sistema en el que el subvolumen se encuentra sumergido. Como la densidad media de ambos sistemas debe ser la misma, podemos fijar el valor de  $\mu$  a partir de la densidad media  $\rho_V$  del sistema  $V$ ,

$$\langle N \rangle_{T, V, \mu} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=1}^{\infty} N e^{\beta \mu N} Q(T, V, N) = \rho_V V. \quad (1.31)$$

La gran función de partición da lugar al Gran Potencial,

$$\Omega(T, V, \mu) = -T \log \Xi(T, V, \mu) \quad (1.32)$$

relacionado con la energía libre a través de

$$\Omega = F - \mu N. \quad (1.33)$$

Variaciones de las variables,  $T$ ,  $V$  y  $\mu$ , de este colectivo dan lugar a variaciones del gran potencial,

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu, \quad (1.34)$$

donde  $N$ , en las ec. (1.33) y (1.34), ha de entenderse como su valor medio,  $\langle N \rangle$ .

### 1.2.2 Funciones de Distribución

En este colectivo podemos seguir preguntándonos cuál será la densidad de probabilidad  $\rho(\mathbf{1})$  de que haya una partícula en un punto dado. A partir de la expresión (1.27), podemos llegar fácilmente a que

$$\rho(\mathbf{1}) = \langle \rho_N(\mathbf{1}) \rangle = \frac{1}{\Xi(T, V, \mu)} \sum_{N=1}^{\infty} e^{\beta \mu N} Q(T, V, N) \rho_N(\mathbf{1}), \quad (1.35)$$

<sup>9</sup>Este hecho, considerar un sistema abierto como una suma pesada de sistemas con número de partículas fijo, llevó a Gibbs a elegir el nombre de *grand canonical ensemble* para el sistema abierto y *petit canonical ensemble* para el colectivo conocido hoy meramente por colectivo canónico [Gibbs, 1902].

donde con el subíndice  $N$ , tal como advertimos en la sección §1.1.3, hemos querido representar que la función  $\rho_N(\mathbf{1})$  está calculada en el colectivo canónico, y los corchetes simbolizan el promedio pesado con la probabilidad de que haya  $N$  partículas en el sistema abierto en cuestión. Análogamente se verifica que

$$\rho^{(n)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{n}) = \left\langle \rho_N^{(n)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{n}) \right\rangle, \quad (1.36)$$

lo cual, unido al resultado (1.22), nos proporciona la normalización de estas funciones

$$\int d\mathbf{1} d\mathbf{2} \dots d\mathbf{n} \rho^{(n)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{n}) = \left\langle \frac{N!}{(N-n)!} \right\rangle. \quad (1.37)$$

En el límite termodinámico, podemos escribir

$$\int d\mathbf{1} d\mathbf{2} \dots d\mathbf{n} \rho^{(n)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{n}) = \langle N^n \rangle + \mathcal{O}(\langle N^{n-1} \rangle) = \langle N \rangle^n + \mathcal{O}(\langle N \rangle^{n-1}). \quad (1.38)$$

Lo sorprendente es que, a pesar de la similitud con la ecuación (1.23), las diferencias de  $\mathcal{O}(\langle N \rangle^{n-1})$  juegan un papel fundamental cuando a la integral se le sustrae el término de orden mayor  $\langle N \rangle^n$ , ya que *no* son iguales a pesar de ser del mismo orden. Como quedó dicho al principio de esta sección, estas diferencias serán cruciales a la hora de desentrañar las correlaciones en los sólidos.

## 1.3 Las Ecuaciones más Relevantes

La relación entre las variables microscópicas del sistema y su termodinámica viene dada por las funciones de partición (1.3) y (1.32); sin embargo, el cálculo de las mismas es inabordable en los sistemas de interés físico debido a su complejidad matemática. Por esta razón, es conveniente reformular dicha relación, entre las cantidades microscópicas y macroscópicas, para hacerla más asequible. Las funciones de distribución, como a continuación se muestra, servirán de nexo.

### 1.3.1 La Ecuación de la Energía

Descompongamos la parte no ideal del hamiltoniano en dos términos, uno debido a la interacción con las otras partículas y otro a encontrarse bajo la influencia de un campo externo. Podemos escribir, respectivamente,<sup>10</sup>

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots) = \phi_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots) + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i). \quad (1.39)$$

<sup>10</sup>Emplearemos la notación  $V$  para referirnos al volumen total del sistema y  $V(\mathbf{r})$ , indicando explícitamente el punto en el que se evalúa, para el campo externo. De este modo, no puede haber equívocos entre una cantidad y otra.

La energía del sistema viene dada por

$$E = \langle H \rangle = \left\langle \sum_i \frac{1}{2m} p_i^2 \right\rangle + \langle \mathcal{H} \rangle, \quad (1.40)$$

que haciendo los promedios oportunos resulta, en el colectivo canónico,

$$E(T, V, N) = \frac{3}{2}NT + \frac{1}{N! Z(T, V, N)} \int d\mathbf{1} \dots d\mathbf{N} \phi_N e^{-\beta\mathcal{H}} + \int d\mathbf{1} \rho(\mathbf{1}) V(\mathbf{1}). \quad (1.41)$$

Asumamos ahora, y éste es un punto determinante, que el potencial de interacción entre partículas puede descomponerse como una suma a pares<sup>11</sup>,

$$\phi_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (1.42)$$

Este paso, comúnmente aceptado, de dividir el potencial de interacción como suma de interacciones a pares, es el que privilegia la función de distribución a dos cuerpos; como veremos, haciéndola pieza clave en la termodinámica del sistema. Podemõs ahora escribir,

$$E(T, V, N) = \frac{3}{2}NT + \frac{1}{2} \int d\mathbf{1}d\mathbf{2} \rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \varphi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \int d\mathbf{1} \rho(\mathbf{1}) V(\mathbf{1}). \quad (1.43)$$

Esta ecuación, denominada Ecuación de la Energía, relaciona el potencial de interacción  $\varphi$  entre partículas y el campo externo  $V(\mathbf{r})$  con la energía total del sistema. Las funciones  $\rho(\mathbf{r})$  y  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  hacen pues de puente entre unas cantidades y otras. Es fácil comprobar que esta relación se cumple independientemente del colectivo que estemos empleando, aunque la deducción se haya llevado a cabo en el canónico. Fue escrita por primera vez en [Green, 1947].

### 1.3.2 La Ecuación del Virial

La ecuación del virial expresa la presión del sistema en función del potencial que sufre cada partícula. Hoy en día, es empleada en el tratamiento teórico de sistemas estadísticos no sólo en el campo de la materia condensada sino que también es una pieza clave en un campo, en principio tan dispar, como puede ser la cosmología y la formación de galaxias [Binney & Tremaine, 1987].

Existen diversas demostraciones [Born & von Karman, 1912, Kubo, 1965, Hansen & McDonald, 1986].

<sup>11</sup>Puesto que tratamos con partículas con interacción esférica, el potencial  $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  será de la forma  $\varphi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ . Mantendremos la notación por mor de obtener expresiones más sencillas. El lector interesado en una discusión reciente sobre la influencia de potenciales a tres cuerpos puede referirse a [Anta et al., 1997] y a referencias incluidas en ese artículo.



más o menos transparentes de esta ecuación<sup>12</sup>. Una de las más elegantes es la que a continuación se detalla [*Bogoliubov*, 1946].

Consideremos una cantidad termodinámica,  $G$ , que dependa del volumen  $V$  y que puede representarse como una integral sobre el volumen del espacio de las coordenadas,

$$G(V) = \int_V d1 d2 \dots dN \mathcal{G}(1, 2, \dots, N). \quad (1.44)$$

Si ahora ampliamos el sistema en un factor  $\xi$ , el nuevo volumen será  $\xi^3 V$  y podremos escribir

$$G(\xi^3 V) = \int_{\xi^3 V} d1 \dots dN \mathcal{G}(1, \dots, N) = \int_V d\xi 1 d\xi 2 \dots d\xi N \mathcal{G}(\xi 1, \xi 2, \dots, \xi N). \quad (1.45)$$

Es decir, podemos aumentar el volumen o escalar las coordenadas e integrar en el volumen original. Si nos fijamos en que

$$\frac{\partial G(\xi^3 V)}{\partial \xi} = \frac{\partial \xi^3 V}{\partial \xi} \frac{\partial G(\xi^3 V)}{\partial \xi^3 V} = \frac{3V}{\xi} \frac{\partial G(\xi^3 V)}{\partial V}, \quad (1.46)$$

podemos escribir

$$\frac{\partial G(\xi^3 V)}{\partial V} = \frac{\xi}{3V} \frac{\partial G(\xi^3 V)}{\partial \xi}, \quad (1.47)$$

lo cual, en el límite  $\xi \rightarrow 1$ , resulta ser

$$\frac{\partial G(V)}{\partial V} = \frac{1}{3V} \left( \frac{\partial G(\xi^3 V)}{\partial \xi} \right)_{\xi=1}. \quad (1.48)$$

A partir de las ecuaciones (1.6), (1.3), (1.11) y (1.12) obtenemos la presión,

$$p = T \frac{\partial}{\partial V} \log Z(T, V, N) = \frac{T}{Z} \frac{\partial Z(T, V, N)}{\partial V}, \quad (1.49)$$

y de la propia definición de  $Z(T, V, N)$ , (1.14), se sigue que

$$Z(T, \xi^3 V, N) = \frac{\xi^{3N}}{N!} \int d1 d2 \dots dN e^{-\beta \mathcal{H}(\xi 1, \xi 2, \dots, \xi N)}, \quad (1.50)$$

<sup>12</sup>Esta ecuación [*Clausius*, 1870] fue formulada por primera vez en 1870 por **Rudolf Julius Emmanuel Clausius** (1822-1888) del modo siguiente:  $pV = \frac{1}{3} \langle \sum_i m_i v_i^2 \rangle + \frac{1}{3} \langle \sum_{i \neq j} r_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \rangle$  siendo  $m_i$  y  $v_i$  la masa y la velocidad de la partícula  $i$ ,  $r_{ij}$  la distancia entre las partículas  $i$  y  $j$ , y  $\mathbf{F}_{ij}$  la fuerza de interacción entre ellas. El nombre proviene del término *virial* (del latín, *vis*, *viris*, fuerza) inventado por Clausius, con el cual denominó al producto  $\mathbf{r} \cdot \mathbf{F}$ . Su fama se debe a que supuso un punto de partida exacto -bajo la mecánica clásica- de gran parte del trabajo teórico en la ecuación de estado de un gas.

donde, recordemos, el hamiltoniano  $\mathcal{H}$  sólo incluye la interacción entre las partículas y la de éstas con el campo exterior. Para tener en cuenta (1.48), calculamos

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z(T, \xi^3 V, N)}{\partial \xi} &= \\ \frac{3N}{\xi} Z(T, \xi^3 V, N) + \frac{\xi^{3N}}{N!} \int d\mathbf{1} d\mathbf{2} \dots d\mathbf{N} \frac{\partial}{\partial \xi} e^{-\beta \mathcal{H}(\xi \mathbf{1}, \xi \mathbf{2}, \dots, \xi \mathbf{N})} &= \\ \frac{3N}{\xi} Z(T, \xi^3 V, N) - \frac{\beta \xi^{3N}}{N!} \int d\mathbf{1} \dots d\mathbf{N} e^{-\beta \mathcal{H}(\xi \mathbf{1}, \dots, \xi \mathbf{N})} \left( \mathbf{1} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{1}} + \dots + \mathbf{N} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{N}} \right) &= \\ \frac{3N}{\xi} Z(T, \xi^3 V, N) - \frac{\beta \xi^{3N}}{N!} \int d\mathbf{1} \dots d\mathbf{N} e^{-\beta \mathcal{H}(\xi \mathbf{1}, \dots, \xi \mathbf{N})} \sum_{j=1}^N \mathbf{j} \cdot \nabla_j \mathcal{H}(\xi \mathbf{1}, \dots, \xi \mathbf{N}), \end{aligned}$$

donde  $\nabla_j$  es el gradiente respecto a las coordenadas  $\mathbf{j}$ . Y de todo lo anterior, podemos escribir

$$p = \rho T - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{j=1}^N \mathbf{j} \cdot \nabla_j \mathcal{H}(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{N}) \right\rangle, \quad (1.51)$$

donde  $\langle \dots \rangle$  indica el valor esperado en el colectivo canónico, que podemos calcular con ayuda de las descomposiciones (1.39) y (1.42), obteniendo

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{\beta}{3N} \int d\mathbf{1} d\mathbf{2} \rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \mathbf{1} \cdot \nabla_{\mathbf{1}} \varphi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \frac{\beta}{3N} \int d\mathbf{1} \rho(\mathbf{1}) \mathbf{1} \cdot \nabla_{\mathbf{1}} V(\mathbf{1}), \quad (1.52)$$

que es la ecuación que buscábamos. Escrita de este modo, involucrando a la función de correlación, apareció por primera vez en [Green, 1947]. Hay que aclarar en este punto que el campo externo  $V(\mathbf{r})$  no puede incluir el que forman las paredes que contienen al sistema, de las que se hace cargo el sumando 1. Este hecho, no demasiado obvio según la línea de razonamiento seguida, resulta transparente en otras demostraciones. Por otro lado, debido a que la función de partición del colectivo macrocanónico resulta ser un promedio de funciones de partición canónicas -véase (1.30)- pesadas con factores que no dependen del volumen, esta demostración es también válida cuando el número de partículas fluctúa y, por tanto, la ecuación ha de cumplirse cambiando  $N$  por  $\langle N \rangle$  y las funciones de distribución canónicas por sus análogas macrocanónicas. Para acabar, recalquemos nuevamente que esta ecuación muestra el papel de las funciones de distribución como tránsito de las magnitudes microscópicas a las macroscópicas.

### 1.3.3 La Ecuación de la Compresibilidad

A pesar de dedicar el capítulo § 4 a estudiar en detalle esta ecuación, es apropiado presentarla ahora debido a su conexión con las funciones de distribución.

### La Compresibilidad en el Colectivo Gran Canónico

A partir de la propia definición de la función  $\Xi$ , (1.30), podemos escribir

$$\frac{\partial \Xi(T, V, \mu)}{\partial \mu} = \beta \sum_{N=1}^{\infty} N e^{\beta \mu N} Q(T, V, N) = \beta \Xi \langle N \rangle \quad (1.53)$$

y

$$\frac{\partial^2 \Xi(T, V, \mu)}{\partial \mu^2} = \beta^2 \Xi \langle N^2 \rangle, \quad (1.54)$$

lo cual nos permite expresar la desviación cuadrática de las fluctuaciones del número de partículas como

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = T \left( \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} \right)_{V, T} = T \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{V, T}. \quad (1.55)$$

En este colectivo la presión dependerá en principio de las variables  $T$ ,  $V$  y  $\mu$ ; sin embargo, dado que tanto  $T$ ,  $\mu$  y  $p$  son variables *intensivas*, debe cumplirse que

$$p = p(T, \mu) \quad (1.56)$$

y, por tanto, la relación entre la presión y el potencial químico a temperatura constante será biunívoca y podremos escribir

$$\left( \frac{\partial}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \left( \frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_T \left( \frac{\partial}{\partial p} \right)_{T, V}. \quad (1.57)$$

Si, además, tenemos en cuenta que las derivadas segundas del potencial termodinámico no pueden depender del orden en que se tomen, obtenemos la siguiente *Relación de Maxwell*:

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu \partial V} = \frac{\partial^2 \Omega}{\partial V \partial \mu} \\ \left( \frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \frac{\langle N \rangle}{V}. \quad (1.58)$$

La última igualdad se justifica puesto que  $\langle N \rangle$  es una cantidad extensiva y su dependencia a través de  $T$ ,  $V$  y  $\mu$  sólo puede ser de proporcionalidad con el volumen. Tenemos, pues,

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = T \frac{\langle N \rangle}{V} \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial p} \right)_{T, V} = T \langle N \rangle \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial p} \frac{1}{V} \right)_{T, V} \quad (1.59)$$

y como, de nuevo, el cociente  $\langle N \rangle / V$  no puede depender de  $V$ , escribimos

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = T \langle N \rangle \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial p} \frac{1}{V} \right)_{T, \langle N \rangle} = -T \frac{\langle N \rangle^2}{V^2} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, \langle N \rangle} \quad (1.60)$$

donde reconocemos la Compresibilidad Isoterma,

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \quad (1.61)$$

que nos permite escribir

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = \rho T \chi_T. \quad (1.62)$$

Lo primero que vemos en esta expresión es que las fluctuaciones relativas tienden a cero en el límite termodinámico,  $\sqrt{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} / \langle N \rangle \sim 1/\langle N \rangle$ . Hay que destacar, en cambio, que la misma forma de la ecuación pone de manifiesto que estas fluctuaciones, de carácter puramente microscópico, se dejan sentir en el comportamiento macroscópico del sistema.

### Las Correlaciones y su Relación con la Compresibilidad

Por otro lado, si particularizamos la ecuación (1.37) a los casos  $n = 1$  y  $n = 2$  obtenemos que

$$\int d\mathbf{1} \rho(\mathbf{1}) = \langle N \rangle \quad (1.63)$$

y

$$\int d\mathbf{1} d\mathbf{2} \rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \langle N(N-1) \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle. \quad (1.64)$$

Agrupando entonces las ecuaciones (1.62), (1.63) y (1.64) puede escribirse

$$\frac{1}{\langle N \rangle} \int d\mathbf{1} d\mathbf{2} \left[ \rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \rho(\mathbf{1})\rho(\mathbf{2}) \right] = -1 + \rho T \chi_T, \quad (1.65)$$

ecuación conocida por el nombre de Ecuación de la Compresibilidad, o Ecuación de la Compresibilidad de Ornstein-Zernike ya que fueron estos autores los primeros que la derivaron [Ornstein & Zernike, 1914]. Llegados a este punto, hemos de señalar que esta ecuación es válida exclusivamente si el sistema en consideración es un sistema abierto. En el colectivo canónico, por ejemplo, se verifica que

$$\frac{1}{N} \int d\mathbf{1} d\mathbf{2} \left[ \rho_N^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \rho_N(\mathbf{1})\rho_N(\mathbf{2}) \right] = -1, \quad (1.66)$$

como se comprueba fácilmente empleando (1.24) y (1.25). Este hecho se discute en profundidad en el capítulo § 4, y su discusión aporta pistas cruciales para entender las correlaciones en los sólidos.

## 1.4 El Funcional de la Densidad

Como mencionábamos en la sección anterior, el formalismo introducido a principios de siglo XX [Gibbs, 1902], a pesar de su indudable belleza, resulta matemáticamente intratable en la mayoría de los sistemas. El paso dado, la conexión entre ciertas magnitudes de interés y las funciones de distribución, puede llevarse más allá y *reformular* todo el aparato matemático con ayuda de las funciones de distribución; en concreto, con la función de distribución a un cuerpo. Esta nueva formulación, si bien no está libre de sus propias dificultades, permite encarar las dificultades desde una óptica distinta. Su mayor ventaja, no obstante, se encuentra en la posibilidad de concebir situaciones fuera del equilibrio, mientras que es imposible pensar en una función de partición *fuera* del equilibrio. Además, la descripción de fases no homogéneas, como son los sólidos a un nivel microscópico o una interfase líquido-vapor a nivel macroscópico, se entiende de modo natural con este nuevo formalismo, llamado Formalismo del Funcional de la Densidad. Sin ánimo de explicar en detalle los fundamentos de esta técnica, lo cual sería ajeno al espíritu de este trabajo, vamos tan solo a esbozar su funcionamiento, remitiendo a quien esté más interesado a las referencias pertinentes [Evans, 1979, Hansen, 1995].

### 1.4.1 El Principio Variacional

Es de esperar que las propiedades de un sistema dependan de la existencia de un posible campo externo  $V(\mathbf{r})$ , que aparecerá en el hamiltoniano tal y como se refleja en (1.39). El gran potencial  $\Omega(T, V, \mu)$  es, obviamente, un funcional del mismo. De hecho, a partir de su propia definición, ec.(1.32), y de la definición de la gran función de partición, ec.(1.29), se observa que el mismo potencial químico  $\mu$  puede considerarse un campo externo constante, y que la variable que da lugar a un cambio de la situación física del sistema es

$$u(\mathbf{r}) \equiv \mu - V(\mathbf{r}), \quad (1.67)$$

en lugar del propio campo  $V(\mathbf{r})$ , puesto que cualquier variación constante de éste puede ser absorbida por una redefinición del potencial químico. El hecho de que  $\Omega$  sea un funcional de la variable  $u(\mathbf{r})$  se representa habitualmente entre corchetes,

$$\Omega[u] = \Omega[u(\mathbf{r})] \quad (1.68)$$

obviando la dependencia con las variables termodinámicas que, por supuesto, sigue existiendo. Si se deriva funcionalmente, se puede obtener con facilidad que

$$\frac{\delta \Omega}{\delta u(\mathbf{r})} = -\rho(\mathbf{r}) \quad (1.69)$$

y

$$\frac{\delta^2 \Omega}{\delta u(\mathbf{r}_1) \delta u(\mathbf{r}_2)} = -\frac{\delta \rho(\mathbf{r}_1)}{\delta u(\mathbf{r}_2)} =$$

$$\beta\{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) - \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho(\mathbf{r}_1)\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\} =$$

$$-\beta\{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho(\mathbf{r}_1)\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\}. \quad (1.70)$$

Las ecuaciones (1.69) y (1.70) evidencian que las funciones  $\rho(\mathbf{r})$  y  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  son también funcionales del potencial  $u(\mathbf{r})$ . (Esta dependencia ya es más incómoda de representar).

Puede demostrarse [Hohenberg & Kohn, 1964, Mermin, 1965] que para un potencial de interacción dado  $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  y un campo externo fijo  $V(\mathbf{r})$ , hay una relación biunívoca entre  $\rho(\mathbf{r})$  y  $u(\mathbf{r})$ . De ahí se sigue que dados  $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  y  $V(\mathbf{r})$ , el gran potencial puede considerarse un funcional de  $\rho(\mathbf{r})$ , la densidad local, y representarse

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})]. \quad (1.71)$$

En principio, si se conociera la dependencia funcional de  $\Omega$  con  $\rho(\mathbf{r})$ , podría evaluarse para cualquier función  $\hat{\rho}(\mathbf{r})$  arbitraria. Ahora bien, de entre todas las funciones  $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ , se ha demostrado también [Hohenberg & Kohn, 1964, Mermin, 1965] que  $\Omega[\hat{\rho}(\mathbf{r})]$  alcanza su valor mínimo para la función  $\rho(\mathbf{r})$  de equilibrio del sistema, valor que, convenientemente, es el gran potencial del sistema. Esto puede escribirse formalmente mediante la denominada Ecuación de Euler del problema,

$$\left. \frac{\delta\Omega[\hat{\rho}(\mathbf{r})]}{\delta\hat{\rho}(\mathbf{r})} \right|_{\hat{\rho}(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (1.72)$$

y

$$\Omega[\hat{\rho}(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(\mathbf{r})] = \Omega(T, V, \mu). \quad (1.73)$$

De este modo, una vez conocida la forma del funcional  $\Omega[\hat{\rho}(\mathbf{r})]$ , tan solo hay que encontrar la función  $\rho(\mathbf{r})$  que lo minimiza -lo cual nos proporciona la estructura que va a adoptar el sistema; es decir, si en equilibrio resulta una fase homogénea, cristaliza según una red determinada o adquiere otro tipo de perfil no periódico- y además nos permite evaluarlo en dicha función, obteniendo la termodinámica del sistema via (1.73).

### 1.4.2 El Funcional Energía Libre

Como puede suponerse, la construcción del funcional no es tarea fácil; sin embargo, se han dado ciertos pasos. Se conoce exactamente cierta dependencia del mismo con el potencial externo [Hohenberg & Kohn, 1964, Mermin, 1965, Evans, 1979]. Su forma es la siguiente:

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] - \int d\mathbf{r} u(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}), \quad (1.74)$$

donde  $\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})]$  es un funcional de  $\rho(\mathbf{r})$  que no depende explícitamente del campo  $u(\mathbf{r})$ . O mejor dicho, toda la dependencia de  $\mathcal{F}$  con el campo es a través de la

dependencia que  $\rho(\mathbf{r})$  tiene con él pues, tal y como quedó dicho, puede considerarse a  $\rho(\mathbf{r})$  como un funcional de  $u(\mathbf{r})$ . Esta forma de escribir el funcional entraña una enorme ventaja. Una vez conocido  $\mathcal{F}[\rho]$ , que depende exclusivamente de la interacción  $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , podemos conocer el funcional  $\Omega[\rho]$  para cualquier potencial externo aplicado gracias a la expresión (1.74). Además, un cambio infinitesimal en la variable  $u(\mathbf{r})$  puede causar un cambio drástico en el perfil  $\rho(\mathbf{r})$ , por ello, resulta conveniente trabajar con la segunda variable en lugar de la primera<sup>13</sup>.

A este funcional,  $\mathcal{F}[\rho]$ , se lo conoce con el nombre de Funcional Energía Libre de Helmholtz, Funcional Energía Libre Intrínseco o, sencillamente, Funcional Energía Libre. Esto se debe a que las condiciones de equilibrio (1.72) y (1.73) se traducen en la siguientes ecuación de Euler,

$$\left. \frac{\delta \mathcal{F}[\hat{\rho}(\mathbf{r})]}{\delta \hat{\rho}(\mathbf{r})} \right|_{\hat{\rho}(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(\mathbf{r})} = \mu - V(\mathbf{r}) \quad (1.75)$$

y en

$$\mathcal{F}[\hat{\rho}(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) = F(T, V, N). \quad (1.76)$$

Por otro lado, es fácil demostrar que la minimización del gran potencial  $\Omega[\rho]$  con el potencial químico constante es equivalente a minimizar  $\mathcal{F}[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r})$  manteniendo el número de partículas, la integral  $\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})$ , constante. De este modo, en función de las restricciones físicas del problema que se estudie, se podrá emplear el formalismo de la gran función de partición (gran canónico, obviamente) y minimizar  $\Omega[\rho]$ , o el de la función energía libre (canónico) y hacer lo propio con  $\mathcal{F}[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r})$  cuidando de que, en este caso, el número de partículas no varíe a lo largo de la minimización<sup>14</sup>.

### 1.4.3 Partes Ideal y Exceso

Supongamos que tenemos un sistema de partículas ideales que no se distribuyen homogéneamente por el volumen que ocupan sino que presentan una distribución  $\rho(\mathbf{r})$ . Para que esto suceda han de encontrarse en equilibrio con un cierto campo externo  $V(\mathbf{r})$ , de lo contrario, dada su naturaleza no interactuante, su perfil sería plano. El cálculo de su energía libre intrínseca no presenta ningún problema. Si dividimos el volumen en celdas lo suficientemente pequeñas como para que la densidad dentro de

<sup>13</sup> La situación es la análoga a las variables termodinámicas  $\rho$  y  $\mu$ . Mientras que un pequeño cambio en el potencial químico puede producir una transición de fase (una discontinuidad en la densidad), pequeños cambios en la densidad nunca producen cambios bruscos en el potencial químico.

<sup>14</sup> Merece la pena señalar aquí la observación [Percus, 1988, Percus, 1994] de que, si se lleva a cabo una nueva transformación de Legendre, el funcional resultante,

$$-T \mathcal{S}[\rho, \rho^{(2)}] = \mathcal{F}[\rho, \varphi] - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'),$$

merecedor sin duda del nombre *Funcional Entropía*, es un objeto geométrico que *no* depende del campo externo ni del potencial de interacción -sino, sólo cuando se maximice, a través de sus variables-.

cada una sea constante<sup>15</sup>, calculamos la energía libre de cada una de esas partes, y luego sumamos, podemos entonces escribir

$$\mathcal{F}_{IDEAL}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) f_N^{ID}(\rho(\mathbf{r})) \quad (1.77)$$

siendo  $f_N^{ID}(\rho)$  la energía libre por partícula de un gas ideal de densidad  $\rho$ , es decir, según la ec.(1.16)

$$\beta f_N^{ID}(\rho) = 3 \log \Lambda + \log \rho - 1. \quad (1.78)$$

Hecho esto, la energía libre del sistema puede calcularse con ayuda de la expresión (1.76), poniendo  $\mathcal{F} = \mathcal{F}_{IDEAL}$ <sup>16</sup>.

Para la inmensa mayoría de los sistemas reales, con interacción entre las partículas, se desconoce la forma del funcional de  $\mathcal{F}$ . Sin embargo, como se espera que a bajas densidades se comporten como sistemas ideales, la siguiente división,

$$\mathcal{F}[\rho] = \mathcal{F}_{IDEAL}[\rho] + \mathcal{F}_{EX}[\rho], \quad (1.79)$$

es comúnmente aceptada como base para afrontar el problema [Evans, 1979]. Al segundo sumando se lo denomina Parte de Exceso de la Energía Libre, o sencillamente Exceso de Energía Libre, y es en él donde hemos concentrado todo nuestro desconocimiento del problema. Este término incluye toda la interacción entre las partículas. Se espera entonces que  $\mathcal{F}_{EX} \rightarrow 0$  si el potencial  $\varphi \rightarrow 0$ .

#### 1.4.4 Funciones de Correlación Directas

De igual forma que la diferenciación funcional del gran potencial  $\Omega[u]$  producía las funciones de distribución -o combinaciones de ellas-, podemos definir las Funciones de Correlación Directas como derivadas funcionales del Funcional Energía Libre. En concreto, y puesto que la parte ideal no tiene misterio alguno, se definen a partir del exceso como sigue:

$$c^{(1)}(\mathbf{r}) \equiv -\frac{\delta(\beta \mathcal{F}_{EX}[\rho])}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (1.80)$$

$$c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \frac{\delta c^{(1)}(\mathbf{r}_1)}{\delta \rho(\mathbf{r}_2)} = -\frac{\delta^2(\beta \mathcal{F}_{EX}[\rho])}{\delta \rho(\mathbf{r}_1) \delta \rho(\mathbf{r}_2)}, \quad (1.81)$$

y sucesivamente,

$$c^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \equiv \frac{\delta c^{(n-1)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{n-1})}{\delta \rho(\mathbf{r}_n)}. \quad (1.82)$$

Todas estas funciones son, a su vez, funcionales de la densidad  $\rho(\mathbf{r})$ .

<sup>15</sup> Las celdas pueden ser tan pequeñas como requiera el perfil de densidad puesto que las partículas ideales no tienen extensión.

<sup>16</sup> Adviértase que, para un sistema no homogéneo, los valores de las ecuaciones (1.77) y (1.16) no coinciden, y hay cierta imprecisión cuando se habla de la energía libre ideal del sistema. Recuérdese, pues, que tan solo en los sistemas con perfil de densidad constante, los fluidos, se tiene que  $\mathcal{F}_{IDEAL} = \mathcal{F}_{IDEAL}$ .



Respecto a la interpretación de estas funciones, aunque pudieran ser tachadas de puro artificio matemático, tienen un significado físico comprensible. Si tenemos en cuenta que en equilibrio se verifica la ec.(1.75), podemos escribir

$$\Lambda^3 \rho(\mathbf{r}) = \exp\{\beta u(\mathbf{r}) + c^{(1)}(\mathbf{r})\}. \quad (1.83)$$

Esta ecuación aporta una interpretación para la primera de las funciones de correlación. En un sistema ideal se verifica que  $c^{(1)} = 0$ . La expresión (1.83), en ese caso, se reduce a la conocida ley barométrica para la distribución de partículas bajo la influencia de un campo externo. El factor  $-Tc^{(1)}(\mathbf{r})$ , por tanto, puede considerarse como un campo efectivo que sufre cada partícula debido a su interacción con las otras. O bien, refleja cómo sus interacciones influyen en el perfil de densidad [Hansen, 1995].

Sin embargo, si nos fijamos en la propia definición (1.80), obtenemos una interpretación más sofisticada. La función  $c^{(1)}(\mathbf{r})$  (cambiada de signo y multiplicada por la temperatura) representa de algún modo el coste en energía libre de exceso que pagarían los sistemas que se salieran del equilibrio por incrementar en el punto  $\mathbf{r}$  ligeramente su densidad. Reescribiendo (1.83),

$$-Tc^{(1)}(\mathbf{r}) = -T \log(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})) - (V(\mathbf{r}) - \mu), \quad (1.84)$$

observamos que el coste es mayor en los puntos donde el sistema tiene una densidad menor ( $\rho(\mathbf{r}) \rightarrow 0 \Rightarrow -\log \rho(\mathbf{r}) \rightarrow \infty$ ). Esto se comprende por la razón siguiente. Si el sistema en equilibrio *decide* que le compensa -en términos de energía libre- que un cierto punto tenga una densidad baja es porque hay una justificación energético-entrópica, dada por la interacción entre las partículas. Los sistemas que, saliéndose del equilibrio, aumentan en dichos puntos la densidad lo pagan caro, por decirlo de algún modo. En cambio, los que lo hacen aumentándola en puntos en los que densidad está favorecida por el equilibrio están de algún modo menos penalizados. Recuérdese, en cualquier caso, que un valor de  $-Tc^{(1)}(\mathbf{r})$  positivo en algún punto no significa por sí solo *en ningún caso* que una modificación de la densidad en ese punto resulte en una nueva configuración más estable, puesto que falta por considerar la parte ideal del funcional energía libre -que no está incluido en la definición de las funciones de correlación directas- y la parte de interacción con el campo externo.

Respecto a éste último, y fijándonos en el último sumando de (1.84), observamos que el coste energético por aumentar ligeramente la densidad es mayor allí donde el campo es menor, y viceversa, lo cual -a primera vista- parece un sinsentido. No lo es. El segundo término se encarga de *eliminar* la parte del perfil de densidad que no se debe a la interacción entre las partículas, sino meramente a que el campo beneficia esos puntos del sistema. Recordemos que la parte de exceso de la energía libre  $\mathcal{F}_{EX}$  no tiene en cuenta la interacción con el campo  $V(\mathbf{r})$  -confrontar la ecuación (1.76)-, sino sólo la interacción de las partículas entre sí. En un sistema ideal, como el tratado antes, el segundo término elimina el perfil por completo,  $c^{(1)}(\mathbf{r}) = 0$ , evidenciando que no hay interacción entre partículas.

En los sistemas homogéneos, en los cuales el campo externo  $V_0$  debe ser a la fuerza

constante,  $-T c^{(1)}(\mathbf{r})$  es también constante y viene dado por

$$-T c^{(1)} = \mu_{EX} - V_0 \quad (1.85)$$

estando el Potencial Químico de Exceso definido por

$$\mu_{EX} = \mu - \mu_{ID} = \mu - \frac{\partial (\rho f_N^P)}{\partial \rho} = \mu - T \log (\Lambda^3 \rho) \quad (1.86)$$

dando a entender, por un lado, que el sistema es indiferente al punto en el que se produzca la perturbación en la densidad -como debe ser, ya que es homogéneo-, y, por otro, que el potencial químico mide exactamente eso, el cambio en energía libre por unidad de partícula en el sistema.

Respecto a la función  $c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , digamos antes de nada que por seguir la tradición de la literatura, emplearemos para designarla la nomenclatura usual de  $c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , entendiéndolo *siempre* que la falta de superíndice indica la función de correlación a dos cuerpos. Su interpretación es un tema más peliagudo. De las ecuaciones (1.81) y (1.83) podemos llegar a

$$c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r})} - \beta \frac{\delta u(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}')}, \quad (1.87)$$

expresión que no ayuda a desentrañar su significado físico del mismo modo que lo hacía su análogo a un cuerpo, (1.83). De hecho, el primer término -que proviene de la parte ideal sustraída a la energía libre total- debe cancelarse con uno de los términos provenientes de la derivada funcional. En el caso ideal, por ejemplo, este término se cancela exactamente con el segundo, resultando  $c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0$ .

A pesar de todo, la definición de esta función, (1.81), como derivada segunda del funcional  $\mathcal{F}_{EX}[\rho]$  refleja nuevamente el coste en energía libre de exceso que han de pagar los sistemas que pretenden salirse del equilibrio por modificar el perfil de densidad ligeramente en dos puntos  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}'$ . Esto tiene consecuencias muy llamativas en la forma de la función. Por ejemplo, cuando la distancia  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  es menor que el rango de repulsión fuerte entre partículas (lo fuerte que se pueda considerar la repulsión dependerá de la temperatura), el coste energético será tremendo y, por ello,  $-T c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  será positivo y grande -aumentará cuanto más cerca estén  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}'$ -. Por otro lado, sin recurrir a consideraciones energéticas, teniendo en cuenta la entropía, el comportamiento es similar. En un sistema de Esferas Duras, cuyas partículas presentan exclusión cuando se acercan a una distancia  $\sigma$  y cuya energía de interacción es siempre cero, un aumento ligero en la densidad en dos puntos más cercanos entre sí que  $\sigma$  sólo puede darse en aquellas configuraciones microscópicas en las que una o varias partículas se vayan alternando para crear el mencionado aumento de densidad en ambos puntos -puesto que no lo pueden hacer simultáneamente ya que no pueden interpenetrarse-. Esto reduce el número de configuraciones de una forma tan drástica que el valor de  $-T c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  será también positivo y grande -y, de nuevo, aumentará al disminuir la distancia entre  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}'$ -. Hemos visto, pues, que tanto por razones

entrópicas como energéticas la forma de la función de correlación directa a dos cuerpos a cortas distancias ha de ser muy determinada.

En cuanto a largas distancias, el hecho de aumentar la densidad en puntos muy alejados uno del otro, equivale a que la única variación en la energía libre de exceso sea la debida a su propio potencial de interacción [Lebowitz & Percus, 1963]. En el límite homogéneo,

$$c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rightarrow -\beta \varphi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad \text{si} \quad |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty. \quad (1.88)$$

#### 1.4.5 La Ecuación de Ornstein-Zernike (OZ)

Para intentar extraer más información de la ecuación (1.87), podemos multiplicarla por  $\delta\rho(\mathbf{r}_2)/\delta u(\mathbf{r}_3)$ , integrando respecto a  $\mathbf{r}_2$  y, recordando la definición de Delta de Dirac en diferenciación integral,

$$\int d\mathbf{r}_2 \frac{\delta u(\mathbf{r}_1)}{\delta\rho(\mathbf{r}_2)} \frac{\delta\rho(\mathbf{r}_2)}{\delta u(\mathbf{r}_3)} = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3), \quad (1.89)$$

obtenemos

$$\int d\mathbf{r}_2 \frac{\delta\rho(\mathbf{r}_2)}{\delta u(\mathbf{r}_3)} c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\rho(\mathbf{r}_1)} \frac{\delta\rho(\mathbf{r}_1)}{\delta u(\mathbf{r}_3)} - \beta \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3). \quad (1.90)$$

Al emplear ahora la definición de la función de correlación total, (1.26), y la derivada funcional (1.70), podemos escribir

$$h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \int d\mathbf{r}_3 \rho(\mathbf{r}_3) h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) c(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3). \quad (1.91)$$

A esta ecuación se la conoce con el nombre de *Ecuación de Ornstein-Zernike* o Ecuación OZ, en honor a los que primero la escribieron [Ornstein & Zernike, 1914] aunque en una forma no tan general como la planteada aquí, sino en una válida sólo para sistemas homogéneos:

$$h(r) = c(r) + \rho \int h(r') c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}'. \quad (1.92)$$

En su momento, fue ésta la definición de la función de correlación directa -y no la ec.(1.80)- [Ornstein & Zernike, 1914]. A causa de la forma de (1.92), la función  $c(r)$  tomó el nombre de función de correlación *directa*; la correlación entre dos partículas,  $h(r)$ , se escribe como una función que da la correlación entre ellas, más la correlación entre ellas mediada por el resto de las partículas. Según esta interpretación, la ecuación de Ornstein-Zernike puede emplearse para resolver recursivamente  $h(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  como suma de integrales que contienen productos de  $c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , o viceversa, sin más que sustituirla en la integral de su segundo miembro. Esta vía, llamada Técnica Diagramática [Hansen & McDonald, 1986, Balescu, 1975], apenas ha logrado, sin embargo, ningún resultado remarcable que no fuera trivial o pudiera ser alcanzado por otros medios. La razón fundamental radica en que la serie de términos que se produce

no converge con facilidad y para obtener resultados útiles habría que calcular gran número de ellos, cuya complejidad aumenta desproporcionalmente de un término a otro. Tal y como se verá en el capítulo §2, su mayor logro fue el desarrollo de las ecuaciones integrales para las teorías de líquidos.

### 1.4.6 El Factor de Estructura

A partir de la expresión (1.91) se comprende que tanto la función de correlación directa,  $c^{(2)}$ , como la función de correlación total,  $h$ , (o incluso  $\rho^{(2)}$ ) llevan, de distinto modo, la información sobre las correlaciones a dos cuerpos. Esta dicotomía se debe a que hemos partido de dos jerarquías de funciones de correlación que, no podía ser de otro modo, están conectadas. El dedicar esfuerzos a calcular una u otra, o a plantear una teoría de líquidos o sólidos basada en alguna de ellas suele deberse generalmente a una elección personal.

Cabe, sin embargo, argumentar a favor de las funciones de correlación a dos partículas,  $h$  o  $\rho^{(2)}$ , por dos razones. La primera es una interpretación más transparente. Mientras que éstas representan, en definitiva, probabilidades de encontrar pares de partículas, la interpretación de  $c^{(2)}$  es considerablemente más oscura.

Por otro lado, en el laboratorio se mide -mediante diversas técnicas de difracción- el llamado Factor de Estructura, que está definido en el espacio recíproco -el espacio de los momentos de las partícula incidentes-, y se relaciona con la función de correlación a dos cuerpos del siguiente modo:

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \frac{1}{N} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}'). \quad (1.93)$$

Esta relación tan general no puede darse con la función de correlación directa.

Sin embargo, argumentando en favor de esta última, puede esgrimirse que si bien la interpretación de  $\rho^{(2)}$  es más transparente, por contra, su forma es realmente más complicada. Para empeorar las cosas, mientras el alcance de la función de correlación directa -confrontar con la ecuación (1.88)- es similar al alcance del potencial de interacción, la función de distribución tiene un alcance mucho mayor. Es más, la relación (1.93), a pesar de su generalidad -o quizás debido a ello- no permite extraer información de las medidas experimentales de  $S(\mathbf{k})$  para evaluar una función tan compleja como es  $\rho^{(2)}$ . La relación, como es de esperar, no es invertible; difícilmente podría obtenerse una función de seis variables de una tres.

Para sistemas homogéneos, donde la ecuación de Orstein-Zernike es más simple, (1.92), y existe una relación sencilla entre las funciones  $\rho^{(2)}$  y  $c^{(2)}$  en el espacio de Fourier,

$$\hat{h}(k) = \hat{c}(k) + \rho \hat{c}(k) \hat{h}(k), \quad (1.94)$$

puede extraerse información experimental tanto para  $\rho^{(2)}$  como para  $c^{(2)}$ . En este caso podemos reescribir la ecuación de la compresibilidad, por ejemplo, del modo siguiente:

$$S(0) = \frac{1}{1 - \rho \hat{c}(0)} = 1 + \rho \hat{h}(0) = \rho T \chi_T, \quad (1.95)$$

relación válida a cualquier densidad y temperatura. Esta situación iguala ambas formulaciones cuando de fluidos homogéneos se trata. En el caso de sistemas no uniformes, sin embargo, la elección de una u otra hace que los problemas que se presenten sean de distinta índole.

# Bibliografía 1

- [Anta et al., 1997]  
J.A. Anta, E. Lomba, M. Lombardero, *Physical Review E*, **55**, 2707 (1997).
- [Balescu, 1975]  
R. Balescu, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*,  
(John Wiley & Sons, New York, 1975).
- [Binney & Tremaine, 1987]  
J. Binney, S. Tremaine, *Galactic Dynamics*, (Princeton University Press,  
1987).
- [Bogoliubov, 1946]  
N.N. Bogoliubov, *Problems of a Dynamical Theory in Statistical Physics* in  
*Studies in Statistical Mechanics*, Vol.1, editado por J. de Boer y G.E.Uhlenbeck,  
(Noth Holland, Amsterdam, 1962).
- [Born & Green, 1947]  
M. Born, H.S. Green, *Proceedings of the Royal Society of London*, A **191**, 168  
(1947).
- [Callen, 1960]  
H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*,  
(John Wiley & Sons, Singapore, 1985).
- [Clausius, 1870]  
S.G. Brush, *Kinetic Theory: The Nature of Gases and Heat*, vol. 1, 172  
(Elsevier Science, 1965).
- [Evans, 1979]  
R. Evans, *The nature of the liquid-vapour interface an other topics in the  
statistical mechanics of non-uniform, classical systems*, *Advances in Physics*,  
**28**, 143 (1979).
- [Evans, 1992]  
R. Evans, *Density Functionals in the Theory of Nonuniform Fluids* in *Funda-  
mentals of Inhomogeneous Fluids*, editado por D. Henderson, (Marcel Dekker,  
New York, 1992).
- [Gibbs, 1902]  
J.W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics, developed with  
especial reference to the rational foundation of Thermodynamics*, (Scribner,  
Nueva York, 1902), (Reimpresión: Yale University Press, New Haven, 1948),  
(Reimpresión: Dover, New York, 1960).

- [Green, 1947]  
H.S. Green, *Proceedings of the Royal Society of London, A* **189**, 103 (1947).
- [Hansen, 1995]  
J.-P. Hansen, *Colloidal Suspensions: Density Functional Theory at Work* in *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Observation, Prediction and Simulation of Phase Transitions in Complex Fluids*, editado por M. Baus, L. Rull y J.-P. Ryckaert, NATO ASI Series, volumen C460, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995)
- [Hansen & McDonald, 1976]  
J.P. Hansen, I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, (Academic Press, London, 1986).
- [Hohenberg & Kohn, 1964]  
P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review*, **136**, B864 (1964).
- [Huang, 1963]  
K. Huang, *Statistical Mechanics*, (John Wiley & Sons, New York, 1987).
- [Kirkwood, 1933]  
J.G. Kirkwood, *Physical Review*, **44**, 31 (1933).
- [Kubo, 1965]  
R. Kubo, *Statistical Mechanics*, (North-Holland, Amsterdam, 1988).
- [Lebowitz & Percus, 1966]  
J.L. Lebowitz, J.K. Percus, *Physical Review*, **144**, 251 (1966).
- [Mermin, 1965]  
N.D. Mermin, *Physical Review* **137**, A1441 (1965).
- [Ornstein & Zernike, 1914] L.S. Ornstein, F. Zernike, *Proc. Akad. Sci. (Amsterdam)* **17**, 793 (1914). Este artículo puede encontrarse, también, en *The Equilibrium Theory of Classical Fluids*, H.L. Frisch, J.L. Lebowitz (eds.), (Benjamin, Amsterdam, 1964).
- [Percus, 1988]  
J.K. Percus, *Journal of Statistical Physics*, **52**, 1157 (1988).
- [Percus, 1994]  
J.K. Percus, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **6**, A125 (1994).
- [Temperley, 1968]  
H.N.V. Temperley, en *Physics of Simple Liquids*, H.N.V. Temperley, J.S. Rowlinson, G.S. Rushbrooke (eds.), (North-Holland, Amsterdam, 1968).

[Tolman, 1938]

R.C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics*  
(Dover, New York, 1979).



## Capítulo 2

# Teorías de Gases, Líquidos y Sólidos

**Gas.** (Palabra inventada por Van Helmonten en el siglo XVII)  
*Fluido, como el aire, que tiende a expandirse indefinidamente y que se caracteriza por su pequeña densidad. Cuando su temperatura es superior a su temperatura crítica, aumenta su presión si se comprime.(sic)*

**Líquido.** (lat. liquīdus)  
*Dícese de todo cuerpo cuyas moléculas tienen tan poca cohesión que se adaptan a la forma de la cavidad que las contiene, y tienden siempre a ponerse a nivel; como el agua, el vino, el azogue, etc...*

**Sólido.** (lat. solīdus)  
*Aplícate al cuerpo cuyas moléculas tienen entre sí mayor cohesión que las de los líquidos.*

R.A.E., *Diccionario de la Lengua Española*, (1992) <sup>1</sup>.

### Resumen

---

Se introducen en este capítulo, de un modo general, los conceptos más importantes de las fases gaseosa, líquida y sólida de los sistemas clásicos simples. Posteriormente, se hace un repaso histórico somero de las teorías propuestas para describir dichas fases. Sin remedio, muchos enfoques se habrán quedado *en el tintero*. Se han preferido aquellos que estaban más relacionados con el resto del trabajo y los que daban una idea de la evolución del tema.

---

<sup>1</sup>Una discusión sobre estas definiciones puede encontrarse en el apéndice §A.

## 2.1 Preliminares

El conocimiento popular, desde antiguo, reconoce la existencia de tres estados de la materia: gaseoso, líquido y sólido. No obstante, las nociones de líquido y sólido siempre estuvieron más unidas entre sí, quizás por el mero hecho de que se pueden manipular con mayor facilidad que los gases, realmente incómodos de controlar. En general, supone un gran desengaño advertir que gases y líquidos, agrupados en lo que se denominan fluidos, suponen un mismo estado de la materia en el que los átomos que los forman están desordenados y se mueven aleatoriamente por el volumen que ocupan -y, formalmente, sólo se diferencian en el punto en el que uno se transforma en otro-, mientras que los sólidos se caracterizan por la permanencia de sus átomos en torno a una posición de equilibrio, constituyendo en rigor un estado diferente. O varios, como veremos.

## 2.2 Introducción

Se han seguido tradicionalmente dos enfoques distintos para describir los sistemas clásicos de partículas: uno contempla las fases fluidas y otro las sólidas. Esta división es natural teniendo en cuenta las diferencias entre las propiedades de ambas. En los **fluidos** las partículas se mueven libremente por el volumen -salvo su interacción con las otras- por lo que su perfil de densidad -la probabilidad de encontrar una partícula en un punto dado- presenta todas las simetrías de homogeneidad e isotropía; es decir, es constante y no depende de la posición elegida. Su descripción matemática se simplifica considerablemente. Podemos escribir el perfil de densidad del siguiente modo:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho = \text{cte.} \quad (2.1)$$

Consecuentemente, cualquier transformación de  $\mathbf{r}$  deja invariante  $\rho(\mathbf{r})$ . Por esta razón, todos los puntos son equivalentes y la función de densidad a dos cuerpos  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , la probabilidad de encontrar dos partículas en dos puntos elegidos  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$ , sólo puede depender de la diferencia entre los puntos considerados,  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ . Es más, la isotropía de estos sistemas obliga a que la orientación tampoco influya, perdurando solamente la dependencia con  $r_{12} \equiv |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ ,

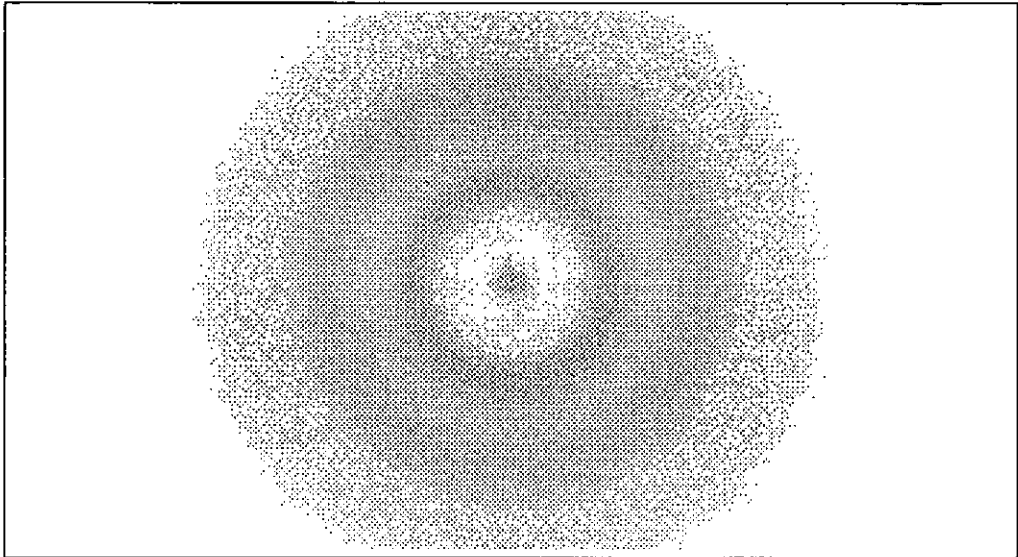
$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(2)}(r_{12}). \quad (2.2)$$

Esto permite definir la Función de Distribución Radial o Densidad de Pares,  $g(r)$ , como

$$\rho^{(2)}(r) = \rho^2 g(r), \quad (2.3)$$

que es la función empleada tradicionalmente en la literatura para fluidos. Por ejemplo, la ecuación de la compresibilidad, ec.(1.65), se reescribe fácilmente para sistemas homogéneos del modo siguiente,

$$\rho \int [g(r) - 1] dr = -1 + \rho T \chi_T. \quad (2.4)$$



**Figura 2.1:** Patrón de difracción de un fluido bidimensional. La isotropía de esta fase observa en la simetría radial que presenta la figura. Esta figura también podría corresponder al patrón de difracción de un vidrio. La suavidad de la figura -comparar con la figura 2.3- se debe que las partículas se encuentran separadas entre ellas por distancias que varían en un rango muy amplio.

La estructura de los fluidos, en concreto de los líquidos, se estudia mediante difracción de neutrones o de rayos X. Tal y como se mencionó en §1.4.6, la medición del factor de estructura proporciona información sobre la función  $g(r)$ ; es decir, sobre la disposición espacial de unas partículas respecto a otras. En la figura 2.1, se observa el patrón de difracción de un fluido bidimensional. La intensidad de luz, medida radialmente desde el centro, es el factor de estructura.

Los sólidos cristalinos o cristales, por su parte, se disponen ordenadamente guardando la simetría traslacional propia de la red de Bravais en la que cristalizan<sup>2</sup>, lo cual es un grado de simetría considerablemente menor. Para ejemplificar esto, basta comprobar las propiedades esperadas de su función distribución:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \quad \forall \mathbf{R} \in \mathcal{R}, \quad (2.5)$$

y

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathcal{S}(\mathbf{r})) \quad (2.6)$$

<sup>2</sup>Auguste Bravais (1811-1863) fue el que, por primera vez, enumeró correctamente las redes periódicas, catorce en 3D, cinco en 2D [Bravais, 1848]. Un estudio detallado de las redes de Bravais y de sus simetrías puede encontrarse, por ejemplo, en [Ashcroft & Mermin, 1991].

siendo  $\mathfrak{R}$  el conjunto de todos los vectores de la red de Bravais en la que el sólido ha cristalizado, y  $\mathcal{S}$  cualquier operador de rotación o simetría, llamados técnicamente Grupos Puntuales, que deje invariante el sistema<sup>3</sup>. Es decir, la función distribución en este caso es periódica a lo largo del espacio y presenta las simetrías de rotación adecuadas. La función de distribución a dos cuerpos es más compleja y sólo presenta las, por lo general inmanejables, propiedades:

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{R}, \mathbf{r}_2 + \mathbf{R}) \quad \forall \mathbf{R} \in \mathfrak{R}, \quad (2.7)$$

y

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(2)}(\mathcal{S}(\mathbf{r}_1), \mathcal{S}(\mathbf{r}_2)). \quad (2.8)$$

Propiedades éstas que, a pesar de reducir el *tamaño* del cálculo por la periodicidad -la variable  $\mathbf{r}_1$  puede considerarse definida sólo en la celda primitiva, o de Wigner-Seitz, de la red  $\mathfrak{R}$ - y ciertas invariancias rotacionales, no reducen el número de variables en modo alguno; la función  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  depende de  $\mathbf{r}_1$  y de  $\mathbf{r}_2$  independientemente, y de ninguna combinación entre ellas -como en el caso homogéneo-. En definitiva, cualquier acercamiento teórico se enfrenta a una función de distribución a dos cuerpos de 6 variables reales independientes en lugar de a una función de una única variable, como es el caso de  $g(r)$  en las fases fluidas.

A modo de ejemplo, podemos ver en la figura 2.2 detalles de varias redes en dos y en tres dimensiones (2D y 3D, respectivamente). Utilizaremos la siguientes abreviaturas: SC (Cúbica Simple), BCC (Cúbica Centrada), FCC (Cúbica Centrada en las Caras), HCP (Hexagonal Compacta), RSCP (Compacta Empaquetada al Azar). La estructura de los sólidos cristalinos puede inferirse con cierta facilidad mediante experimentos de difracción. Las ondas se difractan por las estructuras periódicas y producen *patrones* a partir de los cuales puede calcularse el tipo de red cristalina de un sólido, y la separación entre los planos que forman sus átomos. La primera estructura alguna vez analizada, la del NaCl y KCl, fue resuelta gracias al empleo de los rayos X [*Bragg & Bragg*, 1914]<sup>4</sup>. De hecho, dos años antes, **Max Theodor Felix von Laue** (1879-1960)<sup>5</sup> sugirió brillantemente un experimento con sulfuro de zinc con el cual quedaron comprobadas la naturaleza ondulatoria de los rayos X -aún en entredicho- y la, ya bastante establecida por entonces, ordenación periódica de los cristales. En la figura 2.3, puede observarse el patrón de difracción de una red cuadrada bidimensional.

<sup>3</sup>Aquí hay que destacar que los operadores de simetría del sistema no han de ser todos los que dejan invariante la red de Bravais en la que el sistema ha cristalizado, sino sólo el subconjunto de los que sean, a su vez, simetrías de la base -de la partícula o grupo de partículas asociadas a cada nodo de la red-. En los casos que vamos a tratar, bases con una partícula por celda primitiva y potenciales de interacción radiales -que son invariantes bajo todas las operaciones de simetría-, los operadores de simetría serán, consecuentemente, todos los grupos puntuales de la red  $\mathfrak{R}$  en consideración.

<sup>4</sup>Sir **William Henry Bragg** (1862-1942) y Sir **William Lawrence Bragg** (1890-1971) fueron galardonados en 1915 con el premio Nobel de física por el análisis de la estructura cristalina por medio de rayos X.

<sup>5</sup>Merecedor en 1914 del premio Nobel de física por el descubrimiento de la difracción de rayos X por los cristales.

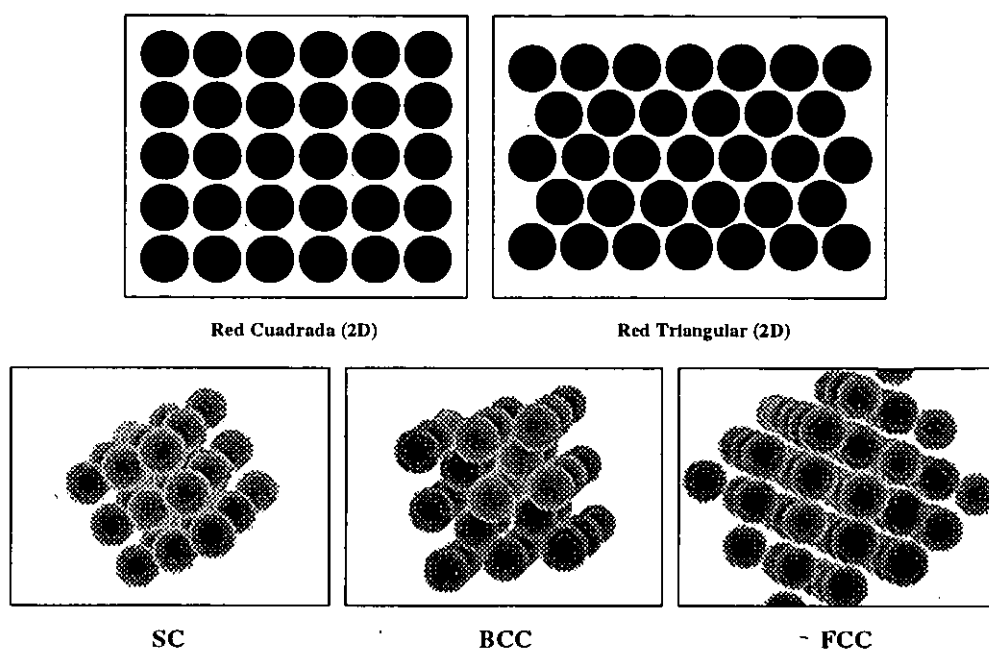
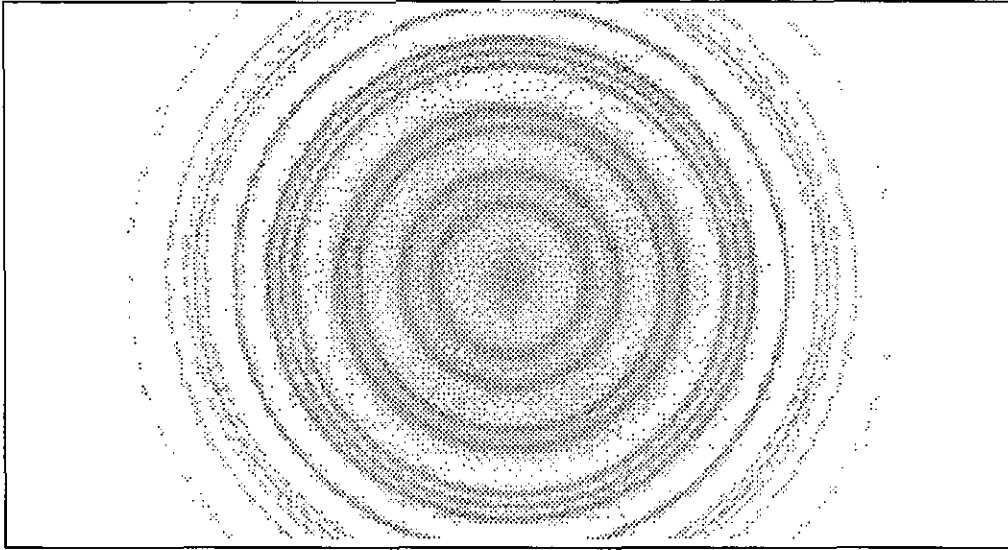


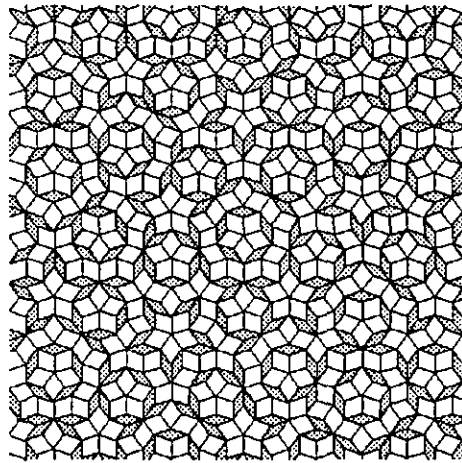
Figura 2.2: Ejemplos de redes periódicas en dos dimensiones (arriba) y tres dimensiones (abajo). Obsérvese el mayor grado de empaquetamiento de izquierda a derecha.

Prescindiendo de los fluidos y los sólidos cristalinos, existe otra fase conocida de los sistemas clásicos simples de la que tan solo vamos a hacer una reseña a pesar de la importancia que ha adquirido su estudio en la actualidad -en especial en conexión con los llamados sistemas desordenados-. Nos estamos refiriendo a los **vidrios**, o sólidos amorfos. Estos materiales presentan propiedades en principio paradójicas puesto que algunas podrían enmarcarse en los fluidos -falta de orden de largo alcance, desorden posicional- mientras que otras podrían incluirse entre las de los sólidos -rigidez-. Experimentalmente se obtienen enfriando fluidos rápidamente -la velocidad adecuada depende crucialmente del sistema en cuestión-, de tal modo que las partículas se *congelan* -en el sentido de que pierden su fluidez- disponiéndose en configuraciones que recuerdan configuraciones instantáneas de fluidos obteniéndose una fase *sólida* en el lenguaje coloquial, aunque también puede aparecer a partir de una fase cristalina sometida a cambios de presión [Sciortino et al., 1995]. Existe cierto consenso en considerar esta fase como una fase metaestable -es decir, como una fase en un cierto equilibrio termodinámico que no es el verdadero, que correspondería a un sólido cristalino-. El formalismo para estudiar estos sistemas dista mucho del que vamos a tratar aquí. Los lectores interesados pueden referirse a un reciente artículo recopilatorio [Angell, 1995].



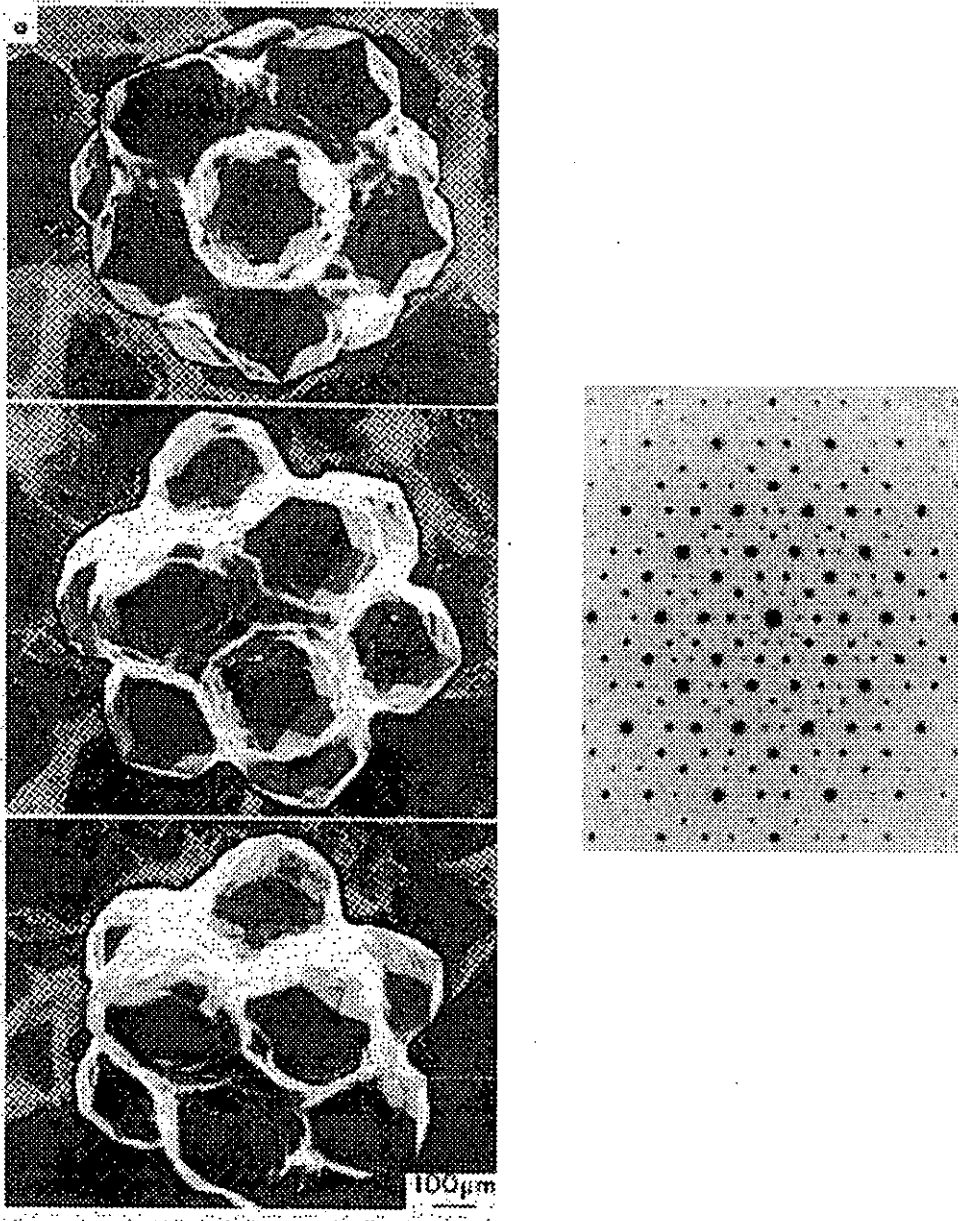
**Figura 2.3:** Patrón de difracción de una red cuadrada bidimensional. La simetría radial que se observa es debida al método empleado, de Debye-Scherrer (1916), en el que la muestra está formada por cristalitas finamente pulverizadas; de este modo, se obtiene un "promedio" angular de los patrones que se obtendrían variando la orientación de un monocristal. En cualquier caso, la estructura marcada que se observa -comparar con la figura 2.1- se debe a que las partículas se encuentran separadas por las distancias marcadas por la red periódica.

Finalmente, cabe mencionarse también otra fase menos estudiada, los **cuasi-cristales**. Se trata de sólidos cuyas partículas están dispuestas en redes que presentan simetrías llamadas *traslacional cuasiperiódica* y *orientacional sin simetría cristalográfica*. Son redes que no presentan simetrías de traslación ni de rotación pero poseen un cierto orden de largo alcance -y en eso se diferencian de los sólidos amorfos-. Su descubrimiento en sistemas reales -en aleaciones de aluminio y manganeso- es reciente [Shechtman et al., 1984]. Los enfoques teóricos [Nelson & Halperin, 1985] los creen íntimamente relacionados con generalizaciones tridimensionales de la llamada *Teselación de Penrose*, que consiste en un conjunto de dos tipos de rombos (de  $108^\circ$  y  $144^\circ$ ) que cubren el plano por completo -sin dejar resquicios- y cuya ordenación no presenta ningún tipo de simetría traslacional [Penrose, 1974]. A pesar de esto, la red resultante contiene decágonos regulares, *todos* con la misma orientación, y un conjunto de líneas paralelas (ver figura 2.4). Esta teselación puede entenderse como una sección de una red periódica en 5D proyectada desde ángulos que son factores irracionales de  $2\pi$ . Por esta razón, han surgido diversos enfoques teóricos de proyecciones de redes periódicas en 6D, cuyos resultados se ajustan a los resultados experimentales de difracción. Existen también evidencias de este ordenamiento gracias a imágenes obtenidas por microscopía de efecto túnel [Schaub et al., 1994].



**Figura 2.4:** *Teselación de Penrose. Está formada por dos tipos de rombos y cubre el plano sin dejar ningún resquicio y sin ninguna simetría traslacional. Obsérvese, sin embargo, que se pueden formar, uniendo ciertos nodos, líneas paralelas en 5 direcciones -que forman entre sí  $72^\circ$ -, y la presencia de decágonos regulares, todos con la misma orientación.*

Los patrones de difracción (ver figura 2.5) presentan simetría respecto a rotaciones de  $2\pi/5$  radianes, lo cual está estrictamente prohibido en sistemas cristalinos. Es más, parece ser que la dimensionalidad del espacio es crucial. Así como en 2D, el empaquetamiento compacto de discos se logra, tanto local como globalmente, en una red triangular, no hay hasta el momento ninguna estructura que ostente la calidad de empaquetamiento máximo de esferas en 3D. Si bien hay un consenso en considerar ciertas estructuras compactas (FCC, HCP o RSCP) como las de mayor empaquetamiento, se sabe que las esferas se pueden ordenar con un mayor grado de empaquetamiento local que, sin embargo, da lugar a dislocaciones cuando se trata de extender a estructuras que llenen en el espacio completo y no consiguen, hasta el momento, empaquetarse en el espacio mejor que las estructuras citadas [Conway & Sloan, 1988]. Esta diferencia entre empaquetamiento local y global parece ocasionar un balance delicado entre ambas estructuras a la hora de minimizar la energía. En sistemas de esferas duras (HS) con un pozo cuadrado atractivo, se ha encontrado un rango del espacio de parámetros en el que, a temperatura cero, la entalpía es menor en una estructura cuasicristalina (icosahédrica) que en las redes cristalinas mencionadas anteriormente [Narasimhan & Jarić, 1989]. También aparecen estas fases en sistemas simples con potenciales de interacción simples [Ebinger et al., 1997], radiales oscilantes [Denton & Hafner, 1997, Dzugutov, 1993] o en mezclas de dos tipos de partículas [Likos & Henley, 1993, Roth et al., 1995]. En cualquier caso, quedan fuera del objetivo del trabajo y no las vamos a tener en cuenta tampoco. Refiérase la persona interesada a bibliografía específica [Steinhardt & Ostlund, 1987].



**Figura 2.5:** Cuasicristales. Imagen de una muestra de  $Al_6CuLi_3$  obtenida con microscopio electrónico (izquierda) [Lang et al., 1987] y patrón de difracción de electrones (derecha). Obsérvese, en ambos casos, la simetría pentagonal, prohibida en las redes periódicas. La forma geométrica de las protuberancias se denomina "triacontaedro", y es la generalización tridimensional de las teselas de Penrose.



## 2.3 Teorías de Fluidos

### 2.3.1 La Génesis

Podría decirse que el primer acercamiento palpablemente notorio a una descripción de un sistema simple fue el planteamiento de la *Ecuación de Estado de un Gas Ideal*<sup>6</sup>, que se puede escribir, siguiendo nuestra notación, como

$$PV = NT. \quad (2.9)$$

Fue **Pierre Laplace** (1749-1827) el primero que, a partir de argumentos microscópicos, obtuvo expresiones de comportamientos macroscópicos de líquidos, el calor latente de evaporación y la tensión superficial. Sin embargo, Laplace se adelantó en casi un siglo a la comunidad científica que hubiera podido sacar provecho de estos trabajos que sirvieron, ésto sí, de apoyo a quienes apostaban por una interacción atractiva entre las moléculas. La inclusión de la interacción intermolecular en la ecuación de estado, tras varios infructuosos intentos, se llevó a cabo por primera vez por **Johannes Diderik van der Waals** (1837-1923)<sup>7</sup>. Éste partió de la idea, bastante extendida por entonces, de que los átomos tendrían un cierto tamaño que impedía que unos pudieran ocupar la misma porción de espacio que otros y que, por ello, el volumen accesible era menor que aquel del que disponían las partículas ideales. Por otro lado, los átomos debían sufrir una cierta atracción entre ellos<sup>8</sup>, que a su vez se traduciría en una disminución de la presión que el gas ejerce sobre las paredes. Reescribió entonces la ecuación de estado así [*van der Waals*, 1873]:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = NT. \quad (2.10)$$

donde  $a$  y  $b$  habían de entenderse como parámetros que dependían de la atracción entre los átomos y su tamaño, respectivamente. Las nuevas partículas *libres* disponían de un volumen menor  $-b$ , conocido frecuentemente como *covolumen*, deberá ser proporcional al número de partículas del sistema<sup>9</sup>, y sufrían una presión mayor debido a que el resto de partículas ejercían una atracción neta. El parámetro  $a$  es proporcional al número de partículas al cuadrado. Esto se explica porque la atracción neta entre las partículas tiene que aumentar, a su vez, proporcionalmente al número de pares de partículas,  $N(N - 1) \approx N^2$ , en una primera aproximación. El término  $a/V^2$

<sup>6</sup>En su forma más rudimentaria, se formuló a principios del siglo XVIII. Su establecimiento desde los comienzos hasta la expresión actual fue una labor que se extendió a lo largo de tres siglos.

<sup>7</sup>Galardonado en 1910 con el premio Nobel de física por su trabajo en la ecuación de estado de gases y líquidos.

<sup>8</sup>La existencia de una fuerza atractiva entre los átomos de un gas no estaba completamente establecida por aquella época, a pesar de los trabajos de Laplace, aunque contaba con el respaldo del experimento de James Prescott Joule (1818-1889) y William Thomson "Lord Kelvin" (1824-1907), llevado a cabo en torno a 1850, en el que se mostraba que si un gas se expande en el vacío, se enfría. De tratarse de fuerzas repulsivas las responsables de las interacciones entre las partículas de un gas, el efecto debería ser el opuesto.

<sup>9</sup>De hecho, en el límite de baja densidad, el covolumen viene dado por cuatro veces el volumen de las partículas. Este hecho permitió que van der Waals estimara el diámetro de una "molécula de aire" en  $3 \cdot 10^{-8}$  cm.



lleva su nombre, calculó en 1881 la corrección a la ecuación de los gases ideales debida al tamaño finito de las partículas haciendo uso del teorema del virial de Clausius [Lorentz, 1881] y obtuvo que

$$PV = NT + \frac{b}{V}, \quad (2.11)$$

que coincide con la ecuación 2.10 sólo a primer orden en  $1/V$ . Hubo partidarios de ambas ecuaciones. **John William Strutt Lord Rayleigh** (1842-1919)<sup>11</sup> apoyaba la ec. (2.10), con el coeficiente  $a$  igualado a cero, por ser exacta en una dimensión. **Peter Guthrie Tait** (1831-1901), en cambio, decía confiar más en una expansión a primer orden de la ecuación (exacta) del virial que en juegos de manos para describir la física del problema. Esta polémica tuvo como resultado la búsqueda del siguiente término correctivo del desarrollo en densidades (la temperatura no juega ningún papel en el sistema de esferas duras) y, tras un periodo de desacuerdo y de cálculos independientes, se convino en que la forma era la siguiente:

$$PV = NT + \frac{b}{V} + \frac{5}{8} \left( \frac{b}{V} \right)^2. \quad (2.12)$$

Mediante un cálculo de extrema complejidad, se encontró el término cuarto de la expansión [Boltzmann, 1899]:

$$PV = NT + \frac{b}{V} + \frac{5}{8} \left( \frac{b}{V} \right)^2 + \left( -\frac{89}{280} + \frac{219\sqrt{2}}{2240\pi} + \frac{4131}{2240\pi} \arccos \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \right) \left( \frac{b}{V} \right)^3. \quad (2.13)$$

Sin embargo, no era posible seguir calculando más correcciones. El hecho es notorio a la vista de (2.13). El método empleado hasta entonces se basaba en la técnica del *camino libre medio* [Clausius, 1858]<sup>12</sup> que, aunque mejorada por Boltzmann en 1866, no presentaba una forma sistemática de mejorar las estimaciones.

El abandono de la teoría cinética, la formulación de la mecánica estadística y el advenimiento de las técnicas diagramáticas -comentadas en la sección §1.4.5- ofrecieron un procedimiento sistemático para calcular los siguientes términos del *Desarrollo del Virial*, llamado así por partir de la ecuación del mismo nombre. **Joseph Edward Mayer** (1904-1983) y su mujer **María Goeppert Mayer** (1906-1972)<sup>13</sup>, expresaron los coeficientes de este desarrollo como suma de integrales, cuyos integrandos

<sup>11</sup>Rayleigh fue nombrado *Sir* y, posteriormente, *Lord* (tercer Lord Rayleigh; no confundir con su hijo Robert John Strutt, cuarto Lord Rayleigh, también excelente físico) por el gobierno de Gran Bretaña en reconocimiento a su labor científica y, especialmente, a sus contribuciones tecnológicas. En 1871, dió por primera vez, la explicación correcta del color del cielo mediante una teoría de la dispersión de luz por los átomos. Su descubrimiento del argón le valió el premio Nobel de física en 1904.

<sup>12</sup>Este método surgió de una crítica a la teoría cinética de los gases por parte del meteorólogo holandés Christophorus Henricus Didericus Buy-Ballot (1817-1890). Se preguntaba por qué, si las moléculas de gas viajaban a cientos de metros por segundo -tal como predecía la teoría cinética-, los gases se detectaban al cabo de varios minutos una vez puestos en contacto con el aire en una habitación cerrada. Clausius desarrolló la teoría para explicar este hecho.

<sup>13</sup>Galardonada con el premio Nobel de física en 1963, compartido con J. Hans Daniel Jensen y Eugene P. Wigner, por el establecimiento de los *números mágicos* en las capas que forman la estructura de los núcleos atómicos.

son productos de la *Función f de Mayer*, definida como

$$f(r) \equiv e^{-\beta \varphi(r)} - 1, \quad (2.14)$$

para potenciales de interacción radiales,  $\varphi(r)$ , sin restricción a las esferas duras [Mayer & Mayer, 1940]. La técnica, a pesar de permitir un acercamiento metódico a los siguientes términos, no es demasiado eficaz. A cada nuevo coeficiente, el número y la complejidad de las integrales aumenta de un modo desproporcionado. Por poner un ejemplo, el término quinto de la serie de esferas duras no se estimó hasta la llegada de los ordenadores y la introducción del Método de Montecarlo<sup>14</sup> para resolver las integrales de forma aproximada [Rosenbluth & Rosenbluth, 1954]. En cualquier caso, no proporcionan una solución aceptable excepto a densidades bajas. En la figura 2.7, se pueden observar, a modo de ejemplo, los diagramas que dan lugar a los coeficientes del virial cuarto, quinto y sexto.

### 2.3.3 Las Ecuaciones Integrales

El mérito de las técnicas diagramáticas es, no obstante, el haber dado lugar a las *Ecuaciones Integrales* como método de cálculo de las propiedades de los líquidos. La función de correlación a pares (véase la ec.(2.3) admite un desarrollo diagramático en series que puede reagruparse de modo que queda expresada mediante una ecuación integral, la ya mencionada ecuación de Ornstein-Zernike<sup>15</sup>[Ornstein & Zernike, 1914]:

$$g(r) - 1 = h(r) = c(r) + \rho \int h(r')c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)dr', \quad (2.15)$$

donde la función  $c(r)$  se define como la suma de ciertos diagramas de la expansión de  $h(r)$ , a diferencia de la definición habitual hoy en día, ec.(1.81), que es, obviamente, equivalente. Si se examina en detalle la serie que da lugar a  $c(r)$ , se observa que el alcance de esta función es el mismo que el del potencial de interacción,  $\varphi(r)$ , incluso en las cercanías del punto crítico -donde la compresibilidad se hace infinito-[Hansen & McDonald, 1986]. No obstante, este comportamiento se pierde cerca de la transición al estado vítreo, donde se vuelve de largo alcance [Song et al., 1988]. La ecuación (2.15), *per se*, no aporta mucha información. Sin embargo, permitiría hallar de forma exacta la función de correlación  $g(r)$  -y con ella la termodinámica del sistema- a partir de la función de correlación directa  $c(r)$ , de corto alcance y con un desarrollo en series "sencillo", aunque intratable a efectos prácticos. Para hallar una solución, se necesita otra expresión que relacione las funciones  $g(r)$  y  $c(r)$ , aunque sea de modo aproximado. A esta segunda relación se la denomina *Relación de Cierre*.

La primera aproximación con resultados notables [Percus & Yevick, 1958] proviene de examinar los dos primeros términos de la expansión en densidades de  $c(r)$  y observar que son iguales a los dos primeros términos de la expansión en densidades de  $y(r) \equiv$

<sup>14</sup>Es obligado señalar la profunda transformación que la introducción de las simulaciones por ordenador [Mansoori & Canfield, 1970] han producido en el campo de la mecánica estadística, alzándose como generadoras de resultados *exactos* de los modelos teóricos.

<sup>15</sup>En 1953, Frits Zernike (1888-1966) recibió el premio Nobel de física por la demostración del método de contraste de fase, especialmente por la invención del microscopio de contraste de fase.



$e^{\beta\varphi(r)} g(r)$  multiplicados por la función de Mayer. Los términos de orden mayor contienen otros diagramas [Stell, 1963]. En general, podemos escribir

$$c(r) = f(r)y(r) + d(r), \quad (2.16)$$

donde  $d(r)$  es la llamada *Función Cola* -en inglés, *Tail Function*- porque, como se ve claramente en (2.16), se hace cargo de la forma de  $c(r)$  a larga distancia (la función de Mayer cancela las contribuciones a largo alcance de  $y(r)$ ). Si suponemos que la relación de los primeros términos la cumplirán aproximadamente todos los términos, es decir, consideramos  $d(r) \approx 0$ , la relación de cierre quedará, pues,

$$c(r) \approx f(r)y(r) = e^{\beta\varphi(r)} f(r)g(r) \quad (2.17)$$

que da lugar a la denominada *Aproximación de Percus-Yevick* (PY). El resultado más exitoso de este enfoque es su solución del fluido HS [Wertheim, Thiele, 1963], cuya termodinámica mantiene un acuerdo razonable con los resultados obtenidos en simulaciones por ordenador hasta densidades bastante altas, y cuya función de distribución de pares puede considerarse excelente en un rango de densidades aún mayor [Hansen & McDonald, 1986]. A pesar de todo, cuando el potencial de interacción aumenta su alcance, la aproximación empeora.

Otra forma exacta de expresar la relación de cierre es la siguiente:

$$c(r) = h(r) - \log y(r) + b(r), \quad (2.18)$$

donde  $b(r)$  es la llamada *Función Puente* -por el tipo de diagramas que agrupa- y está relacionada con la función cola a través de  $b(r) = \log y(r) - y(r) + 1 + d(r)$ . La *Aproximación HNC* (hyper-netted chain) considera  $b(r) \approx 0$  [van Leeuwen et al., 1959], e incluye muchos más diagramas que la aproximación (2.17). Sus resultados son algo más precisos cuando se trata de potenciales atractivos, pero, sin embargo, su aplicación a esferas duras produce resultados más pobres que la aproximación de Percus-Yevick. Parece ser que esta última aproximación funciona mejor porque elimina grupos de diagramas cuyas contribuciones se cancelan entre sí.

La teoría de las ecuaciones integrales ha seguido desarrollándose hasta hoy en día y, en general, ha obtenido buenos resultados para gran cantidad de potenciales. Un artículo recopilatorio reciente da cuenta de ellos [Caccamo, 1996]. No obstante, este enfoque adolece de dos importantes inconvenientes. Por un lado, es termodinámicamente inconsistente; una vez obtenida la función de distribución a pares,  $g(r)$ , hay tres métodos para calcular la termodinámica del sistema, a saber, vía la ecuación del virial (1.52), vía la ecuación de la compresibilidad (1.65) y vía la ecuación de la energía (1.43). Estas vías suelen proporcionar resultados similares pero *distintos*, siendo generalmente más precisos, en orden creciente, virial, compresibilidad y energía. La explicación de las diferencias es clara, en base a la información que se requiere de la función de correlación. Siguiendo la vía del virial, se extrae toda la información de los alrededores uno o varios puntos de la función  $g(r)$ , siendo las esferas duras un caso límite, como se verá en la ecuación (5.10), en el que la termodinámica proviene del valor en un único punto. La vía de la compresibilidad, por su lado, extrae la información de un rango también pequeño de valores de  $g(r)$ , pero suele ser mayor

que el empleado en la primera vía. Es por ello que hay sistemas, o situaciones físicas, en los que la precisión entre ambas vías se intercambia. La vía de la energía emplea un promedio de la función de distribución de pares con el potencial de interacción. Si el potencial es de largo alcance, los detalles de la función de correlación serán sólo pequeñas correcciones a una integral cuya contribución principal vendrá dada por el propio potencial y no por la función  $g(r)$ . En los sistemas de esferas duras, no obstante, esta tercera vía no aparece puesto que su energía configuracional es idénticamente cero. En la figura 2.8, se muestra, a modo de ejemplo, cómo funciona la aproximación PY siguiendo las distintas vías. A pesar de los buenos resultados obtenidos, las ecuaciones integrales no se han podido extender, hasta el momento, a las fases sólidas.

### La Ecuación de Estado de Carnahan-Starling

Si la presión de un fluido de esferas duras se expresa como un desarrollo en densidades en función de la *Fracción de Empaquetamiento*,

$$\eta \equiv \frac{1}{6}\pi\sigma^3\rho, \quad (2.19)$$

donde  $\sigma$  es el diámetro de las esferas, se observa que los coeficientes de la expansión -algunos calculados por medio de simulaciones por ordenador- parecen seguir una relación sencilla entre ellos de un modo aproximado. Tomando como válidos dichos coeficientes aproximados, la serie puede sumarse y se obtiene [Carnahan & Starling, 1969]

$$\frac{\beta p_{CS}}{\rho} \approx \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}. \quad (2.20)$$

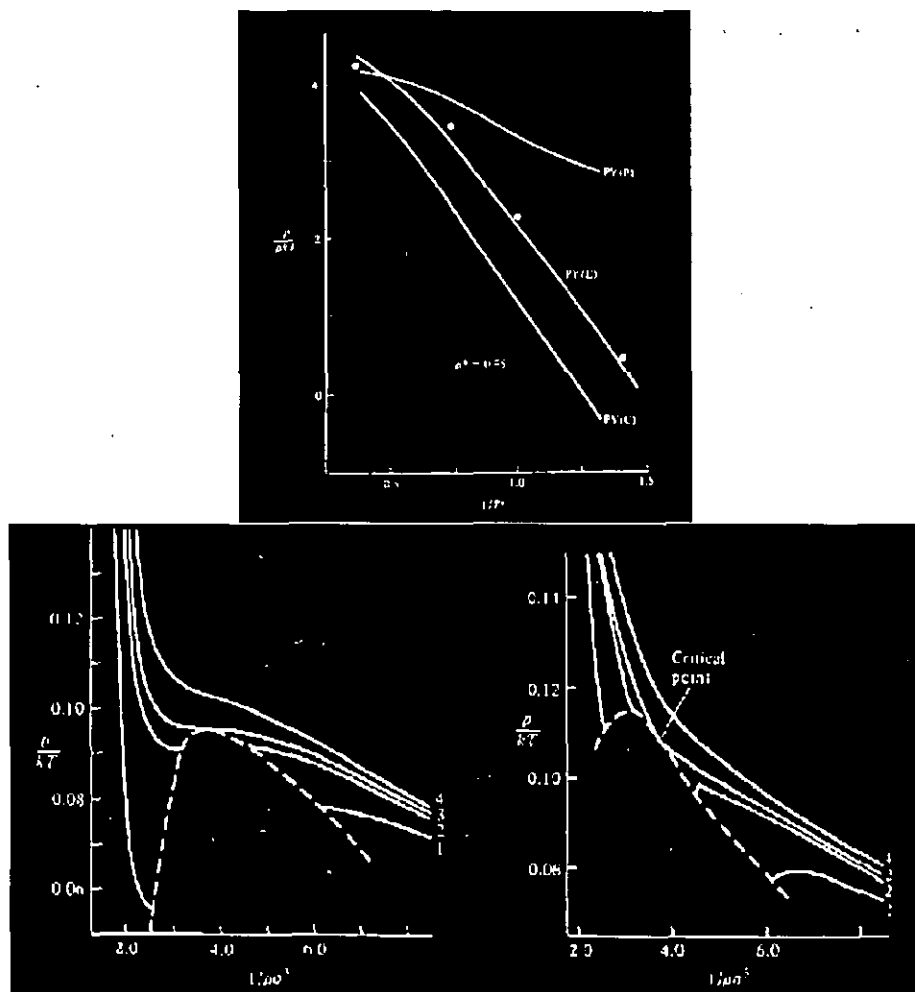
Este resultado, conocido como *Ecuación de Estado de Carnahan-Starling* (CS), presenta un acuerdo extraordinario con los resultados de simulación y se emplea frecuentemente como si de un resultado exacto se tratara, aunque falla a altas densidades puesto que la función se extiende más allá del empaquetamiento máximo (CP) de las esferas duras,  $\eta_{CP} = \pi\sqrt{2}/6 \approx 0.74$ . El exceso de energía libre que se obtiene de su integración es el siguiente:

$$\frac{\beta F_{EX}^{CS}(\eta)}{N} = \frac{\eta(4 - 3\eta)}{(1 - \eta)^2}, \quad (2.21)$$

también en magnífico acuerdo con los resultados de simulación. Puede comprobarse que, casualmente, la ecuación de estado (2.20) se obtiene también de  $p_{CS} = \frac{2}{3}p_{PY}^c + \frac{1}{3}p_{PY}^v$ , donde  $p_{PY}^c$  y  $p_{PY}^v$  son, respectivamente, las ecuaciones de estado en la aproximación PY, vía la compresibilidad y vía el virial.

### La Parametrización de Verlet-Weis

De igual modo que con la ecuación de estado (2.20) se obtiene una descripción excelente de la termodinámica del fluido de esferas duras, poco después surgió una propuesta para mejorar la descripción de la estructura del fluido. Si bien la aproximación



**Figura 2.8:** Aproximación de Percus & Yevick aplicada a un fluido Lennard-Jones. Arriba se muestra la ecuación de estado en función de la inversa de la temperatura a densidad 0.85, todo en unidades reducidas. Los puntos representan los resultados de simulación, mientras que las rectas se han obtenido siguiendo las diferentes vías (de arriba a abajo): virial (P), energía (E) y compresibilidad (C). [Barker & Henderson, 1972]

Abajo, ecuaciones de estado en función de la densidad a diversas temperaturas: (1) 1.2, (2) 1.263, (3) 1.275 y (4) 1.3. La línea discontinua indica la región donde la ecuación PY no presenta solución. Las ecuaciones de estado de la izquierda se han calculado a partir de la ecuación de la compresibilidad y las de la derecha a partir de la ecuación del virial. [Watts, 1968]



de Percus-Yevick produce una función de distribución de pares,  $g(r)$ , en buen acuerdo con los resultados *exactos* de simulación, presenta ciertos desacuerdos para distintos valores de  $r$  y ninguna de las dos vías para calcular la termodinámica parece adecuada (pasando por alto que sus resultados difieren). Todos estos problemas desaparecen con la siguiente parametrización [Verlet & Weis, 1972]:

$$g(r/\sigma; \rho\sigma^3) = \begin{cases} 0 & r < \sigma \\ g_{PY}((r/\sigma'); \rho\sigma'^3) + \frac{A}{r} e^{m(r-\sigma)} \cos(m(r-\sigma)) & r > \sigma. \end{cases} \quad (2.22)$$

Es decir, expresar la función de correlación como la de Percus-Yevick -adecuando el tamaño de las esferas a otras con mejor comportamiento para valores de  $r$  grandes- más un término que corrige el valor de la función para valores de  $r$  pequeños. Mientras que la relación entre los tamaños de las esferas viene dada por una regla introducida *ad-hoc*,  $(\sigma'/\sigma)^3 = 1 - \eta/16$ , los parámetros  $A$  y  $m$  se fijan de tal modo que la nueva función verifique simultáneamente las ecuaciones del virial y de la compresibilidad referidas a la termodinámica que proporciona la ecuación de estado de Carnahan-Starling. La función de correlación, calculada así, reproduce con gran precisión los resultados de simulación para todas las densidades y suele tomarse, como la ec.(2.20), por *cuasiefecta*.

### 2.3.4 Teoría de la Partícula Escalada

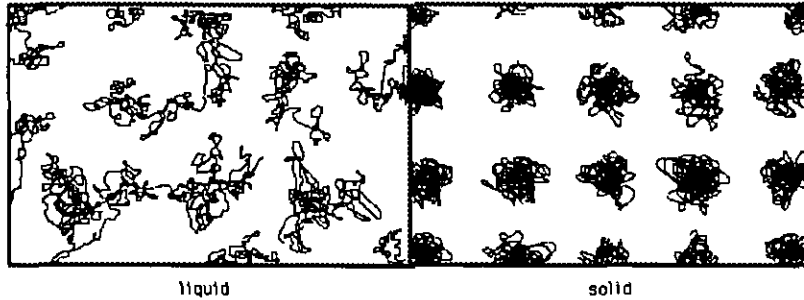
De las dos ecuaciones de estado que provienen de la aproximación de Percus-Yevick, la obtenida vía la ecuación de la compresibilidad es la más precisa. Esa ecuación ya había sido obtenida previamente mediante la *Teoría de la Partícula Escalada*<sup>16</sup> [Reiss et al., 1959]. Esta técnica considera el efecto de un hueco -un espacio no accesible a las partículas- en un fluido de esferas duras. Cuando el radio del hueco adquiere el mismo tamaño que el diámetro de las esferas, su efecto es el mismo que el de una esfera más -de ahí el nombre de la teoría-. Por otro lado, la probabilidad de que se produzca un hueco se calcula a través del trabajo reversible necesario para crearlo y para ello se hace una estimación de la tensión superficial del fluido. Los resultados son realmente satisfactorios para las suposiciones hechas. Es más, en 1D reproduce el resultado exacto.

### 2.3.5 Teorías de Perturbaciones

Tal y como hemos comentado, las ecuaciones integrales han conseguido describir, con muy buenos resultados, sistemas con muy diferentes potenciales de interacción pero sufren del grave inconveniente de no ser extensibles a la fase sólida y de la arbitrariedad mencionada a la hora de hallar la termodinámica. Las teorías de perturbaciones en los sistemas fluidos han sido el contrapunto de las anteriores por su versatilidad -resulta muy sencillo calcular con diferentes potenciales de interacción- y por los resultados

<sup>16</sup>A pesar de tratarse de una traducción incorrecta del término en inglés *Scaled-Particle*, la emplearemos por lo extendido de su uso.

obtenidos. Como están íntimamente conectadas con el trabajo que hemos llevado a cabo en los sólidos, el siguiente capítulo está dedicado en detalle a su estudio.



**Figura 2.9:** Trayectorias de las partículas a lo largo de cierto intervalo de tiempo [Wainwright & Alder, 1958]. En la fase líquida (izquierda), las partículas se mueven a lo largo del volumen modificando sus trayectorias por los encuentros con otras partículas. En el sólido (derecha), las partículas se mueven en torno a una posición de equilibrio, determinada por las posiciones de sus partículas vecinas.

## 2.4 Teorías de Sólidos

### 2.4.1 La Génesis

El conocimiento de la estructura de los sólidos recorrió un tortuoso camino, ajeno al desarrollo de las teorías de gases y líquidos, y su origen se remonta al siglo XVII. El geólogo y anatomista Niels Steensen (1638-1686) -conocido también por su nombre latino, Nicolaus Steno- formuló en 1669 la *Ley de la Constancia de los Ángulos* en su obra *De solido intra solidum naturaliter contento dissertationis prodromus*. Examinando numerosas muestras de un mismo mineral, descubrió que, a una misma temperatura, los ángulos entre caras similares permanecían constantes sin importar el tamaño o la forma del mineral. Dicha ley fue reformulada por Jean-Baptiste Romé de Lisle (1736-1790) un siglo más tarde, en 1772, sin conocimiento previo, al parecer, de los trabajos de Steno. Diez años más tarde, el también francés y cristalógrafo René-Just Haüy (1743-1822) propuso, como explicación de la mencionada ley, que los minerales con formas cristalinas surgían de moléculas ordenadas en redes periódicas e introdujo los conceptos de *red periódica* y de simetrías de la red. En ese momento, el campo pasó a manos de matemáticos. La clasificación de las simetrías en los 32 grupos puntuales existentes en 3D se llevó a cabo en 1831 por J.F.C. Hessel y, cuatro años más tarde, L. Frankenheim obtuvo todas las redes periódicas que corresponden a dichas simetrías. Finalmente, Bravais demostró en 1848 -sin conocer los trabajos de Hessel y Frankenheim- que dichas redes son únicamente 14 en 3D y las clasificó tal y como las conocemos hoy. La hipótesis de que los sólidos estaban formados por *unidades* menores ordenadas en redes gozó de popularidad entre

los científicos del siglo XIX, aunque -tal y como mencionábamos en la introducción- no quedó demostrada hasta llegada la convicción de que la materia está formada por átomos y el famoso experimento de Laue en 1912.

Durante el desarrollo de la teoría cinética de los gases en el siglo XIX, ya se tenía una imagen bastante certera -según el punto de vista actual- de la constitución de los sólidos, cristalinos o no. Podemos leer [Maxwell, 1873]:

*En los sólidos, las moléculas también se mueven, pero su movimiento está confinado dentro de unos límites muy estrechos. Por ello, la difusión de materia no tiene lugar en cuerpos sólidos, aunque la de movimiento y calor se da muy libremente. Sin embargo, ciertos líquidos pueden difundirse a través de sólidos coloidales, tales como la gelatina y la goma, y el hidrógeno puede hacerse camino a través del hierro y del paladio<sup>17</sup>.*

El retraso en la aparición de modelos teóricos para describir cuantitativamente la fase sólida -las fases sólidas- se debe, sin duda, a la necesidad de tener en cuenta la interacción entre muchas partículas y al hecho de desconocer por completo el potencial de interacción entre ellas. Hay que tener en cuenta que la primera inclusión efectiva de la interacción atractiva tuvo lugar en los últimos años del siglo XIX [van der Waals, 1873]. Por ello, el trabajo teórico al respecto se ciñó al estudio de sus propiedades macroscópicas, dilatación, elasticidad, torsión, capacidad calorífica, sin apenas proponer modelos microscópicos. Cabe señalar varios intentos [Maxwell, 1853]:

*Los matemáticos, partiendo de hipótesis muy plausibles con respecto a la constitución de los cuerpos, y de las leyes de acción molecular, han llegado a conclusiones que se demostraron erróneas por las observaciones experimentales. Los experimentos de Ersted probaron estar en desacuerdo con las teorías matemáticas de Navier, Poisson y Lamé y Clapeyron, y, aparentemente, privaron a esta importante rama de la mecánica de toda asistencia de las matemáticas<sup>18</sup>.*

A principios del siglo XIX, uno de los temas más candentes era la distinción entre el calor emitido por radiación y aquel emitido por difusión o convección, y la búsqueda de una ley de enfriamiento. Tras una serie de elaborados experimentos, Pierre Louis Dulong (1785-1838) y Alexis-Thérèse Petit (1791-1820) propusieron una parametrización para la velocidad de enfriamiento de los cuerpos que gozó de renombre y se conoció como *Ley de Dulong y Petit*, por razones obvias. Dicha ley, y los experimentos que dieron lugar a la misma, sufrieron duras críticas durante

<sup>17</sup>In solids the molecules are still in motion, but their motions are confined within very narrow limits. Hence the diffusion of matter does not take place in solid bodies, though that of motion and heat takes place very freely. Nevertheless, certain liquids can diffuse through colloid solids, such as jelly and gum, and hydrogen can make its way through iron and palladium.

<sup>18</sup>Mathematicians, setting out from very plausible assumptions with respect to the constitution of bodies, and the laws of molecular action, came to conclusions which were shewn to be erroneous by the observations of experimental philosophers. The experiments of Ersted proved to be at variance with the mathematical theories of Navier, Poisson, and Lamé and Clapeyron, and apparently deprived this practically important branch of mechanics of all assistance from mathematics.

la segunda mitad del siglo y fueron finalmente sustituidos por la *Ley de Stefan* de la radiación en 1872. Sin embargo, por razones que escapan a cualquier lógica, un resultado menor de la obra mencionada, [Dulong & Petit, 1819], que relacionaba la capacidad calorífica de un cuerpo con su peso molecular, ha llegado hasta nosotros con el mismo nombre, *Ley de Dulong y Petit*. Podría decirse que, hasta comienzos del siglo XX, éste era el único resultado que tenía en cuenta alguna característica microscópica de los sólidos -en este caso, el peso molecular-. En 1871, Boltzmann interpretó este resultado a través del *Teorema de Equipartición* de Waterson y Maxwell, aunque, desde la propia publicación en 1819, ya se conocían casos que no verificaban la mencionada ley.

### 2.4.2 El Sólido de Einstein

Tras la exitosa aplicación de la hipótesis cuántica de la energía al efecto fotoeléctrico, **Albert Einstein** (1879-1955) vio la oportunidad de emplearla nuevamente para explicar las desviaciones de la capacidad calorífica de la ley de Dulong y Petit, y publicó un artículo en el que mostraba una dependencia cualitativamente correcta de esta magnitud con la temperatura [Einstein, 1907]. La hipótesis esencial de Einstein era suponer que cada átomo vibraba armónicamente en torno a su posición de equilibrio, *independientemente* de las vibraciones de los otros, y que la probabilidad de que un oscilador tuviera una determinada energía venía dada por la que sería llamada distribución de Bose-Einstein. Su resultado para la capacidad calorífica coincidía con el valor clásico en el límite de altas temperaturas y tendía a cero al descender la temperatura. Este último resultado concordaba con la *Tercera Ley de la Termodinámica*, publicada en 1906 por **Hermann Nernst** (1864-1941). En 1911, Nernst anunció que sus resultados experimentales confirmaban que el calor específico tendía a cero al hacer disminuir la temperatura hacia el cero absoluto. Posteriormente, **Max Planck** (1858-1947) propondría la forma *final* de la ley, la entropía de una sustancia pura en el cero absoluto es cero, perdiendo su relación con el calor específico.

### 2.4.3 Sólidos Cuánticos

El trabajo de Einstein dió lugar a una serie de trabajos [Born & von Karman, 1912, Debye, 1912, Sommerfeld, 1927, Bloch, 1928] que incorporaban las características cuánticas de manera más o menos fenomenológica. La comprensión de las diferencias entre los metales, los semiconductores y los aislantes [Sommerfeld & Bethe, 1933] dió lugar a una fuerte expansión del campo por la explicación de fenómenos aún desconocidos y, principalmente, por sus aplicaciones tecnológicas. En este punto, abandonamos la teoría cuántica de los sólidos para continuar con el tema que nos concierne, los sólidos clásicos. Refiérase, la persona interesada, a los numerosos artículos sobre la historia y el desarrollo de la teoría cuántica [Mott, 1988].

### 2.4.4 El Sólido de Einstein Clásico

Hoy en día, la denominación *Sólido de Einstein* se emplea también, paradójicamente, para referirse a sólidos clásicos cuyos átomos están descorrelacionados, para hacer

hincapié en esta última característica. Un sólido tal equivale, obviamente, a un conjunto de partículas independientes sometidas a un campo externo -en general, parabólico- y no presenta ningún problema de cálculo, pero tampoco sirve como modelo de sólido real. Se emplea, sin embargo, como punto de partida para realizar integraciones termodinámicas. En las simulaciones por ordenador, se obtiene, de este modo, la energía libre de un sólido clásico con un potencial de interacción arbitrario [Frenkel & Ladd, 1984]. Se ha utilizado también para estudiar defectos en cristales perfectos [LeSar et al., 1989].

### 2.4.5 El Sólido Armónico

Salvo el sistema trivial recién mencionado, el sólido más simple imaginable consiste en el *Sólido Armónico*. Supongamos que las partículas del sólido se encuentran formando una red  $\mathcal{R}$  y que los desplazamientos de su posición de equilibrio son pequeños. Llamemos a esos desplazamientos  $\mathbf{u}_{\mathbf{R}} \equiv \mathbf{R} - \mathbf{r}_{\mathbf{R}}$ , donde  $\mathbf{r}_{\mathbf{R}}$  es la posición de la partícula cuyo punto de equilibrio es  $\mathbf{R}$ . El hamiltoniano se escribe:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}} \varphi(\mathbf{r}_{\mathbf{R}}, \mathbf{r}'_{\mathbf{R}}). \quad (2.23)$$

Si los desplazamientos son pequeños,  $|\mathbf{r}_{\mathbf{R}} - \mathbf{r}'_{\mathbf{R}}| \ll |\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$ , podemos expandir el potencial en series de Taylor para obtener, a segundo orden,

$$\mathcal{H} \approx \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R}} \varphi(\mathbf{R}) + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}} [(\mathbf{u}_{\mathbf{R}} - \mathbf{u}_{\mathbf{R}'}) \cdot \nabla]^2 \varphi(\mathbf{R} - \mathbf{R}'), \quad (2.24)$$

donde hemos eliminado los términos proporcionales a  $\nabla \varphi$ , puesto que se hacen cero al evaluarlos en las posiciones de equilibrio. Si ahora calculamos la energía interna de este sistema <sup>19</sup>, obtenemos:

$$E = E(T=0) + 3NT, \quad (2.25)$$

que es el resultado clásico que da lugar a la ley de Dulong y Petit. El modelo, por tanto, resulta muy limitado. A pesar de haber incluido un tipo de correlación entre los átomos de la red, la aproximación no puede ser válida a altas temperaturas -porque las vibraciones dejan de ser pequeñas- ni tampoco a bajas -porque el calor específico se mantiene constante a todas las temperaturas-. A esto hay que añadir otros dos graves inconvenientes. En primer lugar, este sistema no presenta expansión térmica; no se dilata al aumentar la temperatura. Además, si se calculan sus propiedades de transporte, se encuentra que la conductividad es infinito. Todos estos inconvenientes provienen de no considerar los términos anarmónicos de la interacción, y quedarse a segundo orden en el desarrollo del potencial. En definitiva, el modelo armónico no es adecuado para describir propiedades termodinámicas ni estructurales de sistemas reales. Incluir las correcciones a tercer orden no arregla nada porque el sólido se

<sup>19</sup>Véase, por ejemplo, [Ashcroft & Mermin, 1991].



vuelve inestable, de modo que habría que incluir correcciones hasta cuarto orden. Dejando de lado la complejidad que estos cálculos conllevan, el método adolece de un mal mayor: la teoría sólo es válida para la fase sólida y no hay modo alguno de extenderla al líquido.

### 2.4.6 Teorías de Celdas

Consideremos la función de partición,

$$Z(T, V, N) \equiv \frac{1}{N!} \int_V d\mathbf{1} d\mathbf{2} d\mathbf{3} \dots d\mathbf{N} e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \dots, \mathbf{N})},$$

y supongamos que cada partícula está *confinada* por sus partículas vecinas y que, por tanto, la integral en posiciones de la partícula  $i$ -ésima puede restringirse a un dominio  $V_i$ :

$$Z(T, V, N) \approx \frac{1}{N!} \int_{V_1} d\mathbf{1} \int_{V_2} d\mathbf{2} \int_{V_3} d\mathbf{3} \dots \int_{V_N} d\mathbf{N} e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \dots, \mathbf{N})}.$$

Es de suponer que esta aproximación nos proporcionará un valor muy preciso de la función de partición. Si pudiera obtenerse tal cual, la limitación de cada integral a un espacio del volumen puede entenderse como un mero intercambio de partículas en sus trayectorias de un lugar a otro. No obstante, la ecuación anterior sigue siendo irresoluble. Es necesario desacoplar de algún modo la posición de las partículas entre sí. Para ello, podemos considerar que, en el movimiento de una partícula, las demás partículas están fijas en su posición de equilibrio de la red cristalina. Obtenemos, entonces [Lennard-Jones & Devonshire, 1937],

$$Z(T, V, N) \approx \frac{1}{N!} \left[ \int_{V_1} d\mathbf{1} e^{-\beta\varphi^*(\mathbf{1})} \right]^N,$$

donde el *Potencial de Celda*,  $\varphi^*$ , viene dado por

$$\varphi^*(\mathbf{1}) \equiv \frac{1}{2} \sum_{j^* \neq 1} \varphi(\mathbf{1}, j^*),$$

y las variables  $j^*$  representan las posiciones fijas de las partículas en la red. Como, en un sólido, cada partícula estará confinada por sus vecinas más inmediatas, podemos dividir la suma, de forma aproximada,

$$\varphi^*(\mathbf{1}) \approx \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{j^*}^{\text{primeros vecinos}} [\varphi(\mathbf{1}, j^*) - \varphi(\mathbf{1}^*, j^*)]}_{\equiv \varphi^{**}(\mathbf{1})} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{j^*} \varphi(\mathbf{1}^*, j^*)}_{\equiv E_0/N},$$

y escribir,

$$Z(T, V, N) \approx \frac{1}{N!} e^{-\beta E_0} \left[ \int_{V^*} d\mathbf{r} e^{-\beta\varphi^{**}(\mathbf{r})} \right]^N = \frac{1}{N!} e^{-\beta E_0} q^N,$$

donde  $E_0$  representa la energía de la red en equilibrio. A la integral,  $q$ , se la denomina *volumen libre* porque, en el caso de un sistema de esferas duras, representa el volumen accesible a cada partícula. Hasta este punto, la teoría puede considerarse como un sólido de Einstein clásico anarmónico, ya que no hay correlación entre los átomos.

La teoría se refina imponiendo autoconsistencia en la energía [Kirkwood, 1950], o permitiendo que los vecinos también se desplacen por capas, dando lugar a una expansión en integrales similar a aquella de Mayer & Mayer [de Boer, 1954]. Los cálculos se complican enormemente, pero la solución -bastante razonable ya en un principio- mejora ligeramente. Hoy en día, esta aproximación se emplea con ayuda de integración numérica para sistemas de uno y dos componentes con resultados llamativos [Cottin & Monson, 1996]. Sin embargo, esta técnica adolece de no ser extensible a la fase fluida. A decir verdad, este enfoque se empleó inicialmente en fluidos [Levelt & Cohen, 1964] -cuando no se conocía la existencia del sólido de esferas duras- pero sus resultados nunca llegaron a considerarse como ilustrativos debido a la precisión que alcanzan otras teorías para describir la fase homogénea. Los resultados en sólidos, en cambio, resultan hoy en día una buena aproximación, como puede fácilmente imaginarse por la geometría que impone esta fase.

Recientemente ha aparecido un artículo basado en rudimentos de esta técnica que se proclama la primera teoría capaz de describir las tres fases -gaseosa, líquida y sólida- de un modo conjunto [Pourghesyar et al., 1996]. Como resultado de dicha teoría, se obtiene una ecuación de estado continua para las tres fases, separadas por respectivos bucles de inestabilidad (confrontar con la figura 2.10). Nada menos razonable. En primer lugar, es sabido que la primera teoría capaz de describir las tres fases conjuntamente (y, en principio, de modo exacto se supiera desarrollar), es la mecánica estadística reformulada según el funcional de la densidad. Por otro lado, sus resultados muestran, inequívocamente, que la teoría propuesta no refleja, en modo alguno, los resultados experimentales. Las fases fluidas presentan un rango de metaestabilidad muy amplio por debajo de la temperatura de solidificación, los llamados Líquidos Subenfriados. Pueden encontrarse fluidos en esas condiciones bien dentro del rango de estabilidad del sólido. Resulta obvio que, para que existan dichos estados, la ecuación de estado debe ser bivaluada y, en ningún caso, continua.

### 2.4.7 El Sólido de Esferas Duras

En 1957, **Berni Julian Alder** (1925-) y **Thomas Everett Wainwright** (1927-) simulaban el comportamiento de un sistema de unas 100 partículas que interactuaban por medio de un potencial de esferas duras. Variando el volumen del sistema, es decir, la densidad, iban calculando -midiendo- la presión del mismo. Llegados a una cierta densidad -en torno al 60-65% de la densidad de empaquetamiento máximo encontraron un punto en el que la presión oscilaba entre dos valores claramente diferenciados, a partir del cual, la presión menor se extendía de modo continuo a densidades mayores [Wainwright & Alder, 1958]. Encontraron la primera evidencia de que un sistema de estas características posee una fase sólida. Dicha fase había sido conjeturada previamente por uno de los profesores de Alder, **John Gamble Kirkwood** (1907-1959), [Kirkwood & Monroe, 1941] e, independientemente, por el científico ruso

I.Z. Fisher [Fisher, 1955]<sup>20</sup>. Una discusión sobre el mecanismo físico que propicia la transición puede encontrarse en [Baus, 1987]. El hecho de que exista el sólido de esfera duras acarrea ciertas consecuencias. Por una parte, se evidencia que la solidificación va ligada a las fuerzas repulsivas de la interacción molecular en vez de a las atractivas -ligadas a la fase líquida-. Por otro lado, la simulación mostró que -en contra de la creencia arraigada en el siglo XIX- las transiciones de fase pueden entenderse en un sistema de pequeño tamaño, siguiendo sus trayectorias en el espacio. La determinación del número de Avogadro había reforzado la idea de que sólo mediante métodos estadísticos que involucraran números astronómicos de partículas se podrían determinar cantidades de interés termodinámico. A partir de este punto, comenzaron las simulaciones de diversos sistemas que incluían la fase sólida.

### 2.4.8 Solidificación

Debemos mencionar los criterios que se han venido empleando para calcular el punto de fusión/solidificación de una sustancia o, como también se los conoce, los puntos de coexistencia de fases.

El primer acercamiento al punto de fusión de un sólido se dió en el siglo XIX mediante argumentos puramente mecánicos [Marwell, 1878]:

*Parece, por tanto, que debe concebirse que el paso del estado sólido al líquido tiene lugar por una disminución sin límite o del coeficiente de rigidez, o de la fuerza máxima frente a la ruptura, tanto como por la disminución de la viscosidad. Pero mientras que un cuerpo no es un verdadero líquido hasta que la fuerza máxima, o el coeficiente de rigidez, se reduce a cero, no es un verdadero sólido mientras la viscosidad no sea infinito.*<sup>21</sup>

A pesar de las disquisiciones, en absoluto infundadas, que se mantuvieron a lo largo del siglo pasado, por mucho tiempo se mantuvo que un sólido se fundiría cuando perdiera su rigidez característica; es decir, cuando el módulo de cizalladura -o de rigidez- se hiciera cero [Sutherland, 1891, Brillouin, 1938, Born, 1939].

Por otro lado, la consideración -más peliaguda- del punto de solidificación se asoció a la divergencia del factor de estructura estático del fluido; esto es, cuando aparecen fluctuaciones periódicas de la densidad [Brout, 1965].

Sin embargo, en una transición de primer orden, como es la transición fluido-sólido, deben aparecer estados metaestables más allá del punto de cambio de fase. El sistema puede encontrarse en puntos termodinámicamente metaestables, pero mecánicamente

<sup>20</sup> Sin embargo, haciéndolo eco de otras opiniones [Temperley, 1968], es difícil creer que la transición fluido-sólido fuera realmente predicha con anterioridad al experimento de Alder y Wainwright o, por mejor decir, debe señalarse que dicha predicción fue bastante afortunada. Basándose en una aproximación para describir gases, encontraron una transición al sólido que bien pudiera haber sido un mero artefacto de la aproximación sin ningún reflejo en el comportamiento del sistema.

<sup>21</sup> It appears, therefore, that the passage from the solid to the fluid state may be conceived to take place by the diminution without limit either of the coefficient of rigidity, or of the ultimate strength against rupture, as well as by the diminution of the viscosity. But whereas the body is not a true fluid till the ultimate strength, or the coefficient of rigidity, is reduced to zero, it is not a true solid as long as the viscosity is infinite.

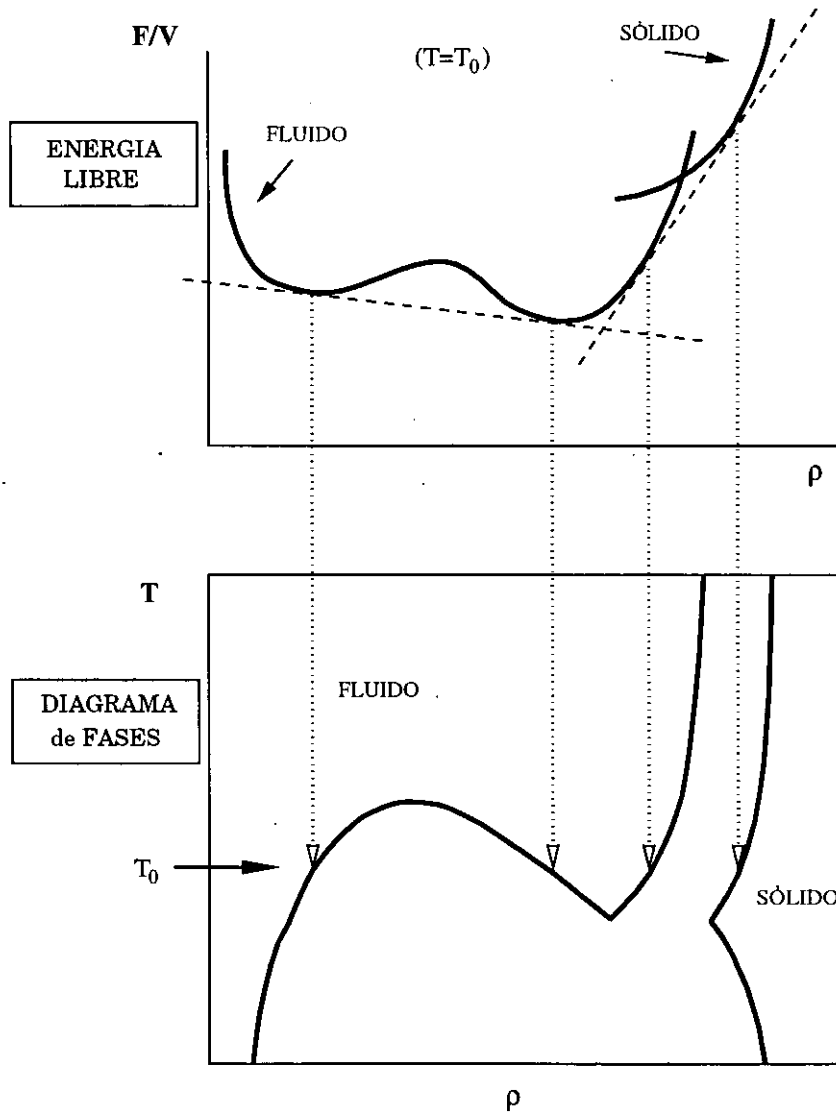


estables. La inestabilidad mecánica no está conectada, por tanto, a la verdadera transición sino que puede considerarse como una cota que la limita. El modo de determinar los puntos de coexistencia sin ambigüedades debe llevarse a cabo mediante la igualdad de sus variables intensivas, o campos. Tales puntos se encontrarán en equilibrio termodinámico, compartiendo los valores de temperatura, presión y potencial químico, tal y como estableció Gibbs sustituyendo el criterio previo de Kirchoff [Maxwell, 1876]. A una temperatura dada, la representación de la energía libre por unidad de volumen en función de la densidad proporciona un método gráfico sencillo para verificar las condiciones mencionadas (Véase la figura 2.10). La necesidad de aplicar este método fue puesta de manifiesto en el artículo, previamente citado, en el que se conjeturaba la existencia del sólido de esferas duras [Kirkwood & Monroe, 1941].

A pesar de todo, existen todavía criterios para estimar *grosso modo* los puntos de coexistencia a partir de información de una de las fases. Si bien, no se puede esperar de los mismos precisión o consistencia termodinámica, sí sirven para obtener una aproximación cuando sólo se dispone de información de una fase. El más antiguo de dichos criterios está relacionado con las consideraciones mecánicas antes mencionadas [Lindemann, 1910] y propone que un sólido habrá de fundirse cuando el desplazamiento cuadrático medio de los átomos en torno a su posición de equilibrio alcance el 15% de la distancia interatómica (aproximadamente). Esta regla empírica, conocida como *Criterio de Lindemann*, proporciona resultados no demasiado alejados de la coexistencia real. En lo referente a la solidificación, la fórmula más celebrada necesita el conocimiento del factor de estructura estático del fluido [Hansen & Verlet, 1969]. Cuando el máximo del factor de estructura alcance el valor 2.85, propone la teoría, el fluido se solidificará. Conocida como *Criterio de Hansen-Verlet*, esta ley empírica da una idea aproximada del punto de solidificación. Como ejemplo del uso de estas dos reglas, véase [Kremer et al., 1986].

Recientemente, ha aparecido una nueva propuesta para localizar el punto de solidificación de un fluido únicamente a partir de información de esa fase, basándose en consideraciones entrópicas [Giaquinta & Guinta, 1992]. Con todo, el criterio no mejora esencialmente la predicción de Hansen-Verlet, mostrándose incluso peor para potenciales con una parte atractiva, aunque su comportamiento es razonable cuando el potencial es meramente repulsivo [Lomba et al., 1994].

En cuanto a la fusión, es obligado mencionar las teorías que consideran este proceso como mediado por defectos de la red cristalina [Mackenzie & Mott, 1950, Kuhlman-Wilsdorf, 1965, Nabarro, 1967, Cotterill et al., 1973]. Este enfoque es especialmente importante cuando se trata de sólidos bidimensionales, ya que propone la existencia de una fase intermedia entre el fluido y el sólido cristalino, llamada *Fase Hexática* [Kosterlitz & Thouless, 1973, Nelson & Halperin, 1978, Young, 1979]. Los orígenes de este acercamiento se remontan a los años 30, cuando aparecieron demostraciones de no existencia de cristales en 1D o 2D, en el sentido de que la correlación entre las posiciones se pierde a largas distancias debido a las fluctuaciones [Peierls, 1934, Landau, 1937]. Mientras en 3D puede darse orden de largo alcance, en 2D sólo podrá aparecer el llamado *cuasiorden* de largo alcance [Nelson & Halperin, 1978, Murray & van Winkle, 1987]. Muchos autores (véase, por ejemplo, [Stillinger & Weber, 1984]) ha contribuido al campo de fusión mediada por defectos desde diversas perspectivas



**Figura 2.10:** Determinación del diagrama de fases de una sustancia a partir de la energía libre por unidad de volumen. La construcción se denomina de las **Tangentes Comunes** o de la **Envolvente Convexa** (por razones geométricas evidentes). A una temperatura dada,  $T_0$ , se calculan las tangentes comunes. Los puntos de tangencia presentan la misma pendiente y, por lo tanto, tienen el mismo potencial químico. Además, como la tangente es común, corta al eje de ordenadas en el mismo punto y se encuentran a la misma presión. Dichos puntos se encuentran, consecuentemente, en equilibrio termodinámico. Compárese con la Regla de Igualdad de Áreas de Maxwell, figura 2.6, equivalente para la transición gas-líquido, pero inaplicable a la transición fluido-sólido.

y los avances conceptuales han sido enormes, aunque a la hora de hacer predicciones cuantitativas se han mostrado más parcos por la dificultad intrínseca del problema.

Agrupando todas estas teorías, y basándose en diferentes argumentos mecánicos y termodinámicos -en el más puro estilo de los argumentos mencionados en la cita de Maxwell-, pueden encontrarse gran número de *catástrofes* que delimitan el rango de estabilidad de un cristal, y que corresponden a cotas a la posibilidad de estados metaestables [Fecht & Johnson, 1988, Tallon, 1989]. En cualquier caso, la coexistencia propiamente dicha debe establecerse mediante el método del equilibrio termodinámico de Gibbs.

### 2.4.9 Teorías de Landau

Una de las teorías más celebradas en la comprensión de las transiciones de fase es la teoría fenomenológica de Lev Davidovich Landau (1908-1968)<sup>22</sup>, propuesta durante la primera mitad de siglo [Landau, 1937]. Una vez identificado el parámetro de orden de la transición de fase -la variable que pasa de valer 0 a tomar otro valor al producirse la transición-, puede expandirse la energía libre del sistema en series alrededor del valor 0. Partiendo de consideraciones fenomenológicas sobre el factor de estructura de un líquido a densidades próximas a la solidificación, puede estudiarse esta expansión hasta orden cuarto en función de la simetría de la red en la que el fluido ha de cristalizar. Suponiendo que la transición de fase es *débil* -el calor latente en la transición es *pequeño*-, dicha teoría dará resultados cualitativamente correctos. En base a esto, se puede comprobar que la estructura más estable -siempre en el orden de aproximación mencionado- es la BCC [Alexander & McTague, 1978]. La teoría de Landau es un instrumento muy valioso porque permite entender de forma cualitativa las transiciones de fase. Sin embargo, es incapaz de hacer predicciones cuantitativas, principalmente, porque la función energía libre no es una función analítica -no se puede expandir en series- alrededor de aquellos puntos en los que la transición es más débil -las transiciones de segundo orden- y las transiciones de primer orden suelen ser demasiado fuertes para un acercamiento de este tipo. Las simulaciones por ordenador que se realizaron como *respuesta* al artículo de Alexander & McTague dieron como resultado una dependencia fuerte entre el potencial empleado y la simetría de la red en la que el sólido cristaliza, prevaleciendo, en la mayoría de los casos estudiados, la red FCC [Hsu & Rahman, 1979]. Posteriormente, se volvió a emplear el mismo método para estudiar las transiciones entre unas estructuras y otras (*transiciones polimórficas*) y la estabilidad relativa entre ellas como función de la temperatura [Parrinello & Rahman, 1980, Parrinello & Rahman, 1981, Rahman & Jacucci, 1984].

### 2.4.10 El Funcional de la Densidad

#### Perturbaciones de la Fase Líquida

El celebrado trabajo antes mencionado [Kirkwood & Monroe, 1941] dió pie a una serie de intentos de trasladar los éxitos de la teorías de líquidos -principalmente

<sup>22</sup>En 1962, Landau fue galardonado con el premio Nobel en física por sus trabajos en materia condensada; especialmente por aquellos en los que se explicaba el helio líquido.

de las ecuaciones integrales- a la fase sólida. Tras varios intentos infructuosos, se consiguió reformular la teoría de Kirkwood & Monroe, de aproximar las correlaciones del sólido por aquellas del líquido, en términos de la función de correlación directa [Ramakrishnan & Yussouff, 1977]. Varios autores consideran este trabajo como el paso definitivo que llevó a la teoría moderna de la solidificación [Baus, 1987, Hansen, 1995]. Posteriormente, se explotó esta idea de modo un tanto indiscriminado [Haymet, 1983, Jones & Mohanty, 1985, Iglói & Hafner, 1986] sin obtener mejoras esenciales, a excepción de la reformulación, nuevamente, de la teoría en el marco de la teoría del funcional de la densidad [Haymet & Ortoy, 1981], la que hoy consideramos su marco natural. En el capítulo siguiente, se entenderá más claramente por qué falla este acercamiento basado en perturbaciones de la fase fluida. Debemos mencionar que es característico de estos comienzos el empleo de la transformada de Fourier del perfil de densidad,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \rho(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (2.26)$$

por tratarse de un sistema periódico; lo cual, a primera vista, está bien fundamentado. La suma se extiende a la red recíproca de aquella en la que cristaliza el sólido. Se tenía, por consiguiente, un número infinito de parámetros,  $\{\rho(\mathbf{k})\}$ , con los que resolver el problema -la minimización del funcional, comentada en la sección §1.4.1-. Ramakrishnan & Yussouff, sin hacer uso de la teoría funcional, emplearon sólo 2 de los parámetros -primeros y cuartos vecinos, correspondientes a los dos primeros máximos del factor de estructura del líquido-. Posteriormente, se incluyeron las quince primeras capas de vecinos [Haymet, 1983], y las cuarenta primeras [Iglói & Hafner, 1986], demostrándose que los problemas de convergencia que aparecen -oscilaciones en el perfil de densidad e, incluso, el hecho de que se haga negativo- se solucionan incluyendo, al menos, sesenta capas [Barrat et al., 1987]. Puede imaginarse que intentar resolver un sistema con tal cantidad de variables no es, en absoluto, cosa fácil. En las dos últimas referencias, emplearon a tal efecto la siguiente relación entre las variables:

$$\rho(\mathbf{k}) = e^{-\frac{k^2}{4\alpha}}, \quad (2.27)$$

que correspondería, considerando todos los vectores de la red recíproca, a un perfil de densidad gaussiano con parámetro  $\alpha$ :

$$\rho(\mathbf{r}) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \sum_{\mathbf{R}} e^{-\alpha(\mathbf{r}-\mathbf{R})^2}. \quad (2.28)$$

### Formulación de la Teoría y sus Comienzos

En paralelo con los trabajos anteriores, se formuló la teoría del funcional de la densidad, inicialmente para la mecánica cuántica [Hohenberg & Kohn, 1964, Mermin, 1965] y, poco después [Morita & Hiroike, 1961, De Dominicis, 1962, Stillinger & Buff, 1962, Lebowitz & Percus, 1963], para la clásica. Las primeras aplicaciones dentro del campo se centraron en la descripción del perfil de densidad que se forma en la separación

entre un líquido y un gas en equilibrio termodinámico, lo que se conoce como la *interfase* líquido-vapor [Evans, 1979], o en la interfase líquido-sólido [Navascués, 1979], donde el sólido se modela por un potencial infinito en la mitad del espacio.

- Aproximación de la Densidad Local (LDA).

Si tratamos con sistemas fluidos, como en los casos recién mencionados, la aproximación más sencilla para construir el funcional es la aproximación local,

$$\mathcal{F}_{EX}[\rho] \approx \int d\mathbf{r} f_V^{EX}(\rho(\mathbf{r})), \quad (2.29)$$

donde  $f_V^{EX}(\rho)$  es el exceso de energía libre del fluido a una densidad  $\rho$  por unidad de volumen. Esta aproximación, por lo general, no da muy buenos resultados [Rowlinson & Widom, 1982], aunque, indudablemente, recupera correctamente el límite homogéneo.

- Aproximación del Gradiente Cuadrado.

Mejorar la aproximación anterior, requiere un término que diferencie puntos con igual densidad pero en distintos puntos del perfil. Es claro que las partículas que se encuentren en la interfase no se comportarán igual que aquellas que estén rodeadas por puntos con igual densidad, aunque la densidad media de ambos puntos sea la misma. Una expansión del funcional en torno a un perfil con densidad constante proporciona un término no local,

$$\mathcal{F}_{EX}[\rho] \approx \int d\mathbf{r} f_V^{EX}(\rho(\mathbf{r})) + \int d\mathbf{r} f_2(\rho(\mathbf{r})) (\nabla\rho(\mathbf{r}))^2, \quad (2.30)$$

donde  $f_2$  viene dado por [Yang et al., 1976],

$$f_2(\rho) = \frac{T}{12} \int d\mathbf{r} r^2 c(r; \rho), \quad (2.31)$$

y  $c(r; \rho)$  es la función de correlación directa del fluido a una densidad dada,  $\rho$ . Con este término adicional, que también permite un paso correcto al límite homogéneo, los resultados mejoran. No obstante, puede comprobarse que las correlaciones a corto alcance no se incluyen adecuadamente y, por esta razón, no se obtienen las oscilaciones en densidad propias de los líquidos cuando están en contacto con substratos.

### Teorías de la Densidad Promediada (WDA)

¿Qué conclusiones pueden obtenerse de los resultados anteriores? Para empezar, y en vista de los resultados obtenidos para sistemas con un perfil *suave*, que esas teorías no pueden, en modo alguno, describir un sólido, cuyo perfil varía fuertemente a lo largo del espacio. Además, el término local, sencillamente, no es válido si el perfil es abrupto, puesto que la densidad local  $\rho(\mathbf{r})$  puede tomar valores muy por encima de los de estabilidad del líquido e, incluso, como en el caso de las esferas duras, muy por encima del empaquetamiento compacto. Carece de sentido, pues; evaluar

la energía libre de un líquido de esas características, acaso se pudiera. Sin embargo, la inclusión del término no local, que caracteriza los alrededores de un punto dado, parece necesario para introducir las propiedades físicas del sistema.

Para solventar los problemas anteriores, incluyendo el ingrediente de no localidad necesario, aparecieron las *Teorías de la Densidad Promediada*.

- Teoría de Tarazona.

Pedro Tarazona, estudiando un sistema de esferas duras, propuso la siguiente forma de la energía libre,

$$\mathcal{F}_{EX}[\rho] \approx \int d\mathbf{r} \psi(\bar{\rho}(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}), \quad (2.32)$$

donde  $\psi(\rho)$  es el exceso de energía libre de un fluido de esferas duras a densidad  $\rho$  por partícula y  $\bar{\rho}$ , la densidad promediada, queda definida por un promedio de la densidad circundante del siguiente modo:

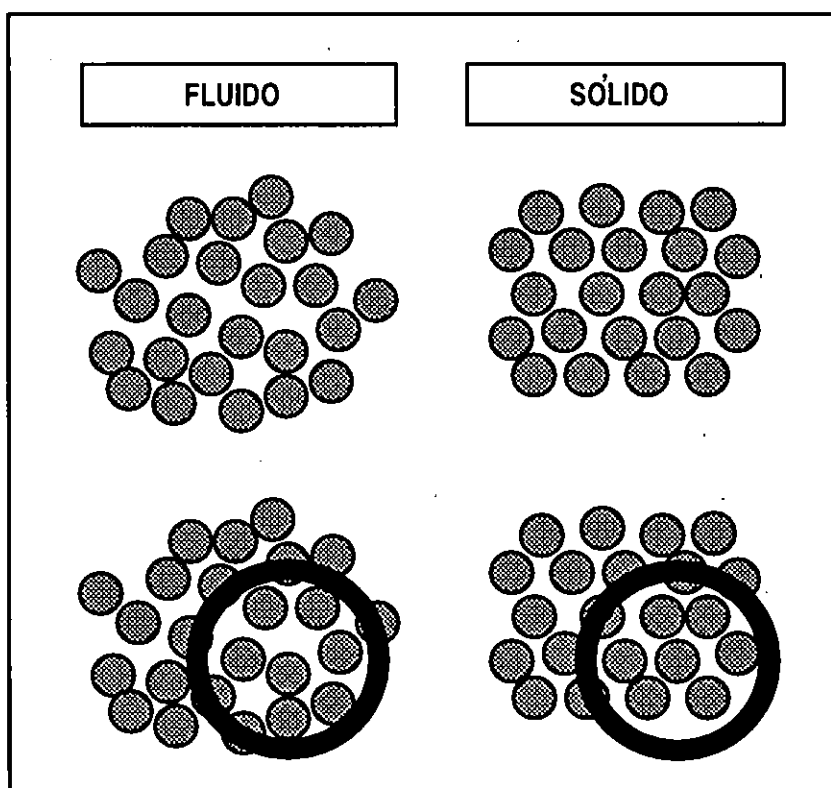
$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) \equiv \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \omega(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \bar{\rho}(\mathbf{r})). \quad (2.33)$$

Notemos que  $\bar{\rho}$  es función de la posición,  $\mathbf{r}$ , y, a su vez, un funcional de  $\rho(\mathbf{r})$  -aunque escrito de forma implícita-. La única pieza que falta por determinar,  $\omega$ , se conoce como *Función Peso* y su función es ponderar la influencia de la densidad en los puntos cercanos al punto  $\mathbf{r}$ . Para determinar dicha función, Tarazona forzó a que el funcional resultante (1) recuperara el límite homogéneo y (2) produjera una función de correlación directa que en dicho límite recuperara la del fluido (por ejemplo, la obtenida por la aproximación de Percus & Yevick), siguiendo la expresión (1.81). Es decir, reprodujera, en ese límite, tanto la termodinámica como la estructura. Con estas dos condiciones, el funcional queda completamente determinado con tan solo información de la fase líquida [Tarazona, 1984]. En la figura 2.11, se muestra cómo un sistema fluido -en el que las partículas se encuentran al azar- y un sistema sólido -cuyas partículas muestran cierta ordenación- pueden presentar un entorno similar. Por esta razón, suponer que la energía libre, que en un sistema HS no es sino la parte la entropía debida a la interacción, puede describirse como suma de entropías, parece ser una aproximación razonable. Si la función peso fuera un funcional más general -y dependiera de  $\rho(\mathbf{r})$  en lugar de  $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ -, la formulación sería exacta hasta determinar las condiciones (1) y (2). Obligarlo a ser funcional de  $\bar{\rho}(\mathbf{r})$  simplifica enormemente los cálculos, ya que esta función no alcanza valores altos -como hace la densidad local-, a costa de reducir la generalidad de la solución.

Los resultados del funcional anterior son extraordinarios. Desde entonces, se ha venido empleando con éxito en multitud de problemas: el sólido HS -descrito con mucha precisión- [Tarazona, 1984], el perfil de densidad de un fluido HS en contacto con un sólido [Tarazona, 1984], el perfil de un fluido confinado entre dos paredes [Tarazona et al., 1987], estudio del *wetting* [Velasco & Tarazona, 1989], y la ecuación de estado hasta densidades próximas al empaquetamiento compacto [Rascón et al., 1996] entre otras. Una mejora formal de este funcional,

con resultados muy similares y mucho más complicada de implementar, puede encontrarse en [Curtin & Ashcroft, 1985], a la cual, paradójicamente, se alude, en solitario, como teoría WDA.

Señalemos, antes de continuar, que se debe a Tarazona el empleo de la parametrización (2.28), cuyo uso se estableció a partir de entonces, en lugar de su transformada de Fourier, (2.27). De este modo, la infinidad de parámetros  $\{\rho(\mathbf{k})\}$  se reemplaza por uno único,  $\alpha$ , y la minimización se simplifica enormemente. La validez de esta parametrización ha sido sometida a examen, probándose realmente precisa [Young & Alder, 1974]. A pesar de haberse propuesto mejoras a la misma, su efecto es marginal y no afecta apenas a los resultados [Colot et al., 1986, Laird et al., 1988].



**Figura 2.11:** Entorno de una partícula en un fluido y en un sólido. En la fase fluida, las partículas se disponen de forma más o menos aleatoria mientras que en el sólido muestran cierta ordenación. Los entornos de una partícula, no obstante, son parecidos.

- Teoría de Denton & Ashcroft (MWDA).

Puede hacerse una simplificación de las teorías anteriores, proponiendo la forma funcional, más sencilla,

$$\mathcal{F}_{EX}[\rho] \approx N \psi(\bar{\rho}), \quad (2.34)$$

donde la densidad promediada,  $\bar{\rho}$ , ya no es una función de  $\mathbf{r}$ , sino que viene dada por

$$\bar{\rho} \equiv \frac{1}{N} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \omega(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \bar{\rho}), \quad (2.35)$$

que sigue siendo un funcional de  $\rho(\mathbf{r})$ . Imponiendo las condiciones (1) y (2) anteriores, se llega a una expresión fácilmente resoluble para  $\bar{\rho}$  como función de  $\rho$  y de  $\alpha$  [Denton & Ashcroft, 1989].

Esta teoría se desenvuelve con soltura en la solidificación de un sistema HS, proporcionando resultados similares a las teorías WDA previas con un coste computacional mucho menor. No obstante, se han presentado resultados inaceptables de la teoría [Denton *et al.*, 1995] debido a problemas de convergencia finalmente resueltos [Tejero *et al.*, 1995]. Para colmo de males, recientemente se ha mostrado incapaz de estabilizar el sólido a partir de una cierta densidad en torno al 88% de la densidad de empaquetamiento compacto [Tejero, 1997].

- Teoría de Lutsko & Baus (GELA).

En el mismo espíritu que la aproximación anterior, se propone una forma del funcional idéntica a (2.34), con la condición adicional (2.35). Para determinar la función peso, se hace uso de la, en principio desconocida, igualdad del promedio de la función de correlación del sólido y del promedio de la función de correlación de un fluido a una densidad  $\bar{\rho}'$ :

$$\int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') c(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; [\rho]) = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \bar{\rho}'), \quad (2.36)$$

donde la primera función de correlación es la del sólido -y es un funcional del perfil de densidad- y la segunda es la función de correlación del fluido homogéneo a una densidad efectiva  $\bar{\rho}'$ . Hasta aquí, el problema se ha reformulado sin aproximación alguna suponiendo que dos funciones de la fase sólida pueden escribirse como sus análogas del líquido a dos densidades efectivas,  $\bar{\rho}$  y  $\bar{\rho}'$ . La GELA se construye con la aproximación

$$\bar{\rho} = \bar{\rho}'. \quad (2.37)$$

Con esta condición, el sistema se resuelve, una vez más, con información únicamente de la fase homogénea [Lutsko & Baus, 1990a].

En cuanto al sólido HS, los resultados de esta elaborada aproximación son magníficos. Hoy por hoy, es la aproximación teórica que más se acerca a los datos de simulación.



- Algunos Comentarios acerca de las Teorías WDA.

Destaquemos que, haciendo uso de un argumento conocido [*Percus, 1962*], los funcionales WDA proporcionan un método -alternativo a la ecuación de OZ, (1.92), y no equivalente- para calcular la función de correlación de pares de un fluido a partir de la función de la correlación directa. El lector interesado puede referirse a un artículo reciente, [*Kim, 1997*].

Hemos de hacer una distinción importante entre la teoría WDA propiamente dicha [*Tarazona, 1984, Curtin & Ashcroft, 1985*] y las aproximaciones cuya densidad promediada,  $\hat{\rho}$ , es única para todo el sistema [*Denton & Ashcroft, 1989, Lutsko & Baus, 1990a*]. Las primeras son capaces de resolver problemas cuya densidad varía fuertemente de una parte del espacio a otra, por ejemplo, la interfase líquido-vapor. Las segundas están limitadas en su aplicación a sistemas macroscópicamente homogéneos, como los sólidos. Puede demostrarse, por poner un ejemplo, que la teoría MWDA aplicada a un fluido en contacto con una pared es equivalente a la aproximación HNC de la teoría de líquidos [*White & Evans, 1990, Kroll & Laird, 1990*], cuyos resultados concuerdan con las simulaciones por ordenador para densidades relativamente bajas. Este problema se relaciona con la aparición en MWDA y GELA de términos constantes; pero de orden  $\mathcal{O}(1/V)$ , en expresiones que involucran a las funciones de correlación directas,  $\mathcal{O}(1)$ , y que no pueden ser omitidos sin destruir la consistencia termodinámica [*Evans, 1979*].

Existe, sin embargo, una limitación mayor para todas ellas. Estas aproximaciones se basan en suponer la energía del sólido como la de un fluido del mismo sistema a una densidad efectiva y, en general, a la misma temperatura. Si el potencial del sistema que estamos estudiando consta de una parte atractiva, a temperaturas suficientemente bajas formará un bucle tipo van der Waals (ver figura 2.6), y, a ciertas densidades, podrá hacerse inestable como sistema homogéneo. En esos puntos, las magnitudes termodinámicas se descabalan (compresibilidad negativa...) y no representan al sistema físico, impidiendo que el método anterior funcione [*Jones & Kim, 1989, De Kuijper et al., 1990*]. Por esta razón, el método es adecuado para potenciales meramente repulsivos [*Kyrlidis & Brown, 1993*]. Aun con esta limitación, ninguno de los métodos proporciona resultados razonables para potenciales repulsivos *blandos*, como las potencias inversas  $r^{-n}$  [*Laird & Kroll, 1990*].

Restringiéndonos, todavía más, en la aplicación de estos métodos a sistemas de esferas duras, siguen apareciendo problemas. Cuando se calcula el sólido HS cristalizado en una red compacta (FCC o HCP), todos ellos salen airosos y sus resultados para la termodinámica y el parámetro de localización,  $\alpha$ , muestran un comportamiento excelente [*Tejero et al., 1995, Rascón et al., 1996*], aunque de un modo sistemático sobreestiman el valor del parámetro  $\alpha$ . En cambio, cuando se trata de calcular las propiedades del sólido HS cristalizado en redes menos densas (BCC, SC), en estado metaestable respecto a las fases compactas, sólo funcionan en un rango de densidades muy por debajo de la densidad de empaquetamiento compacto. Varios autores se han jactado de la excelencia

de algún funcional para describir este tipo de redes, presentando datos, exclusivamente, del rango de bajas densidades cuyo comportamiento es correcto [Curtin & Runge, 1987, Lutsko & Baus, 1990b, Shen & Oxtoby, 1996]. Es fácil entender, sin embargo, por qué deben fallar las teorías WDA cuando tratan con sólidos poco compactos. Estas teorías identifican, de algún modo, la estructura del sólido con la de un fluido a una densidad efectiva. En las estructuras compactas, cada partícula está rodeada por cierto número de partículas, similar al número de partículas que rodean a una del fluido. En cambio, en las estructuras menos compactas, cada partícula se encuentra confinada por un número *menor* de partículas, dispuestas siguiendo una geometría determinada, que evita que la partícula en cuestión se *escape* de su posición de equilibrio. Por esta razón, no resulta posible lograr, en estas estructuras, el acuerdo doble entre el sólido y el fluido, tanto en la energía libre -que no es sino, en última instancia, reflejo del volumen del que dispone cada partícula- como en la estructura -controlada por la imposición de reproducir la función de correlación del fluido en el límite homogéneo-.

Para acabar, comentemos otro inconveniente que aparece en todas ellas, éste en los sólidos compactos, su mayor logro. Ya comentamos que, a la hora de minimizar el funcional energía libre para determinar la estructura del sólido, se suele emplear la parametrización (2.28), en vez de minimizar en todo el espacio funcional. Un modo de flexibilizar la minimización consiste en probar con perfiles de la forma

$$\rho(\mathbf{r}) = A \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \sum_{\mathbf{R}} e^{-\alpha(\mathbf{r}-\mathbf{R})^2},$$

que disponen, además del parámetro habitual  $\alpha$ , de un parámetro  $A$  que se hace cargo de la normalización del perfil. Como los resultados que se obtienen con la primera parametrización muestran un buen acuerdo con las simulaciones, es de esperar que, tras la nueva minimización, obtengamos un valor de  $A \approx 1$ , recuperando los resultados previos. No es el caso. Cuando la minimización no se restringe a la primera familia de curvas,  $A \equiv 1$ , los funcionales no proporcionan soluciones aceptables; los valores de  $A$  oscilan alrededor de un 15% en torno a 1, dependiendo del funcional elegido [Jones & Mohanty, 1985]. Esto significa que, cuando *imponemos* que la red permanezca llena, estamos incluyendo un campo externo que evita que la red se vacíe (o aparezcan intersticiales, según el caso). Este campo, salvando una estructura ligera -que aparece para que el perfil sea gaussiano-, es plano, lo cual concuerda con la necesidad de aumentar (o disminuir) el número de partículas en el sistema respecto a la desastrosa minimización sin restringir. Obtenemos, pues, dos potenciales químicos irreconciliables: aquel que podemos calcular a partir de la energía libre, y el que obtendríamos de *extraer* una partícula del sistema. Puede argumentarse que, por su propia construcción, no pueden tener en cuenta defectos, vacantes e intersticiales, y que, por tanto, minimizar en redes no llenas, no tiene sentido. Ciertamente, podemos hacer *la vista gorda* y olvidarnos de esta anomalía, como

se ha venido haciendo hasta ahora, por los resultados que se obtienen y por ser los únicos que han existido durante un buen número de años. Sin embargo, tal cantidad de salvedades deja un cierto sabor amargo y surge la impresión de que, o bien resultan primitivos, o bien tienen algo de arbitrario. Al igual que, por ejemplo, la aproximación de Percus & Yevick, su uso está justificado *a posteriori* para aquellos sistemas en los que sus resultados concuerdan con las simulaciones por ordenador, y como tales los emplearemos nosotros.

#### 2.4.11 Teorías de la Medida Fundamental (FMT)

Una enfoque completamente distinto para determinar los funcionales de un sistema de esferas duras se ha desarrollado intentando extrapolar resultados exactos, basándose únicamente en las propiedades fundamentales que el funcional debe presentar y haciendo uso del menor número de aproximaciones. En el apéndice B, se describe con más rigor las suposiciones de las que se hace uso, basándose principalmente en dos artículos clase [*Percus, 1988, Rosenfeld, 1989*], y se hace una relación de los últimos resultados en el campo. Una explicación general de la teoría se publicará en breve [*Cuesta & Martínez-Ratón, 1997a*].

## Bibliografía 2

[Alder & Wainwright, 1957]

B.J. Alder, T.E. Wainwright, *Phase Transition for a Hard-Sphere System*, *Journal of Chemical Physics*, **27**, 1207 (1957).

[Alexander & McTague, 1978]

S. Alexander, J.P. McTague, *Physical Review Letters*, **41**, 702 (1978). Véase, también, la explicación más comprensible de P.M. Chaikin, T.C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics*, (University Press, Cambridge, 1995), p. 188, o de [Venkataraman *et al.*, 1989], p. 73.

[Angell, 1995]

C.A. Angell, *Science*, **267**, 1924 (1995).

Confrontar con el clásico del mismo autor en *Journal of Physical Chemistry of Solids*, **49**, 863 (1988).

[Ashcroft & Mermin, 1991]

N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, (Saunders College, Philadelphia, 1976).

[Barker & Henderson, 1972]

J.A. Barker, D. Henderson, *Annual Review of Physical Chemistry*, **23**, 439 (1972).

[Barrat *et al.*, 1987]

J.L. Barrat, J.P. Hansen, G. Pastore, E.M. Waisman, *Journal of Chemical Physics*, **88**, 6360 (1987).

[Baus, 1987]

M. Baus, *Journal of Statistical Mechanics*, **48**, 1129 (1987).

[Baus, 1990]

M. Baus, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2**, 2111 (1990).

[Bloch, 1928]

F. Bloch, *Zeitschrift für Physik*, **52**, 555 (1928).

[de Boer, 1954]

J. de Boer, *Physica*, **20**, 655 (1954). La teoría se desarrolló, a su vez, en J.A. Barker, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, **230**, 390 (1955), W.J. Taylor, *Journal of Chemical Physics*, **24**, 454 (1956). Véanse, también, J.A. Barker, *Lattice Theories of the Liquid State*, (Pergamon, Oxford, 1963). J.A. Barker, *Journal of Chemical Physics*, **44**, 4212 (1966).

[Boltzmann, 1899] L. Boltzmann, *Proceedings of the Royal Academy of Sciences of Amsterdam* **1**, 398 (1899).

- [Born & von Karman, 1912]  
M. Born, T. von Karman, *Physikalische Zeitschrift*, **13**, 297 (1912).
- [Born, 1939]  
M. Born, *Journal of Chemical Physics*, **7**, 591 (1939).
- [Bragg & Bragg, 1914]  
W.H. Bragg, W.L. Bragg, *Proceedings of the Royal Society A*, **89**, 248 (1914).
- [Bravais, 1848]  
A. Bravais, *Études Cristallographiques*, (Académie des Sciences, Paris, 1866).
- [Brillouin, 1938]  
L. Brillouin, *Physical Review*, **54**, 916 (1938).
- [Brout, 1965]  
R. Brout, *Phase Transitions*, (Benjamin, Nueva York, 1965).
- [Caccamo, 1996]  
C. Caccamo, *Physics Reports*, **274**, 1-105 (1996).
- [Carnahan & Starling, 1969]  
N.F. Carnahan, K.E. Starling, *Journal of Chemical Physics*, **51**, 635 (1969).
- [Clausius, 1858]  
R. Clausius, *Annalen der Physik*, **105**, 239 (1858).
- [Colot et al., 1986]  
J.L. Colot, M. Baus, H. Xu, *Molecular Physics* **57**, 809 (1986).
- [Conway & Sloan, 1988]  
J.H. Conway, N.J.A. Sloane *Sphere Packing, Lattices and Covers*, (Springer, Nueva York, 1988). Véase, a su vez, N.J.A. Sloane, *Scientific American*, enero 1984, p. 92.
- [Cotterill et al., 1973]  
R.M.J. Cotterill, E.J. Jensen, W.D. Kristensen, *Physics Letters A*, **44**, 127 (1973).
- [Cottin & Monson, 1996]  
X. Cottin, P.A. Monson, *Journal of Chemical Physics*, **105**, 10022 (1996). Véase, también, *ibid.* **102**, 3354 (1995), *ibid.* **99**, 8914 (1993).
- [Cuesta & Martínez-Ratón, 1997]  
J.A. Cuesta, Y. Martínez-Ratón, *Journal of Chemical Physics* (Se publicará en el número del 22 de octubre de 1997).
- [Curtin & Ashcroft, 1985]  
W.A. Curtin, N.W. Ashcroft, *Physical Review A*, **32**, 2909 (1985).

- [Curtin & Runge, 1987]  
W.A. Curtin, K. Runge, *Physical Review A*, **35**, 4755 (1987).
- [Daanoun et al., 1994]  
A. Daanoun, C.F. Tejero, M. Baus, *Physical Review E*, **50**, 2913 (1994).
- [De Dominicis, 1962]  
C. De Dominicis, *Journal of Mathematical Physics*, **3**, 983 (1962).
- [De Kuijper et al., 1990]  
A. De Kuijper, W.L. Vos, J.-L. Barrat, J.P. Hansen, , *Journal of Chemical Physics*, **93**, 5187 (1990).
- [Debye, 1912]  
P.J.W. Debye, *Annalen der Physik*, **39**, 789 (1912).
- [Denton & Ashcroft, 1989]  
A.R. Denton, N.W. Ashcroft, *Physical Review A*, **39**, 4701 (1989).
- [Denton et al., 1995]  
A.R. Denton, N.W. Ashcroft, W.A. Curtin, *Physical Review E*, **51**, 65 (1995).
- [Denton & Hafner, 1997]  
A.R. Denton, J. Hafner, *Europhysics Letters*, **38**, 189 (1997). Véase, también, *Physical Review B*, **56**, (1997).
- [Dulong & Petit, 1819]  
P.L. Dulong, A.L. Petit, *Annales de Chimie et de Physique*, **10**, 395 (1819).
- [Dzugutov, 1993]  
M. Dzugutov, *Physical Review Letters*, **70**, 2924 (1993). Véanse también las objeciones a este artículo: *Comment on "Formation of a Dodecagonal Quasicrystalline Phase in a Simple Monoatomic Liquid"*, J. Roth, cond-mat/9706119.
- [Ebinger et al., 1997]  
W. Ebinger, J. Roth, H.-R. Trebin, cond-mat/9706117.
- [Einstein, 1907]  
A. Einstein, *Annalen der Physik*, **22**, 180 (1907).
- [Evans, 1979]  
R. Evans, *The nature of the liquid-vapour interface an other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical systems*, *Advances in Physics*, **28**, 143 (1979).
- [Evans, 1992]  
R. Evans, *Density Functionals in the Theory of Nonuniform Fluids* in *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, editado por D.Henderson, (Marcel Dekker, New York, 1992).

- [Fecht & Johnson, 1988]  
H.J. Fecht, W.L. Johnson, *Entropy and Enthalpy Catastrophe as a Stability Limit for Crystalline Material*, *Nature*, **334**, 50 (1988).
- [Fisher, 1955]  
I.Z. Fisher, *On the Stability of a Homogeneous Phase*, *Soviet Physics JETP*, **1**, 154 (1955).
- [Frenkel & Ladd, 1984]  
D. Frenkel, A.J.C. Ladd, *Journal of Chemical Physics*, **81**, 3188 (1984).
- [Giaquinta & Guinta, 1992]  
P.V. Giaquinta, G. Guinta, *Physica A*, **187**, 145 (1992).
- [Hansen, 1995]  
J-P.Hansen, *Colloidal Suspensions: Density Functional Theory at Work in Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Observation, Prediction and Simulation of Phase Transitions in Complex Fluids*, editado por M.Baus, L.Rull y J-P.Ryckaert, NATO ASI Series, volume C460, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995)
- [Hansen & McDonald, 1976] J.P.Hansen, I.R.McDonald, *Theory of Simple Liquids*, (Academic Press, London, 1986).
- [Hansen & Verlet, 1969]  
J.P. Hansen, L. Verlet, *Physical Review*, **184**, 150 (1969).
- [Haymet, 1983]  
A.D.J. Haymet, *Journal of Chemical Physics*, **78**, 4641 (1983).
- [Haymet & Oxtoby, 1981]  
A.D.J. Haymet, D.W. Oxtoby, *Journal of Chemical Physics*, **74**, 2559 (1981).
- [Hohenberg & Kohn, 1964]  
P.Hohenberg, W.Kohn, *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [Hsu & Rahman, 1979]  
C.S. Hsu, A. Rahman, *Interaction Potentials and Their Effect on Crystal Nucleation and Symmetry*, *Journal of Chemical Physics*, **71**, 4974 (1979).
- [Iglói & Hafner, 1986]  
F. Iglói, J. Hafner, *Journal of Physics C*, **19**, 5799 (1986).
- [Jones & Kim, 1989]  
G.L. Jones, S-C. Kim, *Journal of Statistical Physics*, **56**, 709 (1989).
- [Jones & Mohanty, 1985]  
G.J. Jones, U. Mohanty, *Molecular Physics*, **54**, 1241 (1985). Véase, también, M.V. Jarić, U. Mohanty, *Physical Review Letters*, **58**, 230 (1987).

- [Kim, 1997]  
S.C. Kim, *Journal of Chemical Physics*, **106**, 1148 (1997).
- [Kirkwood, 1950]  
J.G. Kirkwood, *Journal of Chemical Physics*, **18**, 380 (1950).
- [Kirkwood & Monroe, 1941]  
J.G. Kirkwood, E. Monroe, *Statistical Mechanics of Fusion*, *Journal of Chemical Physics*, **9**, 514 (1941). Véase, también, *ibid.*, **8**, 845 (1940).
- [Kosterlitz & Thouless, 1973]  
J.M. Kosterlitz, D.J. Thouless, *Journal of Physics C*, **6**, 1181 (1973).
- [Kremer et al., 1986]  
K. Kremer, M.O. Robbins, G.S. Grest, *Physical Review Letters*, **57**, 2694 (1986).
- [Kroll & Laird, 1990]  
D.M. Kroll, B.B. Laird, *Physical Review A*, **42**, 4806 (1990).
- [Kuhlman-Wilsdorf, 1965]  
D. Kuhlman-Wilsdorf, *Physical Review A*, **140**, 1599 (1965).
- [Kyrlidis & Brown, 1995]  
A. Kyrlidis, R.A. Brown, *Physical Review A*, **44**, 8141 (1995).
- [Laird & Kroll, 1990]  
B.B. Laird, D.M. Kroll, *Physical Review A*, **42**, 4810 (1990).
- [Laird et al., 1988]  
B.B. Laird, J.D. McCoy, A.D.J. Haymet, *Journal of Chemical Physics*, **88**, 3900 (1988).
- [Landau, 1937]  
L.D. Landau, *Physicalische Zeitschrift Sowjetunion*, **11**, 26 (1937). Véase también, L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Física Estadística*, (Reverté, Barcelona, 1988).
- [Lang et al., 1987]  
J.-M. Lang, M. Audier, B. Dubost, and P. Sainfort, *Journal of Crystal Growth*, **83**, 456 (1987). Ver también, B. Dubost, J.-M. Lang, M. Tanaka, P. Sainfort, M. Audier, *Nature*, **324**, 48 (1986).
- [Lebowitz & Percus, 1963]  
J.L. Lebowitz, J.K. Percus, *Journal of Mathematical Physics*, **4**, 116 (1963).
- [Lennard-Jones & Devonshire, 1937]  
J.E. Lennard-Jones, A.F. Devonshire, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A* **163**, 53 (1937), *ibid.* **165**, 1 (1938), *ibid.* **169**, 317 (1939), *ibid.* **170**, 464 (1939).



- [LeSar et al., 1989]  
R. LeSar, R. Najafabadi, D.J. Srolovitz, *Physical Review Letters*, **63**, 624 (1989).
- [Levelt & Cohen, 1964] J.M.H. Levelt, E.G.D. Cohen, *A Critical Study of Some Theories of the Liquid State including a Comparison with Experiment* en *Studies in Statistical Mechanics*, vol. II, J. de Boer, G.E. Uhlenbeck (eds.), (North-Holland, Amsterdam, 1964). Esta referencia da una visión más completa de las teorías de celdas en líquidos que las referencias originales [Lennard-Jones & Devonshire, 1937] y [Kirkwood, 1950].
- [Likos & Henley, 1993]  
C.N. Likos, C.L. Henley, *Philosophical Magazine B*, **68**, 85 (1993).
- [Lindemann, 1910]  
F.A. Lindemann, *Physikalische Zeitschrift*, **11**, 609 (1910).
- [Lomba et al., 1994]  
E. Lomba, J.L. López-Martín, H.M. Cataldo, C.F. Tejero, *Physical Review E*, **49**, 5164 (1994).
- [Lorentz, 1881]  
H.A. Lorentz, *Annalen der Physik*, **12**, 127 (1881).
- [Lutsko & Baus, 1990a]  
J.F. Lutsko, M. Baus, *Physical Review Letters*, **64**, 761 (1990). Véase, también, [Lutsko & Baus, 1990b].
- [Lutsko & Baus, 1990b]  
J.F. Lutsko, M. Baus, *Physical Review A*, **41**, 6647 (1990).
- [Mackenzie & Mott, 1950]  
J.K. Mackenzie, N.F. Mott, *Proceedings of the Physical Society*, **63**, 411 (1950). Véase, también, N.F. Mott, R.W. Gurney, *Transactions of the Faraday Society*, **35**, 364 (1939).
- [Maxwell, 1853]  
J.C. Maxwell, *On the Equilibrium of Elastic Solids*, *Transactions of the Royal Society of Edingurg*, **20**, 87 (1853).
- [Maxwell, 1873]  
J.C. Maxwell, *Molecules*, *Nature*, **8**, 437 (1873).
- [Maxwell, 1874]  
J.C. Maxwell, *Van der Waals on the Continuity of the Gaseous and Liquid States*, *Nature*, **10**, 477 (1874).
- [Maxwell, 1875]  
J.C. Maxwell, *On the Dynamical Evidence of the Molecular Constitution of Bodies*, *Nature*, **11**, 357-59, 347-77 (1875).

- [Maxwell, 1876]  
J.C. Maxwell, *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, **2**, 62 (1876).
- [Maxwell, 1878]  
J.C. Maxwell, *Constitution of Bodies*, Encyclopedia Britannica, 9<sup>o</sup> edición, **6**, 310 (1878).
- [Mayer & Mayer, 1940]  
J.E. Mayer, M.G. Mayer, *Statistical Mechanics*, (Wiley, Nueva York, 1940).
- [Mermin, 1965]  
N.D. Mermin, *Physical Review*, **137**, A1441 (1965).
- [Metropolis et al., 1953]  
N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, *Journal of Chemical Physics*, **21**, 1087 (1953).
- [Morita & Hiroike, 1961]  
T. Morita, K. Hiroike, *Progress in Theoretical Physics Osaka*, **25**, 537 (1961).
- [Mott, 1988]  
N. Mott, *Development of solid state physics in England and Germany*, en *The origins of solid-state physics in Italy: 1945-1960*, (Società Italiana di Fisica, Bologna, 1988).
- [Murray & van Winkle, 1987]  
C.A. Murray, D.H. van Winkle, *Physical Review Letters*, **58**, 1200 (1987).
- [Nabarro, 1967]  
F.R.N. Nabarro, en *Theory of Crystal Dislocations*, (University Press, Oxford, 1967).
- [Narasimhan & Jarić, 1989]  
S. Narasimhan, M.V. Jarić, *Physical Review Letters*, **62**, 454 (1989).
- [Navascués, 1979]  
G. Navascués, *Reports on Progress in Physics*, **42**, 1131 (1979).
- [Nelson & Halperin, 1978]  
D.R. Nelson, B.I. Halperin, *Physical Review B*, **19**, 6008 (1979), B.I. Halperin, D.R. Nelson, *Physical Review Letters*, **41**, 121, (1978), *ibid.*, 519 (erratum).
- [Nelson & Halperin, 1985]  
D.R. Nelson, B.I. Halperin, *Science*, **229**, 233 (1985).
- [Ornstein & Zernike, 1914] L.S. Ornstein, F. Zernike, *Proc. Akad. Sci. (Amsterdam)* **17**, 793 (1914). Este artículo puede encontrarse, también, en *The Equilibrium Theory of Classical Fluids*, H.L. Frisch, J.L. Lebowitz (eds.), (Benjamin, Amsterdam, 1964).

- [Parrinello & Rahman, 1980]  
M. Parrinello, A. Rahman, *Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study*, *Physical Review Letters*, **45**, 1196 (1980).
- [Parrinello & Rahman, 1981]  
M. Parrinello, A. Rahman, *Polymorphic Transitions in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method*, *Journal of Applied Physics*, **52**, 7182 (1981).
- [Peierls, 1934] R.E. Peierls, *Helvetica Physica Acta* **7**, suplemento II, 81 (1934), *Ann. Inst. Henri Poincaré*, **5**, 177 (1935).
- [Penrose, 1974]  
R. Penrose, *Bull Inst. Maths. Its Appl.*, **10**, 266 (1974).  
Véase también la referencia más asequible: M. Gardner, *Scientific American*, **236** (1977).
- [Percus, 1962]  
J.K. Percus, *Physical Review Letters*, **8**, 462 (1962).
- [Percus, 1988]  
J.K. Percus, *Journal of Statistical Physics*, **52**, 1157 (1988).
- [Percus & Yevick, 1958]  
J.K. Percus, G.J. Yevick, *Physical Review*, **110**, 1 (1958).
- [Pourghesysar et al., 1996]  
P. Pourghesysar, G.A. Mansoori, H. Modarress, *Journal of Chemical Physics*, **105**, 9580 (1996).
- [Rahman & Jacucci, 1984]  
A. Rahman, G. Jacucci, *Relative Stability of FCC and BCC Structures for Model Systems at High Temperatures*, *Il Nuovo Cimento D*, **4**, 357 (1984).
- [Ramakrishnan & Yussouff, 1977]  
T.V. Ramakrishnan, M. Yussouff, *Solid State Communications*, **21**, 389 (1977).  
Véase, también, T.V. Ramakrishnan, M. Yussouff, *Physical Review B*, **19**, 2775 (1979), M. Yussouff, *Physical Review B*, **23**, 5871 (1981), T.V. Ramakrishnan, *Physical Review Letters*, **48**, 541 (1982).
- [Rascón et al., 1996]  
C. Rascón, L. Mederos, G. Navascués, *Physical Review E*, **53**, 5698 (1996).
- [Ree & Hoover, 1964]  
F.H. Ree, W.G. Hoover, *Journal of Chemical Physics*, **40**, 939 (1964).
- [Reiss et al., 1959]  
H. Reiss, H.L. Frisch, J.L. Lebowitz, *Journal of Chemical Physics*, **31**, 369 (1959).

- [Rowlinson & Widom, 1982]  
J.S. Rowlinson, B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, (Oxford University Press, Oxford, 1982).
- [Rosenbluth & Rosenbluth, 1954]  
M.N. Rosenbluth, A.W. Rosenbluth, *Journal of Chemical Physics*, **22**, 881 (1954).
- [Rosenfeld, 1989]  
Y. Rosenfeld, *Physical Review Letters* **63**, 980 (1989).
- [Roth et al., 1995]  
J. Roth, R. Schilling, H.-R. Trebin, *Physical Review B*, **51**, 15833 (1995).
- [Schaub et al., 1994]  
T.M. Schaub, D.E. Bürgler, H.-J. Güntherodt, *Physical Review Letters*, **73**, 1255 (1994).
- [Sciortino et al., 1995]  
F. Sciortino, U. Essmann, H.E. Stanley, M. Hemmati, J. Shao, G.H. Wolf, C.A. Angell *Physical Review E*, **52**, 6484 (1995).
- [Shechtman et al., 1984]  
D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Kahn, *Physical Review Letters*, **53**, 1951 (1984).
- [Shen & Oxtoby, 1996]  
Y.C. Shen, D.W. Oxtoby, *Physical Review Letters*, **77**, 3585 (1996).
- [Steinhardt & Ostlund, 1987]  
*The Physics of Quasicrystals*, (World Scientific, Singapore, 1987).  
Aunque esta referencia es una excelente recopilación de artículos cruciales en la materia desde sus comienzos, para una información más actualizada acúdase a *Quasicrystals: the State of the Art*, editado por P.J. Steinhardt y D.P. DiVincenzo, (World Scientific, Singapore, 1991), o bien, *Quasicrystals*, editado por C. Janot y R. Mosseri, (World Scientific, Singapore, 1995).
- [Sommerfeld, 1927]  
A. Sommerfeld, *Naturwissenschaften*, **15**, 823 (1927).
- [Sommerfeld & Bethe, 1933]  
*Elektronentheorie der Metalle en Handbuch der Physik*, (Springer, Berlín, 1933).
- [Song et al., 1988]  
Y. Song, R.M. Stratt, E.A. Mason, *Journal of Chemical Physics*, **88**, 1126 (1988).
- [Stell, 1963]  
G. Stell, *Physica*, **29**, 517 (1963).

- [Stillinger & Buff, 1962]  
F.H. Stillinger, F.P. Buff, *Journal of Chemical Physics*, **31**, 1 (1962).
- [Stillinger & Weber, 1984]  
F.H. Stillinger, T.A. Weber, *Journal of Chemical Physics*, **81**, 5095 (1984).
- [Sutherland, 1891]  
W. Sutherland, *Philosophical Magazine*, serie 5, **32**, 31 (1891).
- [Tallon, 1989]  
J.L. Tallon, *A Hierarchy of Catastrophes as a Succession of Stability Limits for the Crystalline State*, *Nature*, **342**, 658 (1989).
- [Tarazona, 1984]  
P. Tarazona, *Physical Review A*, **31**, 2672 (1985); **32**, 3148 (1985) (erratum). Véase, también, *Molecular Physics* **52**, 81 (1984); **61**, 789 (1987) (erratum).
- [Tarazona et al., 1987]  
P. Tarazona, U. Marini Bettolo Marconi, R. Evans, *Molecular Physics* **60**, 573 (1987).
- [Tejero, 1997]  
C.F. Tejero, *Physical Review E*, **55**, 3720 (1997). Véanse, también, [Kyrlidis & Brown, 1993] y C.N. Likos, N.W. Ashcroft, *Physical Review E*, **52**, 5714 (1995).
- [Tejero et al., 1995]  
C.F. Tejero, M.S. Ripoll, A. Pérez, *Physical Review E*, **52**, 3632 (1995).
- [Uhlenbeck & Ford, 1963]  
G.E. Uhlenbeck, G.W. Ford, *Lectures in Statistical Mechanics*, (Providence, American Mathematical Society, 1963).
- [van der Waals, 1873]  
J.D. van der Waals, *Over die continuïteit van de Gas- en Vloeistofoestand*, (Sijthoff, Leiden, 1873). Traducción al inglés en *Studies in Statistical Mechanics* (J.S. Rowlinson, editor), vol. 14 (North-Holland, Amsterdam, 1988). Véanse también: *Legacy of van der Waals*, J.S. Rowlinson, *Nature*, **244**, 414 (1973), *Van der Waals in his time and the present revival opening address*, J. de Boer, *Physica*, **73**, 1 (1974), *The historical origins of the van der Waals equation*, M.J. Klein, *Physica*, **73**, 28 (1974).
- [van Leeuwen et al., 1959]  
J.M.J. van Leeuwen, J. Groeneveld, J. de Boer, *Physica*, **25**, 792 (1959). Véase, también, T. Morita, *Prog. Theor. Phys.*, **23**, 829 (1960) y E. Meeron, *Journal of Mathematical Physics*, **1**, 192 (1960).
- [Velasco & Tarazona, 1989]  
E. Velasco, P. Tarazona, *Journal of Chemical Physics*, **91**, 7916 (1989). Véase, también, E. Velasco, P. Tarazona, *Physical Review A*, **42**, 2454 (1990).

- [Venkataraman *et al.*, 1989]  
G. Venkataraman, D. Sahoo, V. Balakrishnan, *Beyond the Crystalline State*, vol. 84 en *Solid-State Sciences*, (Spinger Verlag, Berlín, 1989).
- [Verlet & Weis, 1972]  
L. Verlet, J.-J. Weis, *Physical Review A*, **5**, 939 (1972).
- [Wainwright & Alder, 1958]  
T.E. Wainwright, B.J. Alder, *Nuovo Cimento*, **9**, Suplemento, 116 (1958).
- [Watts, 1968]  
R.O. Watts, *Journal of Chemical Physics*, **48**, 50 (1968).
- [Wertheim, Thiele, 1963]  
M.S. Wertheim, *Physical Review Letters*, **10**, 321 (1963), E. Thiele, *Journal of Chemical Physics*, **39**, 474 (1963), M.S. Wertheim, *Journal of Mathematical Physics*, **5**, 643 (1964).
- [White & Evans, 1990]  
J.A. White, R. Evans, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2**, 2435 (1990).
- [Yang *et al.*, 1976]  
A.J.M. Yang, P.D. Fleming, J.H. Gibbs, *Journal of Chemical Physics*, **64**, 3732 (1976).
- [Young, 1979]  
A.P. Young, *Physical Review B*, **19**, 1855 (1979).
- [Young & Alder, 1974]  
D.A. Young, B.J. Alder, *Journal of Chemical Physics*, **60**, 1254 (1974).
- [Otra Referencias]  
F.F. Abraham, *Computer Simulation of the Phases of Two-Dimensional Lennard-Jonesium: Evidence for First Order Transition*, en *Melting, Localization and Chaos*, (R.K. Kalia, P. Vashishta, eds.), (North Holland, Nueva York, 1972).  
J.A. Barker, D. Henderson, *What is "Liquid"? Understanding the States of Matter*, *Reviews of Modern Physics*, **48**, 587 (1976). S.G. Brush, *Statistical Physics and the Atomic Theory of Matter -from Boyle and Newton to Landau and Onsager-*, (Princeton University Press, Princeton, 1983).  
P.M. Chaikin, T.C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics*, (University Press, Cambridge, 1995).  
F. Kohler, *The Liquid State*, (Verlag Chemie, Weinheim, 1972).  
S.G. Brush, *The Kind of Motion We Call Heat*, (North Holland, Amsterdam, 1986).  
M. Ronchetti, G. Jacucci (eds.), *Simulation Approach to Solids*, (Jaca Book, Milán, 1990).

## Capítulo 3

# Teorías de Perturbaciones

En el sistema de numeración árabe, si nos preguntan los días que tiene el año, primero contestamos 300, que es una falsa respuesta, pero nos ofrece la mayor aproximación a la centena; después decimos sesenta, lo cual es una respuesta mejor; finalmente añadimos cinco, obteniendo la respuesta correcta, a saber, 365. En este caso simple, la descripción es tan rápida que difícilmente nos damos cuenta de la naturaleza del sistema empleado. Pero el mismo método, aplicado a temas más difíciles, presenta las siguientes características. Primero, se hace una exposición del tema a describir, y se presenta al lector como si fuese auténtica. Después, cuando ha sido comprendida, se hace otra exposición, generalmente algo contradictoria, y la primera opinión formada debe enmendarse. Sin embargo, ambas exposiciones, tomadas en conjunto, son presentadas como auténticas. Cuando en la mente del lector ha tomado cuerpo esta idea, se formula otra declaración que, asimismo, debemos aceptar como correcta, y así sucesivamente, hasta que, con las sucesivas exposiciones y contradicciones, o correcciones, la idea finalmente producida se corresponde con los hechos, tal y como los conoce el descriptor.

Charles Howard Hinton, *El Rey de Persia*, (1888).

### Resumen

---

Repasamos en este capítulo, someramente, diferentes enfoques de las teorías de perturbaciones y sus sucesivos refinamientos. En un primer lugar, en las fases fluidas y, posteriormente, en las sólidas. A lo largo del capítulo se discuten los pros y los contras de las distintas aproximaciones, intentando dar una imagen de la evolución del campo y de la situación actual.

---



### 3.1 Desarrollo Formal

Existen varios métodos de calcular la forma exacta de un funcional a partir de un sistema de referencia. Dependiendo de la derivada funcional que empleemos, obtendremos una forma u otra. Los métodos más utilizados son los dos que se explican a continuación.

#### 3.1.1 Desarrollo a Partir de un Potencial de Referencia

Consideremos el funcional energía libre de un sistema de partículas cuya interacción puede describirse como interacción a pares -ver ec. (1.42)-. Es fácil demostrar que [Evans, 1979]

$$\rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = 2 \frac{\delta F}{\delta \varphi(\mathbf{1}, \mathbf{2})} = 2 \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \varphi(\mathbf{1}, \mathbf{2})}. \quad (3.1)$$

Podemos, por tanto, emplear la función de correlación a dos cuerpos como generador *exacto* del funcional,

$$\delta \mathcal{F} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{1}d\mathbf{2} \rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \delta \varphi(\mathbf{1}, \mathbf{2}).$$

Para realizar la integración, debemos elegir un camino de integración. Dicho camino queda determinado por una función  $\varphi_\lambda(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  tal que  $\varphi_0(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \varphi_R(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  sea el potencial de referencia, y  $\varphi_1(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \varphi(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  sea el potencial en el que estamos interesados. De este modo,

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{F}_R[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{1}d\mathbf{2} \rho_\lambda^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \frac{\partial \varphi_\lambda(\mathbf{1}, \mathbf{2})}{\partial \lambda}, \quad (3.2)$$

donde  $\rho_\lambda^{(2)}$  es la función de correlación a dos cuerpos de un sistema cuya interacción venga dada por  $\varphi_\lambda$ . Hay que recalcar que, a lo largo de la integración (3.2), el perfil de densidad  $\rho(\mathbf{r})$ , así como las variables termodinámicas  $T$ ,  $V$  y  $N$ , han de permanecer constantes, con independencia del campo aplicado.

El camino de integración más sencillo será

$$\varphi_\lambda(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \varphi_R(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \lambda [\varphi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \varphi_R(\mathbf{1}, \mathbf{2})],$$

esto es,

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{F}_R[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{1}d\mathbf{2} \rho_\lambda^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) [\varphi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \varphi_R(\mathbf{1}, \mathbf{2})],$$

o bien,

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{F}_R[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{1}d\mathbf{2} [\varphi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \varphi_R(\mathbf{1}, \mathbf{2})] \int_0^1 d\lambda \rho_\lambda^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}). \quad (3.3)$$

Puede demostrarse que la elección del camino de integración no afecta en modo alguno al funcional resultante [Saam & Ebner, 1977].



### 3.1.2 Desarrollo a Partir de un Perfil de Referencia

En el capítulo §1, definimos

$$c^{(1)}(\mathbf{r}) \equiv -\frac{\delta(\beta\mathcal{F}_{EX}[\rho])}{\delta\rho(\mathbf{r})}.$$

Del mismo modo que en el apartado anterior, podemos escribir

$$\mathcal{F}_{EX}[\rho] = \mathcal{F}_{EX}[\rho_R] - T \int d\mathbf{r} [\rho(\mathbf{r}) - \rho_R(\mathbf{r})] \int_0^1 d\lambda c_\lambda^{(1)}(\mathbf{r}), \quad (3.4)$$

donde, a lo largo de la integración,  $c_\lambda^{(1)}$  será la función de correlación directa de un sistema con el mismo potencial de interacción  $\varphi$  pero con un perfil de densidad variable  $\rho_\lambda(\mathbf{r}) = \rho_R(\mathbf{r}) + \lambda [\rho(\mathbf{r}) - \rho_R(\mathbf{r})]$ . Una vez más, las variables termodinámicas han de permanecer constantes.

Alternativamente, podemos emplear la definición

$$c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \frac{\delta c^{(1)}(\mathbf{r}_1)}{\delta\rho(\mathbf{r}_2)}$$

para escribir

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{EX}[\rho] = & \mathcal{F}_{EX}[\rho_R] - T \int d\mathbf{r} [\rho(\mathbf{r}) - \rho_R(\mathbf{r})] c_0^{(1)}(\mathbf{r}) \\ & - T \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' [\rho(\mathbf{r}) - \rho_R(\mathbf{r})] [\rho(\mathbf{r}') - \rho_R(\mathbf{r}')] \int_0^1 d\lambda (1 - \lambda) c_\lambda^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (3.5)$$

donde hemos empleado el mismo camino integración,  $\rho_\lambda(\mathbf{r}) = \rho_R(\mathbf{r}) + \lambda [\rho(\mathbf{r}) - \rho_R(\mathbf{r})]$ , y debemos tener en cuenta las mismas consideraciones que en (3.4).

## 3.2 Teorías de Campo Medio

A la vista de las ecuaciones (3.3) y (3.5), es claro que no podemos obtener un desarrollo exacto del funcional, principalmente porque no conocemos las funciones de correlación  $\rho_\lambda^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  o  $c_\lambda^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  para un rango de potenciales o perfiles de densidad, respectivamente. De hecho, si ese fuera el caso, probablemente no tuvieramos necesidad de emplear desarrollos de este tipo para obtener el funcional de un sistema. La aproximación más sencilla, *Campo Medio*, elimina las correlaciones entre las partículas. Esto supone hacer

$$\begin{aligned} \rho_\lambda^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) & \approx \rho(\mathbf{1})\rho(\mathbf{2}) \\ c_\lambda^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) & \approx 0, \end{aligned}$$

condiciones que provienen de hacer la función de correlación directa  $h(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \approx 0$ . El funcional se escribirá, por tanto,

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] \approx \mathcal{F}_R[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{1}d\mathbf{2} [\varphi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \varphi_R(\mathbf{1}, \mathbf{2})] \rho(\mathbf{1})\rho(\mathbf{2}), \quad (3.6)$$

o bien,

$$\mathcal{F}_{EX}[\rho(\mathbf{r})] \approx \mathcal{F}_{EX}[\rho_R(\mathbf{r})] - T \int d\mathbf{r} [\rho(\mathbf{r}) - \rho_R(\mathbf{r})] c_R^{(1)}(\mathbf{r}). \quad (3.7)$$

Ambas aproximaciones, no obstante, *no coinciden*; es decir, los funcionales (3.6) y (3.7) no son iguales. Esto proviene de la esencia misma de cada método. Mientras que el primero supone conocido el funcional de un sistema con un potencial de interacción  $\varphi_R$  -distinto del potencial del sistema que queremos describir,  $\varphi$ -, el segundo parte del funcional del *mismo* sistema -pero con un perfil  $\rho_R(\mathbf{r})$  diferente del perfil cuya energía libre queremos hallar,  $\rho(\mathbf{r})$ -. ¿Cuál es mejor? En general, a este orden de aproximación es mejor el primer método. Si queremos calcular la energía libre de un fluido, el segundo método no se puede aplicar, en principio, porque precisa del mismo ingrediente que estamos buscando: la energía libre del sistema homogéneo. Si de un sólido se trata, la ec. (3.6) ya incluye el funcional de un sistema sólido -puesto que el perfil de densidad debe coincidir- y suele describir la física del sistema de un modo más adecuado. La ec. (3.7), por contra, contiene información del sistema fluido -porque si ya se conociera el funcional del sólido, no tendría sentido el método- y recoge mucho peor la situación física del problema.

### 3.3 Perturbaciones a Primer Orden

Una aproximación mejor a los funcionales de la densidad consiste en suponer que la correlación no va a variar a lo largo de la integración:

$$\begin{aligned} \rho_\lambda^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) &\approx \rho_R^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \\ c_\lambda^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) &\approx c_R^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}). \end{aligned}$$

Los funcionales resultantes son, por consiguiente,

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] \approx \mathcal{F}_R[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{1}d\mathbf{2} [\varphi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \varphi_R(\mathbf{1}, \mathbf{2})] \rho_R^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}). \quad (3.8)$$

y

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{EX}[\rho] &\approx \mathcal{F}_{EX}[\rho_R] - T \int d\mathbf{r} [\rho(\mathbf{r}) - \rho_R(\mathbf{r})] c_R^{(1)}(\mathbf{r}) \\ &\quad - \frac{1}{2} T \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' [\rho(\mathbf{r}) - \rho_R(\mathbf{r})] [\rho(\mathbf{r}') - \rho_R(\mathbf{r}')] c_R^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Sin embargo, nuevamente, la ec. (3.8) representa una aproximación mejor que la (3.9). La diferencia radica en que, mientras que la primera tiene en cuenta la correlación de un sólido, la segunda asume que la correlación del sólido va a venir descrita por la del un líquido, lo cual empeora definitivamente los resultados. Pero hay más.

**La Desigualdad de Gibbs-Bogoliubov**

Esta demostración se debe a A. Isihara [Isihara, 1968]. Supongamos dos funciones  $\mathcal{A}(\zeta)$  y  $\mathcal{B}(\zeta)$  del espacio de fases,  $\zeta \equiv 1, 2, \dots, N$ , con el mismo volumen,

$$\int d\zeta \mathcal{A} = \int d\zeta \mathcal{B}, \quad (3.10)$$

tales que

$$\mathcal{A} \geq 0, \quad \mathcal{B} \geq 0 \quad (3.11)$$

en todos los puntos del espacio. Entonces, se verifica que

$$\int d\zeta \mathcal{A} \log \mathcal{A} \geq \int d\zeta \mathcal{A} \log \mathcal{B}. \quad (3.12)$$

Para comprobar esto, sólo hay que escribir la diferencia, ayudados por (3.10), como

$$\int d\zeta \mathcal{A} \log \mathcal{A} - \int d\zeta \mathcal{A} \log \mathcal{B} = \int d\zeta \mathcal{B} \left[ \frac{\mathcal{A}}{\mathcal{B}} \log \left( \frac{\mathcal{A}}{\mathcal{B}} \right) - \frac{\mathcal{A}}{\mathcal{B}} + 1 \right],$$

y observar que el segundo miembro debe ser positivo o nulo puesto que el término entre corchetes es positivo siempre, ya que  $x \log x \geq (x - 1)$ ,  $\forall x$ .

Elijamos ahora,  $\mathcal{A} = e^{\beta[F_R - \mathcal{H}_R(\zeta)]}$  y  $\mathcal{B} = e^{\beta[F - \mathcal{H}(\zeta)]}$ , dos funciones distintas del espacio de las fases que cumplen las condiciones (3.10) y (3.11). Efectivamente, según vimos en §1.1.2,

$$\begin{aligned} \int d\zeta \mathcal{A} &= e^{\beta F_R} \int d\zeta e^{-\beta \mathcal{H}_R(\zeta)} = e^{\beta F_R} e^{-\beta F_R} \Lambda^{3N} \left( \frac{N}{e} \right)^N = \Lambda^{3N} \left( \frac{N}{e} \right)^N \\ \int d\zeta \mathcal{B} &= e^{\beta F} \int d\zeta e^{-\beta \mathcal{H}(\zeta)} = e^{\beta F} e^{-\beta F} \Lambda^{3N} \left( \frac{N}{e} \right)^N = \Lambda^{3N} \left( \frac{N}{e} \right)^N \end{aligned}$$

Debe cumplirse, consecuentemente, la ec. (3.12); es decir,

$$e^{\beta F_R} \int d\zeta e^{-\beta \mathcal{H}_R(\zeta)} [F_R - \mathcal{H}_R(\zeta)] \geq e^{\beta F_R} \int d\zeta e^{-\beta \mathcal{H}_R(\zeta)} [F - \mathcal{H}(\zeta)],$$

o bien

$$F_R \int d\zeta e^{-\beta \mathcal{H}_R} - \int d\zeta \mathcal{H}_R e^{-\beta \mathcal{H}_R} \geq F \int d\zeta e^{-\beta \mathcal{H}_R} - \int d\zeta \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}_R},$$

que se reescribe

$$F_R - \langle \mathcal{H}_R \rangle_R \geq F - \langle \mathcal{H} \rangle_R, \quad (3.13)$$

donde

$$\langle \dots \rangle_R \equiv \frac{1}{N! Z_R} \int d\zeta \dots e^{-\beta \mathcal{H}_R}$$

es el promedio calculado en el sistema de referencia.

Si hiciéramos ahora el cambio  $\mathcal{A} \leftrightarrow \mathcal{B}$  y repitiésemos el mismo procedimiento, obtendríamos

$$F - \langle \mathcal{H} \rangle \geq F_R - \langle \mathcal{H}_R \rangle, \quad (3.14)$$

donde los promedios se llevan a cabo en el sistema de interés, *no* en el de referencia.

De las ecuaciones (3.13) y (3.14), llegamos al valioso resultado:

$$F_R + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_R \rangle_R \geq F \geq F_R + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_R \rangle, \quad (3.15)$$

denominado *Desigualdad de Gibbs-Bogoliubov*. La importancia de esta ecuación radica en que acota la energía libre de un sistema entre dos cantidades, si bien la desigualdad izquierda suele ser la más empleada porque no es fácil calcular promedios en el sistema de interés, tal y como precisa la desigualdad derecha.

Si el potencial de interacción es aditivo por pares, véase la ec. (1.42), podemos escribir:

$$F_R + \frac{1}{2} \int d1d2 [\varphi - \varphi_R] \rho_R^{(2)} \geq F \geq F_R + \frac{1}{2} \int d1d2 [\varphi - \varphi_R] \rho_R^{(2)} \quad (3.16)$$

Aquí volvemos a la teoría de perturbaciones. La ecuación anterior -desigualdad izquierda- muestra que las teorías de perturbaciones a primer orden son siempre una cota superior de la energía libre del sistema que intentamos describir. Por tanto, podemos mejorar la aproximación de un modo controlado. Si al variar el sistema de referencia, la energía libre -obtenida con la aproximación (3.8)- disminuye, podemos considerar el nuevo sistema de referencia como más cercano al valor exacto. De este modo, obtenemos un método variacional para elegir el sistema de referencia.

### 3.4 Perturbaciones a Órdenes Mayores

Para aumentar la precisión de la teoría, debe hacerse una expansión de la función de correlación en función de  $\lambda$ . Por ejemplo, las teorías de perturbaciones a segundo orden se basan en las aproximaciones siguientes:

$$\begin{aligned} \rho_\lambda^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) &\approx \rho_R^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \lambda \left. \frac{\partial \rho_\lambda^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2})}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} \\ c_\lambda^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) &\approx c_R^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \lambda \left. \frac{\partial c_\lambda^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2})}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} \end{aligned}$$

Donde los nuevos términos se pueden expresar como funciones de correlación de órdenes mayores,

$$\left. \frac{\partial \rho_\lambda^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2})}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} = \int d3d4 \left. \frac{\delta \rho_\lambda^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2})}{\delta \varphi_\lambda(\mathbf{3}, \mathbf{4})} \right|_{\lambda=0} \left. \frac{\partial \varphi_\lambda(\mathbf{3}, \mathbf{4})}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} =$$

$$\frac{\beta}{4} \int d\mathbf{3}d\mathbf{4} \left\{ \rho_R^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \rho_R^{(2)}(\mathbf{3}, \mathbf{4}) - 2\delta(\mathbf{1}, \mathbf{3})\delta(\mathbf{2}, \mathbf{4}) \rho_R^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \right. \\ \left. - \delta(\mathbf{1}, \mathbf{3}) \rho_R^{(3)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{4}) - \delta(\mathbf{2}, \mathbf{3}) \rho_R^{(3)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{4}) - \rho_R^{(4)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \mathbf{4}) \right\} [\varphi(\mathbf{3}, \mathbf{4}) - \varphi_R(\mathbf{3}, \mathbf{4})]$$

y

$$\left. \frac{\partial c_\lambda^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2})}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} = \int d\mathbf{3} \left. \frac{\delta c_\lambda^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2})}{\delta \rho_\lambda(\mathbf{3})} \right|_{\lambda=0} \left. \frac{\partial \rho_\lambda(\mathbf{3})}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} = \\ \int d\mathbf{3} c_R^{(3)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}) [\rho(\mathbf{3}) - \rho_R(\mathbf{3})].$$

Por lo general, estas funciones de correlación son desconocidas. En consecuencia, si se quieren incluir de algún modo, debe hacerse mediante alguna aproximación.

#### Aproximación de Superposición de Kirkwood

Consiste en reemplazar las funciones de correlación por aproximaciones válidas en el límite de baja densidad [Kirkwood, 1935],

$$\rho^{(3)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}) \approx \rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \rho^{(2)}(\mathbf{2}, \mathbf{3}) \rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{3})$$

$$\rho^{(4)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \mathbf{4}) \approx \rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{3}) \rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{4}) \rho^{(2)}(\mathbf{2}, \mathbf{3}) \rho^{(2)}(\mathbf{2}, \mathbf{4}) \rho^{(2)}(\mathbf{3}, \mathbf{4}), \quad (3.17)$$

o aproximaciones basadas en ésta [Haymet et al., 1981, Attard, 1992]. En virtud de la ecuación de Ornstein-Zernike, ec.(1.91), puede obtenerse la función de correlación directa en esta aproximación.

#### Aproximación de Convolución

La aproximación anterior no verifica la relación (1.21). Para solventar este problema, se propuso una factorización similar [Jackson & Feenberg, 1962], pero para el factor de estructura,

$$S^{(3)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}) \approx S^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) S^{(2)}(\mathbf{2}, \mathbf{3}) S^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{3}), \quad (3.18)$$

donde  $S^{(n)}$  es la transformada de Fourier de  $g^{(n)} \equiv \rho^{(n)}(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{n}) / \rho(\mathbf{1}) \dots \rho(\mathbf{n})$ . Esta aproximación implicaba que  $c^{(3)} = 0$ , y fue corregida para obtener expresiones progresivamente más refinadas [Ichimaru, 1970, Barrat et al., 1987, Barrat et al., 1988], aplicadas tan solo a la fase homogénea, la última de las cuales tenía en cuenta una relación exacta para esa fase [Baxter, 1964],

$$\frac{\partial c^{(m)}(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{m})}{\partial \rho} = \int d(\mathbf{m} + \mathbf{1}) c^{(m+1)}(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{m}, (\mathbf{m} + \mathbf{1})).$$

### Cálculo a partir de Funcionales de la Densidad

Si conociéramos el funcional de la densidad exacto del sistema, podríamos calcular fácilmente las funciones de correlación, empleando para ello las expresiones (1.81-1.82). Basándonos en los funcionales mencionados en el capítulo anterior, que contienen información de las correlaciones a dos cuerpos de la fase fluida, es posible calcular las correlaciones a tres cuerpos, con la esperanza de que la mera construcción del funcional pueda aportar algo de información al respecto. Existen trabajos a ese respecto, con resultados contrastados con simulaciones [Curtin & Ashcroft, 1987, Rosenfeld *et al.*, 1990].

### Resultados a Órdenes Mayores

En general, las correlaciones a 3 cuerpos no se conocen bien, aunque, sin duda, sabemos más de aquellas en la fase homogénea. A pesar de todo, podemos recalcar que la ec. (3.8) es muy cercana a la ec. (3.3) -que es exacta- si la función de correlación del sistema de referencia elegido es similar a la del sistema final. Si a esto se añade el hecho de poder controlar la aproximación por medio de la desigualdad de Gibbs-Bogoliubov, variando el sistema de referencia, tenemos razones para pensar que los resultados de una aproximación a primer orden, siguiendo la ec. (3.8), han de ser razonablemente buenos. Al aumentar el número de términos, la aproximación se descontrola y no existe, por el momento, método alguno para calibrar lo acertado del sistema de referencia elegido. Como ejemplo de esto último, la inclusión de términos a segundo orden mejora los resultados en la fase fluida [Alder *et al.*, 1972], pero los empeora en el sólido [Baus & Colot, 1985, Curtin, 1988].

### El Funcional Entropía y las Perturbaciones a Primer Orden

Pero existe otro argumento para decantarnos por las aproximaciones a primer orden basadas en el conocimiento de la función de correlación a pares. En la sección §1.4.2, comentábamos que podíamos llevar a cabo una transformación de Legendre del funcional energía libre, para obtener el funcional entropía [Percus, 1988, Percus, 1994]:

$$-T S[\rho, \rho^{(2)}] = \mathcal{F}[\rho, \varphi] - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}').$$

Podemos reescribir el funcional energía libre:

$$\mathcal{F}[\rho, \varphi] = -T S[\rho, \rho^{(2)}] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}').$$

De este modo, los dos términos de la teoría de perturbaciones a primer orden, (3.8), pueden asimilarse a sendas aproximaciones, una al funcional entropía y otra a la energía. En un sistema sin energía configuracional -el sistema de esferas duras, por ejemplo-, el funcional energía libre es equivalente al funcional entropía -salvo por sus diferentes variables-. Además, si el sistema de referencia se elige de modo que su función de correlación se suponga similar a la del sistema a describir, el segundo término supondrá una buena aproximación a la energía.

Por todo esto, nos limitaremos, de ahora en adelante, a las mencionadas teorías a primer orden.

### 3.5 Teorías de Perturbaciones en Líquidos

En el capítulo anterior, mostrábamos cómo diversas aproximaciones al fluido de esferas duras mostraban un acuerdo notable con los resultados de simulación por ordenador. Por medio de la aproximación de Percus-Yevick, se obtenía una función de correlación y una termodinámica -vía la ecuación de la compresibilidad- bastante precisa. Además, gracias a las aproximaciones heurísticas de Carnahan-Starling, para la ecuación de estado, y de Verlet-Weis, para la función de correlación, disponíamos de resultados *cuasiefectos* para el rango de densidades de mayor interés.

Disponer de tales resultados hace que sea el sistema de esferas duras el más empleado como sistema de referencia. No obstante, existe otra razón más importante: la estructura de la mayoría de los sistemas viene determinada principalmente por la parte repulsiva del potencial, mientras que la parte atractiva se deja sentir en mayor medida en la termodinámica [Weeks et al., 1971]. Ciertamente, ambas partes participan en la descripción total del sistema y la división anterior puede ser considerada simplista. Sin embargo, el hecho de que las partículas no se puedan interpenetrar afecta más a la entropía del sistema que a su energía. Por un razonamiento similar, la parte atractiva genera cierta estructura -*obliga* al resto de las partículas a adoptar ciertas posiciones-, pero es su influencia energética la que más se hace notar. Considerar, por tanto, el sistema de esferas duras como sistema de referencia, tal y como comprobaremos, producirá resultados excelentes. Se ha empleado también como sistema de referencia un potencial repulsivo  $1/r^{12}$  para describir fases homogéneas con muy buenos resultados, pero cuya función de correlación debía tabularse numéricamente a partir de resultados de simulación, por carecer de una expresión teórica que la describiera correctamente [Hansen, 1970, Young & Royers, 1984].

#### 3.5.1 Potenciales Duros

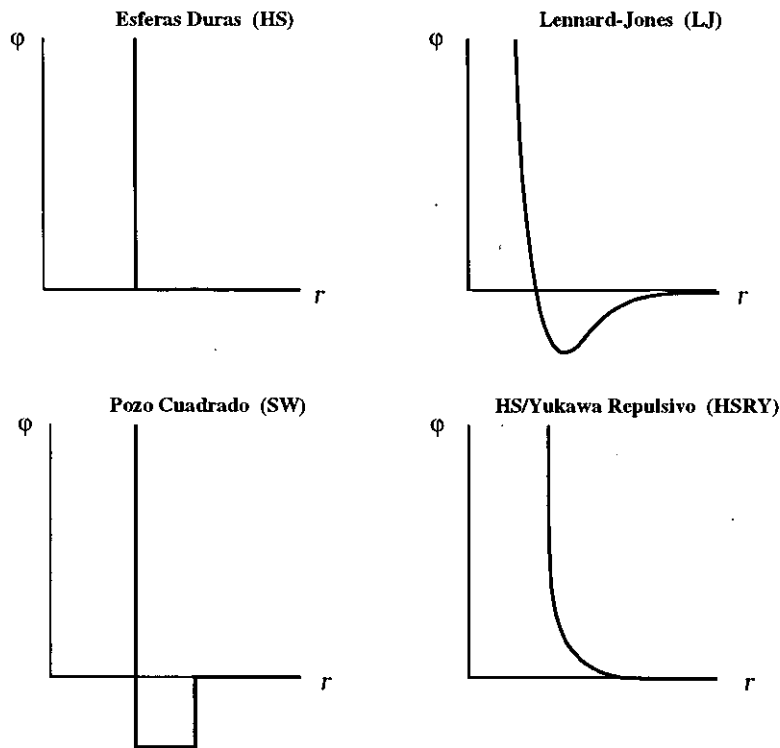
Aquellos potenciales de interacción que constan de una parte *dura* no plantean ningún problema a la hora de elegir el sistema de referencia. Así, el *Pozo Cuadrado* (véase la figura (3.1)),

$$\varphi_{sw}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ -\epsilon, & \sigma \leq r < \sigma + \delta \\ 0, & r \geq \sigma + \delta, \end{cases} \quad (3.19)$$

se divide de modo natural como

$$\varphi_{sw}(r) = \varphi_R(r) + [\varphi(r)_{sw} - \varphi_R(r)]$$

con



**Figura 3.1:** Ejemplos de potenciales radiales. Las esferas duras (HS, del inglés hard spheres) son el sistema de referencia por excelencia. El Lennard-Jones (LJ) es potencial de estándar para los gases nobles y se considera como un potencial realista por estar libre de comportamientos patológicos -tales como discontinuidades en la derivada-. Una aproximación más sencilla a los potenciales con parte atractiva viene dada por el pozo cuadrado (SW, del inglés square well). Las teorías de sistemas simples se emplean hoy en día también para describir el comportamiento de ciertos coloides. Un ejemplo de los potenciales empleados es el de esfera dura con Yukawa repulsivo (HSRY, del inglés HS repulsive Yukawa).

$$\varphi_R(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ 0, & r \geq \sigma, \end{cases} \equiv \varphi_{HS}(r) \quad (3.20)$$

y

$$\varphi_{sw}(r) - \varphi_R(r) = \begin{cases} -\epsilon, & r < \sigma + \delta \\ 0, & r \geq \sigma + \delta. \end{cases}$$

(Nótese que el valor de la función  $\varphi_{sw}(r) - \varphi_R(r)$  es arbitrario para  $r < \sigma$ . Esto no afectará a los resultados porque, convenientemente,  $g_{HS}(r)$  se anula para distancias



menores que  $\sigma$ ). En campo medio, obtenemos

$$\frac{F(\rho)}{N} \approx \frac{F_{HS}(\rho)}{N} - \frac{2\pi}{3} \rho \epsilon [(\sigma + \delta)^3 - \sigma^3],$$

que no es sino una aproximación del *tipo van der Waals* puesto que considera la parte repulsiva a cargo de un sistema de esferas duras -para el cual, van der Waals realizó la aproximación adicional de bajas densidades- y el término que se hace cargo de la parte atractiva es proporcional a  $\rho^2$ . A primer orden, la energía libre del sistema homogéneo se escribe:

$$\frac{F(\rho)}{N} \approx \frac{F_{HS}(\rho)}{N} - 2\pi \rho \epsilon \int_{\sigma}^{\sigma+\delta} dr r^2 g_{HS}(r),$$

que tenderá al resultado previo en el límite  $\rho \rightarrow 0$ , en el que se verifica que  $g_{HS}(r) \approx 1$  en el rango de integración. La termodinámica del sistema HS homogéneo,  $F_{HS}(\rho)$ , y su estructura,  $g_{HS}(r)$ , se toman en la aproximación de Percus-Yevick o siguiendo los resultados más precisos de Carnahan-Starling y de Verlet-Weis -confrontar con la sección §2.3.3-. Como ejemplo del funcionamiento de esta técnica, véase [Chang & Sandler, 1994].

### 3.5.2 Potenciales Blandos

A diferencia del pozo cuadrado, existen potenciales cuya partición no resulta obvia; por ejemplo, el potencial *Lennard-Jones* (LJ) (véase la figura (3.1)),

$$\varphi_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right]. \quad (3.21)$$

Este potencial viene regulado por dos parámetros,  $\epsilon$  -el valor del potencial en el mínimo- y  $\sigma_{LJ}$  -la distancia a la que el potencial vale cero-, que dan las unidades de energía y de longitud (densidad) del problema [Lennard-Jones, 1937]. A la vista de su forma, se aprecian varias posibilidades para *dividirlo* en una parte de referencia y una perturbación.

#### Teoría de McQuarrie & Katz

La primera división propuesta para considerar este potencial parece la más natural [Masson & Kazandjian, 1993]:

$$\varphi_R(r) = 4\epsilon \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} \quad (3.22)$$

y

$$\varphi_{LJ}(r) - \varphi_R(r) = -4\epsilon \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6.$$

Sin embargo, no soluciona el problema del sistema de referencia porque las propiedades de un sistema cuya interacción venga dada por (3.22) son también desconocidas.

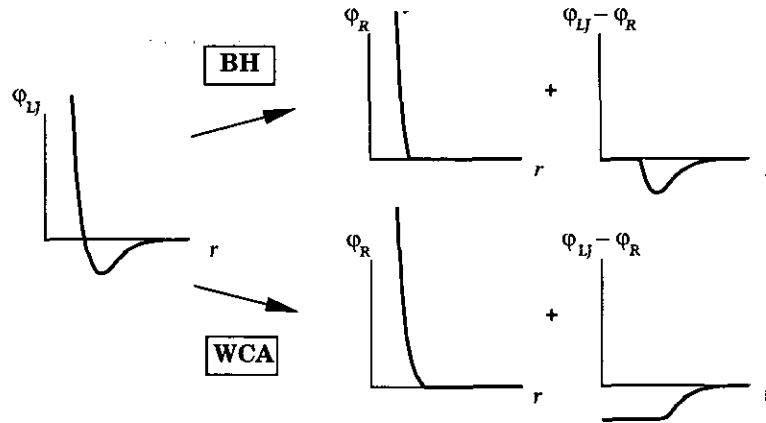


Figura 3.2: Criterios BH y WCA de división de un potencial en una parte de referencia y una parte perturbativa.

Existía, no obstante, la propuesta de aproximar los sistemas cuya interacción fuera de la forma  $r^{-n}$  por un sistema de esferas duras [Rowlinson, 1964],

$$F_R(\rho) \approx F_{HS}(\rho) \quad (3.23)$$

$$g_R(r) \approx g_{HS}(r),$$

según una expansión de la energía libre en potencias de  $1/n$  en torno a un sistema HS ( $1/n = 0$ ):

$$\sigma = \sigma_{LJ} \left( \frac{\epsilon}{T} \right)^{\frac{1}{n}} \left[ 1 + \frac{\gamma}{n} \right], \quad (3.24)$$

donde  $\gamma = 0.577216\dots$  es la constante de Euler. Los resultados no son demasiado precisos, principalmente porque la expansión (3.24) sólo es válida a densidades altas. Sustituyendo la termodinámica del sistema de referencia calculada -medida- a través de simulaciones por ordenador, la precisión mejora considerablemente, pero sólo en el rango de temperatura y densidad altas. Parece ser que la división (3.22) produce un potencial de referencia demasiado blando a distancias en torno al mínimo del potencial, que no se ajustan a las condiciones físicas de interacción entre las partículas. Un estudio de esta misma división del potencial, pero con el sistema de referencia tabulado a partir de simulaciones por ordenador, puede encontrarse en [Hansen, 1970].

### Teoría de Barker & Henderson (BH)

Una generalización de la teoría cuyos resultados ya fueron razonables dividía el potencial del siguiente modo [Barker & Henderson, 1967]:

$$\varphi_R(r) = \begin{cases} \varphi_{LJ}(r), & r < \sigma_{LJ} \\ 0, & r \geq \sigma_{LJ}, \end{cases} \quad (3.25)$$

y, por tanto,

$$\varphi_{LJ}(r) - \varphi_R(r) = \begin{cases} 0, & r < \sigma_{LJ} \\ \varphi_{LJ}(r), & r \geq \sigma_{LJ}. \end{cases}$$

Tal y como se ve en la figura 3.2, esta partición separa la parte positiva de la negativa. El sistema de referencia volvía a aproximarse por un sistema HS, calculando el diámetro de las mismas mediante la siguiente expresión:

$$\sigma = \int_0^{\infty} dr [1 - e^{-\beta \varphi_R(r)}]. \quad (3.26)$$

Esta expresión proporciona un tamaño de las esferas que depende de la temperatura, -para adaptar la dureza del sistema de referencia al acercamiento entre partículas debido a su energía cinética- pero no de la densidad -la otra variable termodinámica del sistema-. Los resultados que se obtienen son alentadores.

### Teoría Variacional

Un criterio para elegir el diámetro HS que debe aproximar la parte repulsiva de nuestro sistema puede basarse en la desigualdad de Gibbs-Bogoliubov [Ross & Alder, 1967, Mansoori & Canfield, 1970]. A partir de la ec. (3.16), elegimos aquel valor de  $\sigma$  para el cual la energía libre del sistema a primer orden se haga mínimo. Aunque los resultados son satisfactorios, la teoría WCA -en la sección siguiente- mostraba un acuerdo mayor con los resultados de simulación. Sin embargo, dicha teoría presenta problemas a altas densidades para describir los sistemas, a diferencia de la teoría variacional que puede aplicarse a cualquier densidad. Para evitar la dureza que presentan las esferas duras como potencial de referencia, se ha propuesto emplear el método variacional con un potencial  $1/r^{12}$  [Ross, 1979, Young & Royers, 1984].

### Teoría de Weeks, Chandler & Andersen (WCA)

La teoría más refinada para tratar fluidos de modo perturbativo es una generalización de la de Barker & Henderson [Weeks et al., 1970]. La división propuesta del potencial LJ es (véase la figura (3.2)):

$$\varphi_R(r) = \begin{cases} \epsilon + \varphi_{LJ}(r), & r < \sigma_{LJ}^* \\ 0, & r \geq \sigma_{LJ}^*, \end{cases} \quad (3.27)$$

y, consecuentemente,

$$\varphi_{LJ}(r) - \varphi_R(r) = \begin{cases} -\epsilon, & r < \sigma_{LJ}^* \\ \varphi_{LJ}(r), & r \geq \sigma_{LJ}^* \end{cases}$$

donde  $\sigma_{LJ}^*$  es el mínimo del potencial,  $\sigma_{LJ}^* = 2^{1/6}\sigma_{LJ}$ . Esta partición evita discontinuidades en la derivada del potencial, lo cual parece favorecer la convergencia de las aproximaciones.

A la hora de calcular la termodinámica del sistema de referencia, Weeks, Chandler y Andersen desarrollaron una teoría mucho más rigurosa que la de BH. Según su procedimiento, el potencial de referencia se expande funcionalmente en series de la *Función Blip*,

$$\Delta(r) \equiv e_R(r) - e_{HS}(r) = e^{-\beta\varphi_R} - e^{-\beta\varphi_{HS}}.$$

Cuando el diámetro de las esferas duras,  $\sigma$ , es cercano al *diámetro* de las partículas del sistema de referencia ( $\approx \sigma_{LJ}$ ), esta función vale cero excepto en un pequeño rango de valores de  $r$  de orden, digamos,  $\xi\sigma$ . La expansión queda, pues, del siguiente modo:

$$F_R = F_{HS} + \int dr \frac{\delta F_R}{\delta e_R(\mathbf{r})} \Big|_{e_R=e_{HS}} \Delta(\mathbf{r}) + \quad (3.28)$$

$$\int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta^2 F_R}{\delta e_R(\mathbf{r}) \delta e_R(\mathbf{r}')} \Big|_{e_R=e_{HS}} \Delta(\mathbf{r}) \Delta(\mathbf{r}') + \mathcal{O}(\xi^3).$$

La derivada funcional resulta, siguiendo (3.1),

$$\frac{\delta F}{\delta e(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r}' \frac{\delta F}{\delta \varphi(\mathbf{r}')} \frac{\delta \varphi(\mathbf{r}')}{\delta e(\mathbf{r})} = \frac{1}{2} \rho^2 g(r) (-T) e^{\beta\varphi(\mathbf{r})} \quad (3.29)$$

y, definiendo la función *Densidad de Cavidades* (o de huecos), tal como hicimos en (2.17),

$$y(r) \equiv e^{\beta\varphi(\mathbf{r})} g(r), \quad (3.30)$$

podemos escribir

$$\frac{\delta F_R}{\delta e_R(\mathbf{r})} = -\frac{T}{2} \rho N y_R(r).$$

Por tanto,

$$F_R = F_{HS} - \frac{T}{2} \rho N \int d\mathbf{r} y_{HS}(r) \Delta(r) + \mathcal{O}(\xi^2). \quad (3.31)$$

En este punto, el modo de determinar el diámetro HS de referencia consiste en igualar el primer término de la expansión a cero. A esta solución se la conoce por *Criterio WCA*,

$$\int d\mathbf{r} y_{HS}(r) \Delta(r) = 0. \quad (3.32)$$

Puede demostrarse que, con este criterio, las correcciones a la expansión del potencial de referencia en esferas duras -que deberían ser de orden  $\mathcal{O}(\xi^2)$ - se hacen  $\mathcal{O}(\xi^4)$  [Weeks et al., 1971],

$$F_R = F_{HS} + \mathcal{O}(\xi^4),$$

lo cual sugiere una mayor precisión a la hora de describir el sistema de referencia -sobre todo en lo tocante a potenciales razonablemente duros-. Además, la ec. (3.32) proporciona un diámetro  $\sigma$  dependiente de las dos variables termodinámicas del sistema,  $T$  y  $\rho$ . Los resultados que se obtienen con esta teoría, como se puede comprender, mejoran, en la mayoría de los casos, aquellos de las teorías previas. Es más, es la única teoría que no se construye *ad hoc* en ninguna de sus partes. Sin embargo, a densidades suficientemente altas, la ecuación (3.32) no presenta solución física aceptable -se obtienen diámetros HS demasiado grandes, incluso mayores que el empaquetamiento compacto- y la teoría se desmorona [Ree, 1976].

La teoría propone, a su vez, una forma de determinar la función de correlación del sistema de referencia. Si aplicamos la ecuación (3.30) al desarrollo (3.28), resulta

$$y_R(r) = y_{HS}(r) + \mathcal{O}(\xi)$$

y, consecuentemente,

$$g_R(r) = e^{\beta\varphi_R(r)} y_{HS}(r) + \mathcal{O}(\xi^2), \quad (3.33)$$

pudiendo demostrarse que, con el criterio (3.32), los términos de orden  $\mathcal{O}(\xi)$  se anulan [Weeks et al., 1970].

En definitiva, la expresión resultante es la siguiente:

$$F \approx F_{HS} + \frac{1}{2} \rho N \int dr [\varphi(r) - \varphi_R(r)] e^{\beta\varphi_R(r)} y_{HS}(r), \quad (3.34)$$

determinando el diámetro HS mediante el criterio WCA, ec. (3.32).

### La División KLRR

Los diversos criterios para determinar el diámetro HS que corresponde a un potencial *blando* no están, en absoluto, reñidos con las diferentes divisiones del potencial (3.22), (3.25) o (3.27); nada evita que pueda emplearse cualquiera de las teorías de perturbaciones con una división del potencial distinta a la propuesta por sus autores. Es decir, hay una cierta arbitrariedad a la hora de elegir cómo se divide el potencial en una parte de referencia y una perturbación. Para evitar este problema, puede emplearse un parámetro que divida el potencial y determinarlo variacionalmente [Ree, 1976]. Este método soluciona, al mismo tiempo, el problema de la teoría WCA a altas densidades; si bien el criterio WCA puede no tener solución, la minimización siempre es susceptible de llevarse a cabo. Aparece, no obstante, cierto inconveniente al emplear una división abrupta del potencial con el criterio WCA, que fue subsanada mediante una división *suave* del potencial,

$$\varphi_R(r) = \begin{cases} \varphi_{LJ}(r) - w_\lambda(r), & r < \lambda \\ 0, & r \geq \lambda, \end{cases} \quad (3.35)$$

y, consecuentemente,

$$\varphi_{LJ}(r) - \varphi_R(r) = \begin{cases} w_\lambda(r), & r < \lambda \\ \varphi_{LJ}(r), & r \geq \lambda, \end{cases}$$

donde  $\lambda$  marca el punto donde se divide el potencial<sup>1</sup>, y  $w_\lambda$  es el llamado *Potencial de Suavizado* [Kang et al., 1985]. Falta una prescripción para determinar  $\lambda$  y  $w_\lambda$ . Es fácil ver que las teorías BH, WCA y la teoría de Ree recién mencionada se pueden obtener con  $w_\lambda(r) = \varphi_{LJ}(\lambda)$ . En el primer caso,  $\lambda = \sigma_{LJ}$ , mientras que, en el segundo,  $\lambda = \sigma_{LJ}^*$ , y, en el último, viene determinada mediante la minimización de la energía libre. En la obra citada [Kang et al., 1985], se elegía un cierto criterio *ad hoc* para la determinación de  $\lambda$ , fundamentado muy laxamente en la teoría de celdas,

$$\lambda = \min \left( \sigma_{LJ}^*, (\sqrt{2}/\rho)^{1/3} \right). \quad (3.36)$$

Es decir, a densidades bajas, se recupera la teoría WCA. Cuando la densidad es tal que, si las partículas estuvieran ordenadas en una red compacta a esa misma densidad, la distancia a primeros vecinos,  $(\sqrt{2}/\rho)^{1/3}$ , fuera menor que la distancia a la que se encuentra el mínimo del potencial,  $\sigma_{LJ}^*$ , se opta por un valor de  $\lambda = (\sqrt{2}/\rho)^{1/3}$ .

A su vez, se estudiaban diversas formas del potencial  $w_\lambda$  -comprobándose su validez *a posteriori*-, para optar finalmente por la más sencilla de las propuestas,

$$w_\lambda(r) = \varphi_{LJ}(\lambda) - \varphi'_{LJ}(\lambda)(\lambda - r). \quad (3.37)$$

Las ecuaciones (3.32), (3.35), (3.36) y (3.37) forman la teoría KLRR. Esta teoría, un refinamiento de la teoría WCA, da unos resultados excelentes, evitando la catástrofe WCA a densidades altas. La clave parece que procede de *ablandar* el potencial de referencia según va aumentando la densidad -confrontar con las ec. (3.35) y (3.37), en las que al potencial de partida se le subtrae un término lineal-. A pesar de todo, adolece de dos problemas. Por un lado, a densidades suficientemente altas -pero antes de cristalizar; esto es, a temperaturas altas-, el criterio WCA vuelve a fallar. Por otro, la prescripción (3.36) produce discontinuidades en las derivadas segundas de la energía libre, en la compresibilidad, para  $\rho = \sqrt{2}/(\sigma_{LJ}^*)^3$ .

Haciendo uso del potencial de suavizado (3.35), se puede determinar el valor de  $\lambda$  mediante la minimización de la energía libre, en lugar de la expresión KLRR *ad hoc*, ec. (3.36). Ésta nueva forma de la teoría KLRR es, salvo desconocimiento, el método más preciso para determinar las propiedades termodinámicas de un fluido hasta la fecha [Brown & Horton, 1988]. Los autores, en aras de no se sabe qué malentendida simplificación en el cálculo, acaban prefiriendo, no obstante, una receta *ad hoc* para determinar  $\lambda$ ,

$$\lambda = \left( 1 + \sigma_{LJ}^* \rho^{n/3} \right)^{-1/n}, \quad (3.38)$$

<sup>1</sup>El parámetro  $\lambda$  empleado en la ecuación (3.2), no guarda ninguna relación con éste. No hay lugar a confusión en una teoría de perturbaciones a primer orden, porque aquel desaparece de todas las expresiones. Confrontar con la expresión (3.8). Empleamos esta notación por lo extendido de su uso.

donde, ahora,  $n$  es un parámetro que queda libre y que recupera la expresión defectuosa (3.36) en el límite  $n \rightarrow \infty$ .

### Algunas Anotaciones sobre las Teorías de Perturbaciones

Es necesario hacer hincapié en el hecho de que la única teoría propiamente de perturbaciones es la WCA y sus derivaciones. El resto incluyen, en alguno de sus pasos, aproximaciones *ad hoc*, sin justificación en el marco de una teoría perturbativa. Por ello, es la única cuya extensión a ordenes mayores podría realizarse de modo sistemático.

Se ha hablado mucho de la *inconsistencia* termodinámica de estas teorías. El hecho proviene de la posibilidad de calcular la termodinámica del sistema de referencia a partir de la función de correlación, (3.33), por las distintas vías. Cabe decir a su favor que, si bien esto es cierto, supone cierto error en el propio espíritu de la teoría. Determinar la termodinámica a partir de la función de correlación supone ir más allá de lo que la teoría propone e involucra errores no controlados en los desarrollos en serie. La forma *correcta* de obtener las cantidades termodinámicas del sistema de referencia es el desarrollo perturbativo.

Finalmente, hay que discutir el papel que juega la partición del potencial en uno de referencia y una perturbación. A pesar de las diferentes propuestas de corte del potencial, no existe -por el momento- ninguna justificación *a priori* de uno u otro. *A posteriori* se encuentra que la partición WCA produce mejores resultados, incluso con la teoría BH. Se puede achacar al hecho de que ninguno de los potenciales resultantes -el de referencia y la perturbación- presentan discontinuidades en la derivada. Los resultados KLRG son los más prometedores, pero la elección de la función  $w_\lambda$  resulta un tanto arbitraria y falla a densidades muy altas. La determinación del parámetro  $\lambda$  más fundamentada es, en nuestra opinión, la minimización de la energía libre. Las otras se establecen a conveniencia y se podría argumentar que no es de extrañar, por tanto, su buen comportamiento. Hoy por hoy, parecen ser éstos los únicos puntos flacos dentro de la teoría -salvando, claro está, las limitaciones propias de una teoría de perturbaciones-.

## 3.6 Teorías de Perturbaciones en Sólidos

A diferencia de las teorías de fluidos, las de sólidos presentan un menor desarrollo. Mencionábamos en el capítulo anterior que las teorías WDA presentan graves inconvenientes a la hora de manejar potenciales con una parte atractiva. Los funcionales FMT se construyen desde un principio como funcionales para sistemas HS. Sólo pueden mencionarse los éxitos de las teorías de celdas [Cottin & Monson, 1996], pero precisan de integración MonteCarlo por ordenador. En definitiva, nos vemos abocados a describir la mayoría de las fases sólidas mediante teoría de perturbaciones. No obstante, aunque hemos visto que existen diversos funcionales que proporcionan una termodinámica precisa de un sólido HS, se sabe muy poco de sus funciones de correlación  $\rho_{HS}^{(2)}(1, 2)$  ó  $c_{HS}^{(2)}(1, 2)$ . Si bien se podrían intentar calcular mediante derivación funcional -obviando el trabajo ingente que supondría-, no cabe esperarse

que dichos funcionales proporcionen funciones de correlación *razonables*, dado que su único ingrediente es la función de correlación del fluido, a excepción, quizás, de los funcionales FMT. Éstos últimos, sin embargo, son de formulación reciente y, por tanto, no han sido investigados en este aspecto, aunque, a causa de su complejidad, no se antojan muy propicios para dicho fin. En consecuencia, los diversos enfoques han renunciado a incluir ningún tipo de correlación o las han incluido de algún modo aproximado más o menos feliz.

No nos vamos a referir a las teorías que parten de la expresión (3.5) para describir el sólido. En su momento, argumentábamos por qué es de esperar que produjeran peores resultados que aquellas que hacían uso de la expresión (3.3). A segundo orden, dichas teorías sobreestiman la estabilidad de la estructura FCC frente a la BCC, mientras que, si se llega a tercer orden -cuyo término está lejos de ser despreciable-, la situación se invierte [Barrat *et al.*, 1988, Barrat *et al.*, 1987] y, en general, empeora [Curtin, 1988].

### 3.6.1 Teoría de Campo Medio

Ha sido la más empleada, durante mucho tiempo, principalmente por el desconocimiento de las correlaciones en la fase sólida. La aplicación de la ecuación (3.6) no merece ninguna explicación detallada. Hoy en día, sigue empleándose [Likos *et al.*, 1994], inexplicablemente, a pesar de existir teorías mucho más refinadas, aunque está más bien en desuso y es fuertemente criticado [Rascón *et al.*, 1995]. La más ligerísima mejora imaginable consiste en implementar la autoexclusión, es decir, hacer uso de

$$\rho_{HS}^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \approx \rho(\mathbf{1})\rho(\mathbf{2}) e_{HS}(\mathbf{1}, \mathbf{2}), \quad (3.39)$$

en lugar de (3.6). Aunque este procedimiento es algo más realista que una teoría de campo medio sin más, su uso [Derjaguin & Landau, 1941] sólo da resultados meramente cualitativos.

### 3.6.2 Perturbaciones a Primer Orden

La primera inclusión de los efectos de correlación se encuentra en [Weis, 1974]. Adoptando la teoría WCA en su formulación original y con una función de correlación tabulada a partir de simulaciones por ordenador, Weis describió la fase sólida FCC mediante la ecuación (3.34). Sus resultados eran mucho más pobres para esta fase que para el fluido y lo achacó al empleo del sistema HS como sistema de referencia. Posteriormente, con una mejor parametrización de la función de correlación a pares del sólido -tabulada también basándose en datos de simulación por ordenador-, se mejoraron los resultados [Kang *et al.*, 1986]. En este último trabajo se incorporaba la teoría KLRR aplicada a la fase sólida, de una forma muy similar a la que hemos descrito para los fluidos, pero con ciertas modificaciones sin fundamentar para determinar el punto de corte del potencial,  $\lambda$ . Más recientemente, se consideraba también la fase HCP y se refinaba el uso del criterio WCA [Choi *et al.*, 1991]. Hasta el momento, a falta de una teoría para describir la función de correlación de pares del



sólido HS, los resultados de simulación han sido un ingrediente obligado. Por tanto, podemos decir, que hasta el momento no se cuenta con una *teoría* de perturbaciones de sólidos clásicos.

### 3.6.3 Teorías *Ad Hoc*

Se han propuesto gran número de métodos teóricos para intentar capturar las correlaciones a primer orden basados, en general, en el conocimiento de las correlaciones en el fluido [Curtin & Ashcroft, 1986, Tang et al., 1991, Sokolowski & Fisher, 1992, Kyrlidis & Brown, 1993, Mederos et al., 1993]. Todas ellas emplean la ecuación (3.34) para describir el sistema sólido. Como carecen de una expresión para  $\rho_{HS}^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ , no pueden considerarse teorías WCA del sólido -puesto que no pueden aplicar el criterio WCA-. En ese caso, el empleo de dicha expresión es puramente *ad hoc*; nada justifica que el término de referencia,  $\mathcal{F}_R[\rho]$ , sea un funcional HS, salvo una argumentación laxa como la de la teoría BH. Es más, al no disponer de dicha función, se hacía uso de una partición del potencial WCA, pero se calculaba el diámetro HS del sistema de referencia mediante el criterio BH, ec. (3.26). Este criterio no sólo no diferencia entre las distintas estructuras sólidas, sino que *no diferencia tampoco las fases sólidas de las líquidas*. A una temperatura dada, proporciona un diámetro único para todas las densidades y para todas las fases, lo cual no puede favorecer los resultados.

El modo de incluir las correlaciones era el siguiente. La función de correlación a dos cuerpos puede escribirse,

$$\rho_{HS}^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \rho(\mathbf{1})\rho(\mathbf{2})g_{HS}(\mathbf{1}, \mathbf{2}), \quad (3.40)$$

donde  $g_{HS}(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  es el análogo inhomogéneo de la función de correlación radial de fluidos,  $g_{HS}(|\mathbf{1} - \mathbf{2}|)$ , por supuesto, desconocido. La aproximación que se hace es suponer que la parte no isotrópica de las correlaciones va a venir descrita por el producto  $\rho(\mathbf{1})\rho(\mathbf{2})$ , y el resto pueden aproximarse con la función  $g$  del fluido a una cierta densidad efectiva,  $\hat{\rho}$ .

$$g_{HS}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \approx g_{HS}(|\mathbf{1} - \mathbf{2}|; \hat{\rho}), \quad (3.41)$$

Las teorías mencionadas, se diferencian en el modo de elegir la densidad efectiva  $\hat{\rho}$ . En algún caso, se permite que  $\hat{\rho}$  sea un funcional de la densidad local. Los resultados son similares, destacando favorablemente la última de ellas, PWDA [Mederos et al., 1993]. En ésta, se hace uso de la ecuación de la compresibilidad aplicada a la fase sólida, (1.65), para determinar la densidad efectiva. El uso de la mencionada regla de suma es discutible -en el siguiente capítulo estudiaremos por qué- pero, gracias a la baja compresibilidad del sólido HS, la función de correlación aproximada, (3.41), verificaba aproximadamente una correcta normalización. Esta parece ser la clave de la ventaja de la teoría frente a las otras.

## Bibliografía 3

- [Alder *et al.*, 1972]  
B.J. Alder, D.A. Young, M.A. Mark, *Journal of Chemical Physics*, **56**, 2013 (1972).
- [Attard, 1992]  
P. Attard, *Physical Review A*, **45**, 3659 (1992).
- [Barker & Henderson, 1967]  
J.A. Barker, D. Henderson, *Journal of Chemical Physics* **47**, 4714 (1967).
- [Barrat *et al.*, 1987]  
J.-L. Barrat, J.-P. Hansen, G. Pastore, *Physical Review Letters*, **58**, 2075 (1987).
- [Barrat *et al.*, 1988]  
J.L. Barrat, J.P. Hansen, G. Pastore, *Molecular Physics*, **63**, 747 (1988).
- [Baus & Colot, 1985]  
M. Baus, J.L. Colot, *Molecular Physics* **55**, 653 (1985).
- [Baxter, 1964]  
R.J. Baxter, *Journal of Chemical Physics* **41**, 553 (1964).
- [Brown & Horton, 1988]  
W.B. Brown, T.V. Horton, *Molecular Physics*, **63**, 125 (1988).
- [Chang & Sandler, 1994]  
J. Chang, S.I. Sandler, *Molecular Physics*, **81**, 745 (1994).
- [Choi *et al.*, 1991]  
Y. Choi, T. Ree, F.H. Ree, *Journal of Chemical Physics* **95**, 7548 (1991).
- [Cottin & Monson, 1996]  
X. Cottin, P.A. Monson, *Journal of Chemical Physics*, **105**, 10022 (1996).
- [Curtin, 1988]  
W.A. Curtin, *Journal of Chemical Physics* **88**, 7050 (1988).
- [Curtin & Ashcroft, 1986]  
W.A. Curtin, N.W. Ashcroft, *Physical Review Letters*, **56**, 2775 (1986).
- [Curtin & Ashcroft, 1987]  
W.A. Curtin, N.W. Ashcroft, *Physical Review Letters*, **59**, 2385 (1987). Véase, también, A.R. Denton, N.W. Ashcroft, *Physical Review A*, **39**, 426 (1989), *ibid.*, **39**, 4701 (1989).

- [Denton & Löwen, 1997]  
A.R. Denton, H. Löwen, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **9**, L1 (1997).
- [Evans, 1979]  
R. Evans *Advances in Physics*, **28**, 143 (1979).
- [Hansen, 1970]  
J.P. Hansen, *Physical Review A*, **2**, 221 (1970).
- [Haymet et al., 1981]  
A.D.J. Haymet, S.A. Rice, W.G. Madden, *Journal of Chemical Physics*, **74**, 3033 (1981).
- [Hinton, 1888]  
C.H. Hinton, *El Rey de Persia en Relatos Científicos* (Siruela, Madrid, 1986).
- [Ichimaru, 1970]  
S. Ichimaru, *Physical Review A*, **2**, 494 (1970), *Review of Modern Physics* **54**, 1017 (1982).
- [Isihara, 1968]  
A. Isihara, *Journal of Physics A*, **1**, 539 (1968).
- [Jackson & Feenberg, 1962]  
H.W. Jackson, E. Feenberg, *Review of Modern Physics* **34**, 686 (1962).
- [Kang et al., 1985]  
H.S. Kang, C.S. Lee, T. Ree, F.H. Ree, *Journal of Chemical Physics* **82**, 414 (1985).
- [Kang et al., 1986]  
H.S. Kang, T. Ree, F.H. Ree, *Journal of Chemical Physics* **84**, 4547 (1986).
- [Kirkwood, 1935]  
J.G. Kirkwood, *Journal of Chemical Physics* **3**, 300 (1935).
- [Kyrlidis & Brown, 1993]  
A. Kyrlidis, R.A. Brown, *Physical Review E*, **47**, 427 (1993).
- [Lennard-Jones, 1937]  
J.E. Lennard-Jones, *Physica* **4**, 941 (1937).
- [Likos et al., 1995]  
C.N. Likos, Zs. Németh, H. Löwen, *Journal of Physics: Condensed Matter* **6**, 10965 (1995).
- [Mansoori & Canfield, 1970]  
G.A. Mansoori, F.B. Canfield, *Journal of Chemical Physics* **51**, 1618 (1970).
- [McQuarrie & Katz, 1966]  
D.A. McQuarrie, J.L. Katz, *Journal of Chemical Physics* **44**, 2398 (1966).

- [Mederos *et al.*, 1993]  
L. Mederos, G. Navascués, P. Tarazona, E. Chacón, *Physical Review E*, **47**, 4284 (1993). Véase, también, L. Mederos, G. Navascués, P. Tarazona, *Physical Review E*, **49**, 2161 (1994).
- [Percus, 1988]  
J.K. Percus, *Journal of Statistical Physics*, **52**, 1157 (1988).
- [Percus, 1994]  
J.K. Percus, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **6**, A125 (1994).
- [Rascón *et al.*, 1995]  
C. Rascón, G. Navascués, L. Mederos, *Journal of Physics: Condensed Matter* **7**, 8211 (1995).
- [Ree, 1976]  
F.H. Ree, *Journal of Chemical Physics* **64**, 4601 (1976).
- [Rowlinson, 1964]  
J.S. Rowlinson, *Molecular Physics*, **8**, 107 (1964).
- [Rosenfeld *et al.*, 1990]  
Y. Rosenfeld, D. Levesque, J.-J. Weis, *Journal of Chemical Physics*, **92**, 6818 (1990).
- [Ross, 1979]  
M. Ross, *Journal of Chemical Physics* **71**, 1567 (1979).
- [Ross & Alder, 1967]  
M. Ross, B.J. Alder, *Journal of Chemical Physics* **46**, 4023 (1967).
- [Saam & Ebner, 1977]  
W.F. Saam, C. Ebner, *Physical Review A* **15**, 2566 (1977).
- [Sokolowski & Fisher, 1992]  
S. Sokolowski, J. Fisher, *Journal of Chemical Physics*, **96**, 5441 (1992).
- [Tang *et al.*, 1991]  
Z. Tang, L.E. Scriven, H.T. Davis, *Journal of Chemical Physics*, **95**, 2659 (1991).
- [Tarazona, 1984]  
P. Tarazona, *Molecular Physics*, **52**, 81 (1984).
- [Weeks *et al.*, 1970]  
J.D. Weeks, D. Chandler, *Physical Review Letters* **25**, 149 (1970), H.C. Andersen, D. Chandler, *Journal of Chemical Physics*, **53**, 547 (1970), J.D. Weeks, D. Chandler, H.C. Andersen, *ibid.* **54** 5237 (1971), *ibid.* **55** 5422 (1971).

[Weeks *et al.*, 1971]

J.D. Weeks, D. Chandler, H.C. Andersen, *Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids*, *Journal of Chemical Physics*, **54** 5237 (1971).

[Weeks *et al.*, 1995]

J.D. Weeks, R.L.B. Selinger, J.Q. Broughton, *Physical Review Letters* **75**, 2694 (1995).

[Weis, 1974]

J.-J. Weis, *Molecular Physics*, **28**, 187 (1974), *ibid.*, **32**, 296 (1976).

[Young & Royers, 1984]

D.A. Young, F.J. Rogers, *Journal of Chemical Physics* **81**, 2789 (1984).

## Capítulo 4

# La Ecuación de la Compresibilidad

*Al lego le llama la atención que las teorías sean difíciles de entender y que estén rodeadas de un montón de fórmulas que no significan nada para el profano. Sin embargo, éstas no son su esencia, ya que el verdadero teórico ahorra en lo posible este tipo de medios; lo que se puede decir con palabras, se dice con palabras, mientras que precisamente en los libros de prácticas experimentales figuran fórmulas frecuentemente tomadas como puro ornamento.*

Ludwig Boltzmann, *Populäre Schriften*, (1905).

### Resumen

---

A través de una interpretación de la función de distribución radial, se establece un significado físico de la ecuación de la compresibilidad. Éste, a su vez, revierte en un mayor entendimiento del comportamiento de la función anterior. La clave se encuentra en la comparación de los sistemas homogéneos con los sistemas sólidos y en la comparación del funcionamiento de la mencionada ecuación en un colectivo canónico con su comportamiento en un colectivo gran canónico. Bajo las conclusiones obtenidas, se consideran las parametrizaciones usuales de la función de distribución radial y se muestra su falta de flexibilidad para obedecer la ecuación de la compresibilidad. Finalmente, se propone un modo simple de mejorar dichas parametrizaciones para evitar este problema.

---

## 4.1 Introducción. Relaciones Exactas

Tal y como adelantábamos en el capítulo §1, la ecuación de la compresibilidad nos va a aportar pistas clave para entender la correlación en sólidos clásicos.

En primer lugar, vamos a hacer una recopilación de las relaciones exactas que ya conocemos de las funciones de distribución y su conexión con la compresibilidad, detalladas en el capítulo §1. Si el número de partículas en nuestro sistema,  $N$ , es constante, nos encontramos en un colectivo canónico en el que se cumplen las siguientes ecuaciones:

$$\int d\mathbf{1} \rho_N(\mathbf{1}) = N, \quad (4.1)$$

$$\int d\mathbf{1} d\mathbf{2} \rho_N^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = N(N-1) \quad (4.2)$$

y

$$\frac{1}{N} \int d\mathbf{1} d\mathbf{2} \left[ \rho_N^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \rho_N(\mathbf{1})\rho_N(\mathbf{2}) \right] = -1. \quad (4.3)$$

En cambio, si nuestro sistema es un sistema abierto, en contacto con un baño de partículas, y el número total de partículas fluctúa, se verifican las ecuaciones siguientes, propias del colectivo gran canónico:

$$\int d\mathbf{1} \rho(\mathbf{1}) = \langle N \rangle, \quad (4.4)$$

$$\int d\mathbf{1} d\mathbf{2} \rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \langle N(N-1) \rangle \quad (4.5)$$

y

$$\frac{1}{\langle N \rangle} \int d\mathbf{1} d\mathbf{2} \left[ \rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \rho(\mathbf{1})\rho(\mathbf{2}) \right] = -1 + \rho T \chi_T, \quad (4.6)$$

siendo la última de las mismas, la *Ecuación de la Compresibilidad*. Señalemos que el término  $-1$  en (4.3) y (4.6) indica que la función  $\rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  tiene en cuenta la *autoexclusión*; esto es, el hecho de que si una partícula se encuentra en el punto  $\mathbf{1}$ , ninguna otra puede ocupar el mismo lugar.

## 4.2 Potenciales Radiales y Promedios Angulares

Antes de intentar desentrañar el significado de esta ecuación y la diferencia entre las expresiones (4.3) y (4.6), es conveniente simplificar, en la medida de lo posible, las funciones que manejamos. En el capítulo anterior, se pone de manifiesto la importancia de la función de distribución a dos cuerpos como la pieza necesaria para calcular el término perturbativo de la energía libre. Dicha contribución es una mera integral de la forma siguiente:

$$\int d\mathbf{1} d\mathbf{2} \rho_R^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \varphi_P(\mathbf{1}, \mathbf{2}), \quad (4.7)$$

donde  $\rho_R^{(2)}$  es la función de distribución a dos cuerpos del sistema de referencia y  $\varphi_P$  es la perturbación. Si recordamos que los potenciales que vamos a tratar son potenciales esféricos; es decir,  $\varphi_P(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \varphi_P(|\mathbf{1} - \mathbf{2}|)$ , podemos hacer un cambio de variables, definiendo  $\mathbf{r} \equiv \mathbf{2} - \mathbf{1}$ , y escribir la integral anterior del siguiente modo:

$$\int dr \varphi_P(r) \int d\mathbf{1} d\Omega_{\mathbf{r}} \rho_R^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{1} + \mathbf{r}), \quad (4.8)$$

donde  $r = |\mathbf{r}|$  y  $\Omega_{\mathbf{r}}$  representa las coordenadas angulares de la variable  $\mathbf{r}$ , siendo la segunda integral sólo función de  $r$ .

A la vista de lo anterior, queda claro que hay ciertos grados de libertad de la función distribución que los potenciales de interacción radiales no *distinguen* y que pueden integrarse previamente. Podemos definir, por tanto,

$$\tilde{g}(r) = \frac{1}{4\pi V \rho^2} \int d\mathbf{r}' \int d\Omega_{\mathbf{r}} \rho^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}' + \mathbf{r}), \quad (4.9)$$

llamada Función de Distribución Radial -del mismo modo que la función  $g(r)$  en los sistemas homogéneos- y representa el perfil radial de densidad *visto* desde una partícula. En el límite uniforme, esta definición recupera su análoga en sistemas fluidos,

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \rho \Rightarrow \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow \rho^{(2)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \rho^2 g(r_{12}), \quad (4.10)$$

y la función  $\tilde{g}(r)$  coincide con  $g(r)$ . Mantendremos, no obstante, las dos notaciones indicando con  $\tilde{g}(r)$  que empleamos la definición (4.9), válida para sistemas homogéneos e inhomogéneos, y considerando  $g(r)$  tan solo para sistemas homogéneos, en cuyo caso ambas definiciones son equivalentes. Esta definición fue propuesta por primera vez en una teoría de perturbaciones para sólidos en la que se empleaba la función  $\tilde{g}$  calculada a partir de simulaciones [Weis, 1974], aunque se había contemplado con anterioridad definiéndola de modo *sui generis* [Frenkel, 1955, Fisher, 1964].

Continuando con el criterio anterior, y para una posterior simplificación de las expresiones subsecuentes, definimos

$$\tilde{g}^0(r) = \frac{1}{4\pi V \rho^2} \int d\mathbf{r}' \int d\Omega_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}), \quad (4.11)$$

a la que llamaremos Función de Distribución Radial Ideal, puesto que corresponde al caso en el que la posición de una partícula no influye en la posición de la otras,  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')$ , y que, obviamente, se reduce a 1 en el caso de sistemas homogéneos.

Haciendo uso de las definiciones anteriores, las ecuaciones (4.3) y (4.6) se reescriben de forma exacta, por tanto, del modo siguiente:

$$4\pi \rho \int dr r^2 [\tilde{g}_N(r) - \tilde{g}_N^0(r)] = -1 \quad (4.12)$$



y

$$4\pi\rho \int dr r^2 [\bar{g}(r) - \bar{g}^0(r)] = -1 + \rho T \chi_T. \quad (4.13)$$

### 4.3 Interpretación Física

#### 4.3.1 El Significado de las Funciones de Distribución Radiales

La probabilidad de encontrar una partícula en un punto  $\mathbf{r}$  viene dada por la función de distribución  $\rho(\mathbf{r})$ , como ya sabemos. En los sólidos, esta función es una suma de *picos* centrados en los puntos de una red periódica. En los fluidos uniformes, en cambio, se mantiene constante en todo el sistema. A pesar de esto, los fluidos presentan una estructura que viene dada por la función de distribución radial  $g(r)$ ; una vez que conocemos la posición de una partícula, la probabilidad de encontrar otra en otro punto del sistema deja de ser constante y pasa a depender de la distancia  $r$  a la primera partícula.

La función de distribución radial puede entenderse mediante otra interpretación más conveniente para nuestros propósitos. Podemos factorizar, mediante el mero uso de conceptos probabilísticos, la función de distribución a dos cuerpos  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  del modo siguiente:

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho(\mathbf{r})\rho^{(2)}(\mathbf{r}'|\mathbf{r}), \quad (4.14)$$

donde hemos descompuesto la probabilidad de que se den dos sucesos como el producto de la probabilidad de que se dé el primero por la probabilidad de que se dé el segundo *condicionado* a que el primero se haya dado; el último factor representa, pues, la probabilidad de encontrar una partícula en  $\mathbf{r}'$  cuando ya hay una en  $\mathbf{r}$ .

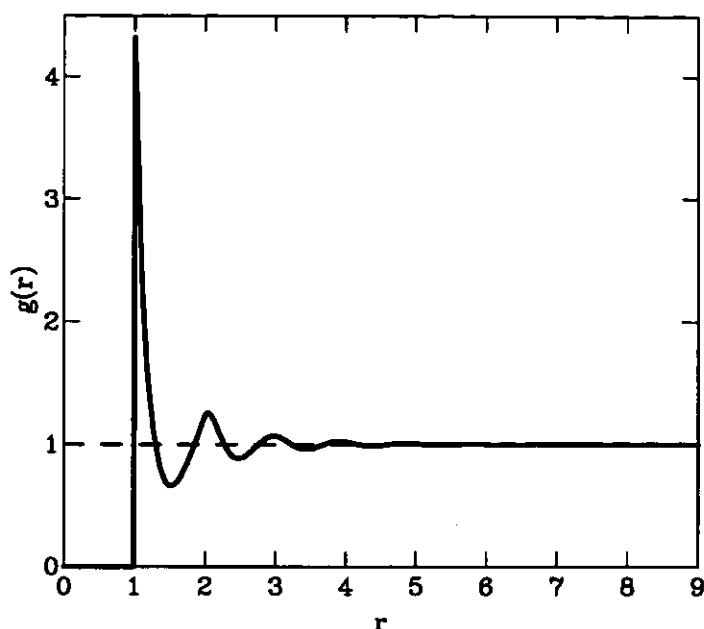
En los sistemas homogéneos, se sigue, entonces, con facilidad que

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}'|\mathbf{r}) = \rho g(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|). \quad (4.15)$$

Es decir, podemos interpretar el producto  $\rho g(r)$  como el perfil de densidad del sistema en presencia del potencial externo creado por una partícula fija en el origen [Percus, 1962]. De este modo, el efecto de *fixar* una partícula en el origen es, para los fluidos homogéneos, una transformación del perfil de densidad de  $\rho$  a  $\rho g(r)$ , o bien, de 1 a  $g(r)$ . En la figura 4.1, se muestra la función de distribución radial para un fluido de esferas duras a alta densidad. Como corresponde a los fluidos homogéneos lejos del punto crítico, puede comprobarse que las correlaciones decaen en un corto espacio; ambas funciones, 1 y  $g(r)$ , se igualan a pocos diámetros de distancia del origen.

En los sólidos, la descomposición (4.14) es, obviamente, válida como también lo es la interpretación de  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}'|\mathbf{r})$  como el perfil de densidad del sistema en el punto  $\mathbf{r}'$  cuando se ha fijado una partícula en  $\mathbf{r}$ . Resulta, pues, que dicho perfil se expresa, en general, como [Fisher, 1964]

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}'|\mathbf{r}) = \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r})}, \quad (4.16)$$



**Figura 4.1:** Función de distribución radial  $g$  de un fluido de esferas duras a alta densidad. Se representa también el valor 1 para mostrar el efecto de detener una partícula en  $r = 0$  en el perfil de densidad. Las distancias están medidas en diámetros de las esferas.

que dependerá no sólo de la distancia a la partícula fijada  $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$ , ni tan siquiera del vector  $\mathbf{r}' - \mathbf{r}$ , sino de ambos vectores por separado, y será -tal y como lo es  $\rho^{(2)}$ - una función de 6 variables con ciertas simetrías. Físicamente, es más que razonable que así sea; si partimos de una red ordenada, fijar una partícula en un punto dado perturbará la posición del resto, dependiendo fuertemente del punto en el que hayamos fijado ésta y no sólo de la distancia ni de la diferencia entre sus vectores posición<sup>1</sup>.

Para calcular el perfil de densidad *radial* que se crea en un sólido bajo la perturbación mencionada, hemos de calcular

$$\int \frac{d\Omega_{\mathbf{r}'}}{4\pi} \rho^{(2)}(\mathbf{r} + \mathbf{r}'|\mathbf{r}) = \int \frac{d\Omega_{\mathbf{r}'}}{4\pi} \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r})}. \quad (4.17)$$

Pero, una vez más, obtenemos una función que depende del punto en el que fijemos la partícula o, con más precisión, de la distancia de dicho punto al punto de la red alrededor del cual oscilaba la partícula antes de fijarla.

<sup>1</sup> A este respecto, conviene señalar que la definición (4.9) *debe* incluir un promedio en las posiciones  $\mathbf{r}'$  que no es en modo alguno trivial en una fase ordenada. Un promedio angular de  $\rho^{(2)}(0, \mathbf{r})$  es, por tanto, incorrecto, en los sólidos, aunque aparece en la literatura (véase, por ejemplo, [Fisher, 1964], pg. 78).

Si promediamos nuevamente sobre dichos puntos, pesados con la probabilidad de que la partícula se encuentre en uno de ellos, obtenemos

$$\int \frac{d\mathbf{r}}{V} \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho} \int \frac{d\Omega_{\mathbf{r}'}}{4\pi} \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r})} = \rho \tilde{g}(r'). \quad (4.18)$$

Es decir,  $\rho \tilde{g}(r)$  representa el perfil de densidad radial *promedio* que se obtiene si se fija una partícula en un sólido en sus posiciones de equilibrio. Finalmente, señalar que de lo dicho cabe pensarse en otra interpretación, a saber, el perfil de densidad radial que se *ve* desde una partícula en su continuo movimiento.

Por otro lado, si consideramos un punto dado del sistema  $\mathbf{r}$ , la probabilidad de encontrar una partícula del sistema en un punto  $\mathbf{r} + \mathbf{r}'$  vendrá claramente dada por  $\rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}')$  y, calculando los promedios anteriores, obtenemos que

$$\int \frac{d\mathbf{r}}{V} \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho} \int \frac{d\Omega_{\mathbf{r}'}}{4\pi} \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}') = \rho \tilde{g}^0(r'). \quad (4.19)$$

Resultando, por tanto, que podemos interpretar  $\rho \tilde{g}^0$  como el perfil radial que se observa desde un punto dado que situamos en los puntos de equilibrio de una partícula del sistema, pero que no interactúa con el sistema; es decir, disponiendo dicho punto a lo largo del sistema con una probabilidad  $\rho(\mathbf{r})$ . El primer efecto de que este punto no interactúe se muestra en que la función de distribución radial ideal *no* muestra autoexclusión, a diferencia de  $\tilde{g}(r)$ , y presenta un *pico* en torno al origen. Esto se puede apreciar en la figura 4.2, en la que están esbozadas ambas para un sistema de esferas duras. Conforme a la discusión precedente, puede considerarse, de un modo análogo a la discusión en fluidos, que el efecto de fijar una partícula en un punto del sistema no homogéneo se traduce en una transformación de  $\tilde{g}^0(r)$  en  $\tilde{g}(r)$ , salvando la mencionada autoexclusión y teniendo en cuenta el carácter de promedio -para ser consistentes con la distribución de posiciones que hemos permitido al punto desde el que se *observa* el sistema-.

### 4.3.2 La Ecuación de la Compresibilidad

Con la discusión anterior, es fácil interpretar la ecuación de la compresibilidad, ec. (4.13). En un sistema abierto, en el que permitimos el intercambio de partículas, la integral de  $\rho \tilde{g}(r)$  resultará ser, a la vista de la interpretación previa, el número de partículas del sistema cuando dentro hay una partícula fija *menos* una, debido a la autoexclusión. Del mismo modo, la integral de  $\rho \tilde{g}^0(r)$  será el número de partículas del sistema cuando *no* fijamos ninguna, es decir  $\langle N \rangle$ . Consecuentemente,  $\rho T \chi_T$ , la compresibilidad salvo factores, indicará el cambio en el número medio de partículas de un sistema abierto cuando se fija una de ellas. Esta interpretación, estricta cuando se trata de sistemas homogéneos, ha de tomarse como un promedio en el caso de los sólidos. Finalmente, y debido a que la estabilidad termodinámica obliga a que la compresibilidad sea siempre positiva, el número de partículas en el sistema debe aumentar cuando se fija una de ellas.

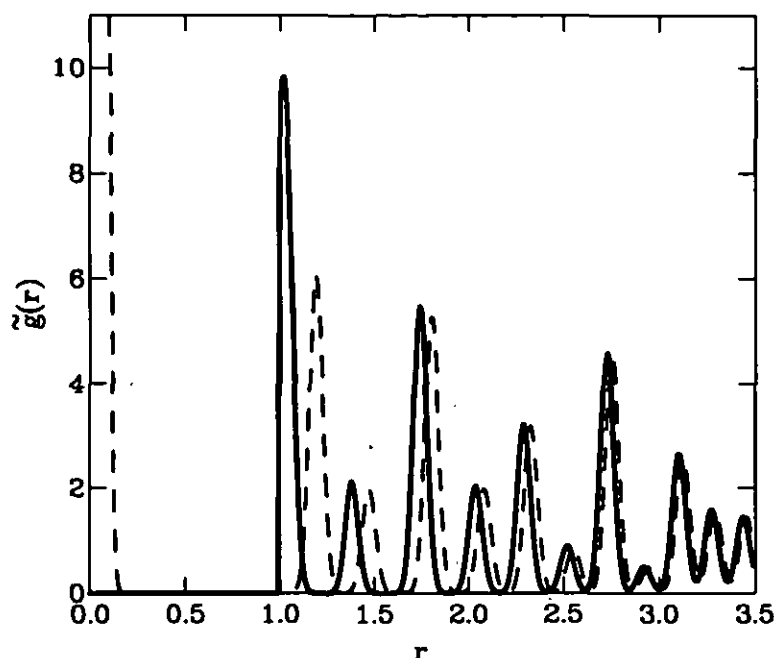


Figura 4.2: Esbozo de la función de distribución radial  $\tilde{g}$  de un sólido de esferas duras a alta densidad. La línea discontinua representa la función  $\tilde{g}^0$  para mostrar su diferencia. Nótese la ausencia de autoexclusión en esta última función, reflejado en su valor no nulo en torno a  $r = 0$ . Las distancias están medidas en diámetros de las esferas.

### 4.3.3 Diferencias entre los Colectivos Canónico y Gran Canónico

Consideremos un sistema cerrado con  $N$  partículas y otro abierto con el mismo número de partículas en promedio; es decir  $\langle N \rangle = N$ . En el primero de ellos se verificará (4.12) mientras que en el otro (4.13). Si hallamos la diferencia entre ambas ecuaciones, obtendremos que

$$4\pi\rho \int dr r^2 [\tilde{g}(r) - \tilde{g}_N(r)] = \rho T \chi_T. \quad (4.20)$$

Observamos que ambas funciones se tienen que diferenciar en factores de orden  $\mathcal{O}(1/N)$  [Hansen & McDonald, 1986] que cuando son integradas sobre el volumen completo,  $\mathcal{O}(N)$ , producen una contribución de orden  $\mathcal{O}(1)$ . Tal y como muestra la ecuación (4.20), dicha contribución resulta ser la compresibilidad.

A pesar de todo esto, cuando se emplea en fluidos la ecuación de la compresibilidad, no se precisa si se está considerando un colectivo u otro. Esto se justifica principalmente por dos razones:

- A.- Las correlaciones en los fluidos, lejos del punto crítico, son de corto alcance.

Si a esto unimos que las diferencias entre ambas funciones,  $g$  y  $\bar{g}$ , deben ser de orden  $\mathcal{O}(1/N)$ , ambas funciones han de ser esencialmente iguales en el rango de interés, allí donde difieren de 1. Es decir, la figura 4.1 podría representar tanto a  $g(r)$  como a  $g_N(r)$ . Por ello, ambas integrales deben coincidir si el rango de integración se restringe a un volumen  $v_0 \ll V$ , como suele hacerse en la práctica:

$$\rho \int_{v_0} d\mathbf{r} [g(r) - 1] = \rho \int_{v_0} d\mathbf{r} [g_N(r) - 1] = -1 + \rho T \chi_T. \quad (4.21)$$

Pero si las integrales se extienden a todo el volumen, como debiera ser, las diferencias de orden  $\mathcal{O}(1)$  aparecen. Esto se debe al comportamiento asintótico de ambas funciones. En el colectivo gran canónico, las partículas *extra* que aparecen alrededor de la partícula fija provienen del baño de partículas externo que define este conjunto abierto. Lejos de dicha partícula, la estructura creada en el perfil de densidad ha desaparecido, dado el carácter de corto alcance de las correlaciones en los fluidos, y  $g(r) \rightarrow 1$ . En el colectivo canónico, en cambio, dicha cantidad *extra* de partículas debe provenir del propio sistema, dado que no puede variar su número total, y se produce un descenso en la densidad local lejos de la partícula mencionada de tal modo que así sea.

Considerando entonces la ec.(4.12) en el caso de sistemas homogéneos podemos dividir el intervalo de integración y obtener

$$\begin{aligned} \rho \int d\mathbf{r} [g_N(r) - 1] &= -1 \\ \rho \int_{v_0} d\mathbf{r} [g_N(r) - 1] + \rho \int_{V-v_0} d\mathbf{r} [g_N(r) - 1] &= -1, \end{aligned} \quad (4.22)$$

que, gracias a (4.21), podemos reescribir como

$$\rho \int_{V-v_0} d\mathbf{r} [g_N(r) - 1] = -\rho T \chi_T. \quad (4.23)$$

Si, finalmente, asumimos que la diferencia  $g_N(r) - 1$  va a permanecer constante a lo largo del volumen de integración dado el corto alcance de las correlaciones -cuya influencia sólo se dejará sentir en  $v_0$ -, llegamos a que

$$g_N(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 1 - \frac{\rho T \chi_T}{N} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{N^2}\right), \quad (4.24)$$

resultado obtenido previamente por métodos analíticos [Ornstein & Zernike, 1914].

Podemos concluir este punto indicando que la *equivalencia* de la función de distribución radial en ambos colectivos se justifica si la integración se limita a la distancia donde existe estructura.

- B.- Una de las interpretaciones más claras del colectivo gran canónico es considerarlo como una parte macroscópica de un colectivo canónico tremendamente

mayor que el primero, tal y como hicimos en la sección §1.2. Por esta razón, si la integral de la ecuación (4.12) no se extiende a todo el sistema sino a un volumen razonablemente grande -macroscópicamente grande- pero aún relativamente pequeño en comparación con el volumen total, debemos obtener el mismo resultado que en si nos encontráramos en un colectivo gran canónico. Esto es lo ocurre. En la práctica, es imposible integrar cantidades de orden  $\mathcal{O}(1/N)$  y la integral se trunca a una determinada distancia.

Obsérvese que, a diferencia del argumento anterior -que precisaba de las correlaciones de corto alcance del fluido-, éste es aplicable también a las fases sólidas.

#### 4.3.4 Diferencias entre las Fases Fluidas y Sólidas

Como acabamos de ver, fijar una partícula en un fluido se traduce en un aumento local de la densidad en torno a dicha partícula, pero a distancias poco mayores no se produce ningún cambio significativo. En los sólidos, sin embargo, el efecto es doble. Por un lado, los defectos del sólido (vacantes e intersticiales), originalmente distribuidos homogéneamente a lo largo del volumen, encuentran en la partícula fija un centro alrededor del cual formar una estructura (una distribución que dependerá de la distancia a dicho punto y de la simetría del sólido). Se modifica, consecuentemente, el perfil de densidad a corto alcance alrededor de la partícula o, por ser más explícitos, el perfil de densidad de defectos. En el colectivo canónico, este cambio se hará a costa de pequeñas variaciones de la densidad en puntos lejanos. La densidad de defectos a grandes distancias será constante pero diferirá en cantidades de orden  $\mathcal{O}(1/N)$ . En el colectivo gran canónico, esa variación en el número de partículas vendrá acompañada por el paso de defectos a través de las paredes del sistema, y la diferencia entre la integral de  $\tilde{g}(r)$  y la de  $\tilde{g}^0(r)$  será la compresibilidad. Este mecanismo es similar al que mencionábamos en el fluido y la discusión anterior es igualmente válida. Mientras las integrales se extiendan al volumen en el que ocurre la redistribución de defectos, ambos colectivos pueden considerarse equivalentes.

Hay otro efecto, sin embargo, característico del sólido, que se debe al orden de largo alcance que presenta. Cuando una partícula se fija, *todas* las demás se desplazan de su posición de equilibrio. Este desplazamiento disminuye cuanto más lejana sea la partícula en cuestión de la partícula fija, pero no llega a desaparecer nunca. Como consecuencia de esto, un cierto número de partículas -en principio fuera del sistema en consideración en un sistema abierto- entra dentro de él. La integral de  $\tilde{g}(r)$ , extendida a *todo* el volumen, difiere de aquella de  $\tilde{g}^0(r)$  también por esta razón y produce una segunda contribución a la compresibilidad, que debe añadirse a la original debida a los defectos. En un colectivo canónico, no cabe la posibilidad de que se introduzcan nuevas partículas en el sistema y, aunque el desplazamiento se producirá igualmente, la ecuación (4.12) seguirá verificándose. A pesar de esto, el razonamiento de la equivalencia entre un conjunto macrocanónico y una parte macroscópica de uno canónico seguirá verificándose.

La cuestión crucial es la siguiente: el desplazamiento de los *picos* de  $\tilde{g}(r)$  no modifica el área de cada uno de ellos respecto al área de sus correspondientes en

$\tilde{g}^0(r)$ . La segunda contribución a la compresibilidad se deberá al hecho de que hay *más picos* de  $\tilde{g}(r)$  que de  $\tilde{g}^0(r)$  en el volumen del sistema cuando se fija una partícula. Aparece, por tanto, porque ciertas partículas que se encontraban fuera del sistema antes de fijar la partícula, entran después de hacerlo. Si nos fijamos en un conjunto canónico y limitamos la integración de la ecuación de la compresibilidad a un volumen macroscópico -pero, hay que insistir, mucho más pequeño que el volumen total del sistema-, la entrada de partículas en dicho volumen tendrá lugar y ambos puntos de vista quedarán nuevamente reconciliados. Toda esta discusión es independiente de la redistribución de defectos en torno a la partícula fija y tiene lugar en los contornos del sistema. Es más, en sistemas como las esferas duras, en los que el papel de los defectos es despreciable [Jones & Mohanty, 1985] o incluso inexistente -en simulaciones de redes completamente llenas o en la mayoría de las aproximaciones llevadas a cabo mediante técnicas del funcional de la densidad-, ésta será la única contribución a la compresibilidad. Obsérvese nuevamente que el número de partículas en el sistema después de fijar una partícula debe aumentar para que la compresibilidad sea positiva y tengamos estabilidad termodinámica.

#### 4.4 Compresibilidad en el Sólido de Esferas Duras

Podemos aprovecharnos de que la función de distribución  $\rho(\mathbf{r})$  de un sólido de esferas duras queda parametrizada convenientemente, tal y como vimos en el capítulo §2, mediante una suma de gaussianas centradas en los puntos  $\mathbf{R}$  de una red cristalina [Tarazona, 1984],

$$\rho(\mathbf{r}) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-\alpha(\mathbf{r}-\mathbf{R})^2}, \quad (4.25)$$

para calcular la función  $\tilde{g}^0(r)$ . De la propia definición, ec.(4.11), se obtiene que

$$\tilde{g}^0(r) = \frac{1}{4\pi\rho} \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ 2\alpha e^{-\frac{\alpha}{2}r^2} + \sum_i n_i \frac{e^{-\frac{\alpha}{2}(r-R_i)^2} + e^{-\frac{\alpha}{2}(r+R_i)^2}}{R_i r} \right], \quad (4.26)$$

donde el subíndice  $i = 1, 2, \dots$  se refiere a los vecinos a distancia  $R_i$  que serán  $n_i$  y vendrán dados exactamente por la red elegida en la parametrización, bajo la suposición de que no hay defectos. Como las gaussianas se encuentran muy localizadas, hemos despreciado el solapamiento entre las mismas y, por el mismo motivo, podemos despreciar las exponenciales centradas en posiciones negativas  $r = -R_i$  ya que  $r$  sólo tomará valores positivos. Obtenemos, pues que

$$\tilde{g}^0(r) = \frac{1}{4\pi\rho} \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ 2\alpha e^{-\frac{\alpha}{2}r^2} + \sum_i n_i \frac{e^{-\frac{\alpha}{2}(r-R_i)^2}}{R_i r} \right], \quad (4.27)$$

donde se observa claramente el término debido a la ausencia de autoexclusión ( $2\alpha e^{-\frac{\alpha}{2}r^2}$ ), y que, por una afortunada cancelación de errores en las aproximaciones anteriores, la función se encuentra normalizada adecuadamente -aclaremos que, en cualquier caso, ambas contribuciones son absolutamente despreciables frente a los términos que hemos

conservado-

En los primeros trabajos sobre la función  $\tilde{g}(r)$ , ya citados [Weis, 1974], se propone una parametrización de dicha función de la forma:

$$\tilde{g}(r) = \begin{cases} 0, & 0 \leq r < \sigma \\ \sum_i \tilde{g}_i(r), & r \geq \sigma \end{cases} \quad (4.28)$$

con

$$\tilde{g}_1(r) = \frac{A}{r} e^{-[W_1(r-r_1)]^2 - [W_2(r-r_1)]^4}, \quad (4.29)$$

y

$$\tilde{g}_i(r) = \frac{1}{4\pi\rho} \left( \frac{W^2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} n_i \frac{e^{-[W(r-R_i)]^2}}{R_i r}, \quad i \geq 2, \quad (4.30)$$

donde  $A$ ,  $W$ ,  $W_1$ ,  $W_2$  y  $r_1$  se obtienen ajustando a los resultados de simulación. Obsérvese que la autoexclusión se muestra claramente por el valor cero de la función a distancias menores que el diámetro de la esfera dura,  $\sigma$ .

Como se espera que ambas funciones, (4.27) y (4.28), tengan el mismo comportamiento en el límite  $r \rightarrow \infty$ , debe cumplirse que

$$W^2 = \frac{\alpha}{2}. \quad (4.31)$$

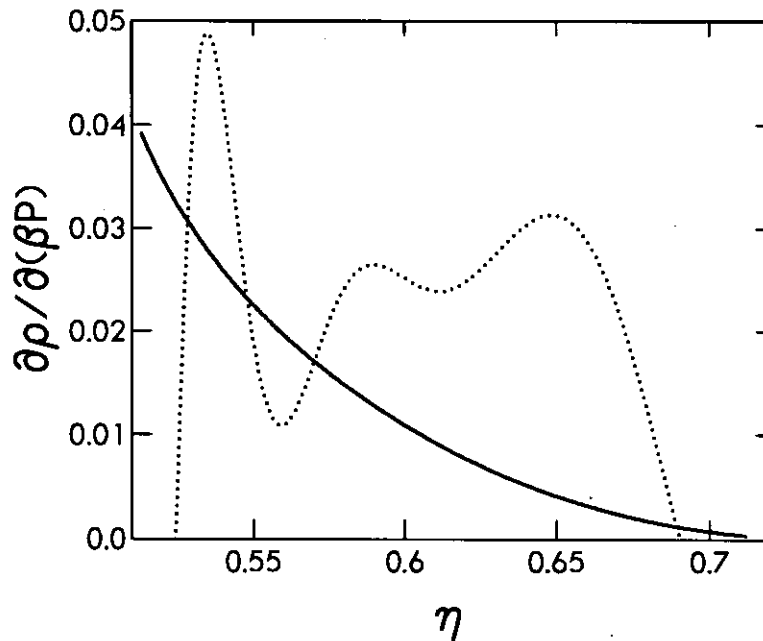
De hecho, si nos fijamos en la parametrización (4.30), observamos que, mediante la igualdad anterior, ambas funciones coinciden exactamente a partir del segundo vecino. A primera vista, parece que las correlaciones en el sólido están bien descritas por la función  $\tilde{g}_0(r)$  a largo alcance. Sin embargo, si tenemos en cuenta el razonamiento de la sección anterior, observamos la falta de flexibilidad de la parametrización: los *picos* de  $\tilde{g}(r)$  no se desplazan respecto a aquellos de  $\tilde{g}^0(r)$  salvo el primero. Por ello, dicha parametrización no podrá tener en cuenta de forma conveniente la compresibilidad, basada mayormente, como ya se indicó, en este efecto.

Para ilustrar la inconsistencia de dicha parametrización, sustituyamos las ecuaciones (4.27) y (4.28) en la ecuación de la compresibilidad, (4.13). Obtenemos que

$$\rho T \chi_T = -n_1 + 4\pi\rho \int dr r^2 \tilde{g}_1(r), \quad (4.32)$$

resultado *inferido* por diversos autores con anterioridad [Choi *et al.*, 1991] que surge, claramente, de considerar el mecanismo de corto alcance que funciona en sistemas homogéneos como válido en sólidos. Sin embargo, su interpretación física no deja lugar a dudas. Si se cumpliera la ecuación (4.32), todos los defectos habrían de congregarse *exclusivamente* entre los primeros vecinos de la partícula fija, lo cual es poco menos que inimaginable. En la figura 4.3 mostramos los resultados obtenidos en un sólido FCC de esferas duras, representando conjuntamente la compresibilidad obtenida a





**Figura 4.3:** Compresibilidad,  $\partial\rho/\partial(\beta p) = \rho T \chi_T$ , de un sólido de esferas duras calculada por medio de una ecuación de estado [Hall, 1971], línea continua, y a partir de la ecuación (4.32) y datos de simulación de  $\tilde{g}$  [Choi et al., 1991], línea de puntos. Mientras la primera se comporta razonablemente, la segunda oscila y llega incluso a tomar valores negativos, obedeciendo a una mala interpretación de la ecuación de la compresibilidad. La fracción de empaquetamiento,  $\eta$ , es proporcional a la densidad del siguiente modo:  $\eta = \pi\sigma^3\rho/6$ , siendo  $\sigma$  el diámetro de las esferas.

partir de una ecuación de estado [Hall, 1971] y de una función de distribución radial [Choi et al., 1991] -a partir de la ec.(4.32)-, ambas procedentes de simulaciones por ordenador. Mientras que los resultados procedentes de la ecuación de estado tienen un comportamiento razonable, los resultados basados en la ecuación (4.32) oscilan y llegan a tomar valores negativos. De hecho, dichos resultados son, en esencia, ruido, consecuencia de que el miembro de la derecha de la ecuación es cero; el área de  $\tilde{g}_1(r)$  debe ser exactamente el número de primeros vecinos puesto que en la simulación mencionada se manejaba una red llena cuyo limitado tamaño no permitía la posibilidad de la creación de ningún par vacante-intersticial. La compresibilidad, por su lado, no está conectada con el miembro derecho de la ecuación, y no es, en absoluto, cero. De este modo, lo que se suponía un error difícilmente explicable de las medidas de simulación de  $\tilde{g}(r)$  [Weis, 1974, Kincaid, 1977, Choi et al., 1991] pasa a ser una mera limitación en la parametrización.

## 4.5 La Compresibilidad en $\tilde{g}(r)$

### 4.5.1 Sólidos sin Defectos

Consideremos un sólido sin defectos. La ecuación de la compresibilidad, en este caso, debe cumplirse por la entrada de partículas en el sistema cuando detenemos una. Recalquemos que hay que entender este razonamiento como un promedio; es decir, hemos de considerar lo que le sucede al sistema cuando fijamos una partícula en distintos puntos pesados con la probabilidad  $\rho(\mathbf{r})$ . Los *picos* de  $\tilde{g}(r)$  modificarán de algún modo su aspecto respecto a los de  $\tilde{g}^0(r)$  y se acercarán a la partícula fija. El número de partículas que entran será  $\Delta N = \rho T \chi_T$ . Si imaginamos una esfera de radio  $R$  como límite del sistema y llamamos  $\delta R$  al desplazamiento que han sufrido las partículas que han entrado, debe cumplirse que

$$\Delta N = 4\pi\rho R^2 \delta R, \quad (4.33)$$

de lo que deducimos que el desplazamiento habrá sido

$$\delta R = \frac{T \chi_T}{4\pi R^2}. \quad (4.34)$$

Este resultado nos permite mejorar la parametrización de la función de distribución radial teniendo presente la ecuación de la compresibilidad, que se cumplirá automáticamente, si sustituimos las distancias  $R_i$  por  $\tilde{R}_i = R_i - \delta R_i$ , siendo

$$\delta R_i = \frac{T \chi_T}{4\pi R_i^2}. \quad (4.35)$$

De este modo, olvidando un posible cambio de forma de los *picos* de  $\tilde{g}(r)$ , hemos cargado todo la influencia de la compresibilidad en un mero desplazamiento de las partículas. En los sólidos de esferas duras, cuya compresibilidad es muy reducida, dicho desplazamiento puede ser pasado por alto a efectos prácticos -como de hecho sucedía en las simulaciones, en las que no se detectaba-. En otros sistemas, esta apreciación puede ayudar a mejorar la mencionada parametrización.

En cuanto al primer pico de la función,  $\tilde{g}_1(r)$ , podemos ayudarnos de su normalización al número de primeros vecinos para mejorar su ajuste con los datos de simulación y prescindir, implícitamente, de un parámetro. Además, fijándonos en la igualdad (4.31), podemos calcular el valor de  $W$  si conocemos el desplazamiento cuadrático medio de las partículas alrededor de su posición de equilibrio,

$$W = \sqrt{\frac{\alpha}{2}} = \sqrt{\frac{3}{4\langle r^2 \rangle}}, \quad (4.36)$$

y prescindir del engorroso ajuste que supone una curva con tanta estructura como la ecuación (4.30) a datos de simulación.

### 4.5.2 Sólidos con Defectos

En el caso de que el sólido en consideración presente defectos, la discusión previa sobre el desplazamiento de los *picos* sólo se podrá tener en cuenta si se conoce qué parte de la compresibilidad es debida a la reestructuración de defectos y cuál a la entrada de partículas, en cuyo caso habría que modificar consecuentemente los valores de  $n_i$  que ya no vendrán dados por la geometría de la red sino que se verán modificados por la aparición de vacantes o de intersticiales.

## 4.6 Conclusiones

Del estudio de la ecuación de la compresibilidad en fases fluidas y sólidas, y del hecho de que se verifique en el colectivo gran canónico pero no en el canónico hemos obtenido las siguientes conclusiones:

- La compresibilidad de un sistema puede interpretarse como el número de partículas que entra en un sistema abierto cuando se fija una de ellas en su interior. Esto se puede entender estrictamente en sistemas fluidos y como un promedio en sólidos.
- La función de distribución radial,  $\tilde{g}(r)$ , verifica la ecuación de la compresibilidad en el colectivo canónico si se eligen *acertadamente* los límites de integración.
- A diferencia de los sistemas homogéneos, los sólidos presentan un mecanismo para el cumplimiento de la ecuación de la compresibilidad que involucra el movimiento de todas las partículas del sistema, dando debida cuenta de las correlaciones de largo alcance de los mismos.
- En ausencia de defectos, el mecanismo anterior es el único responsable de la compresibilidad.
- En sólidos, la función de correlación radial puede parametrizarse convenientemente a largas distancias teniendo en cuenta tan sólo la compresibilidad y la desviación cuadrática media de la posición de equilibrio de las partículas alrededor de su posición de equilibrio (el parámetro  $\alpha$ ).
- La supuesta inconsistencia termodinámica encontrada en la parametrización de la función de distribución radial,  $\tilde{g}(r)$ , en sólidos se debía exclusivamente a una interpretación incorrecta de la ecuación de la compresibilidad. Esta interpretación se basaba en la consideración del mecanismo habitual de corto alcance que fundamenta dicha ecuación en los sistemas fluidos.

Este capítulo está basado en el artículo: C. Rascón, L. Mederos, G. Navascués, *Journal of Chemical Physics*, **105**, 10527 (1996).

## Bibliografía 4

[Boltzmann, 1905]

Ludwig Boltzmann, *Populäre Schriften*, (Barth, Leipzig, 1905). Existe una selección en castellano que se encuentra en Ludwig Boltzmann, *Escritos de Mecánica y Termodinámica*, (Alianza, Madrid, 1986).

[Choi et al., 1991]

Y. Choi, T. Ree, F.H. Ree, *Journal of Chemical Physics*, **95**, 7548 (1991).

[Frenkel, 1955]

J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, (Dover, Nueva York, 1955).

[Fisher, 1964]

I.Z. Fisher, *Statistical Theory of Liquids*, (University of Chicago Press, Chicago, 1964).

[Hall, 1971]

K.R. Hall, *Journal of Chemical Physics*, **57**, 2252 (1971).

[Hansen & McDonald, 1976]

J.P. Hansen, I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, (Academic Press, London, 1986).

[Jones & Mohanty, 1985]

G.L. Jones, U. Mohanty, *Molecular Physics*, **54**, 1241 (1985).

[Kincaid, 1977]

J.M. Kincaid, J.-J. Weiss, *Molecular Physics*, **34**, 931 (1977). Ver también H.S. Kang, T. Ree, F.H. Ree *Journal of Chemical Physics*, **84**, 4547 (1986), G. Jackson, F.V. Swol, *Molecular Physics*, **65**, 161 (1988).

[Ornstein & Zernike, 1914] L.S. Ornstein, F. Zernike, *Proc. Akad. Sci. (Amsterdam)* **17**, 793 (1914). Este artículo puede encontrarse, también, en *The Equilibrium Theory of Classical Fluids*, H.L. Frisch, J.L. Lebowitz (eds.), (Benjamin, Amsterdam, 1964).

[Percus, 1962]

J.K. Percus, *Physical Review Letters*, **8**, 462 (1962).

[Tarazona, 1984]

P. Tarazona, *Physical Review A*, **31**, 2672 (1985). Ver también *Molecular Physics* **52**, 81 (1984); **61**, 789 (1987) (erratum).

[Weis, 1974]

J.-J. Weis, *Molecular Physics*, **28**, 187 (1974). Ver también *ibid.* **32**, 296 (1976).

## Capítulo 5

# Correlación en Sólidos de Esferas Duras

*En un principio, la investigación consiste en proceder mediante conjeturas y refutaciones sucesivas: resulta inútil creer que se puede prescindir de esas oscilaciones dialécticas entre la audacia especulativa y la prudencia crítica.*

Karl Popper, *Conjectures and Refutations: the growth of scientific knowledge*, (1962).

### Resumen

---

Con la ayuda de diversas reglas de suma y de aproximaciones -sujetas posteriormente a evaluación-, se propone una expresión puramente teórica de la función de distribución radial,  $\bar{g}$ , de un sólido de esferas duras. Los resultados teóricos muestran un acuerdo notable con los obtenidos mediante simulaciones por ordenador, y las aproximaciones quedan plenamente justificadas a la vista de los excelentes resultados.

---

## 5.1 Introducción

En el capítulo anterior §4, estudiamos el comportamiento de la función de distribución radial  $\tilde{g}(r)$  en sólidos, y su relación con la compresibilidad. Ahora, vamos a ver de qué modo podemos obtener una descripción teórica de dicha función. Tal y como vimos en el capítulo §3, dicha función juega un papel importante en las teorías de perturbaciones de los sólidos clásicos.

## 5.2 Relaciones Exactas

Empecemos haciendo repaso de aquellas ecuaciones en las que la función  $\tilde{g}(r)$  aparece en conexión con magnitudes termodinámicas.

### 5.2.1 La Ecuación de la Energía

Si el potencial de interacción entre las partículas es radial,  $\varphi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \varphi(|\mathbf{1} - \mathbf{2}|)$ , la ecuación de la energía, ec.(1.43), se transforma directamente en

$$E = \frac{3}{2}NT + 2\pi\rho^2 V \int_0^\infty dr r^2 \varphi(r) \tilde{g}(r) + \int d\mathbf{1} \rho(\mathbf{1}) V(\mathbf{1}), \quad (5.1)$$

teniendo en cuenta la definición de  $\tilde{g}(r)$ .

### 5.2.2 La Ecuación del Virial

Podemos transformar la ecuación del virial, ec.(1.52), de modo que quede reescrita a través de la función de distribución radial. Teniendo en cuenta la simetría del potencial de interacción,

$$\nabla_{\mathbf{1}}\varphi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \varphi'(|\mathbf{1} - \mathbf{2}|) \frac{\mathbf{1} - \mathbf{2}}{|\mathbf{1} - \mathbf{2}|} \quad (5.2)$$

y, como

$$\int d\mathbf{1}d\mathbf{2} \rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \varphi'(|\mathbf{1} - \mathbf{2}|) \mathbf{1} \cdot \frac{\mathbf{1} - \mathbf{2}}{|\mathbf{1} - \mathbf{2}|} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{1}d\mathbf{2} \rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) |\mathbf{1} - \mathbf{2}|, \quad (5.3)$$

podemos escribir

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{2}{3}\pi\beta\rho \int_0^\infty dr r^3 \varphi'(r) \tilde{g}(r) + \frac{\beta}{3N} \int d\mathbf{1} \rho(\mathbf{1}) \mathbf{1} \cdot \nabla_{\mathbf{1}} V(\mathbf{1}), \quad (5.4)$$

que, en ausencia de campo externo, se convierte en la conocida ecuación del virial para fluidos [*Hansen & McDonald, 1986*] pero con  $\tilde{g}(r)$  en lugar de  $g(r)$ .

### 5.2.3 La Ecuación de la Compresibilidad

Tras dedicar el capítulo anterior a esta ecuación, sólo vamos a recopilar la información que puede sernos útil para lograr una descripción teórica de la función de distribución radial.

En primer lugar, vimos que la compresibilidad afectaba a esta función por dos vías, la presencia de defectos y el desplazamiento de las posiciones de equilibrio de  $\tilde{g}(r)$  respecto de  $\tilde{g}^0(r)$  a largas distancias -debido al orden de largo alcance de los sólidos-. Por otro lado, la ausencia de defectos, o el hecho de que sean despreciables, nos proporciona un método sencillo de considerar la compresibilidad en las parametrizaciones de la función  $\tilde{g}(r)$ .

## 5.3 Hacia la Parametrización de la Función $\tilde{g}(r)$

Del mismo modo que la complejidad de la función de distribución a un cuerpo,  $\rho(\mathbf{r})$ , nos *obligaba* a emplear una parametrización para ser capaces de minimizar los funcionales de los sólidos -ver ec.(2.28)-, aquí también podemos emplear una parametrización razonable -con el número mínimo de parámetros que den cuenta de la física del sistema- para obtener una descripción teórica de la función de distribución radial de un sólido. Digamos que, buscar dicha parametrización, sigue el espíritu de la parametrización de Verlet & Weis, comentada en la sección §2.3.3.

Partamos de la función de distribución radial ideal,  $\tilde{g}^0(r)$ , definida en (4.11). Estudiando la ecuación de la compresibilidad en el capítulo anterior, comprobamos que la función  $\tilde{g}(r)$  puede entenderse como una *deformación* de  $\tilde{g}^0(r)$  cuando fijamos una partícula en un sistema. Cuando tuvimos en cuenta la parametrización (4.25) de  $\rho(\mathbf{r})$ , obtuvimos -confrontar con la ec.(4.27)- la expresión siguiente para  $\tilde{g}^0(r)$ :

$$\tilde{g}^0(r) = \frac{1}{4\pi\rho} \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ 2\alpha e^{-\frac{\alpha}{2}r^2} + \sum_i n_i \frac{e^{-\frac{\alpha}{2}(r-R_i)^2}}{R_i r} \right], \quad (5.5)$$

donde  $\alpha$  es el parámetro de localización de las partículas, cuyo valor nos lo proporciona automáticamente un funcional cuando lo minimizamos. La propia estructura de la red elegida para la parametrización de  $\rho(\mathbf{r})$  asigna los valores al número de vecinos  $i$ -ésimos,  $n_i$ , y a su distancia,  $R_i$ .

La función  $\tilde{g}^0(r)$  no es adecuada a ser función de correlación porque no presenta autoexclusión; la repulsión entre partículas a cortas distancias debe traducirse en una probabilidad despreciable de acercamiento entre ellas y, por tanto, la función  $\tilde{g}(r)$  debe hacerse cero en el origen y no adquirir un valor apreciable hasta una cierta distancia, que puede considerarse el tamaño de la partícula, y que -en general- dependerá de las variables termodinámicas del sistema.

Además, el perfil de densidad resultante al fijar una partícula en torno a su posición de equilibrio -interpretación que le dimos a  $\tilde{g}(r)$  en la sección §4.3.1- puede considerarse un desplazamiento de las posiciones de equilibrio de los *picos* de  $\tilde{g}^0(r)$ , pero, obviamente, esto tendrá sentido siempre y cuando las partículas no sufran directamente



la influencia del potencial de interacción de la partícula fija. En el sistema de esferas duras, dado su cortísimo alcance, puede considerarse que redundará únicamente en sus primeros vecinos, tal y como puede inferirse de los resultados de simulación que manejamos en el capítulo anterior [Choi *et al.*, 1991]; a partir de los segundos vecinos, la función parametrizada coincidía, de hecho, con  $\tilde{g}^0(\mathbf{r})$ . Sin embargo, potenciales de más largo alcance, Lennard-Jones por ejemplo, dejarán sentir su influencia a distancias que comprenderán varias capas de partículas. En este caso, una parametrización *razonable* deberá tener la suficiente flexibilidad para hacerse cargo de otras modificaciones distintas de un simple corrimiento, como podría ser un cambio en la forma de los *picos*.

## 5.4 Una Parametrización de $\tilde{g}^{HS}(\mathbf{r})$

### 5.4.1 Preliminares

A la vista de lo anterior, el sólido de esferas duras parece ser el candidato ideal para proponer una parametrización sencilla. El corto alcance de su interacción unido a su baja compresibilidad facilita un acercamiento teórico. Sin embargo, el hecho de que el potencial sea tan abrupto presenta las siguientes particularidades:

- A.- La ecuación de la energía no aporta información alguna puesto que este sistema sólo tiene energía cinética, *no* configuracional. Esto se traduce, a la vista de la ec.(5.1), en que el potencial de interacción vale estrictamente cero para distancias mayores que el diámetro de la esfera,  $\sigma$ , y que la función  $\tilde{g}(\mathbf{r})$  vale, a su vez, estrictamente cero para distancias menores que  $\sigma$  a consecuencia de la repulsión infinita entre las esferas.
- B.- La ecuación del virial, (5.4), debe reescribirse puesto que el potencial de las esferas duras no es derivable. Para hacer esto, haremos uso de la función  $y(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ , definida del siguiente modo:

$$\rho(\mathbf{1})\rho(\mathbf{2})y(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -2\beta \frac{\delta F}{\delta e(\mathbf{1}, \mathbf{2})} = \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2})}{e(\mathbf{1}, \mathbf{2})}, \quad (5.6)$$

donde

$$e(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \equiv e^{-\beta \varphi(\mathbf{1}, \mathbf{2})}, \quad (5.7)$$

y cuyo promedio,

$$\tilde{y}(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{4\pi V \rho^2} \int d\mathbf{r}' \int d\Omega_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}'+\mathbf{r}) y(\mathbf{r}', \mathbf{r}'+\mathbf{r}), \quad (5.8)$$

se relaciona sencillamente con  $\tilde{g}(\mathbf{r})$  para potenciales radiales:

$$\tilde{y}(\mathbf{r}) = e^{\beta \varphi(\mathbf{r})} \tilde{g}(\mathbf{r}). \quad (5.9)$$

Esta relación es análoga a la que ligaba  $y(\mathbf{r})$  con  $g(\mathbf{r})$  en sistemas homogéneos en el capítulo §2. Nuevamente, la función  $\tilde{y}(\mathbf{r})$  es continua incluso para esferas

duras. La discontinuidad en  $\tilde{g}(r)$  -el hecho de que valga cero para distancias menores que  $\sigma$  y, en ese punto, tome un valor no nulo- proviene exclusivamente de un factor  $e^{-\beta\varphi(r)}$  que multiplica a una función continua,  $\tilde{y}(r)$ . Esto se puede demostrar con relativa facilidad [Hansen & McDonald, 1986], comprobando que esta función puede expresarse diagramáticamente como una suma de funciones continuas. En general, ambas funciones *no* son analíticas en ninguno de sus puntos [Stillinger, 1971]. A pesar de eso, son funciones continuas y suaves. En el punto de contacto,  $r = \sigma$ , por ejemplo, no aparece ninguna discontinuidad hasta la derivada cuarta [Percus, 1964].

De igual modo que en el caso de fluidos, la ecuación del virial puede reescribirse, en ausencia de campo externo, como

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{2}{3}\pi\rho\sigma^3\tilde{y}(\sigma) = 1 - \frac{2}{3}\pi\rho\sigma^3\tilde{g}(\sigma), \quad (5.10)$$

como era de esperar, dada la reducción

- C.- La *dureza* del potencial de esferas duras hace que la presencia de defectos pueda considerarse despreciable y, de hecho, en la mayoría de los enfoques teóricos se eliminan por completo. En las simulaciones, por su parte, al verse sujetas a tamaños limitados, tampoco aparecen. Por ello, la normalización de cada *pico* debe corresponder a la normalización de los *picos* de  $\tilde{g}^0(r)$ .

### 5.4.2 Propuesta de $\tilde{g}^{HS}(r)$

A la vista de lo anterior, podemos proponer una parametrización de la función radial de un sólido de esferas duras del siguiente modo:

$$\tilde{g}(r) = e^{\beta\varphi^{HS}(r)} \sum_{i \geq 1} \tilde{g}_i(r) \quad (5.11)$$

donde

$$\tilde{g}_1(r) = A \frac{e^{-\alpha_1(r-r_1)^2/2}}{r} \quad (5.12)$$

y

$$\tilde{g}_i(r) = \frac{1}{4\pi\rho} \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{1/2} n_i \frac{e^{-\alpha(r-\tilde{R}_i)^2/2}}{\tilde{R}_i r}, \quad i > 1. \quad (5.13)$$

Cada *pico*,  $\tilde{g}_i(r)$ , representa a los  $n_i$  vecinos  $i$ -ésimos. En lugar de estar centrados en torno a la distancia dada por la red sin deformar,  $R_i$ , presentan un desplazamiento,  $\tilde{R}_i = R_i - T\chi_T/4\pi R_i^2$ , que viene dado por la compresibilidad del sistema, y cuyas oscilaciones dependen del parámetro  $\alpha$ . Si bien la forma funcional de los *picos* para  $i > 1$  parece adecuadamente descrita por la forma anterior -confrontar la discusión sobre la función de distribución radial en el sólido de esferas duras y su relación con la compresibilidad-, la forma de  $\tilde{g}_1(r)$  merece una justificación. Resultaría chocante pensar que los vecinos más próximos a la partícula fija no sufren más que un mero desplazamiento por el hecho de que uno de sus primeros vecinos se encuentra detenido.

Por un lado, el factor  $e^{\beta \varphi(r)}$  -necesario para considerar la autoexclusión- anula parte de la contribución del primer pico de  $\tilde{g}^0(r)$ , de modo que, de no dejar libre un factor multiplicativo, la normalización se modificaría. Además, la ecuación del virial obliga a que la función tome un valor determinado a la distancia  $\sigma$ . (Véase la figura 5.1)

Si partimos de la misma forma funcional que tienen el resto de los picos, pero dejamos libres tres parámetros para obligar a la función a cumplir las relaciones exactas mencionadas previamente, obtenemos que  $A$ ,  $\alpha_1$  y  $r_1$ , vendrán fijados por la termodinámica del sistema:

$$4\pi\rho \int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 \tilde{g}_1(r) = n_1. \quad (5.14)$$

y

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{2}{3}\pi\rho\sigma^3 \tilde{g}(\sigma). \quad (5.15)$$

Como resultado de otorgarle suficiente flexibilidad a la función  $\tilde{g}(r)$  para satisfacer la física del problema nos falta una regla de suma adicional para resolver el sistema de ecuaciones autoconsistentemente. Podemos ayudarnos de la suposición de que, aunque la forma de  $\tilde{g}^{(1)}(r)$  variará respecto a su pico análogo en  $\tilde{g}^0(r)$ , el desplazamiento medio de la partícula va a venir dado, también, por la compresibilidad. Como la función  $\tilde{g}^{(1)}(r)$  está cortada a la distancia del diámetro de las esferas, esta condición se expresa del siguiente modo:

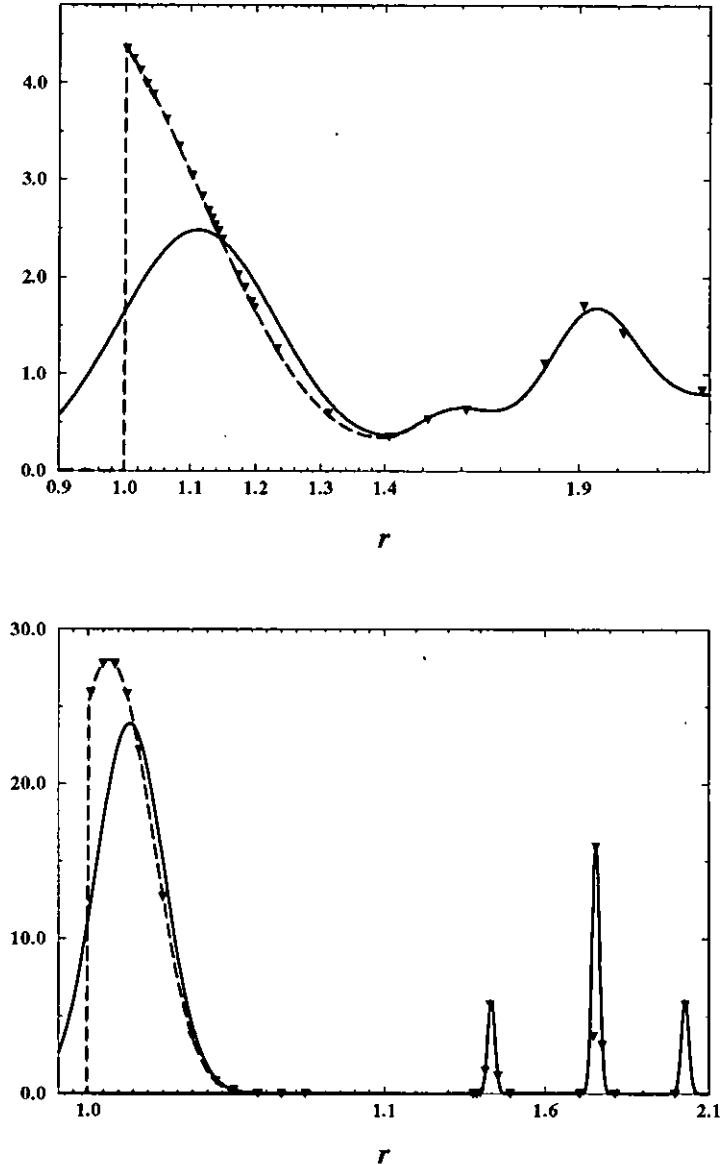
$$\rho \int dr r \tilde{g}_1(r) = \rho \int dr r \tilde{g}_1^0(r) - \frac{T\chi_T}{4\pi R_1^2}, \quad (5.16)$$

donde

$$\tilde{g}_1^0(r) = \frac{1}{4\pi\rho} \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} n_1 \frac{e^{-\alpha(r-R_1)^2/2}}{R_1 r}. \quad (5.17)$$

Esta aproximación es exacta en el límite de máxima densidad -empaquetamiento compacto-, y, como veremos, su fiabilidad se extiende prácticamente a todas las densidades en las que el sólido es estable sin presentar error apreciable. Podríamos calificarla, pues, de aproximación *cuasixacta*.

Con las tres ecuaciones anteriores, (5.15) a (5.16), parece que podemos disponer de una expresión teórica de la función de distribución radial de un sólido de esferas duras, contando únicamente con un funcional que nos proporcione una termodinámica y un parámetro de localización aceptables. Hemos intentado introducir toda la física del sistema; la función  $\tilde{g}(r)$  cumplirá las siguientes reglas de suma: la ecuación del virial, la ecuación de la compresibilidad y la normalización de los vecinos  $i$ -ésimos -considerando que no se presentan defectos-. Veamos los resultados.



**Figura 5.1:** Función de distribución radial  $\bar{g}$  de un sólido de esferas duras cristalizado en una red FCC según resultados de simulación [Choi et al., 1991]. Los triángulos son las propias medidas de simulación. La línea discontinua representa un ajuste numérico de dichos datos. La línea continua es la función  $\bar{g}^0$ , calculada a partir de datos de la misma simulación. Presentamos dos fracciones de empaquetamiento,  $\eta \equiv \pi\rho\sigma^3/6$ . En la parte superior,  $\eta = 0.52$ , se representa un sólido de baja densidad -de hecho, ya en estado metaestable- por debajo de la densidad de fusión  $\eta_F \approx 0.54$ . En la inferior,  $\eta = 0.71$ , un sólido cerca del empaquetamiento compacto,  $\eta_{CP}^{FCC} = \pi\sqrt{2}/6 \approx 0.74$ . La variable  $r$  está dada en unidades de  $\sigma$ . Adviértase el cambio de escala en las abscisas, que permite comparar las diferencias en la distribución de primeros vecinos entre  $\bar{g}$  y  $\bar{g}^0$ . Nótese que la segunda función se acerca a la primera a partir de los segundos vecinos y puede ser una buena aproximación de aquella. A primeros vecinos, sin embargo, ésta no muestra autoexclusión y no tiene un buen comportamiento. La forma, a pesar de todo, es similar salvo por el valor cero a distancias menores que  $\sigma$ .

### 5.4.3 Evaluación de $\tilde{g}^{HS}(r)$

El *Talón de Aquiles* de la parametrización propuesta para  $\tilde{g}^{HS}(r)$  es, sin duda, el hecho de que no es consistente con el funcional de esferas duras,  $\mathcal{F}^{HS}[\rho]$ , que se utilice para calcular la termodinámica del sistema y su parámetro de localización. El resultado obtenido no guarda relación con el promedio que pudieramos obtener de las siguientes expresiones:

$$\rho_{HS}^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = 2 \frac{\delta F^{HS}}{\delta \varphi_{HS}(\mathbf{1}, \mathbf{2})} = 2 \frac{\delta \Omega^{HS}}{\delta \varphi_{HS}(\mathbf{1}, \mathbf{2})}, \quad (5.18)$$

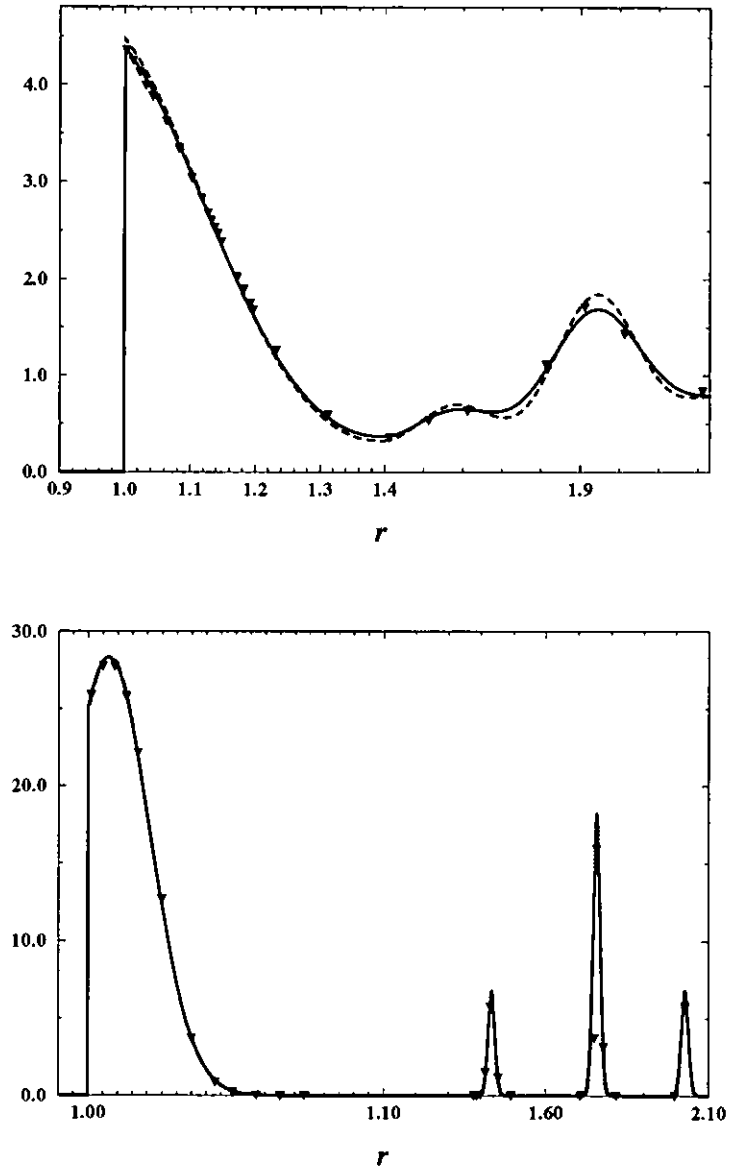
válida en sistemas con potenciales del tipo (1.42), o bien, la forma más general,

$$\rho_{HS}^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -T \frac{\delta^2 \Omega^{HS}}{\delta u(\mathbf{1}) \delta u(\mathbf{2})} + \rho(\mathbf{1})\rho(\mathbf{2}) - \rho(\mathbf{1})\delta(\mathbf{1} - \mathbf{2}). \quad (5.19)$$

A pesar de todo, esta objeción es mínima teniendo en cuenta que, hasta ahora, es la única vía teórica de obtener información sobre las correlaciones en el sólido de esferas duras. Por otro lado, la gran mayoría de los funcionales no son consistentes ni siquiera con el perfil  $\rho(r)$  que se obtendría de su minimización y se debe imponer una parametrización que no permita la aparición de defectos para evitar resultados catastróficos.

Existe, además, una buena razón para apoyar esta forma de  $\tilde{g}^{HS}(r)$ : es el método más sencillo de obtener la función de distribución radial consistente con la termodinámica del mismo. El hecho de que el funcional,  $F^{HS}$ , que hayamos empleado precise de ciertas *enmiendas* para obtener resultados razonables -como la parametrización recién mencionada que no permita la aparición de defectos- es señal de que difícilmente puede generar una función de correlación precisa, independientemente de lo complejo que esto pudiera resultar. A pesar de todo, la función  $\tilde{g}^{HS}(r)$ , tal y como la calculamos aquí, recogerá la física del problema.

Tomaremos un funcional frecuentemente empleado [Lutsko & Baus, 1990] para calcular  $\tilde{g}^{HS}(r)$ . Los resultados, comparados con las simulaciones [Choi *et al.*, 1991], pueden verse en la figura 5.2. Hemos incluido también la función  $\tilde{g}^{HS}(r)$  que se obtendría con un hipotético funcional de esferas duras perfecto; esto es, nos hemos valido de la termodinámica y del valor de  $\alpha$  *exactos* -de simulación- para comprobar cómo la parametrización propuesta da mejores resultados al mejorar el funcional que empleemos. En este último caso, la función se ajusta con verdadera precisión a las simulaciones.



**Figura 5.2:** Función de distribución radial  $\tilde{g}$  de un sólido de esferas duras cristalizado en una red FCC. Los triángulos son las medidas de simulación [Choi et al., 1991]. La línea discontinua representa la parametrización obtenida empleando un funcional convencional [Lutsko & Baus, 1990]. La línea continua es la parametrización obtenida calculada a partir de un hipotético funcional exacto; es decir, empleando la termodinámica de la simulación. Se presentan dos fracciones de empaquetamiento. En la parte superior,  $\eta = 0.52$ , un sólido de baja densidad, por debajo de la densidad de fusión  $\eta_F \approx 0.54$ . En la inferior,  $\eta = 0.71$ , un sólido cerca del empaquetamiento compacto,  $\eta_{CC}^{FCC} = \pi\sqrt{2}/6 \approx 0.74$ . La variable  $r$  está dada en unidades de  $\sigma$ . Adviértase el cambio de escala en las abscisas para facilitar la comparación para  $r \approx \sigma$ . Los resultados son extraordinarios para ambas densidades, probando que los detalles físicos están incluidos correctamente.

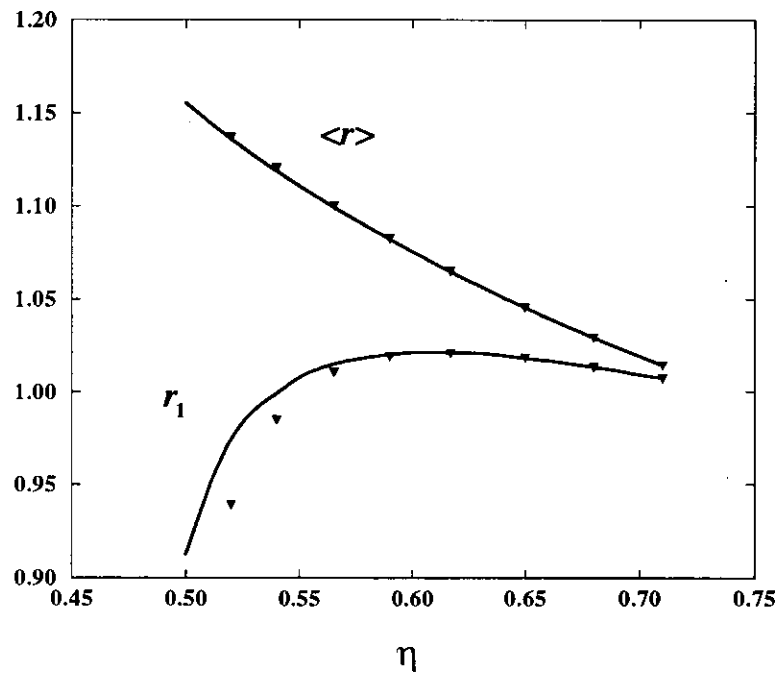
A bajas densidades, el funcional empleado [Lutsko & Baus, 1990] -que reproduce muy bien la termodinámica del sistema y el parámetro de localización  $\alpha$  [Rascón *et al.*, 1996]- se aparta ligeramente de los resultados de simulación. En la figura 5.2, esto se refleja en que el valor de  $\tilde{g}^{HS}(\sigma)$  está ligeramente desplazado, y en que la amplitud de los *picos* a partir de los segundos vecinos -y, por tanto, su altura, que está ligada a la amplitud por la normalización- se desvía levemente de los resultados de simulación. Empleando el valor *exacto* de la presión y de  $\alpha$ , sin embargo, se eliminan estos pequeños inconvenientes, como se comprueba a primera vista. A altas densidades, donde el funcional mejora aún más su comportamiento, las diferencias son por completo despreciables. Debemos señalar aquí que en el sólido de esferas duras, por tener una compresibilidad tan baja, el desplazamiento de los *picos* puede despreciarse numéricamente -las diferencias son inapreciables a las escalas habituales-, aunque, por supuesto, *no* conceptualmente. En las integraciones de largo alcance habrá que considerarlo siempre para que la ecuación de la compresibilidad se verifique.

Es el momento de comprobar la aproximación (5.16) contrastándola con resultados de simulación. En la referencia antes citada [Choi *et al.*, 1991], los autores ajustan numéricamente una cierta parametrización a sus resultados, el primer *pico* está centrado también alrededor de un cierto punto  $r_1$  sujeto a ajuste. A pesar de que la forma funcional del *pico* que emplean para el ajuste numérico a los datos de simulación es ligeramente distinta de la nuestra, podemos también comparar el valor que obtienen para esa variable con el nuestro -obtenido a través de la resolución autoconsistente de la ecuaciones (5.14), (5.15) y (5.16)-. En la figura 5.3, se muestra tanto el valor de  $r_1$  como el valor de  $\langle r \rangle$  obtenido mediante ambos métodos. Éste último es, en esencia, la ecuación *aproximada* (5.16). A la vista de los resultados, podemos decir que dicha aproximación es *cuasiefecta*. En cuanto al valor de  $r_1$ , se aprecia cierta desviación de nuestro método respecto a los resultados de simulación, a bajas densidades, que puede deberse a la diferencia funcional entre las parametrizaciones y que, en cualquier caso, no influye en el resultado final.

## 5.5 Conclusiones

A partir de las consideraciones físicas sobre la ecuación de la compresibilidad del capítulo §4, hemos propuesto una parametrización de la función de distribución radial de un sólido de esferas duras,  $\tilde{g}^{HS}(r)$ . Los parámetros se fijan a partir de consideraciones teóricas y de un funcional para el sólido, mediante diversas reglas de suma exactas y una relación aproximada. Esta última se puede considerar, a la vista de los resultados, como *cuasiefecta*. Los resultados aparecen como extraordinarios al compararlos con los de simulación. Es fácil ver que este método se puede aplicar a otras estructuras distintas de la FCC si se cuenta con un funcional adecuado.

Este capítulo está basado en el artículo: C. Rascón, L. Mederos, G. Navascués, *Physical Review E*, 54, 1261 (1996).



**Figura 5.3:** Comparación de  $\langle r \rangle$  y de  $r_1$  en la simulación (triángulos) y en la teoría (líneas continuas). La comparación de los resultados de  $\langle r \rangle$  sirven como comprobación a posteriori del extraordinario grado de precisión de la aproximación (5.16). Los resultados de  $r_1$  se desvían de los resultados de simulación a bajas densidades, probablemente debido a que la parametrización de  $\tilde{g}_1$  es diferente en ambos métodos. No obstante, los resultados que encierran mayor contenido físico son los de  $\langle r \rangle$ .



## Bibliografía 5

[Choi et al., 1991]

Y. Choi, T. Ree, F.H. Ree, *Journal of Chemical Physics*, **95**, 7548 (1991).

[Hansen & McDonald, 1976] J.P.Hansen, I.R.McDonald, *Theory of Simple Liquids*, (Academic Press, London, 1986).

[Lutsko & Baus, 1990]

J.F. Lutsko, M. Baus, *Physical Review Letters*, **64**, 761 (1990).

[Percus, 1964]

J.K. Percus, *Pair Distribution Function*, en *The Equilibrium Theory of Classical Fluids*, H.L. Frisch y J.L. Lebowitz (eds.) (Benjamin, Nueva York, 1964).

[Popper, 1962]

K.R. Popper, *Conjectures and Refutations: the growth of scientific knowledge*, (Harper Torchbooks, 1968).

[Rascón et al., 1996]

C. Rascón, L.Mederos, G. Navascués, *Physical Review E*, **53**, 5698 (1996).

[Stillinger, 1971]

F.H. Stillinger, *Journal of Computational Physics* **7**, 367 (1971).

[Tarazona, 1984]

P. Tarazona, *Physical Review A*, **31**, 2672 (1985). Ver también *Molecular Physics* **52**, 81 (1984); **61**, 789 (1987) (erratum).

## Capítulo 6

# Teoría de Perturbaciones para Sistemas Simples

*Un físico visita a un colega y se fija en una herradura sobre la puerta de entrada. Pregunta: "¿De verdad crees que una herradura da buena suerte?". A lo que el otro responde "No, no, pero me han dicho que funciona aunque no creas en ello".*

Contado por Henrik David Niels Bohr (1885-1962).

### Resumen

---

Con el desarrollo de una función de correlación para la fase cristalina de las esferas duras, podemos plantear una teoría de perturbaciones desarrollada formalmente a partir de dicho sistema. Como veremos, la teoría englobará las teorías de perturbaciones para la fase fluida. Por esta razón, seremos capaces de describir el diagrama de fases completo de un modo consistente.

---

## 6.1 Teoría de Perturbaciones para Sistemas Clásicos No Homogéneos

Encontramos, en el capítulo §3, que la forma general del funcional energía libre en teoría de perturbaciones era

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{F}_R[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{1}d\mathbf{2} [\varphi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \varphi_R(\mathbf{1}, \mathbf{2})] \int_0^1 d\lambda \rho_\lambda^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}), \quad (6.1)$$

donde  $\varphi(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  es el potencial del sistema que queremos describir y  $\varphi_R(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  el del sistema elegido como referencia. Recordemos que las piezas claves para describir un sistema arbitrario eran  $\mathcal{F}_R[\rho(\mathbf{r})]$ , el funcional del sistema de referencia y  $\rho_\lambda^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ , la función de correlación a dos cuerpos para todo un rango de sistemas intermedios entre el de referencia y el final parametrizados por  $\lambda$  según  $\varphi_\lambda(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \varphi_R(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \lambda [\varphi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \varphi_R(\mathbf{1}, \mathbf{2})]$ .

A primer orden, dicha expresión quedaba reducida a

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] \approx \mathcal{F}_R[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{1}d\mathbf{2} [\varphi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \varphi_R(\mathbf{1}, \mathbf{2})] \rho_R^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}), \quad (6.2)$$

y tan sólo precisábamos del funcional de referencia,  $\mathcal{F}_R[\rho(\mathbf{r})]$ , y de la función de correlación de ese sistema concreto,  $\rho_\lambda^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ . En el mencionado capítulo, explicábamos la preferencia por el desarrollo a partir de un potencial de referencia puesto que, el hecho de que tanto el sistema de referencia como el sistema de estudio presentaran el mismo perfil de densidad, mejoraba indudablemente la aproximación.

### 6.1.1 Desarrollo de la Teoría en Sistemas No Homogéneos

Como, una vez más, desconocemos el modo de describir el sistema de referencia -por lo general, la parte repulsiva del potencial-, intentaremos expresar sus propiedades por el sistema HS. Afortunadamente, dicho sistema dispone de un parámetro que podemos ajustar al sistema de referencia: el diámetro de las esferas,  $\sigma$ . A la vista de los buenos resultados que este método proporcionaba en la teoría de perturbaciones WCA para líquidos (no lo olvidemos, la única de las teorías de perturbaciones rigurosamente construida), vamos a extender dicha formulación a un sistema no homogéneo.

Definamos, para empezar, la *Función Blip* para un potencial arbitrario<sup>1</sup>

$$\Delta(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \equiv e_R(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - e_{HS}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = e^{-\beta\varphi_R(\mathbf{1}, \mathbf{2})} - e^{-\beta\varphi_{HS}(\mathbf{1}, \mathbf{2})}.$$

Cuando el diámetro de las esferas duras,  $\sigma$ , es cercano al *diámetro* de las partículas del sistema de referencia ( $\approx \sigma_R$ ), esta función vale cero excepto en un pequeño rango

<sup>1</sup>Dicho potencial no debe ser necesariamente esférico, en cuyo caso, el sistema de referencia más conveniente podrá ser un potencial *duro* con una forma diferente. La reformulación de la teoría que se presenta es completamente general -para potenciales de interacción aditivos a dos cuerpos-, y donde se menciona el sistema HS puede entenderse un potencial del que se disponga información para describir el de referencia, y cuyo *tamaño* se encuentre fijado salvo por un parámetro de ajuste.

## 6.1 Teoría de Perturbaciones para Sistemas Clásicos No Homogéneos 129

de orden, digamos,  $\xi\sigma$ . La expansión queda, pues, del siguiente modo:

$$\mathcal{F}_R[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{F}_{HS}[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{1}d\mathbf{2} \frac{\delta\mathcal{F}_R}{\delta e_R(\mathbf{1}, \mathbf{2})} \Big|_{\Delta=0} \Delta(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \mathcal{O}(\xi^2). \quad (6.3)$$

Si calculamos la derivad funcional, resulta, siguiendo (3.1),

$$\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta e(\mathbf{1}, \mathbf{2})} = \int d\mathbf{3}d\mathbf{4} \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\varphi(\mathbf{3}, \mathbf{4})} \frac{\delta\varphi(\mathbf{3}, \mathbf{4})}{\delta e(\mathbf{1}, \mathbf{2})} = \frac{1}{2} \rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) (-T) e^{\beta\varphi(\mathbf{1}, \mathbf{2})} \quad (6.4)$$

y, definiendo la función *Densidad de Huecos* de un modo más general que en (3.30),

$$\rho(\mathbf{1})\rho(\mathbf{2}) y(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \equiv e^{\beta\varphi(\mathbf{1}, \mathbf{2})} \rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}), \quad (6.5)$$

podemos escribir

$$\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta e(\mathbf{1}, \mathbf{2})} = -\frac{T}{2} \rho(\mathbf{1})\rho(\mathbf{2}) y(\mathbf{1}, \mathbf{2}).$$

Por tanto,

$$\mathcal{F}_R[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{F}_{HS}[\rho(\mathbf{r})] - \frac{T}{2} \int d\mathbf{1}d\mathbf{2} \rho(\mathbf{1})\rho(\mathbf{2}) y_{HS}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \Delta(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \mathcal{O}(\xi^2). \quad (6.6)$$

El modo de determinar el diámetro HS de referencia consiste en igualar el primer término de la expansión a cero. Obtendremos, de esta forma, un *Criterio de Convergencia*, que incluirá el Criterio WCA en los sistemas homogéneos,

$$\int d\mathbf{1}d\mathbf{2} \rho(\mathbf{1})\rho(\mathbf{2}) y_{HS}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \Delta(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = 0. \quad (6.7)$$

Es fácil demostrar que, con este criterio, las correcciones a la expansión del potencial de referencia en esferas duras -que deberían ser de orden  $\mathcal{O}(\xi^2)$ - se hacen  $\mathcal{O}(\xi^4)$ , tal y como sucede, de hecho, en los sistemas homogéneos [Weeks et al., 1971],

$$\mathcal{F}_R[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{F}_{HS}[\rho(\mathbf{r})] + \mathcal{O}(\xi^4),$$

y obtendremos una aproximación bastante precisa para describir el sistema de referencia -especialmente cuando sea razonablemente duro-. El diámetro  $\sigma$  que proporciona la ec. (6.7) depende de las dos variables termodinámicas del sistema,  $T$  y  $\rho$ , y, obviamente, incluye el criterio WCA de fluidos, (3.32). De este modo, la teoría, no está construida *ad hoc* en ninguna de sus partes.

Puede proponerse, a su vez, una forma de determinar la función de correlación del sistema de referencia. Si aplicamos la ecuación (6.5) al desarrollo (6.3), resulta

$$\rho(\mathbf{1})\rho(\mathbf{2}) y_R(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \rho(\mathbf{1})\rho(\mathbf{2}) y_{HS}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \mathcal{O}(\xi)$$

y, consecuentemente,

$$\rho_R^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = e^{\beta\varphi_R(\mathbf{1}, \mathbf{2})} \rho(\mathbf{1})\rho(\mathbf{2}) y_{HS}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \mathcal{O}(\xi^2), \quad (6.8)$$

pudiendo demostrarse nuevamente que, con el criterio (6.7), los términos de orden  $\mathcal{O}(\xi)$  se anulan.

En definitiva, la expresión final para el funcional es la siguiente:

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] \approx \mathcal{F}_{HS}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{1}d\mathbf{2} [\varphi - \varphi_R] e^{\beta\varphi_R(\mathbf{1},\mathbf{2})} \rho(\mathbf{1})\rho(\mathbf{2}) y_{HS}(\mathbf{1},\mathbf{2}), \quad (6.9)$$

determinando el diámetro HS mediante el criterio de convergencia, ec. (6.7).

### 6.1.2 Teoría de Perturbaciones para Potenciales Radiales

Gracias al promedio de la función de correlación desarrollado en el capítulo anterior, podemos reescribir las expresiones de la teoría de un modo más compacto, similar, como se verá, a la forma que adoptaba en sistemas fluidos. Si tanto el potencial de referencia,  $\varphi_R$ , como el del sistema a describir,  $\varphi$ , presentan simetría radial, podemos llevar a cabo una integración idéntica a (4.9) y reescribir el desarrollo exacto (6.1) del siguiente modo

$$F = F_R + 2\pi\rho N \int_0^\infty r^2 dr [\varphi(r) - \varphi_R(r)] \int_0^1 d\lambda \tilde{g}_\lambda(r),$$

que resultará, a primer orden,

$$F = F_R + 2\pi\rho N \int_0^\infty r^2 dr [\varphi(r) - \varphi_R(r)] \tilde{g}_R(r), \quad (6.10)$$

donde  $\tilde{g}$  será la función de correlación promediada según (4.9). Puede apreciarse que esta ecuación es formalmente idéntica a la del sistema uniforme, con el cambio  $g \leftrightarrow \tilde{g}$ . Del mismo modo, podemos reescribir la teoría en función de dicho promedio. El criterio de convergencia, (6.7), quedará, pues, expresado

$$\int_0^\infty r^2 dr \tilde{y}_{HS}(r) \Delta(r) = 0, \quad (6.11)$$

donde

$$\tilde{y}_{HS}(r) = e^{\beta\varphi_{HS}(r)} \tilde{g}_R(r), \quad \Delta(r) = e^{-\beta\varphi_R(r)} - e^{-\beta\varphi_{HS}(r)}. \quad (6.12)$$

Y la energía libre del sistema a describir,

$$F = F_{HS} + 2\pi\rho N \int_0^\infty r^2 dr [\varphi(r) - \varphi_R(r)] \tilde{g}_{HS}(r). \quad (6.13)$$

## 6.2 La Función de Distribución de Cavidades

En toda discusión precedente hemos obviado la determinación de la función de distribución de cavidades  $y$  para el sistema de referencia. Ahora es el momento de

concretar. La función  $y$  se define según (6.5) y su promedio para potenciales de interacción radiales de acuerdo a (6.12). En el sistema HS, puesto que  $\varphi_{HS}(r) = 0$  para  $r > \sigma$ , resulta

$$\begin{aligned} \rho(1)\rho(2)y(1,2) &= \rho^{(2)}(1,2), & \text{si } |1-2| > \sigma \\ \tilde{y}(r) &= \tilde{g}(r), & \text{si } r > \sigma. \end{aligned}$$

Si  $r < \sigma$ , se tiene que  $\varphi_{HS}(r) = \infty$  y, por tanto,  $e^{\beta\varphi_{HS}(r)} = \infty$ , pero  $\tilde{g}(r) = 0$ . No obstante, el producto -la función  $\tilde{y}$ - toma un valor finito  $\forall 0 < r < \sigma$ . Puede demostrarse, incluso, que es continua en  $r = \sigma$ . Es más, la discontinuidad no se espera hasta la cuarta derivada [Percus, 1964]. Es decir, la función es suave<sup>2</sup>.

Para aplicar el criterio de convergencia, (6.11), se necesita el valor de la función  $\tilde{y}$ , pero no para todo valor de  $r$ , sino tan solo para  $r \approx \sigma$ . Si bien se conoce para valores  $r > \sigma$ , puesto que coincide con  $\tilde{g}$ , poco se sabe de ella si  $r < \sigma$ . Este problema se ha solventado en la fase fluida de dos formas distintas:

- **Extrapolación de  $\tilde{g}$**

Puesto que la función  $y$  es suave en el punto  $r = \sigma$  y, para aplicar dicho criterio, sólo precisamos su valor en torno a ese punto, podemos estimarla haciéndolo una simple extrapolación de  $\tilde{g}$ . Existen varias propuestas en la literatura. En general, se emplea un polinomio al que se obliga a tomar el valor de la función  $\tilde{g}$  y de sus derivadas en  $r = \sigma$  [Verlet & Weis, 1972]. También se puede hacer lo propio extrapolando el logaritmo en lugar de la función [Weeks et al., 1971]. Elegir una u otra opción es un tanto arbitrario, pero las diferencias entran dentro del propio error de la aproximación a primer orden.

- **Ajuste de Henderson & Grunke**

Existen expresiones exactas de los valores que deben tomar la función  $y$  y su derivada en el origen [Hoover & Poirier, 1962, Meeron & Siegert, 1968], denominadas Teoremas de Separación Cero, que relacionan dichos valores con la termodinámica del sistema. Conociendo, pues, la termodinámica y sabiendo que la función y su derivada deben ser continuas en  $r = \sigma$ , podemos ajustar un polinomio de orden tres y determinar los coeficientes. Como la función  $y$  toma unos valores muy altos en  $r = 0$ , comparados con los valores en  $r = \sigma$ , el ajuste que mejor funciona es [Henderson & Grunke, 1975]

$$y(r) \approx e^{a_0} + a_1 r + a_2 r^2 + a_3 r^3 \quad r \leq \sigma, \quad (6.14)$$

presentando un acuerdo excelente con la simulación [Torrie & Patey, 1977].

En la fase sólida, pueden demostrarse teoremas de separación cero análogos a los de la fase fluida, de modo no trivial. En el apéndice C, se da una demostración detallada de estos teoremas, desarrollada con el fin de encontrar una parametrización

<sup>2</sup>A pesar de ello, está demostrado que ambas funciones no son analíticas en ninguno de sus puntos si  $r > \sigma$  [Stillinger, 1971]).

análoga a la mencionada de Henderson & Grunke. Con todo, de la propia forma de la definición de  $\tilde{y}$ ,

$$\begin{aligned}\tilde{y}(r) &\equiv \frac{1}{4\pi V \rho^2} \int d\mathbf{r}' \int d\Omega_{\mathbf{r}} \rho^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}' + \mathbf{r}) e^{\beta\varphi(\mathbf{r})} = \\ &= \frac{1}{4\pi V \rho^2} \int d\mathbf{r}' \int d\Omega_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) y(\mathbf{r}', \mathbf{r}' + \mathbf{r}),\end{aligned}$$

se observa que el factor  $\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r})$  parece obligar a que la función presente un rango de valores entre 0 y  $\sigma$  en el que valga cero prácticamente a todos los efectos. Por esta razón, la parametrización (6.14) no se tiene por adecuada para la fase sólida en modo alguno, a pesar de que se ha venido empleando [Choi et al., 1991]. Es por ello que, en los resultados que se muestran a continuación, hemos optado por una extrapolación a un polinomio de grado 2 cuyo valor coincide con el de  $\tilde{g}$  en  $r = \sigma$ , así como sus dos primeras derivadas. Aunque el error que introduce esta aproximación debe ser similar al de la aproximación a primer orden, una mejor prescripción para calcular  $\tilde{y}$  sería deseable. Máxime cuando, en ciertos casos, la superioridad de una teoría sobre otra se ha descubierto basada únicamente en el modo de determinar esta función [Masson & Kazandjian, 1993].

## 6.3 Funcionamiento de la Teoría

### 6.3.1 Proceso de Cálculo

- En primer lugar, debemos calcular la función de correlación para la red cristalina que estemos considerando, empleando un funcional que describa correctamente esa fase del sólido HS -alguno de los discutidos en §2.4.10-. El funcional se minimiza respecto al parámetro  $\alpha$  de la parametrización (2.28) para obtener el valor de dicho parámetro en equilibrio, la presión y la compresibilidad. Con estas magnitudes, queda determinada la función de correlación. Esto se llevará a cabo en el rango de densidades del sólido que se precise.
- Una vez hecho esto, se elige una partición del potencial para dar lugar a un potencial de referencia y una perturbación. Toda la discusión de la sección §3.5.2 sobre cómo hacer que la división sea óptima, incluyendo la división KLRR y la introducción de un potencial de suavizado, se aplica *directamente* a este problema, gracias a la reformulación que se obtiene con las funciones  $\tilde{y}$  y  $\tilde{g}$ .
- A una temperatura dada, calculamos, para cada densidad media del sólido, el sistema de referencia mediante el criterio de convergencia, (6.11). Esto nos proporcionará el valor del diámetro HS más adecuado para describir nuestro sistema de referencia.
- Finalmente, se lleva a cabo la integración (6.13) del potencial perturbativo con el sistema de referencia, incluyendo la función de correlación, a la densidad que nos marca el diámetro  $\sigma$ .

- El cálculo se repite a las densidades convenientes y se varía la temperatura para determinar el diagrama de fases mediante la técnica de, pongamos, las tangentes comunes (véase la figura 2.10).
- Cualquier funcional que describa con precisión el sistema HS, puede ser empleado. A mayor exactitud en el funcional, se esperan mejores resultados de la teoría.

### 6.3.2 Fase FCC del Sistema Lennard-Jones

Apliquemos la teoría anterior al prototipo de los sistemas simples realistas, el sistema Lennard-Jones. Dicho sistema cristaliza en una red FCC y disponemos de datos de simulación y multitud de teorías para efectuar una comparación. Lo único que hemos de elegir es la partición del potencial. En base a la experiencia de fluidos, optaremos por una partición WCA con un cierto potencial de suavizado, (3.37), -que mejora la elección de sistema de referencia a densidades altas-. Para el cálculo posterior, emplearemos el funcional HS en la aproximación WDA de Tarazona [Tarazona, 1984], y la función  $\tilde{g}$  calculada a partir del mismo, según el procedimiento descrito en el capítulo anterior. La energía libre del sistema uniforme será la ecuación de Carnahan-Starling -el límite uniforme del funcional-. No obstante, como función de distribución de pares en el límite uniforme, tomaremos la parametrización de Verlet-Weis, (2.22). Esto no supone más que una ligera inconsistencia, puesto que, cuando se calcula dicha función a través del funcional de Tarazona -mediante el procedimiento de Percus, discutido en el capítulo 2-, se obtienen resultados similares.

En la tabla 6.1, se muestran las densidades de coexistencia del fluido con el sólido a diversas temperaturas. Aunque otras teorías obtienen resultados notables a temperaturas concretas, ésta es la que presenta mejor comportamiento general. Recordemos que dichas teorías presentaban algún ingrediente *ad hoc*, elegido así por falta de información o, simplemente, para mejorar el comportamiento de la teoría. Señalemos, además, que, a altas temperaturas, se obtiene una descripción excelente. Esto se debe al hecho de poder aplicar el criterio de convergencia para determinar el diámetro HS de referencia, en lugar del criterio BH. Este último proporciona un único tamaño de esfera dura a cada temperatura, a diferencia del anterior que va variando, a su vez, con la densidad.

A la hora de calcular de un modo aproximado la densidad de coexistencia de un sólido con su fase fluida, puede aplicarse el Criterio de Lindemann -véase la sección §2.4.8-. En lugar de eso, podemos calcular el valor del *Parámetro de Lindemann*, definido como la razón entre el desplazamiento cuadrático medio de las partículas y la distancia entre primeros vecinos. En una red FCC, podemos escribirlo como

$$L \equiv \sqrt{\frac{3}{\alpha a^2}}, \quad (6.15)$$

donde  $a$  es la constante de red,  $a = (4/\rho)^{1/3}$ . En la tabla 6.2, aparecen los resultados de esta teoría y los obtenidos en simulación. A primera vista los resultados parecen



**Tabla 6.1:** Densidades de coexistencia de un sistema Lennard-Jones. Se muestra la densidad del fluido,  $\rho_F$ , y la del sólido,  $\rho_S$ , a varias temperaturas (todo en unidades de los parámetros del potencial). Con el fin de comparar, se muestran también resultados de simulación [Hansen & Verlet, 1969], y de otras teorías: SPWDA [Mederos et al., 1994], K&B [Kyrlidis & Brown, 1993], CRR [Choi et al., 1991]. Los valores más cercanos a la simulación están resaltados en negrita.

$T$	Simulación		Teoría		SPWDA		K&B		CRR	
	$\rho_l$	$\rho_s$	$\rho_l$	$\rho_s$	$\rho_l$	$\rho_s$	$\rho_l$	$\rho_s$	$\rho_l$	$\rho_s$
0.75	0.875	0.973	<b>0.884</b>	<b>0.970</b>	0.898	1.001	0.859	0.983	0.861	0.957
1.15	0.936	1.024	0.974	1.049	<b>0.941</b>	1.043	0.920	1.008	0.950	<b>1.027</b>
1.35	0.964	1.053	0.996	1.077	<b>0.958</b>	1.060	0.943	1.024	0.986	<b>1.054</b>
2.74	1.113	1.179	<b>1.116</b>	<b>1.199</b>	—	—	1.093	1.156	1.142	1.204

desoladores, con un error promedio en torno al 70%. No obstante, es sabido que esta desviación es uno de los mayores defectos cuantitativos de los funcionales WDA de cualquier índole. Es decir, la teoría no hace sino trasladar dicho problema y, por tanto, no es motivo de preocupación.

### 6.3.3 Transición Sólido-Sólido Isoestructural

Recientemente se ha demostrado, por medio de simulaciones por ordenador, que puede aparecer una transición de primer orden entre sólidos con igual estructura cristalina [Bolhuis & Frenkel, 1994]. Los potenciales de interacción realistas cuentan con una parte repulsiva de corto alcance y una parte atractiva de alcance mayor. Cuando el rango de la parte atractiva es menor que el rango de repulsión a cortas distancias, la transición gas-líquido desaparece, resultando que sólo es estable una única fase fluida que solidifica a alta densidad. Si dicho rango se reduce aún más, aparece una transición similar a la transición gas-líquido pero *dentro* de la zona de estabilidad del sólido. Es decir, aparece una coexistencia entre sólidos, con igual estructura cristalina pero diferente densidad. La transición se va haciendo más débil según aumenta la temperatura y, a una temperatura crítica, finalmente desaparece.

La comprensión general de este tipo de transición es sencilla [Tejero et al., 1994]. Sin embargo, una descripción cuantitativa de estos sistemas es complicada. Dejando a un lado las dificultades mencionadas de cualquier sistema clásico, aparece un problema añadido. Cuando se quiere aplicar una teoría de perturbaciones, y a la vista de la forma del término perturbativo, es notorio que se necesita un conocimiento detal-

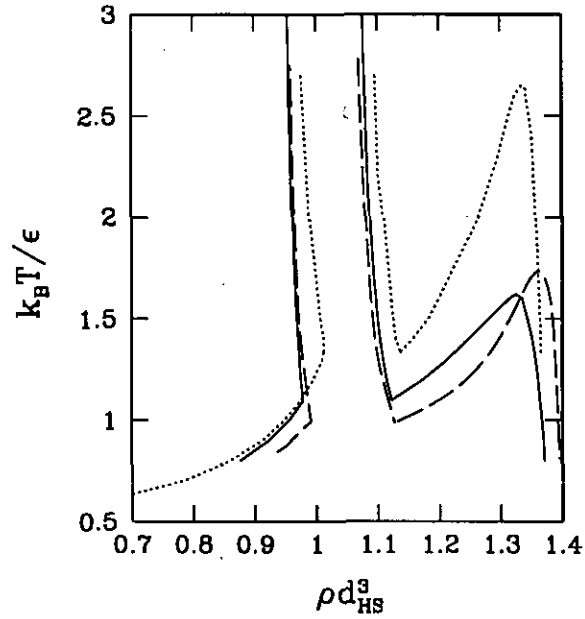
**Tabla 6.2:** *Parámetro de Lindemann de un sólido Lennard-Jones cristalizado en una red FCC, a la densidad de coexistencia. Se muestran también resultados de simulación [Hansen & Verlet, 1969].*

T	Simulación	Teoría
	$L$	$L$
0.75	0.145	0.087
1.15	0.139	0.082
1.35	0.137	0.083
2.74	0.140	0.090

lado de la estructura de las correlaciones a corto alcance; el potencial de interacción obliga a que la integral quede restringida a un intervalo muy pequeño y, en consecuencia, el conocimiento de las correlaciones en ese intervalo es crucial para obtener resultados razonables. Si las recetas *ad hoc* para describir sólidos, que funcionan razonablemente bien para sistemas cuya parte atractiva es *grande*, sólo describirán esta clase de sistemas de una forma cualitativa [Likos *et al.*, 1994, Rascón *et al.*, 1995a; Rascón *et al.*, 1995b], qué decir de la teoría de campo medio [Denton & Löwen, 1997]. En cambio, con la formulación de la función  $\bar{g}$ , podemos atrapar de modo conveniente dichas correlaciones.

Consideremos el potencial de pozo cuadrado, (3.19), tal y como se hace en la simulación [Bolhuis & Frenkel, 1994]. El comportamiento que acabamos de describir se obtendrá haciendo la cantidad  $\delta/\sigma$  progresivamente más pequeña y cuando  $\delta/\sigma = 0.02$  la mencionada transición sólido-sólido ya habrá aparecido, según demuestra la simulación, en una estructura FCC. Ya se mencionó en la sección §3.5.1 que, en el caso de potenciales con núcleo *duro*, la separación del potencial en una parte atractiva y una repulsiva aparecía naturalmente, (3.20). Empleando el *mismo* procedimiento que para el potencial LJ, podemos calcular sin problemas el diagrama de fases del sistema.

En la figura 6.1, observamos los resultados de la teoría en comparación con los resultados de simulación [Bolhuis & Frenkel, 1994] y los de la mejor predicción teórica previa [Rascón *et al.*, 1995a], basada en la prescripción PWDA. A primera vista, se comprueba la sorprendente exactitud de la teoría. No aparece la condensación del fluido, como esperábamos. La temperatura crítica se predice con un error del 6% aproximadamente, reduciendo el error de la predicción teórica previa en un 90%. Las densidades de coexistencia con la fase fluida casi coinciden con los resultados de simulación, aunque el punto triple se encuentra a un temperatura ligeramente superior al resultado *exacto*. Destaquemos que las densidades de coexistencia de la transición



**Figura 6.1:** Diagrama de fases del sistema pozo cuadrado, (3.19), con  $\delta\sigma = 0.02$ . La línea continua es la predicción de la teoría. Los resultados de simulación [Bolhuis & Frenkel, 1994] se representan por una línea a trazos. Una línea punteada muestra los mejores resultados teóricos previos para el sistema [Rascón et al., 1995a].

isoestructural están desplazadas hacia densidades menores. Esto se debe a la rigidez característica del sólido HS de referencia y no parece que una teoría de perturbaciones a primer orden pueda ir más allá.

## 6.4 Conclusiones

- La generalización de la teoría de perturbaciones a sistemas no homogéneos puede reescribirse fácilmente si la función de correlación a dos cuerpos  $\rho^{(2)}$  es promediada adecuadamente.
- Gracias a la determinación teórica de dicho promedio para sistemas cristalinos, es posible de desarrollar una teoría de perturbaciones para sólidos cristalinos

con las siguientes características:

- Resulta ser la primera teoría de perturbaciones para sistemas sólidos bien fundamentada, sin necesidad de elementos *ad hoc*.
  - En el límite homogéneo, se reduce a una teoría de perturbaciones para líquidos. Consecuentemente, podemos describir el diagrama de fases completo de un sistema con una única teoría.
  - La teoría demuestra un buen comportamiento tanto en sistemas con interacciones comúnmente empleadas, como en aquellos cuya interacción es complicada -por las razones que hemos discutido-, como los potenciales con un rango de atracción muy corto.
  - El único ingrediente necesario para su funcionamiento es un funcional del sistema HS, pudiéndose emplear cualquiera de ellos. A mejor comportamiento del funcional, mejor comportamiento de la teoría.
  - A través a la parametrización de la función  $\tilde{g}$  del sólido HS y mediante el criterio de convergencia, la elección del diámetro HS -del sistema que hará las veces de referencia- tiene en cuenta la densidad media del sólido, así como la temperatura del sistema. El criterio BH, empleado en la literatura hasta el momento para todos los acercamientos teóricos, no sólo proponía un diámetro dependiente únicamente de la temperatura, sino que ni siquiera hacía distinción entre las fases homogéneas y las ordenadas.
  - Plantea la posibilidad de emplear todo el conocimiento de las teorías de perturbaciones de líquidos para perfeccionar las de sólidos: una parametrización de la función  $\tilde{y}(r)$  para  $0 < r < \sigma$  en sistemas cristalinos -incluyendo los teoremas de separación cero no homogéneos-, el desarrollo de un potencial de suavizado que optimice la división del potencial, un criterio para elegir el punto en el que el potencial original se divide en dos partes, etc.
  - La teoría aprovecha al máximo las ventajas de una teoría de perturbaciones a primer orden. Por otro lado, las posibles mejoras vendrán posiblemente de formulaciones no perturbativas, dado que, como discutimos en la sección §3.4, la inclusión progresiva de más órdenes suele descontrolar los resultados.
- Se abre una nueva vía para estudiar las correlaciones en situaciones no homogéneas (interfases, sistemas confinados, perfil cerca de una pared...) gracias a la función  $\tilde{g}$ , que encierra *toda* la información necesaria para describir el comportamiento de los sistemas con potencial de interacción radial.
  - Se abre una nueva vía para estudiar las correlaciones en sistemas cuyo potencial de interacción tenga alguna simetría (cristales líquidos -esferocilindros, Gay-Verne-, paralelepípedos, etc...) en situaciones no homogéneas. La teoría demuestra que, en la función de correlación a dos cuerpos  $\rho^{(2)}$ , hay grados de libertad que pueden ser integrados previamente y que no afectaran al comportamiento del sistema (lo cual se sigue del hecho de que el promedio interviene en

ecuaciones como la ecuación de la energía, la del virial, la de la compresibilidad y en las expresiones de las teorías de perturbaciones a primer orden).

Este capítulo está basado en el artículo: C. Rascón, L. Mederos, G. Navascués, *Perturbation Theory for Classical Solids*, *Physical Review Letters*, **77**, 2249 (1996).

## Bibliografía 6

- [*Bolhuis & Frenkel*, 1994]  
P. Bolhuis, D. Frenkel, *Physical Review Letters* **72**, 2211 (1994). Véase, también, P. Bolhuis, M. Hagen, D. Frenkel, *Physical Review E*, **50**, 4880 (1994).
- [*Choi et al.*, 1991]  
Y. Choi, T. Ree, F.H. Ree, *Journal of Chemical Physics*, **95**, 7548 (1991).
- [*Denton & Löwen*, 1997]  
A.R. Denton, H. Löwen, *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**, L1 (1997).
- [*Hansen & Verlet*, 1969]  
J.P. Hansen, L. Verlet, *Physical Review*, **184**, 151 (1969).
- [*Henderson & Grunke*, 1975]  
D. Henderson, E.W. Grunke, *Journal of Chemical Physics* **63**, 601 (1975).
- [*Hoover & Poirier*, 1962]  
W.G. Hoover, J.C. Poirier, *Journal of Chemical Physics* **37**, 1041 (1962).
- [*Kirkwood*, 1935]  
J.G. Kirkwood, *Journal of Chemical Physics* **3**, 300 (1935).
- [*Kyrlidis & Brown*, 1993]  
A. Kyrlidis, R.A. Brown, *Physical Review E*, **47**, 427 (1993).
- [*Likos et al.*, 1994]  
C.N. Likos, Zs.T. Németh, H. Löwen, *Journal of Physics: Condensed Matter* **6**, 10965 (1994). Véase, también, la crítica, C. Rascón, G. Navascués, L. Mederos, *Journal of Physics: Condensed Matter* **7**, 8211 (1995).
- [*Masson & Kazandjian*, 1993]  
T. Masson, L. Kazandjian, *Journal of Chemical Physics* **99**, 2275 (1993).
- [*Mederos et al.*, 1994]  
L. Mederos, G. Navascués, P. Tarazona, *Physical Review E*, **49**, 2161 (1994).
- [*Meeron & Siegert*, 1968]  
E. Meeron, A.J.F. Siegert, *Journal of Chemical Physics* **48**, 3139 (1968).

- [Percus, 1964]  
J.K. Percus, *Pair Distribution Function*, en *The Equilibrium Theory of Classical Fluids*, H.L. Frisch y J.L. Lebowitz (eds.) (Benjamin, Nueva York, 1964).
- [Rascón et al., 1995a]  
C. Rascón, G. Navascués, L. Mederos, *Physical Review B*, **51**, 14899 (1995).
- [Rascón et al., 1995b]  
C. Rascón, L. Mederos, G. Navascués, *Journal of Chemical Physics*, **103**, 9795 (1995).
- [Stillinger, 1971]  
F.H. Stillinger, *Journal of Computational Physics* **7**, 367 (1971).
- [Tarazona, 1984]  
P. Tarazona, *Physical Review A*, **31**, 2672 (1985); **32**, 3148 (1985) (erratum). Véase, también, *Molecular Physics* **52**, 81 (1984); **61**, 789 (1987) (erratum).
- [Tejero et al., 1994]  
C.F. Tejero, A. Daanoun, H.N.W. Lekkerkerker, M. Baus, *Physical Review Letters* **73**, 752 (1994).
- [Torrie & Patey, 1977]  
G. Torrie, G.N. Patey, *Molecular Physics* **34**, 1623 (1977).
- [Verlet & Weis, 1972]  
L. Verlet, J.-J. Weis, *Physical Review A*, **5**, 939 (1972). Véase, también, *Molecular Physics*, **24**, 1013 (1972).
- [Weeks et al., 1971]  
J.D. Weeks, D. Chandler, H.C. Andersen, *Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids*, *Journal of Chemical Physics*, **54** 5237 (1971).

## Capítulo 7

# Sistemas Simples con Interacción Repulsiva

*La diferencia entre arte y ciencia es que, si algo funciona en arte, no tienes por qué explicarlo.*

Anónimo, oído en Internet.

### Resumen

---

La teoría desarrollada en el capítulo anterior se emplea para describir el comportamiento termodinámico de ciertos sistemas coloidales esféricos. La teoría proporciona resultados consistentes con resultados de simulación por ordenador, de los que sólo se dispone para un pequeño rango de parámetros, y predice el comportamiento de los sistemas para valores aún no estudiados. Es capaz, a su vez, de mostrar la influencia de la forma funcional del potencial de interacción en el diagrama de fases, de la cual resulta depender comprometedoramente.

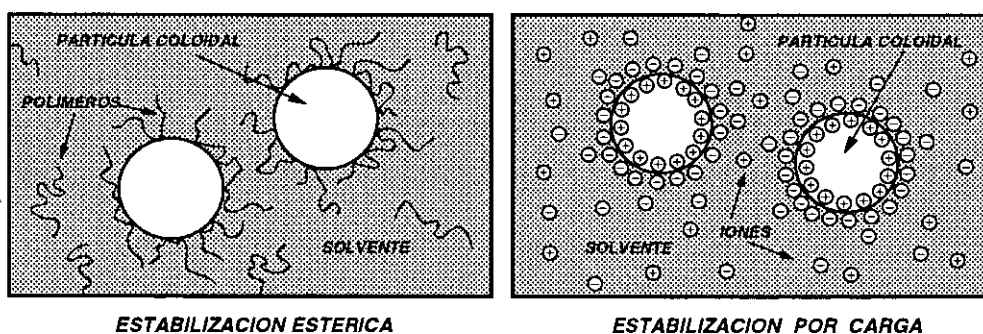
---



## 7.1 Introducción

Pueden encontrarse, hoy en día, sistemas cuyo comportamiento puede asimilarse al de un sistema simple. Es el caso de cierta clase de coloides. Un *coloide* es una agrupación de átomos o moléculas formando agregados cuyo tamaño es, a lo sumo, de  $1\mu\text{m}$  [Murrel & Jenkins, 1994]. Existen diversos métodos para formarlos, siendo el más común mediante el precipitado rápido de una disolución. La rapidez del proceso determina fuertemente la forma de las partículas coloidales. A mayor velocidad, mayor homogeneidad en los tamaños y las formas. En la actualidad, pueden conseguirse coloides cuya dispersión en tamaños es despreciable a todos los efectos y suponer que las partículas son idénticas no entraña ningún error. A estos sistemas se los denomina *monodispersos*.

Una vez formados, algunos coloides comienzan a formar agregados cada vez mayores, por adhesión de las partículas, y acaban formando una mezcla, por lo general grumosa, mediante un proceso denominado *floculación* o *coagulación*. Otros, en cambio, se encuentran en equilibrio termodinámico como partículas en disolución. Estos últimos necesitan, obviamente, un mecanismo que impida la floculación y que se conoce por *estabilización*. Dos son los mecanismos que estabilizan las disoluciones coloidales, las cargas eléctricas (*estabilización por carga*) y la adsorción de partículas neutras en su superficie (*estabilización estérica*).



**Figura 7.1:** La estabilización de disoluciones coloidales puede ser de dos tipos: estérica o por carga. En la primera, ciertas partículas neutras, por lo general polímeros, se adhieren a los coloides y evitan de este modo la floculación. Cuando el coloide puede adquirir carga -o ciertas moléculas cargadas se adhieren a la superficie-, se forma una segunda capa de iones cargados procedentes del solvente que impiden, nuevamente, la floculación.

La estabilización estérica [Napper, 1983] se debe comúnmente al hecho de que ciertos polímeros quedan adheridos a la superficie de la partícula coloidal por alguna de sus partes, no necesariamente los extremos, quedando libres por otras. Este es el caso de los polímeros formados por moléculas de diferentes tipos, algunas de las cuales sienten una fuerte atracción por un entorno polar, como el agua, mientras que otras evitan dicho entorno a toda costa. En definitiva, la partícula coloidal queda rodeada por los polímeros de forma que, al encontrarse con otra partícula similar,

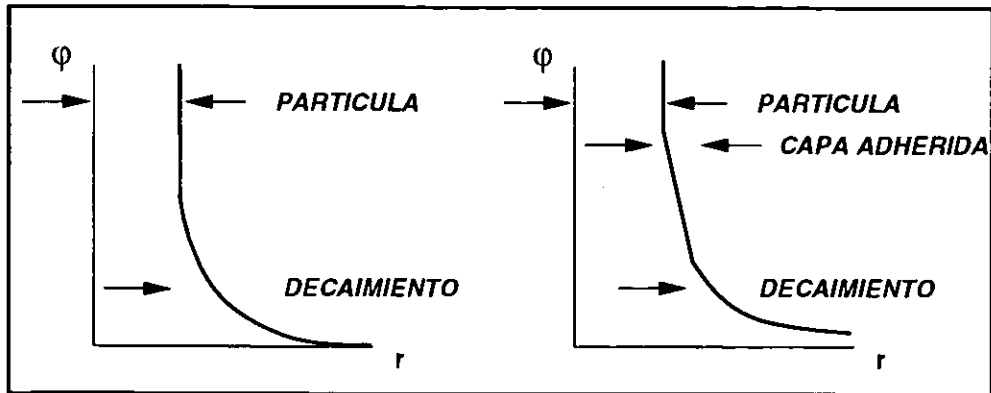


Figura 7.2: Posibles potenciales repulsivos para partículas coloidales cargadas. Dependiendo de la distribución de carga, puede modelarse por un potencial DLVO (izquierda) o hay que modificarlo cerca de la superficie de la partícula para tener en cuenta los iones menos móviles (derecha) [Murrell & Jenkins, 1994].

ambas partículas no llegan nunca a tocarse por efecto de los polímeros (véase la figura 7.1). El efecto de éstos es una repulsión entre las partículas. Puede darse el caso de que dichos polímeros queden levemente *enganchados* entre ellos y den lugar a una atracción efectiva o incluso a la coagulación de los coloides. La interacción -incluido su signo- es, pues, fuertemente dependiente del solvente. Éste puede hacer, por ejemplo, que los polímeros queden sueltos o que se repliegan sobre sí mismos [Poon & Pusey, 1995].

Si las partículas coloidales pueden adquirir carga eléctrica, éstas se distribuirán en su superficie. Los iones del solvente, en ese caso, se distribuirán en torno a la partícula con el fin de apantallar las cargas y se formará una segunda capa de cargas opuestas<sup>1</sup>. Al sistema combinado se lo conoce por *Capa de Stern*. Las partículas coloidales, por tanto, sufren un potencial de interacción entre las mismas. Los primeros intentos por modelar dicha interacción se deben a Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek [Derjaguin & Landau, 1941, Verwey & Overbeek, 1948] que consiguieron expresar dicha repulsión como un potencial efectivo entre los coloides cuya forma es la de un potencial Yukawa repulsivo a partir de la superficie de la partícula, conocido como *Potencial DLVO*. La segunda capa de iones apantalla la fuerte repulsión, que desaparece a distancias del orden de la llamada *Longitud de Apantallamiento de Debye*<sup>2</sup>. Intentos por mejorar dicho potencial efectivo afirman la exactitud de sus predicciones [Löwen et al., 1993]. Muchas moléculas biológicas se encuentran en esta situación. La famosa técnica llamada *Electroforesis* no consiste sino en aplicar un campo eléctrico a un sistema coloidal, de tal modo que las partículas se mueven en la dirección del

<sup>1</sup> En las partículas eléctricamente neutras pueden, a su vez, quedarse adheridos, de forma permanente, iones de un cierto signo y, obviamente, su comportamiento es similar.

<sup>2</sup> Llamada así por la conocida teoría de Debye y Hückel [Debye & Hückel, 1923]. Injustamente olvidado, dicha teoría fue introducida con anterioridad [Gouy, 1910, Chapman, 1913].

campo. El potencial de interacción entre las partículas, que puede estudiarse a partir de estos movimientos, depende crucialmente del pH del medio y puede fácilmente variarse a voluntad [Murrell & Jenkins, 1994].

Existe otro efecto importante en las disoluciones coloidales, llamado *Efecto Depletivo* y de origen entrópico. Aparece cuando en la disolución están presentes partículas *libres* de un tamaño considerablemente menor que los coloides. La entropía del sistema aumenta cuando las partículas pequeñas disponen de más espacio para moverse. Esto se traduce en un efecto *atractivo* entre los coloides, que dejan más espacio libre cuando están próximos entre sí.

Añadida, aparece a su vez la interacción de Van der Waals, de carácter atractivo. En definitiva, el potencial de interacción presenta, no sólo un amplio abanico de posibilidades, sino la posibilidad de variarlo mediante diferentes medios. Como se puede comprender, los diagramas de fase de estas sustancias son de gran riqueza y, a veces, complejidad. Por ejemplo, aparecen condensaciones gas-líquido similares a las de los sistemas simples y llegan a cristalizar formando redes cristalinas. En la figura 7.3, pueden verse claramente formando redes FCC.

Para lograr comprender cómo se van a comportar los sistemas coloidales, se necesita una teoría que dé buenos resultados para una amplia gama de potenciales. En concreto, es interesante que describa correctamente las fases densas.

## 7.2 Teoría de Potenciales Repulsivos

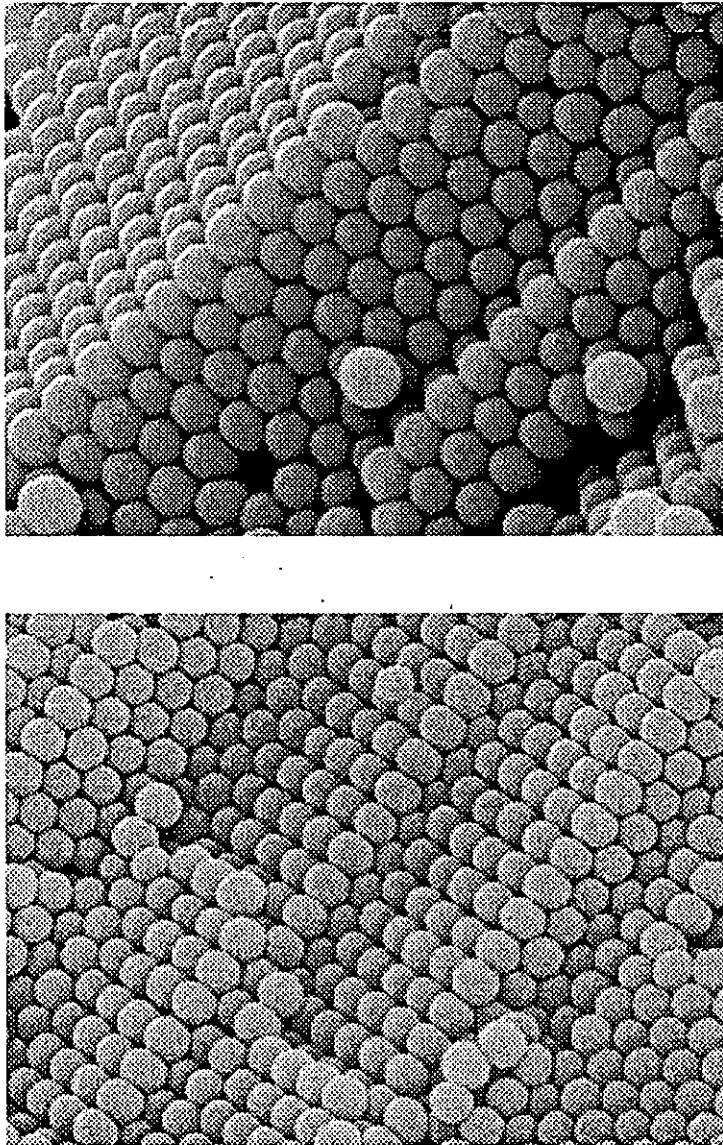
Los primeros trabajos que demostraron la existencia de transiciones sólido-sólido en sistemas con potenciales repulsivos se llevaron a cabo hace dos décadas [Kincaid et al., 1976, Alder & Young, 1979]. Se introdujo por entonces el modelo *Potencial de Hombro Cuadrado* (HSSS) [Kincaid et al., 1976],

$$\varphi_{HSSS}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ \epsilon, & \sigma \leq r < \sigma + \delta \\ 0, & r \geq \sigma + \delta, \end{cases} \quad (7.1)$$

que es similar al pozo cuadrado, pero con el cambio  $\epsilon \leftrightarrow -\epsilon$ . Este modelo describe *grosso modo* las interacciones entre ciertos coloides.

Recientemente, se ha estudiado este potencial en el rango  $\delta/\sigma \ll 1$  mediante simulaciones por ordenador [Bolhuis & Frenkel, 1997], encontrando transiciones isoestructurales sólido-sólido similares a las descritas en el capítulo anterior con el potencial pozo cuadrado [Bolhuis & Frenkel, 1994]. Vamos a aplicar nuevamente la teoría de perturbaciones formulada en el capítulo previo a este sistema. Emplearemos, a su vez, un potencial DLVO, consistente en una esfera dura y un Yukawa repulsivo,

$$\varphi_{HSRY}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ \lambda \frac{e^{-\kappa(r-\sigma)}}{r/\sigma}, & r \geq \sigma, \end{cases} \quad (7.2)$$



**Figura 7.3:** Cristales FCC formados por partículas de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) cuyo tamaño aproximado es 400nm. Puede comprobarse, por la disposición de las partículas en las caras, la red en la que están ordenadas. Estas muestras proceden de cristales coloidales en los que el solvente se ha evaporado [Mínguez et al., 1997]. (Agradezco la cortesía del Grupo de Cristales Fotónicos del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC) por facilitarme estas imágenes)

al que nos referiremos con las siglas HSRY. Comparando los resultados de ambos sistemas, podremos comprobar cómo influye la forma del potencial de interacción en el diagrama de fases. En este caso, la teoría servirá para hacer predicciones sobre modelos de los que no hay simulaciones disponibles. Servirá, por tanto, para augurar el comportamiento de sistemas físicos aún no estudiados o para descartar modelos cuyos resultados son inaceptables.

### Elección de Unidades

A la vista de la forma funcional de los potenciales, se comprueba que tanto  $\epsilon$  como  $\lambda$  juegan el papel de escalas energéticas. En consecuencia, serán absorbidos en la temperatura,  $T$ , y no los tendremos más en cuenta. De igual modo, el tamaño de la partícula,  $\sigma$ , proporciona las unidades de longitud y se asumirá que escala las cantidades convenientemente: las distancias serán proporcionales a dicho parámetro, las densidades inversamente proporcionales al cubo del parámetro, etc.

Nos quedan, pues,  $\delta$  y  $\kappa$  para determinar el alcance del potencial (es decir,  $\delta/\sigma$  y  $\kappa\sigma$  en las antiguas unidades). El alcance disminuirá en los límites  $\delta \rightarrow 0$  y  $\kappa \rightarrow \infty$ .

## 7.3 Comportamiento a Temperatura Cero

Se espera que la teoría de perturbaciones se comporte mal a bajas temperaturas<sup>3</sup>. Por esta razón, vamos a calcular previamente el comportamiento de los sistemas mencionados a temperatura  $T = 0$ . Así, conoceremos el límite que debemos alcanzar a bajas temperaturas, lo cual nos permitirá extrapolar los resultados desde las temperaturas a las cuales la teoría deje de ser fiable y obtendremos una descripción global del diagrama de fases.

### 7.3.1 El modelo HSSS

Si la temperatura es suficientemente baja, las partículas del sistema dispondrán de muy poca energía y el escalón de altura 1 del potencial HSSS será, a todos los efectos, un potencial de altura infinita. Esperamos, pues, un comportamiento similar al de un sistema HS, cuyo diámetro no sea 1 sino  $1 + \delta$ . Este sistema cristalizará en una red FCC a una densidad  $(1 + \delta)^3 \rho_L \approx 0.946$  y fundirá a  $(1 + \delta)^3 \rho_S \approx 1.040$ , como cualquier sistema HS. Un primer empaquetamiento compacto se alcanzará a  $(1 + \delta)^3 \rho'_{CP} = \sqrt{2}$ . Sin embargo, el sistema admite densidades mayores (hasta su empaquetamiento máximo,  $\rho_{CP} = \sqrt{2}$ ), aunque a un coste energético inmenso, no cabe duda. Si aumentamos la densidad a partir de  $\rho'_{CP}$ , el sistema estará en equilibrio cuando consiga minimizar su energía, y la entropía no jugará papel alguno. Cuando  $\delta$  sea pequeño, el sistema no tendrá más alternativa que cristalizar a su densidad máxima (y aquí aparece lo que será la transición sólido-sólido isoestructural). Si, por el contrario, el valor de  $\delta$  permite reagrupamientos entre los átomos, podrían aparecer otras estructuras menos compactas: BCC, SC... En la figura 7.4, se muestra una

<sup>3</sup>En nuestro caso, con un núcleo duro, debe ser exacta en el límite  $T \rightarrow \infty$ . Es decir, su exactitud será la del funcional HS que hayamos empleado.

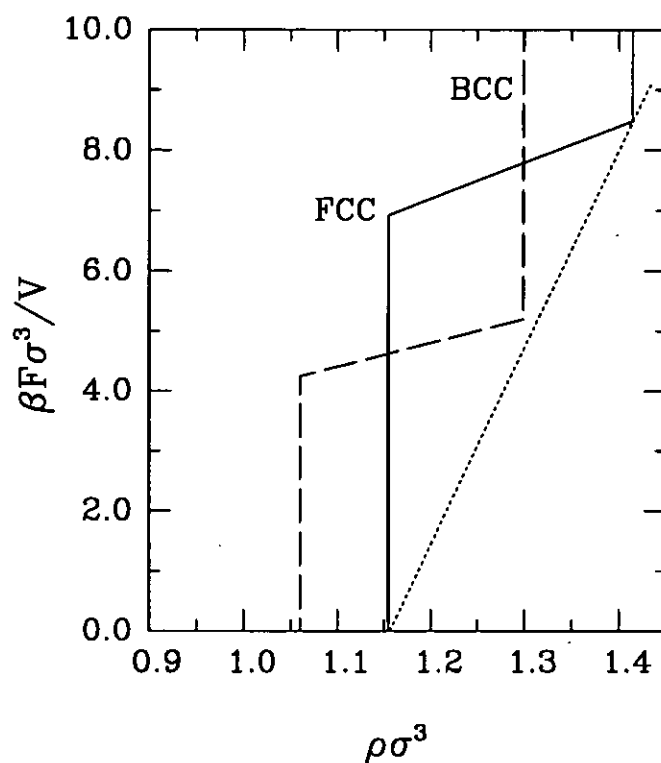


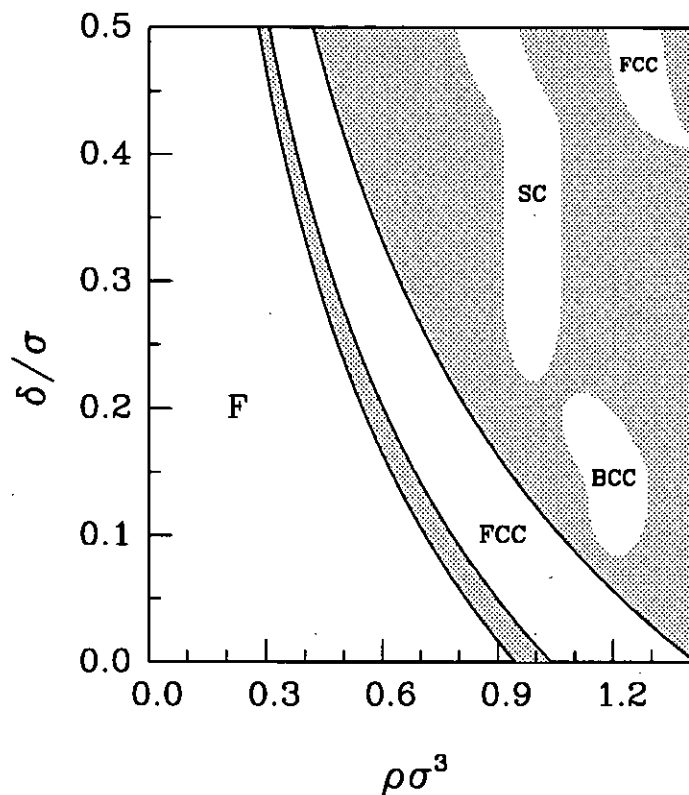
Figura 7.4: Energía libre del modelo HSSS a  $T = 0$  para  $\delta = 0.07$  frente a la densidad media. Se muestra la energía para dos tipos de redes, FCC (línea continua) y BCC (línea a trazos), donde las partículas se suponen inmóviles en sus posiciones de equilibrio. Nótese el salto abrupto que se produce cuando la distancia entre las partículas es menor que  $1 + \delta$ . La línea punteada es la tangente común entre el primer empaquetamiento compacto y el siguiente estado de equilibrio, en este caso, el verdadero empaquetamiento compacto del sistema.

construcción que permite establecer la siguiente estructura que minimiza la energía. Se observa que, para  $\delta = 0.07$ , la estructura BCC tiene menor número de vecinos y, por tanto, su salto energético es menor. A pesar de ello, la red FCC no le *permite* estabilizarse. Si aumentamos el valor de  $\delta$  todavía más, aparecerán saltos progresivos en estas funciones, debido a que el alcance del potencial llega a los progresivos vecinos y se estabilizan redes aún menos compactas que la BCC. Este cálculo determina los dos primeros valores para los que aparecen estructuras intermedias entre  $\rho'_{CP}$  y  $\rho_{CP}$ . Cuando  $\delta^3 = 4\sqrt{2/3} - 1$  ( $\delta \approx 0.081$ ), existirá una coexistencia FCC-BCC. A partir de  $\delta^3 = 2\sqrt{2} - 1$  ( $\delta \approx 0.223$ ), se espera una coexistencia FCC-SC. En la figura 7.5, se representa el diagrama de fases para diferentes valores de  $\delta$  y aparecen las mencionadas estructuras intermedias. Las zonas oscuras representan coexistencia entre las fases y las zonas claras regiones de estabilidad. De acuerdo con la discusión anterior y la figura 7.4, las fases de estabilidad de estas estructuras intermedias deberían ser líneas sin extensión (en el eje de las densidades). Aparecen como *islas* para hacer menos severa la suposición anterior de que las partículas se encuentran fijas en torno a su posición de equilibrio. El contorno de las islas es arbitrario. No puede asegurarse categóricamente su estabilidad puesto que alguna de las fases podría resultar mecánicamente inestable frente a deformaciones de cizalladura.

### 7.3.2 El modelo HSRY

El análisis de este modelo no puede, claramente, llevarse a cabo con los mismos argumentos que el anterior. Pero, como tiene un núcleo duro, presentará también una densidad de empaquetamiento compacto,  $\rho_{CP} = \sqrt{2} \approx 1.4142$ . En cambio, por el hecho de que la interacción es repulsiva a *cualquier* distancia, el equilibrio se alcanzará a  $T = 0$  en una fase cristalina a cualquier densidad.

Una suma a la red, similar a las sumas de Ewald [Ewald, 1921], nos proporcionará el criterio de la red más estable a dicha temperatura. Sin embargo, por el hecho de ser *suave*, podemos aplicar un sencillo análisis de modelo de celdas (véase §2.4.6) y extender el diagrama de fases a bajas temperaturas. En la figura 7.6, podemos ver el diagrama de fases calculado por este método. Compruébese que, si el alcance es pequeño,  $\kappa \gg 1$ , la única contribución apreciable a la energía vendrá de los primeros vecinos y crecerá desmesuradamente con la distancia entre ellos. La red FCC tiene 12 primeros vecinos, mientras que la BCC sólo 8. A pesar de ello, a la misma densidad, los primeros vecinos de la BCC están mucho más próximos que los correspondientes de la FCC -que aprovecha mucho mejor el espacio-. Por ello, la energía de la segunda es menor, y resulta ser la fase estable. Al aumentar  $\kappa$ , el potencial alcanza a los primeros vecinos de la FCC, especialmente cuando están muy próximos -es decir, a altas densidades-, y el hecho de tener menos primeros vecinos es conveniente energéticamente. Aparece, pues, un rango de estabilidad de la estructura BCC a su densidad máxima (el empaquetamiento compacto de esta red), cuando  $\kappa \approx 1.9$ . Según se aumenta el alcance, se estabiliza esta red en un rango mayor de densidades y, cuando el alcance es máximo,  $\kappa \approx 0$ , es estable en todo el rango de densidades posibles para dicha red. Obviamente, si la densidad es mayor que el empaquetamiento compacto BCC, el sistema cristalizará, por fuerza, en la red FCC. En dicho límite,



**Figura 7.5:** Diagrama de fases del modelo HSSS a  $T = 0$  para distintos valores de  $\delta$ . Las zonas sombreadas representan coexistencia entre fases. A densidades bajas aparece una fase fluida (F), que acaba cristalizando en una red FCC. Cuando la densidad es mayor que  $(1 + \delta)^3 \rho_S \approx 1.040$ , el sistema sufre una transición de fase a otra estructura. Si  $\delta = 0$ , recuperamos el sistema HS. Para valores de  $\delta$  pequeños, aparece una transición FCC-FCC (la segunda FCC corresponde a la línea vertical que enmarca la figura por la derecha y que corresponde al empaquetamiento compacto del sistema,  $\rho_{CP} = \sqrt{2} \approx 1.4142$ ). Según aumenta el alcance del potencial, pueden aparecer otras estructuras.



pueden aparecer, sin duda, estructuras cristalinas menos compactas -SC, por ejemplo cuyo número menor de vecinos será conveniente si el alcance es grande. No las vamos a tener en cuenta, a pesar de ello, porque un alcance tan largo no parece que tenga visos de existir en la naturaleza y, principalmente, porque los funcionales existentes para el sistema HS describen francamente mal esa fase [Lutsko & Baus, 1990]. Puede comprobarse, calculando las constantes elásticas del cristal, que la fase BCC es estable frente a deformaciones de cizalladura si  $\kappa < 8$ . Para ese valor, el módulo de cizalladura en la dirección [110] se hace negativo.

A temperatura finitas,  $T \ll 1$ , el modelo de celdas predice que la estructura BCC pierde progresivamente su estabilidad frente a la red FCC (véase la figura 7.6). La entropía, que empieza a jugar un pequeño papel, prefiere la segunda estructura porque las partículas se encuentran menos localizadas, ya que, a la misma densidad, disponen de más espacio para vibrar.

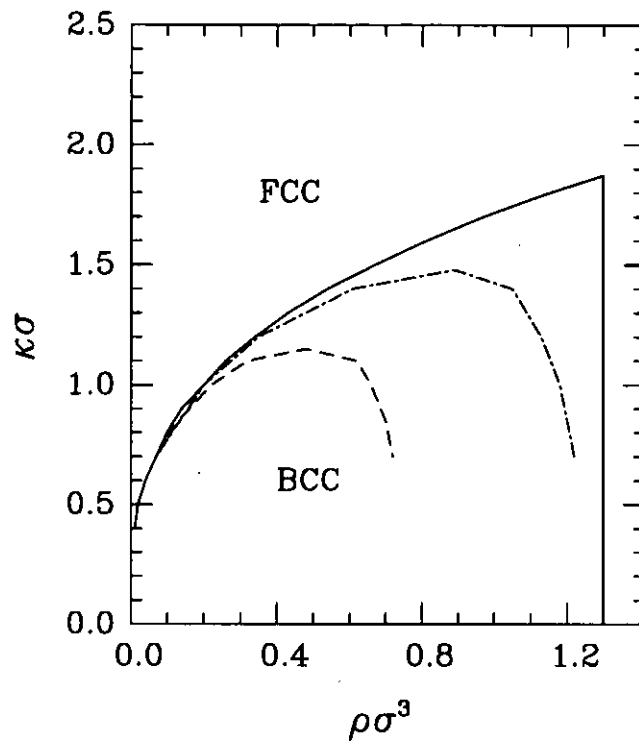
## 7.4 Resultados

Aplicando la teoría de perturbaciones formulada en el capítulo anterior, podemos calcular los diagramas de fase de los sistemas que nos conciernen.

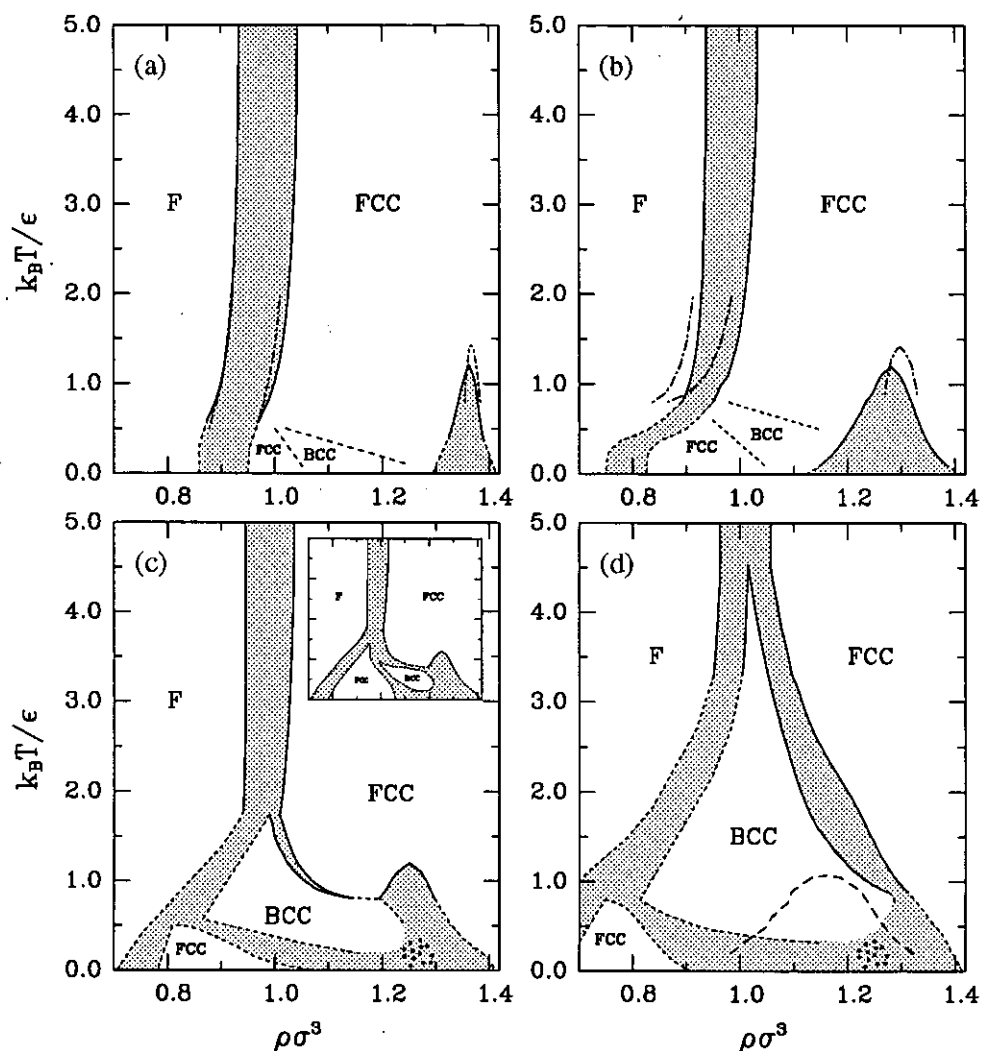
### 7.4.1 El modelo HSSS

Se muestran, en la figura 7.7, los diagramas de fase de este modelo para cuatro valores distintos del parámetro  $\delta$ : (a) 0.03, (b) 0.08, (c) 0.10 y (d) 0.16. Tan solo se dispone de datos de simulación en los dos primeros casos [Bolhuis & Frenkel, 1997], y se representan convenientemente. Las principales características de los resultados son las siguientes:

- Aparece una transición isoestructural FCC-FCC a bajas temperaturas y altas densidades que se asemeja a la descrita en el capítulo anterior para el potencial pozo cuadrado. En ambos casos, la transición tiene lugar para valores pequeños del alcance  $\delta$  y se ensancha progresivamente al aumentar su valor. De igual modo, la temperatura crítica es muy poco dependiente de  $\delta$  en ambos modelos, aunque sus valores difieren. La diferencia más importante es el rango de valores de  $\delta$  en los que existe dicha transición. Si bien en el modelo SW ya ha desaparecido cuando  $\delta = 0.08$ , en éste todavía existe para un valor  $\delta = 0.15$ . Puede comprobarse a primera vista que los resultados teóricos son consistentes con los resultados de simulación, donde es posible la comparación.
- Aparece una estructura BCC estable a temperaturas y densidades intermedias para  $\delta \geq 0.08$  y, como veremos, posiblemente para valores aún menores. Esta estructura se hace más y más estable al aumentar el alcance y llega a sobreponerse a la transición isoestructural FCC-FCC (véase la figura 7.7 (c) y (d)). A temperaturas altas, la fase pierde su estabilidad y acaba desapareciendo en un punto triple FLUIDO-BCC-FCC, aunque cabe la posibilidad de un punto triple FCC-BCC-FCC para un rango de valores de  $\delta$ , según se indica en el recuadro interior de la figura 7.7 (c). Lamentablemente, no existen simulaciones en esta



**Figura 7.6:** Diagrama de fases del modelo HSRY a  $T \ll$  para distintos valores de  $\kappa$ . La línea continua representa  $T=0$ . Cuando el alcance es corto (parte superior) sólo es estable la fase FCC. Si éste aumenta, aparece un rango de densidades en la que la fase estable es la BCC. Nótese que acaba bruscamente a la densidad de empaquetamiento máximo de esa fase,  $\rho_{CP}^{BCC} = 3\sqrt{3}/4 \approx 1.299$ . A densidades mayores, sólo la estructura FCC es posible. Las líneas discontinuas representan las temperaturas  $T=0.0001$  (líneas y puntos) y  $T=0.0005$  (sólo líneas). Al aumentar la temperatura, la BCC aparece menos estable que la FCC. Adviértase que las líneas corresponden a coexistencias en transiciones de primer orden y, por tanto, tienen una anchura finita (que no puede ser representada a esta escala).



**Figura 7.7:** Diagrama de fases del modelo HSSS para distintos valores de  $\delta$ : (a) 0.03, (b) 0.08, (c) 0.10 y (d) 0.16. Las regiones sombreadas corresponden a zonas de coexistencia de fases. Las líneas continuas son las predicciones de la teoría. Se muestran también, en líneas discontinuas (líneas y puntos), los resultados de simulación para  $\delta=0.03$  y  $\delta=0.08$ , únicos disponibles [Bolhuis & Frenkel, 1997]. Se predicen también otras líneas de coexistencia (líneas discontinuas) en base a la teoría a  $T=0$  y a la topología del diagrama de fases, que sólo pretenden ser indicativas de la existencia de la fase en cuestión alrededor de esa zona (explicación en el texto). Para  $\delta=0.10$  y  $\delta=0.16$ , no se puede determinar taxativamente la estabilidad de la fase BCC a bajas temperaturas y esto se representa por un conjunto de puntos. En la figura (c), se propone una topología distinta del diagrama de fases en el recuadro interior. La transición isoestructural FCC-FCC va desapareciendo cuando  $\delta$  aumenta para dar paso a la fase BCC y, en la figura (c), ya no aparece. Se muestra, no obstante, en largas líneas discontinuas para indicar que sigue produciéndose entre estados metaestables.

estructura. La teoría, no obstante, sirve en este caso como indicación de dónde puede aparecer dicha fase.

Podemos especular sobre la topología del diagrama de fases y proponer zonas de coexistencia de fases, que hemos representado por líneas discontinuas de trazos cortos. Estas líneas son arbitrarias, en el sentido de que no podemos establecer su localización. Sin embargo, todas las evidencias en conjunto (continuidad del diagrama de fases según cambia el valor del alcance, resultados a  $T=0$ , resultados de la teoría a altas temperaturas) establecen la necesidad de su existencia. Por ejemplo, en base a los resultados a  $T=0$ , debería aparecer una zona de estabilidad de la estructura BCC para  $\delta = 0.10$  y  $\delta = 0.16$  a esa temperatura. La estabilidad mecánica frente a la cizalladura podrá precisar su existencia. En las figuras 7.7 (c) y (d), esta zona se representa por un conjunto de puntos oscuros. En caso de que no fuera estable, nos encontraríamos con un punto triple FCC-BCC-FCC a bajas temperaturas a partir del cual, la fase BCC se haría estable. Señalemos, en cualquier caso, la necesidad de una fase FCC reentrante.

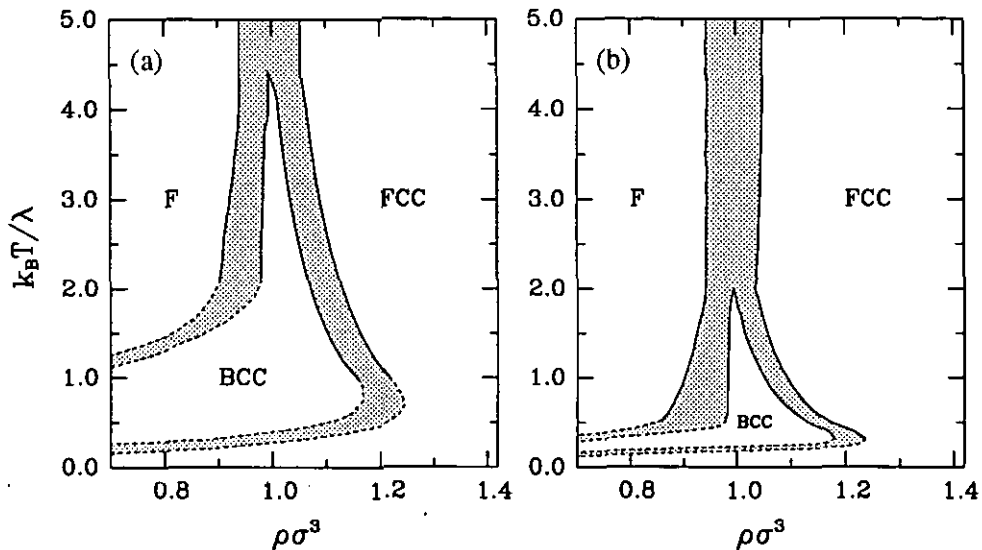
Debe hacerse hincapié en que la teoría precisa de un funcional HS que describa las fases sólidas convenientemente. La fase BCC, sin embargo, está en general muy mal descrita<sup>4</sup>, tal y como vimos en §2.4.10. Consecuentemente, los resultados obtenidos por la teoría para esa fase son cuantitativamente peores que los de la fase FCC, especialmente para densidades altas -donde los funcionales se comportan peor-. Este error se subsanará, claramente, a la par que mejore el funcional empleado como referencia.

#### 7.4.2 El modelo HSRY

Se muestran, en la figura 7.8, los diagramas de fase de este modelo para dos valores distintos del parámetro  $\kappa$ : (a) 5, (b) 10. Comentemos las principales características de los resultados:

- La transición isoestructural FCC-FCC, que aparecía en el modelo anterior a altas densidades, no se presenta. Sin embargo, este mismo modelo con *atracción* en lugar de *repulsión*, sí la presenta [Bolhuis & Frenkel, 1994, Rascón et al., 1995]. A la vista de que el codo cuadrado resulta ser más efectivo que su homólogo atractivo en dar lugar a la transición isoestructural, podría esperarse un comportamiento similar para los modelos con potencial Yukawa. Nada más lejos de la realidad. Después de comprobar minuciosamente el régimen de altas densidades de potenciales HSRY en el rango  $10 < \kappa < 100$ , no hemos hallado ningún indicio de tal transición, que se materializa en que la energía libre, en función de la densidad, se presenta cóncava en la zona de inestabilidad del sistema frente a la separación de fases. Esto concuerda con la falta de algún indicio que la acompañara a  $T=0$  (recordemos que esta transición se podía intuir, en ese límite, para el sistema HSSS).

<sup>4</sup>Los avances en el desarrollo de funcionales FMT parecen indicar que serán éstos los que consigan dar una descripción física coherente de las estructuras sólidas poco compactas.



**Figura 7.8:** Diagrama de fases del modelo HSRY para distintos valores de  $\kappa$ : (a) 5, (b) 10. Las regiones sombreadas corresponden a zonas de coexistencia de fases. Las líneas continuas son las predicciones de la teoría. Se predicen también otras líneas de coexistencia (líneas discontinuas) en base a la teoría a  $T=0$  y a la topología del diagrama de fases, que sólo pretenden ser indicativas de la existencia de la fase en cuestión alrededor de esa zona (explicación en el texto).

- Existe una región de estabilidad de la estructura BCC a densidades y temperaturas intermedias entre el fluido y el sólido FCC. Dicha fase desaparece, al aumentar la temperatura, en un punto triple FLUIDO-BCC-FCC. Esto se explica fácilmente por la existencia del núcleo duro. En el límite de altas temperaturas, el sistema se comportará como un sistema HS, con dos únicas fases, fluido y FCC. Recientemente, se ha obtenido el diagrama de fases de este sistema para  $\kappa = 5$  con una novedosa técnica de simulación [Meijer & El Azhar, 1997]. Sus resultados presentan gran acuerdo cualitativo con las predicciones teóricas, pero difieren significativamente. El punto triple encontrado en la simulación,  $T \approx 0.2$ , es un factor 20 menor que el predicho por la teoría,  $T \approx 4$ . Dado tal desacuerdo, no procede la representación conjunta de ambos resultados. Sin embargo, la imprecisión de la teoría debe achacarse, con gran seguridad, al pésimo comportamiento del funcional HS de referencia para describir la fase BCC. Sin contar con un buen sistema de referencia, no pueden estimarse convenientemente los errores que presenta la teoría. En cualquier caso, la descripción topológica del diagrama de fases es perfecta. Según los resultados presentados a bajas temperaturas, la fase BCC que se muestra en los diagramas de fase *debe* desaparecer en otro punto triple FLUIDO-BCC-FCC. Meijer y El Azhar, a su vez, encontraron dicho punto triple en la simulación. Parece ser que esta es una característica propia del potencial Yukawa repulsivo, puesto que también se ha observado en

el potencial Yukawa repulsivo sin núcleo duro [Meijer & Frenkel, 1991], pero no en los potenciales repulsivos  $1/r^n$  que decrecen con una potencia de la distancia [Hoover et al., 1972].

Es interesante analizar qué factor es el decisivo en la forma funcional del potencial de interacción para la aparición de la transición isoestructural. Cuando tratamos con potenciales atractivos, el fenómeno es análogo a la condensación de líquido: una pérdida en entropía se compensa con una reducción energética. En cambio, los potenciales repulsivos deben sufrir una transformación inversa. El sistema HSSS, al pasar de un sólido expandido a uno condensado, compensa la ganancia energética con una ganancia entrópica. Cerca del primer empaquetamiento compacto, las partículas se encuentran fuertemente localizadas -puesto que están confinadas por los escalones de sus primeros vecinos-, mientras que cuando dan el salto energético -y se sitúan encima del escalón- se deslocalizan puesto que su movimiento -encima del escalón- no acarrea ninguna variación en la energía. En el caso del sistema HSRY, es obvio que condensarse -acercarse a los primeros vecinos- no facilita, en modo alguno, la deslocalización. Todo lo contrario, puesto que la pendiente del potencial, al aproximarse, aumenta. Parece, pues, que una disminución monótona y creciente del potencial es óbice para que exista tal transición. Es decir, se necesita que la forma del potencial sea tal que existan puntos en los que la pendiente del potencial sea menor -en valor absoluto- que otros a mayor distancia. Matemáticamente<sup>5</sup>, podemos expresar esto como: *Una condición necesaria para que exista transición isoestructural en un sistema cuyo potencial de interacción sea repulsivo,  $\varphi'(r) \leq 0$  donde  $\varphi(r) \neq \infty$ , es que exista un punto  $r_0$  que verifique  $\varphi''(r_0) = 0$  y  $\varphi'''(r_0) < 0$ .* Ahora bien, si el potencial no es derivable, como el potencial de la derecha de la figura 7.2, la condición se expresa más fácilmente: *Si el potencial es continuo pero no es derivable en alguno de sus puntos, digamos  $R$ , pero existen sus derivadas laterales, una condición necesaria para que exista la transición isoestructural es que  $\lim_{r \rightarrow R_-} \varphi'(r) > \lim_{r \rightarrow R_+} \varphi'(r)$ .* El último caso a considerar es el de los potenciales que no sean continuos en un punto, como es el caso del potencial HSSS en  $r = 1 + \delta$ , entonces: *Si el potencial no es continuo en un punto, digamos  $R$ , una condición necesaria para que exista la transición isoestructural es que  $\lim_{r \rightarrow R_-} \varphi(r) > \lim_{r \rightarrow R_+} \varphi(r)$ ,* lo cual verifica, claramente, todos los potenciales repulsivos. Estas condiciones presentan cierta analogía con el criterio, comúnmente aceptado, de que se necesita una parte atractiva en el potencial para que exista una condensación<sup>6</sup>. Las condiciones previas darán lugar a una inestabilidad en la energía libre. De la forma concreta del potencial, depende que la transición se produzca entre estados de equilibrio o entre estados metaestables. En la figura 7.9, se muestran potenciales de interacción candidatos a una transición isoestructural.

<sup>5</sup> A las expresiones siguientes habría, obviamente, que añadirle las condiciones de estabilidad termodinámica de un potencial de interacción: que esté acotado a partir de una cierta distancia, etc...

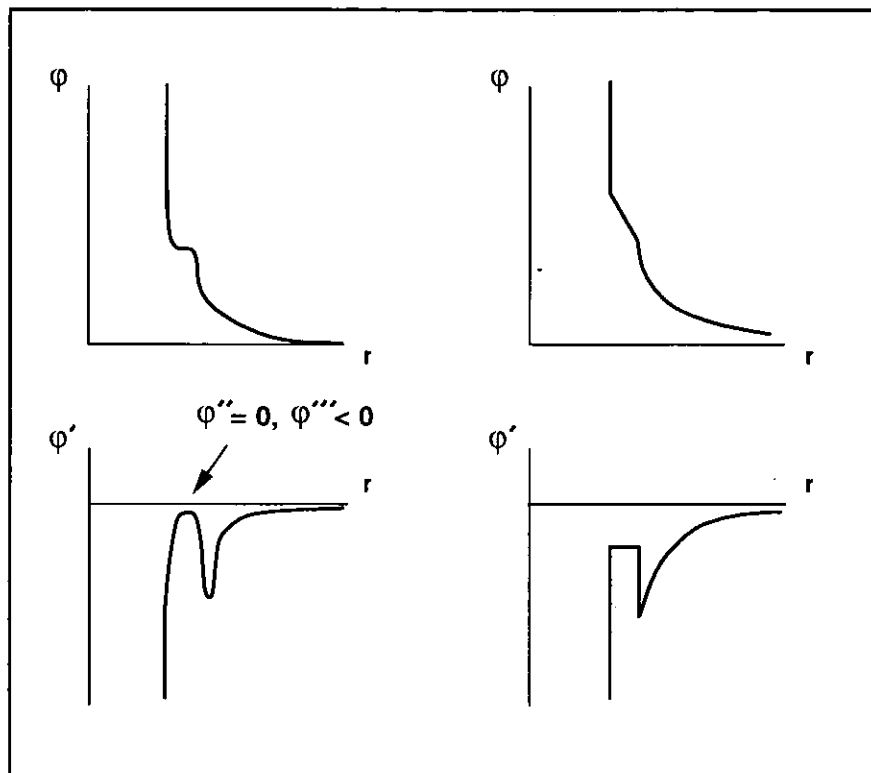
<sup>6</sup> Matemáticamente, una condición necesaria para que exista condensación es que exista un punto  $r_0$  en el que el potencial verifique  $\varphi'(r_0) > 0$  (como el potencial debe estar acotado a largas distancias, de aquí se sigue inmediatamente que puede encontrarse un punto tal que  $\varphi'(r_0) > 0$  y  $\varphi''(r_0) = 0$ ). Para potenciales discontinuos en un punto, digamos  $R$ , la condición necesaria es que  $\lim_{r \rightarrow R_-} \varphi(r) < \lim_{r \rightarrow R_+} \varphi(r)$ .

Compárese con el potencial de la figura 7.2 (parte derecha), que no se espera que presente transición isoestructural alguna. De estas disquisiciones resulta, directamente, que un potencial que cumpla ambas condiciones podrá sufrir dos transiciones de condensación: una debido a la parte atractiva en el rango fluido y otra a la repulsiva, a cortas distancias, en el sólido.

## 7.5 Conclusiones

- Hemos comprobado que una teoría de perturbaciones a primer orden bien formulada puede describir conceptualmente un diagrama de fases complicado correctamente. Es más, cuando se dispone de un sistema de referencia adecuado, puede conseguirse un acuerdo cuantitativo sobresaliente.
- A pesar de que no se dispone, hoy por hoy, de un funcional para la fase cristalina BCC de un sistema HS, lo cual obliga a hacer predicciones *grosso modo* -especialmente a altas densidades-, se comprueba que dicha fase aparece naturalmente cuando la interacción entre las partículas es puramente repulsiva.
- Ligado con esto, la teoría *predice* el rango de parámetros aproximado donde debe estudiarse el comportamiento de dichos sistemas, y marca una guía a seguir por los experimentos y las simulaciones.
- Es notorio el hecho de que los diagramas de fase que resultan de estos potenciales depende críticamente de su forma funcional, como demuestran los resultados y el análisis teórico desarrollado. De este modo, es posible descartar modelos no realistas y proponer modelos nuevos.

Este capítulo está basado en el artículo: C. Rascón, E. Velasco, L. Mederos, G. Navascués, *Phase Diagrams of Systems of Particles Interacting via Repulsive Potentials*, *Journal of Physical Chemistry*, **106**, 6689 (1997).



**Figura 7.9:** Potenciales candidatos a una transición isoestructural. Si las partículas se acercan lo suficiente a sus primeros vecinos, pueden deslocalizarse a costa de aumentar su energía. El balance puede ser negativo, en cuyo caso, aparecerá la mencionada transición.



## Bibliografía 7

- [Alder & Young, 1979]  
B. Alder, D. Young, *Journal of Chemical Physics*, **70**, 473 (1979).
- [Bolhuis & Frenkel, 1994]  
P. Bolhuis, D. Frenkel, *Physical Review Letters* **72**, 2211 (1994). Véase, también, P. Bolhuis, M. Hagen, D. Frenkel, *Physical Review E*, **50**, 4880 (1994).
- [Bolhuis & Frenkel, 1997]  
P. Bolhuis, D. Frenkel, *Journal of Physics: Condensed Matter* **106**, 381 (1997).
- [Chapman, 1913]  
D.L. Chapman, *Philosophical Magazine*, **25**, 475 (1913).
- [Debye & Hückel, 1923]  
P. Debye, E. Hückel, *Physicalische Zeitschrift*, **24**, 185 (1923).
- [Derjaguin & Landau, 1941]  
B.V. Derjaguin, L.D. Landau, *Acta Physicochim. URSS*, **14**, 633 (1941).
- [Ewald, 1921]  
P.P. Ewald, *Annalen der Physik*, **64**, 253 (1921).
- [Gouy, 1910]  
G. Gouy, *Journal de Physique*, **9**, 457 (1910).
- [Hoover et al., 1972]  
W.G. Hoover, D.A. Young, R. Groover, *Journal of Chemical Physics*, **56**, 2207 (1972).
- [Kincaid et al., 1976]  
J.M. Kincaid, G. Stell, E. Goldmark, *Journal of Chemical Physics*, **65**, 2161, 2172 (1976), J.M. Kincaid, G. Stell, *ibid.*, **67**, 420 (1977).
- [Löwen et al., 1993]  
H. Löwen, J.P. Hansen, P.A. Madden, *Journal of Chemical Physics*, **98**, 3275 (1993).
- [Lutsko & Baus, 1990]  
J.F. Lutsko, M. Baus, *Physical Review A* **41**, 6647 (1990).

- [Meijer & El Azhar, 1997]  
E.J. Meijer, F. El Azhar, *Journal of Chemical Physics*, **106**, 4678 (1997).
- [Meijer & Frenkel, 1991]  
E.J. Meijer, D. Frenkel, *Journal of Chemical Physics*, **94**, 2269 (1991).
- [Mínguez et al., 1997]  
H. Mínguez, C. López, F. Meseguer, A. Blanco, R. Mayoral, L. Vázquez, V. Fornés, A. Mifsud, *Applied Physics Letters*, **71**, 1148 (1997).
- [Murrel & Jenkins, 1994]  
J.N. Murrel, A.D. Jenkins, *Properties of Liquids and Solutions*, (John Wiley & Sons, Chichester, 1994).
- [Napper, 1983]  
D.H. Napper, *Polymeric Stabilization of Colloidal Particles*, (Academic, Londres, 1983).
- [Poon & Pusey, 1995]  
W.C.K. Poon, P.N. Pusey, *Phase Transition of Spherical Colloids*, en *Observation, Prediction and Simulation of Phase Transitions in Complex Fluids*, M. Baus, L.F. Rull y J.-P. Ryckaert (eds.), NATO ISA Series, vol. 460, (Kluwer, Dordrecht, 1995).
- [Rascón et al., 1995]  
C. Rascón, L. Mederos, G. Navascués, *Journal of Chemical Physics*, **103**, 9795 (1995).
- [Verwey & Overbeek, 1948]  
E.J.W. Verwey, J.Th. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic*, (Elsevier, Amsterdam, 1948).

## Apéndice A

# Carta a la Academia

### Resumen

---

Se contempla la dificultad en lograr definiciones de los estados de la materia y el desfase de las definiciones actuales.

---

*Exmo. Sr. D. Víctor García de la Concha*  
Secretario de la RAE  
C/ Felipe IV, 4  
28071 MADRID

Madrid, 21 de marzo de 1997

Muy Sr. mío:

Me dirijo a usted porque he podido comprobar que varias entradas de la última edición del diccionario de la RAE son, en mi opinión, equívocas o contienen errores según el conocimiento del que disponemos hoy en día sobre la composición de la materia. Me refiero a las definiciones de *gas*, *líquido* y *sólido*. Podría afirmarse que no dan a entender lo que ordinariamente se entiende por esos estados.

Pero voy a presentarme y a explicarle el motivo por el que llegué a escribir esta carta. Soy un estudiante de tercer ciclo de Física Teórica de la Universidad Autónoma de Madrid. La tesis consiste en una descripción conjunta de los tres estados usuales de la materia; gaseoso, líquido y sólido. En un punto de la redacción cabe preguntarse por la concepción que popularmente se tiene de estos estados y consulté el DRAE en su última edición (1992). Las definiciones que aparecen son las siguientes:

**Gas.** *Fluido, como el aire, que tiende a expandirse indefinidamente y que se caracteriza por su pequeña densidad. Cuando su temperatura es superior a su temperatura crítica, aumenta su presión si se comprime.*

**Líquido.** *Dícese de todo cuerpo cuyas moléculas tienen tan poca cohesión que se adaptan a la forma de la cavidad que las contiene, y tienden siempre a ponerse a nivel; como el agua, el vino, el azogue, etc.*

**Sólido.** *Aplícase al cuerpo cuyas moléculas tienen entre sí mayor cohesión que la de los líquidos.*

Dada mi formación, no puedo considerarme una persona objetiva a la hora de interpretarlas; sin embargo, puedo decirle que dejan translucir ciertas inconsistencias y no transmiten las ideas que rigen actualmente sobre la estructura de la materia.

Hoy por hoy, sabemos que la materia está constituida por moléculas en continuo movimiento. Según la teoría clásica, pierden el movimiento tan sólo cuando la temperatura alcanza el cero absoluto ( $-273^{\circ}$  C). No obstante, esto no llega a cumplirse porque en dicha situación física rige la descripción cuántica de la materia; es decir, ni siquiera alcanzando esa temperatura pierden su movimiento. A las temperaturas y presiones habituales pueden considerarse, en cualquier caso, como partículas en continuo movimiento, chocando unas con otras. Tanto en los gases como en los líquidos, agrupados bajo la denominación de *fluidos*, las partículas se encuentran en un estado de desorden y de continuo cambio de trayectoria. En los sólidos, por contra, las moléculas oscilan alrededor de posiciones fijas, lo cual les otorga las características de tener una forma estable y ofrecer resistencia a las deformaciones. Esta propiedad los diferencia esencialmente de los fluidos que, por su movimiento desordenado, no son capaces de mantener una forma propia. En el peor de los casos, los fluidos más viscosos, como por ejemplo la miel, presentan cierta resistencia; sin embargo, acaban adoptando la forma que se les impone. Dicho esto, parece bastante razonable que los sólidos aparezcan definidos en sí mismos sin hacer referencia a los líquidos -de naturaleza diferente, y con los que no comparten sino una densidad semejante-. A modo de propuesta, me gustaría que consideraran la definición siguiente:

**Sólido.** *Estado de la materia en el que los átomos oscilan alrededor de posiciones fijas, lo cual le otorga una forma estable y la capacidad de ofrecer resistencia a las deformaciones. || Aplíquese también a cualquier cuerpo en ese estado.*

El problema se agrava considerablemente cuando se trata de definir los gases y los líquidos. En esencia, no hay distinción física entre ambos. La diferencia aparece tan sólo en la apreciación cotidiana de unos y otros; es decir, en cuál es su comportamiento respecto a los cánones a los que estamos acostumbrados: las velocidades a las que nos movemos, las fuerzas que somos capaces de imprimir a los objetos, etc. Este hecho, no por todos conocido, se descubrió a partir de los experimentos llevados a cabo en 1822 por Cagniard de la Tour (1777-1859). Este científico francés observó que a cierta temperatura -que dependía de la sustancia en cuestión- los líquidos se tornaban gases sin la necesidad habitual de aportar una cantidad de energía adicional para que la transformación se llevara a cabo -como la que se necesita cuando un líquido se evapora-. En 1863, el físico irlandés Thomas Andrews (1813-1885) demostró finalmente que es posible transformar cualquier sustancia en fase líquida a su fase gaseosa, y viceversa, de un modo continuo -pasando por estados intermedios de los cuales no puede decirse que sean lo uno o lo otro-, concluyendo que ambas fases son sustancialmente iguales.

Las definiciones actuales de gas y líquido que aparecen en el diccionario no tienen en cuenta el hecho anteriormente mencionado. Esto se podría justificar aduciendo que no es de conocimiento general. Sin embargo, permítame que abogue por ello presentando dos argumentos. En primer lugar, porque el diccionario es un medio excelente de propagación de cultura y de conocimientos -máxime cuando los conocimientos a los que me refero datan del siglo XIX-, y por otro, porque, a mi entender, la definición cobra más sentido teniendo en cuenta sus propiedades físicas; no podría ser de otro modo puesto que parten de observaciones de la naturaleza de dichas sustancias.

Sin tener en cuenta todo lo anterior, ambas definiciones son, en su forma actual, inadecuadas y aportan información confusa en cuanto a la caracterización de gases y líquidos. Con referencia a la primera, la de gas, podemos empezar preguntando qué significa que se expande indefinidamente. Un gas en una botella no tiende a expandirse, antes bien, se diría que se adapta a la forma del recipiente que lo contiene. Por otro lado, un gas más ligero que el aire, dejado en libertad, tiende a subir (como los objetos menos densos que el agua tienden a flotar) y a esparcirse y entremezclarse con el aire por los sucesivos choques, distanciándose las moléculas al correr del tiempo; sin embargo, un gas más denso que el aire tiende a bajar. Pongamos como ejemplo las famosas acumulaciones de radón en los sótanos. Esto nos sirve para ligar con la segunda definición. En el caso de que el sótano no tenga corrientes, el radón permanece en la parte baja de la habitación, adoptando la forma conveniente y poniéndose a nivel, desplazando el aire a la parte superior -aunque dado que ambos gases son transparentes no seamos capaces de percibirlo-. El radón, por tanto, se ajustaría perfectamente a la definición de líquido siendo un gas.

Añadido a esto nos encontramos con la referencia a la temperatura crítica en la definición de gas, la temperatura que mencionaba Cagniard de la Tour. La frase no solo oscurece la definición sino que es errónea. Todos los cuerpos aumentan su presión si se los comprime, tanto si son gases, líquidos o sólidos, independientemente de la temperatura a la que se encuentren. Este hecho cierto no contradice en modo alguno la experiencia cotidiana; si se intenta reducir el tamaño de una sustancia, ésta responde ofreciendo resistencia. He de suponer que el redactor de la definición debía referirse al caso concreto en el que el gas se encontrara a una temperatura y presión muy determinadas bajo las cuales se produce la licuefacción; en ese punto, la presión no aumenta porque el gas se convierte paulatinamente en líquido. Pero en esas circunstancias no se puede tener en cuenta tan solo el gas sino que hay que considerar el sistema gas-líquido. De cualquier modo, no parece ser un caso relevante para quien esté interesado en la pura definición de un gas.

Como quedó dicho, parece indispensable hacer uso de conceptos y ejemplos ligados a la experiencia cotidiana para conseguir una definición rigurosa y a la par razonable de las dos fases en cuestión. Pensemos en la sensación de *mojado* que transmiten los líquidos. A pesar de ser quizá una característica discriminadora, no es del todo precisa. Recordemos, por ejemplo, que el agua no es capaz de mojar una hoja de col. Forma infinidad de bolitas de agua en su superficie pero la hoja permanece seca. Por así decirlo, no hace sino impedir el paso al agua. Lo mismo le ocurre al mercurio en la palma de la mano, que no llega a producir la sensación de humedad de los líquidos habituales. Pensemos, por otro lado, en que los gases son difíciles de percibir excepto por el olor o su coloración (cuando la tengan). Esto se debe a que su viscosidad es tan pequeña que en nuestros movimientos no la percibimos; no parece que nos cueste ningún esfuerzo movernos a través del aire. A través del agua, sin embargo, sentimos claramente una oposición al movimiento.

De todo lo anterior, me atrevería a redactar sendas definiciones que les pediría consideraran:

**Gas.** *Fluido de muy baja densidad, como el aire, cuya viscosidad es tan pequeña que no es fácilmente apreciable.*

**Líquido.** *Fluido denso cuya viscosidad es fácilmente apreciable, como*

*el agua, el vino, el azogue, etc. Una característica de algunos fluidos, que sin embargo es habitual considerar general a todos ellos, es su capacidad de mojar ciertas superficies.*

Estas definiciones deberían ir acompañadas de las definiciones complementarias siguientes:

**Fluido.** *Estado de la materia en el que los átomos se mueven de forma desordenada y en todas direcciones, lo cual impide que tenga una forma propia. Dependiendo de su viscosidad se lo califica como líquido o gas, siendo su distinción en última instancia un mero convenio. || Aplíquese también a cualquier cuerpo en ese estado.*

**Mojar.** *Provocar que una substancia líquida se extienda por una superficie, impregnándola.*

**Viscosidad.** *Oposición que ofrece un fluido al movimiento de un cuerpo en su interior.*

Estas definiciones entrañan la dificultad de aceptar una acepción de *viscosidad* que puede no ser del todo común. Una solución fácil sería sustituir dicha palabra en las definiciones de *gas* y *líquido* por la mención explícita de percibir o no la oposición al movimiento a través suyo. Permítame que, a pesar de todo, me muestre partidario de incluir esta acepción de viscosidad que es más general y rigurosa que la popular y que, además, está en perfecta consonancia con el sentido que se le atribuye hoy en día en diversas disciplinas científicas y tecnológicas.

En caso de que le surja algún comentario al respecto, no dude en ponerse en contacto conmigo. Le agradezco la atención prestada y espero que esta carta le sea de alguna utilidad.

Atentamente,

**Carlos Rascón Díaz**

*Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada*  
Facultad de Ciencias, C-V  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID  
28049 MADRID

## Apéndice B

# Teoría de la Medida Fundamental

### Resumen

---

Este apéndice está dedicado a los dos artículos que, a mi entender, dieron lugar a la teoría de la medida fundamental. A lo largo del mismo, se repasan las claves de lo que fueron sus comienzos y se hace eco de los últimos avances en el campo.

---



## B.1 El Funcional HS en 1 Dimensión

El funcional de un sistemas de esferas duras en 1D puede calcularse exactamente [Percus, 1976a, Robledo & Varea, 1981, Percus, 1981], y presenta una forma más o menos sencilla,

$$\mathcal{F}[\rho] = \mathcal{F}_{IDEAL}[\rho] - T \int dx \rho(x) \log[1 - t(x)], \quad (\text{B.1})$$

donde

$$t(x) = \int_x^{x+\sigma} dy \rho(y). \quad (\text{B.2})$$

La función de correlación directa se calcula sin problemas a partir de la expresión (1.81),

$$\begin{aligned} -c(x, x') &= \frac{\Theta(x - x')\Theta(x' + \sigma - x)}{1 - t(x')} + \frac{\Theta(x' - x)\Theta(x + \sigma - x')}{1 - t(x)} + \\ &\int dx'' \frac{\rho(x'')}{[1 - t(x'')]^2} \Theta(x - x'')\Theta(x'' - x + \sigma)\Theta(x' - x'')\Theta(x'' - x' + \sigma), \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

donde  $\Theta$  es la función de Heavyside, definida del siguiente modo:

$$\Theta(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ \frac{1}{2}, & x = 0 \\ 1, & x > 0. \end{cases}$$

En el límite homogéneo,  $\rho(x) \rightarrow \rho$ , tenemos

$$c(x, x') = -\frac{1 - |x - x'| \rho}{(1 - \rho \sigma)^2} \Theta(\sigma - |x - x'|) = c(x - x'),$$

donde se observa que  $c(x) = 0$  si  $|x| > \sigma$ , un ingrediente que recoge la aproximación PY pero que no es correcto en 3D.

## B.2 El Funcional de Percus y Robledo & Varea

Si suponemos que la función  $\rho(x)$  es par, lo cual es bastante general -los casos fuertemente asimétricos pueden, en cualquier caso, simetrizarse-, podemos escribir el funcional del siguiente modo [Percus, 1976b]:

$$\mathcal{F}_{EX}[\rho] = \int dx \rho_1(x) \psi(\rho_2(x)), \quad (\text{B.4})$$

donde

$$\psi(\rho) = -T \log(1 - \sigma\rho)$$

es la energía libre de exceso del fluido de esferas duras en 1D por partícula, y

$$\rho_1(x) = \frac{1}{2} \left[ \rho\left(x + \frac{\sigma}{2}\right) + \rho\left(x - \frac{\sigma}{2}\right) \right] = \int dx' \frac{1}{2} \delta\left(|x - x'| - \frac{\sigma}{2}\right) \rho(x') \quad (\text{B.5})$$

$$\rho_2(x) = \frac{1}{\sigma} \int_{x-\sigma/2}^{x+\sigma/2} dy \rho(y) = \int dx' \frac{1}{\sigma} \Theta\left(\frac{\sigma}{2} - |x - x'|\right) \rho(x')$$

son dos promedios de la densidad en torno al punto  $x$  asociados a la *superficie* y al *volumen* de la esfera.

En base a (B.4), puede sugerirse una forma del funcional de esferas duras en 3D:

$$\mathcal{F}_{EX}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho_1(\mathbf{r}) \psi(\rho_2(\mathbf{r})), \quad (\text{B.6})$$

siendo

$$\rho_1(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \tau_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}')$$

$$\rho_2(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \tau_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}'),$$

dos promedios con ciertas funciones peso,  $\tau_1(\mathbf{r})$  y  $\tau_2(\mathbf{r})$ , que no dependen de la termodinámica del sistema, y donde ahora  $\psi$  es el exceso de energía libre del fluido de esferas duras en 3D.

Las funciones peso podrían determinarse, como en la WDA, obligando a que el funcional generara la función de correlación correcta [Percus, 1982] o, generalizando directamente de las funciones peso en 1D, escribiélas del siguiente modo [Robledo, 1980, Robledo & Varea, 1981]:

$$\tau_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{\pi\sigma^2} \delta(|\mathbf{r}| - \frac{\sigma}{2}) \quad \tau_2(\mathbf{r}) = \frac{6}{\pi\sigma^3} \Theta\left(\frac{\sigma}{2} - |\mathbf{r}|\right),$$

donde los factores que aparecen producen su correcta normalización, necesaria para recobrar el límite uniforme. Los resultados [Fisher & Heinbuch, 1988], no obstante, son bastante pobres en esta aproximación aunque, en palabras de Jerome Percus, reproducen la termodinámica decentemente.

## B.3 La Aproximación de Rango 1 de Percus

### B.3.1 La Función de Correlación Directa Modificada

El hecho de que  $\mathcal{F}$  sea un funcional convexo de la densidad se muestra en que

$$C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \beta \frac{\delta^2 \mathcal{F}}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} = \beta \frac{\delta u(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}')} = \frac{\delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r})} - c(\mathbf{r}, \mathbf{r}'),$$

la *Función de Correlación Directa Modificada*, es, en el lenguaje matricial, definida no negativa [Percus, 1988]<sup>1</sup>.

Fijándonos ahora en la ecuación (B.3), observamos que se puede escribir [Percus, 1988]

$$C(x, x') = \int dx'' Q(x'', x) Q(x'', x')$$

donde

$$Q(x'', x) \equiv \frac{\delta(x, x'')}{\sqrt{\rho(x'')}} + \Theta(x - x'') \Theta(x'' - x + \sigma) \frac{\sqrt{\rho(x'')}}{1 - t(x'')}, \quad (\text{B.7})$$

o, en lenguaje matricial,

$$C_{ij} = \sum_k Q_{ki} Q_{kj} = \sum_k Q_{ik}^* Q_{kj} \longleftrightarrow \hat{C} = \hat{Q}^* \hat{Q}, \quad (\text{B.8})$$

lo cual muestra claramente que  $\hat{C}$  es un operador definido no negativo<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>La *Función de Correlación a Dos Cuerpos Modificada* se define,

$$S(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv -T \frac{\delta^2 \Omega}{\delta u(\mathbf{r}) \delta u(\mathbf{r}')} = -T \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta u(\mathbf{r}')} = \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') + \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}),$$

y es la inversa de la matriz anterior y, por lo tanto, también definida no negativa. Suponiendo, como es habitual, una relación entre las variables y los índices de una matriz,  $\mathbf{r} \leftrightarrow i$ , podemos escribir

$$\hat{S} = (S_{ij}) \leftrightarrow S(\mathbf{r}, \mathbf{r}'),$$

$$\hat{C} = (C_{ij}) \leftrightarrow C(\mathbf{r}, \mathbf{r}').$$

Se verifica, entonces, que

$$\hat{C} = \hat{S}^{-1},$$

o, lo que es lo mismo,

$$\hat{C} \hat{S} = \hat{1}$$

que no es sino la ecuación de Orstein-Zernike, (1.89), tal y como vimos en §1.4.5.

<sup>2</sup>Es fácil demostrar que todo operador definido no negativo puede ser descompuesto de la forma (B.8) en cualquier base, siendo  $\{Q_{ij}\}$  números reales.

### B.3.2 Generalización del Funcional de Robledo & Varea

Intentemos ahora una propuesta más general que (B.6). Pongamos que somos capaces de definir unas funciones peso  $\tau_\alpha(\mathbf{r})$  ( $\alpha = 1, \dots, n$ ) que se hagan cargo sólo de la geometría del problema y, por consiguiente, que no dependan de la termodinámica (a diferencia de las aproximaciones WDA, en las que los pesos dependían de la densidad). Construyamos ahora el funcional de la forma

$$\beta \mathcal{F}[\rho] = \int d\mathbf{r} \Phi(\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r}), \dots), \quad (\text{B.9})$$

siendo

$$\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \tau_\alpha(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \quad (\text{B.10})$$

promedios de la densidad pesados con las funciones  $\tau_\alpha$ . Dichas funciones se suponen normalizadas, de modo que, cuando  $\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \rho$ , resulte  $\rho_\alpha(\mathbf{r}) \rightarrow \rho$ . La termodinámica vendrá dada por el potencial  $\Phi$ , que dará lugar a la energía libre por unidad de volumen cuando hagamos  $\rho_\alpha(\mathbf{r}) \rightarrow \rho$ . Con esta propuesta, podemos ayudarnos de (B.8) para saber qué condiciones han de cumplir nuestros ingredientes para que el funcional sea termodinámicamente estable. Hay que señalar que la forma (B.9) puede aplicarse en cualquier dimensión.

Si derivamos funcionalmente (B.9), obtenemos

$$\beta u(\mathbf{r}) = \sum_\alpha \int d\mathbf{R} \tau_\alpha(\mathbf{R} - \mathbf{r}) \Phi'_{\rho_\alpha}(\dots, \rho_\gamma(\mathbf{R}), \dots), \quad (\text{B.11})$$

$$C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\alpha, \beta} \int d\mathbf{R} \tau_\alpha(\mathbf{R} - \mathbf{r}) \tau_\beta(\mathbf{R} - \mathbf{r}') \Phi''_{\rho_\alpha, \rho_\beta}(\dots, \rho_\gamma(\mathbf{R}), \dots),$$

donde hemos definido

$$\Phi'_{\rho_\alpha} \equiv \frac{\partial \Phi}{\partial \rho_\alpha} \quad \Phi''_{\rho_\alpha, \rho_\beta} \equiv \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \rho_\alpha \partial \rho_\beta}.$$

Para obtener una expresión de la forma (B.8), y con ello tener asegurada la consistencia termodinámica, podemos imponer la llamada *Aproximación de Rango 1*, que obliga a que la matriz  $\Phi''$ , el Hessiano de  $\Phi$ , se pueda escribir de la forma [Percus, 1988]

$$\Phi''_{\rho_\alpha, \rho_\beta} = K_\alpha(\dots, \rho_\gamma(\mathbf{R}), \dots) K_\beta(\dots, \rho_\gamma(\mathbf{R}), \dots), \quad (\text{B.12})$$

donde  $K_\gamma$  serán funciones a determinar<sup>3</sup>. Nuestros operadores  $\hat{Q}$  quedarían definidos

<sup>3</sup>Adviértase que esta matriz no guarda conexión alguna con las matrices empleadas en el lenguaje de operadores -que se definían en un espacio de Hilbert-. La matriz será una matriz cuadrada de orden  $n \times n$ . Que dicha matriz es de rango uno es evidente si se escribe en lenguaje matricial,  $\Phi'' = \vec{K} \cdot \vec{K}^*$ , o mejor en la notación de Dirac,  $\Phi'' = |K \rangle \langle K|$ , donde se pone de manifiesto que la matriz  $\Phi''$  es el proyector del vector  $\vec{K}$ . Dicha matriz, por consiguiente, al aplicarla sobre un vector, elimina todas las componentes excepto aquella en la dirección del vector mencionado. En una base que la diagonalice, todos los autovalores serán cero excepto uno, aquel que corresponda al (auto)vector  $\vec{K}$ , y que valdrá, obviamente,  $\langle K|K \rangle = \vec{K}^* \cdot \vec{K} = \sum_\alpha K_\alpha K_\alpha$ .

del siguiente modo:

$$Q(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \equiv \sum_{\alpha} K_{\alpha}(\dots, \rho_{\gamma}(\mathbf{r}''), \dots) \tau_{\alpha}(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'), \quad (\text{B.13})$$

y habríamos conseguido una forma termodinámicamente estable del funcional.

### B.3.3 Información de la Fase Homogénea

Para concretar el funcional, en lugar de aproximaciones como (B.7), podemos ayudarnos de la información disponible de la fase homogénea [Percus, 1982]. En el espíritu de las aproximaciones WDA, pero con intención de que la información de la fase fluida se incluya de forma más sistemática, podemos evaluar la propuesta anterior en el límite uniforme. La función  $C(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , en esas circunstancias, se escribiría

$$C(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \rho) = \sum_{\alpha, \beta} \Phi''_{\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}}(\rho) \int d\mathbf{R} \tau_{\alpha}(\mathbf{R} - \mathbf{r}) \tau_{\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{r}') = C(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \rho), \quad (\text{B.14})$$

o, en el lenguaje de los operadores<sup>4</sup>,

$$\hat{C}(\rho) = \sum_{\alpha, \beta} \Phi''_{\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}}(\rho) \hat{\tau}_{\alpha}^* \hat{\tau}_{\beta}.$$

Si hallamos la transformada de Fourier de (B.14), que no es sino hacer un cambio de base, obtenemos

$$C(\mathbf{k}; \rho) = \sum_{\alpha, \beta} \Phi''_{\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}}(\rho) \tau_{\alpha}(-\mathbf{k}) \tau_{\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\alpha, \beta} \Phi''_{\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}}(\rho) \tau_{\alpha}^*(\mathbf{k}) \tau_{\beta}(\mathbf{k}), \quad (\text{B.15})$$

mostrando, por su similitud con la ecuación previa, la versatilidad de la notación de los operadores.

De las expresiones anteriores, podemos aprender que las funciones peso *deben* buscarse en la función de correlación directa, si pretendemos construir un funcional de la forma (B.9). Pongamos que conocemos la función de correlación del fluido. Hallemos, por ejemplo, su transformada de Fourier e intentémosla expresar de una forma similar a (B.15). Redefinamos ahora los pesos de tal forma que podamos escribir

$$\hat{C}(\rho) = \hat{Q}^*(\rho) \hat{Q}(\rho) \quad (\text{B.16})$$

donde

$$\hat{Q}(\rho) = \sum_{\alpha} K_{\alpha}(\rho) \hat{\tau}_{\alpha}, \quad (\text{B.17})$$

<sup>4</sup>Para que no haya lugar a confusión, cuando nos estemos refiriendo a una función (o a un operador) en el límite homogéneo, haremos explícita la dependencia con una única variable. De este modo,  $C(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \rho) = C(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \rho_1 = \rho, \rho_2 = \rho, \dots)$ ,  $K_{\alpha}(\rho) = K_{\alpha}(\rho, \rho, \dots)$ ,  $\Phi(\rho) = \Phi(\rho, \rho, \dots)$ , etc.

para unas ciertas funciones  $K_\alpha(\rho)$ , que verificarán  $\Phi''_{\rho_\alpha, \rho_\beta}(\rho) = K_\alpha(\rho)K_\beta(\rho)$ . Aunque, en principio, esta labor parece complicada, lo cierto es que podemos definir tantos pesos como queramos (y seamos capaces). Supongamos, en definitiva, que, habiendo expresado  $\hat{C}(\rho)$  en la forma mencionada, queremos construir el funcional a partir de las siguientes funciones:  $\{\tau_\alpha(\mathbf{r})\}$  y  $\{K_\gamma(\rho)\}$ .

### B.3.4 Determinación del Funcional

Para determinar el funcional, hay que calcular las funciones  $K_\alpha$  y el potencial  $\Phi$ , ambas dependientes de  $n$  variables. La imposición (B.12) *debe* ir acompañada de una restricción más fuerte, puesto que las derivadas superiores de  $\Phi$  deben coincidir independientemente del orden en el que se hayan tomado las derivadas; por ejemplo, las funciones  $K_\alpha$  deben hacerse cargo de que

$$\frac{\partial \Phi''_{\rho_\alpha, \rho_\beta}}{\partial \rho_\gamma} = \frac{\partial \Phi''_{\rho_\gamma, \rho_\beta}}{\partial \rho_\alpha} = \frac{\partial \Phi''_{\rho_\alpha, \rho_\gamma}}{\partial \rho_\beta}. \quad (\text{B.18})$$

Es decir, hay que elegirlos con cuidado porque, de lo contrario, podría suceder que ninguna función  $\Phi$  presentara tal Hessiano. El problema se soluciona dándose cuenta de que, como  $\Phi''$  es de rango uno, todas las derivadas primeras de  $\Phi$  dependen de una única función:

$$\Phi'_{\rho_\alpha}(\{\rho_\gamma\}) = g_\alpha(\nu),$$

siendo  $\nu = \nu(\dots, \rho_\gamma, \dots)$  dicha función<sup>5</sup>. Hemos pasado, por tanto, de tener que calcular  $n$  funciones de  $n$  variables a sólo  $n$  funciones de una variable y una función de  $n$  variables, con la ventaja adicional de que, de este modo, determinaremos las derivadas primeras de  $\Phi$ , en lugar de las segundas. Si ahora definimos

$$\Psi(\{\rho_\gamma\}) \equiv \Phi(\{\rho_\gamma\}) - \sum_{\beta} \rho_\beta g_\beta(\nu),$$

<sup>5</sup> Esto no es claro a primera vista, pero puede demostrarse del siguiente modo. Definamos el vector  $\Phi'$  cuyas componentes son las derivadas primeras de  $\Phi$  respecto a las variables  $\rho_\alpha$ , que también agrupamos en el vector  $\varrho$ . Las variaciones infinitesimales de  $\Phi'$  vendrán dadas, obviamente, por la matriz  $\Phi''$ , por lo que podemos escribir  $\delta\Phi' = \Phi'' \delta\varrho$ . Sea  $O$  una matriz que diagonaliza  $\Phi''$ , con  $O^*O = \hat{1}$ . Entonces,  $O\delta\Phi' = O\Phi''O^*O\delta\varrho$ . Como la matriz  $\Phi''$  es de rango uno, su forma diagonal,  $O\Phi''O^*$ , será una matriz de ceros exceptuando el, pongamos, primer elemento de la diagonal. Por lo tanto, los elementos del vector  $O\delta\Phi'$  serán todos cero con excepción del primero, que será proporcional al primer elemento de  $O\delta\varrho$ . Es decir, toda la variación de las funciones  $\Phi'_{\rho_\alpha}$  se hace a través de una única función de las variables  $\rho_\alpha$ . No será una combinación lineal de las mismas, ya que los coeficientes de  $\Phi''$  dependen, en principio, de las densidades. Escribiendo, finalmente,  $\delta\Phi' = \Phi''O^*(O\delta\varrho)$ , obtenemos todas las derivadas de  $\delta\Phi'$  respecto a esa variable, que serán la primera columna de la matriz  $\Phi''O^*$ . El argumento es fácilmente generalizable: si el Hessiano de una función de  $n$  variables es de rango  $p$  ( $p \leq n$ ), sus derivadas primeras dependen de las variables sólo a través de  $p$  funciones de las mismas. En realidad, a la demostración le falta una pequeña sutileza: para que, de hecho, dependan de una única variable, el primer elemento de  $O\delta\varrho$  debe ser integrable, para poder escribirlo como  $\delta\nu$ . Esto se hace cargo de la propia consistencia de la función, como la ecuación (B.18). Si la matriz  $\Phi''$  es el hessiano de una única función  $\Phi$ , no debe presentarse mayor problema.

y observamos que

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \rho_\alpha} = \frac{\partial \Phi}{\partial \rho_\alpha} - g_\alpha - \sum_{\beta} \rho_\beta g'_\beta \frac{\partial \nu}{\partial \rho_\alpha} = \left[ - \sum_{\beta} \rho_\beta g'_\beta \right] \frac{\partial \nu}{\partial \rho_\alpha}, \quad \forall \alpha$$

entonces,  $\Psi$  debe ser función de sus variables a través de  $\nu$ , y su derivada puede escribirse

$$\Psi'(\nu) = - \sum_{\beta} \rho_\beta g'_\beta. \quad (\text{B.19})$$

Por consiguiente, la función de  $n$  variables  $\Phi$  puede expresarse como<sup>6</sup>

$$\Phi(\{\rho_\gamma\}) = \Psi(\nu) + \sum_{\beta} \rho_\beta g_\beta(\nu). \quad (\text{B.20})$$

El último paso es hallar la relación de las  $g_\alpha$  con las  $K_\beta$ . De (B.12), se sigue que

$$K_\alpha K_\beta = g'_\beta \frac{\partial \nu}{\partial \rho_\alpha}.$$

Esto es,

$$\frac{\partial \nu}{\partial \rho_\alpha} = \frac{K_\alpha}{\omega}, \quad g'_\alpha = K_\alpha \omega, \quad (\text{B.21})$$

para una cierta función  $\omega(\dots, \rho_\gamma, \dots)$ . Ahora bien, como la función  $\nu$  está definida como el argumento de las funciones  $g_\alpha$ , ninguna de ellas está completamente determinada<sup>7</sup>. Sin apenas pérdida de generalidad<sup>8</sup>, podemos, elegir  $\nu$  de tal modo que, cuando  $\rho_\gamma \rightarrow \rho$ , tengamos  $\nu \rightarrow \rho$ . Además, como la dependencia de  $g_\alpha$  y de  $\Psi$  con su variable  $\nu$  es independiente de cuál sea la forma de  $\nu(\{\rho_\gamma\})$ , podemos calcularlas directamente en el límite homogéneo. En ese caso<sup>9</sup>,

$$\sum_{\alpha} \frac{\partial \nu}{\partial \rho_\alpha} = 1$$

<sup>6</sup> Este resultado no es de extrañar, puesto que es una mera transformación de Laplace. Como todas las derivadas de  $\Phi$  dependen de la función  $\nu$ , la transformada de Laplace -que, debe depender de las nuevas variables  $g_\alpha$  en lugar de  $\rho_\gamma$ - dependerá sólo de  $\nu$ .

<sup>7</sup> Podríamos, pongamos por caso, definir  $\tilde{g}_\alpha(\nu) \equiv g_\alpha(\nu^2)$  y  $\tilde{\nu} \equiv \sqrt{\nu}$  de modo que  $\tilde{g}_\alpha(\tilde{\nu}) = g_\alpha(\nu)$ .

<sup>8</sup> Hay que suponer que, en el límite homogéneo,  $\nu(\rho)$  es una función invertible. Esto no es mucho suponer, porque, en dicho límite, es sencillo comprobar que  $\Psi(\nu) = -p$ . Se hace difícil, por tanto, pensar en dicha posibilidad.

<sup>9</sup> La derivada de  $\nu$  respecto a la densidad media, en el caso general, puede escribirse como

$$\frac{d\nu}{d\rho} = \sum_{\alpha} \frac{\partial \nu}{\partial \rho_\alpha} \frac{d\rho_\alpha}{d\rho}.$$

Cuando  $\rho_\gamma \rightarrow \rho$  y  $\nu \rightarrow \rho$ , resulta la igualdad anterior.

y, sustituyendo en (B.21), obtenemos

$$\omega(\rho, \rho, \dots) = \sum_{\alpha} K_{\alpha}(\rho)$$

y de ahí,

$$g'_{\alpha}(\rho) = K_{\alpha}(\rho) \sum_{\beta} K_{\beta}(\rho).$$

En el mismo límite, la expresión (B.19) resulta

$$\Psi'(\rho) = -\rho \sum_{\beta} g'_{\beta} = -\rho \sum_{\alpha\beta} K_{\alpha}(\rho) K_{\beta}(\rho). \quad (\text{B.22})$$

De la verificación simultánea de (B.19) y (B.22), obtenemos la ecuación que nos determina  $\nu(\{\rho_{\gamma}\})$  implícitamente,

$$\sum_{\beta} (\rho_{\beta} - \nu) K_{\beta}(\nu) = 0.$$

Las tres ecuaciones anteriores, en definitiva, solucionan por completo el problema. El potencial  $\Phi$  resulta ser, de (B.20),

$$\Phi(\{\rho_{\gamma}\}) = \int_0^{\nu} d\eta \sum_{\alpha} K_{\alpha}(\eta) \sum_{\beta} (\rho_{\beta} - \eta) K_{\beta}(\eta), \quad (\text{B.23})$$

donde, como era de esperar, falta una constante aditiva por determinar.

### B.3.5 Una Simplificación

Afortunadamente, no es necesario encontrar la descomposición (B.17); con encontrar la descomposición (B.16) podemos construir el funcional. De (B.17) y la definición de las densidades resulta

$$\int d\mathbf{r} Q(\mathbf{r}; \rho) = \sum_{\alpha} K_{\alpha}(\rho),$$

$$\int d\mathbf{r}' Q(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \rho) \rho(\mathbf{r}') = \sum_{\alpha} K_{\alpha}(\rho) \rho_{\alpha}(\mathbf{r}).$$

En consecuencia, el funcional puede reescribirse como

$$\Phi[\rho] = \int_0^{\nu} d\eta \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' Q(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \eta) (\rho(\mathbf{r}') - \eta) Q(\mathbf{r}''; \eta),$$

y la ecuación que nos define  $\nu$ ,

$$\int d\mathbf{r}' Q(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \nu(\mathbf{r})) (\rho(\mathbf{r}') - \nu(\mathbf{r})) = 0. \quad (\text{B.24})$$



### B.3.6 Ejemplo

Si ponemos como ejemplo el sistema de HS en 1D, el único ingrediente para determinar el funcional en esta aproximación será  $Q(x; \rho)$ . De (B.7),

$$Q(x; \rho) = \frac{\delta(x)}{\sqrt{\rho}} + \Theta(x + \sigma)\Theta(-x) \frac{\sqrt{\rho}}{1 - \rho\sigma},$$

que es la forma que buscamos<sup>10</sup>. La ecuación de  $\nu$ ,

$$\int dx' \left( \frac{\delta(x - x')}{\sqrt{\nu(x)}} + \Theta(x' - x)\Theta(x - x' + \sigma) \frac{\sqrt{\nu(x)}}{1 - \nu(x)\sigma} \right) (\rho(x') - \nu(x)) = 0,$$

se resuelve para dar

$$\nu(x) = \frac{\rho(x)}{1 + \sigma\rho(x) - \int_x^{x+\sigma} dx' \rho(x')}.$$

Finalmente, la ecuación del potencial resulta

$$\Phi[\rho] = \int_0^{\nu(x)} d\eta \left[ \frac{\rho(x)}{\eta} + \frac{\sigma\rho(x)}{1 - \sigma\eta} - \frac{1 - \int_x^{x+\sigma} dx' \rho(x')}{(1 - \sigma\eta)^2} \right] \quad (\text{B.25})$$

e, integrando, obtenemos<sup>11</sup>

$$\Phi[\rho] = \rho(x) \log \frac{\rho(x)}{1 - t(x)} - \rho(x), \quad (\text{B.26})$$

donde  $t(x)$  está dada por (B.2). Es decir, obtenemos el resultado exacto (B.1), salvo constantes aditivas.

<sup>10</sup>A primera vista, podemos definir

$$\tau_1(x) = \delta(x), \quad K_1(\rho) = 1/\sqrt{\rho}, \quad \tau_2(x) = \Theta(x + \sigma)\Theta(-x)/\sigma, \quad K_2 = \sigma\sqrt{\rho}/(1 - \rho\sigma).$$

<sup>11</sup>Señalemos que, puesto que la integración está indeterminada en una constante aditiva, podemos obtener distintos resultados. Se comprueba fácilmente que, llevando a cabo la integral mediante un cambio de variable distinto, aparece un término añadido  $(1 - t(x))/\sigma$  (confrontar con el numerador del último sumando de (B.25)). Al integrar al espacio, se obtiene el resultado exacto (B.1), salvo constantes aditivas. En las primeras derivadas funcionales, dicho término da lugar a una constante, lo cual no es grave porque es una ecuación energética. Al derivar nuevamente, para calcular la función de correlación, desaparece.

## B.3.7 Problemas

- La condición (B.12), base de la aproximación, es arbitraria y podría dar lugar a inconsistencias. Las funciones  $K_\alpha$  pueden determinarse ahora por dos métodos. En primer lugar, podemos derivar el funcional dos veces y obtendremos la función de correlación (B.3) y, a partir de ella, calcular  $Q(x, x')$ , (B.7). (Se supone que no conocíamos el funcional exacto, como es el caso). Entonces, a simple vista, podemos escribir,

$$K_1 = 1/\sqrt{\rho(x)}, \quad K_2 = \sigma\sqrt{\rho(x)}/(1-t(x)). \quad (\text{B.27})$$

Ahora bien, podemos buscar la forma que la propia teoría nos da de estas funciones. De las expresiones (B.21) y (B.23), podemos escribir

$$K_\alpha = K_\alpha(\nu) \sqrt{\frac{\sum_\gamma K_\gamma(\nu)}{\sum_\gamma K_\gamma(\nu) - \sum_\gamma (\rho_\gamma - \nu)K'_\gamma(\nu)}}. \quad (\text{B.28})$$

Si sustituimos los valores de  $\{K_\gamma(\rho)\}$ ,  $\{\rho_\gamma\}$  y  $\nu(x)$ , obtenemos exactamente las funciones (B.27). En el artículo original [Percus, 1988], se sugiere que la expresión (B.28) difícilmente puede dar lugar a las funciones  $\{K_\gamma\}$  correctas. Es fácil, pero un tanto engorroso, comprobar que no es el caso. La consistencia de la aproximación en este ejemplo parece sugerir que si, en el límite uniforme, la matriz  $\Phi''(\rho)$  es de rango uno -para algunos pesos-, la matriz  $\Phi''$  también lo será, pero obviamente no lo prueba.

- A este respecto, recordemos el problema con el que primero nos encontramos: expresar  $Q(\rho)$  en la forma (B.17). Aunque con la reformulación (B.24) no es necesario que lo logremos -ni siquiera que lo lleguemos a intentar-, si realmente no es posible hacerlo, la ecuación (B.25) puede no ser soluble o, en el peor de los casos, puede aportar soluciones que no son consistentes con la aproximación. En el ejemplo que hemos tratado, es fácil ver que podemos definir los pesos para que todo funcione<sup>12</sup>. En otros casos, las cosas pueden complicarse. Es más, se conocen funciones de correlación que no se pueden expresar de ese modo, la función de correlación del fluido HS el aproximación PY, por ejemplo. Para solucionarlo, es necesario una aproximación más versátil.
- Un problema grave, que no está limitado a esta aproximación, se percibe al hacer la última integración que da lugar a (B.26). Como aparece una constante de integración, que de hecho puede aparecer multiplicada por una función de  $x$ , el potencial  $\Phi$  no está unívocamente determinado. Como se explica en la nota 11, el término puede no causar problemas, pero ¿podría aparecer uno que dejara indeterminado el funcional?. Y si no puede aparecer, ¿qué es lo que le da a los factores del integrando que no dependen de la densidad  $\eta$ , en nuestro caso  $\rho(x)$  y  $t(x)$ , esa propiedad de que no afecten al resultado final<sup>13</sup>? Adviértase

<sup>12</sup> Adviértase que los pesos no están unívocamente definidos, puesto que los pesos (B.5) son diferentes a los obtenidos a lo largo del ejemplo (véase la nota 10).

<sup>13</sup> Estos factores son  $\rho_1$  y  $\rho_2$ , lo cual concuerda con la expresión (B.23) en la que las densidades promediadas pueden sacarse de la integral como factores multiplicativos.

que, en general, *cualquier* promedio de la densidad, con cualquier peso -no sólo los pesos propios del funcional-, cumple la propiedad anterior y puede añadirse o sustraerse a voluntad, moviendo el nivel de energías en una constante, sin afectar a la función de correlación.

## B.4 El Modelo de Yaakov Rosenfeld

Si bien Percus propuso una mejora, la *Aproximación de Rango 2* [Percus, 1988], vamos a explicar, directamente, un modelo que se enmarca dentro de tal aproximación en 3D.

### B.4.1 Las Funciones Peso

Por los años 80, florecieron las aproximaciones WDA para el funcional de esferas duras. El funcional se expresaba como (véase la sección §2.4.10)

$$\mathcal{F}_{EX}[\rho] \approx \int d\mathbf{r} \psi(\bar{\rho}(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}),$$

donde  $\bar{\rho}$  era una densidad promediada según

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) \equiv \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \omega(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \bar{\rho}(\mathbf{r})).$$

La función peso,  $\omega$ , se determinaba de tal forma que el funcional recobrara la función de correlación directa del fluido en el límite homogéneo. El alcance de dicha función peso era  $\sim \sigma$ . Por ejemplo, en el funcional de Tarazona [Tarazona, 1984], dicha función se expande en series de la densidad, siendo el primer término<sup>14</sup>

$$\omega_0 = \frac{3}{4\pi\sigma^3} \Theta(\sigma - r). \quad (\text{B.30})$$

Para una mezcla de esferas duras de distintos tamaños  $\{\sigma_j\}$  resulta ser:

$$c_{jk}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rightarrow \Theta(\sigma_j + \sigma_k - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad \text{cuando} \quad \rho \rightarrow 0. \quad (\text{B.31})$$

Esta última puntualización sirve para evidenciar que la función escalón que se obtiene *no* es una función peso adecuada en el sentido de las funciones peso que discute Percus. La expresión depende de dos partículas -lo cual puede pasar inadvertido en la ec. (B.30)- en contraste con las funciones peso que obtuvimos en el capítulo anterior (compruébese que, en las dos elecciones de funciones  $\tau$  de Percus, el alcance nunca supera el tamaño de la partícula, mientras que en (B.30) la función llega a un volumen 8 veces mayor que el de la esfera). Es un buen ejercicio intentar expresar de

<sup>14</sup>En general, se obtiene que el primer término del desarrollo diagramático de  $c$  es la función  $f$  de Mayer [Hansen & McDonald, 1986]:

$$c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow 1 - e^{-\beta\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} \quad \text{cuando} \quad \rho \rightarrow 0. \quad (\text{B.29})$$

algún modo -hay varios- una función escalón  $\Theta(\sigma - x)$  de modo que sólo dependa de funciones  $\Theta(\sigma/2 - x)$ . La vía más rápida es hacer sendas transformadas de Fourier y relacionarlas entre ellas para, finalmente, obtener la función  $\Theta(\sigma - x)$  como una convolución de funciones  $\Theta(\sigma/2 - x)$ , que puede incluir derivadas.

Ahora podemos enlazar con la forma de la función de correlación. A la vista de (B.14), dicha función debe venir expresada como *convoluciones* de los pesos, y no como la función peso misma. Rosenfeld, interesado en expresar las propiedades termodinámicas con ayuda de funciones peso que involucraran sólo *una* partícula, se percató que hay una *única* manera de expresar la función escalón  $\Theta(\sigma_j + \sigma_k - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$  de tal modo que dependa únicamente de funciones  $\Theta(\sigma_j - |\mathbf{r}|)$ . Es la siguiente [Rosenfeld, 1989]

$$\Theta(\sigma_j + \sigma_k - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \omega_i^{(3)} \otimes \omega_j^{(0)} + \omega_i^{(0)} \otimes \omega_j^{(3)} + \omega_i^{(1)} \otimes \omega_j^{(2)} + \omega_i^{(2)} \otimes \omega_j^{(1)} + \omega_i^{(1)} \otimes \omega_j^{(2)} + \omega_i^{(2)} \otimes \omega_j^{(1)}, \tag{B.32}$$

donde el símbolo  $\otimes$  denota la convolución<sup>15</sup>

$$\omega_i^{(\alpha)} \otimes \omega_j^{(\beta)} = \int d\mathbf{x} \omega_i^{(\alpha)}(\mathbf{x} - \mathbf{r}) \omega_j^{(\beta)}(\mathbf{x} - \mathbf{r}'), \tag{B.33}$$

y las funciones  $\omega$ , todas dependientes de  $\Theta(\sigma_j - |\mathbf{r}|)$ , son las siguientes<sup>16</sup>:

$$\begin{aligned} \omega^{(0)} &\equiv \frac{1}{4\pi\sigma^2} \delta(\sigma - |\mathbf{r}|) \\ \omega^{(1)} &\equiv \frac{1}{4\pi\sigma} \delta(\sigma - |\mathbf{r}|) \\ \omega^{(2)} &\equiv \delta(\sigma - |\mathbf{r}|) \\ \omega^{(3)} &\equiv \Theta(\sigma - |\mathbf{r}|) \\ \omega^{(1)} &\equiv \frac{1}{4\pi\sigma} \frac{\mathbf{r}}{r} \delta(\sigma - |\mathbf{r}|) \\ \omega^{(2)} &\equiv \frac{\mathbf{r}}{r} \delta(\sigma - |\mathbf{r}|). \end{aligned} \tag{B.34}$$

Las funciones encontradas por Rosenfeld presentan las siguientes características:

<sup>15</sup> Cuando las funciones que intervienen en la convolución (B.33) son vectores, se sobreentiende una integral del producto escalar.

<sup>16</sup> Para darse cuenta de que todos dependen de la función señalada, recuérdense las igualdades:

$$\delta(|\mathbf{r}|) = |\nabla\Theta(|\mathbf{r}|)| \quad \text{y} \quad \frac{\mathbf{r}}{r} \delta(|\mathbf{r}|) = \nabla\Theta(|\mathbf{r}|).$$

Las funciones vectoriales, pues, son herederos de las derivadas que aparecen en 1D cuando se quiere llegar a una expresión similar

- Dichas funciones resultan ser candidatos perfectos a funciones peso de un funcional *a la Percus*, por la similitud del desarrollo (B.32) con (B.14), y como tal las tomaremos<sup>17</sup>.
- Sólo dependen de la geometría de una partícula<sup>18</sup>. Las densidades promediadas que se obtendrían tomando estas funciones como pesos serían promedios de volumen o superficiales, ajustados a la forma de la partícula.
- El supeíndice de cada función no es casual. Está elegido de tal modo que las dimensiones de la función  $\omega^{(\alpha)}$  son  $[L]^{\alpha-D} = [V]^{(\alpha-D)/D}$ , donde  $D$  es la dimensión del espacio. Convenientemente, sólo aparecen convoluciones de funciones cuyas dimensiones cuadran:  $\omega^{(1)}\omega^{(2)}$  y  $\omega^{(0)}\omega^{(3)}$ .
- Las funciones no están determinadas en una constante multiplicativa, puesto que aparecen multiplicándose por pares. Dichas constantes están elegidas de modo que la normalización de las mismas es:

$$\begin{aligned}
 \int d\mathbf{r} \omega^{(0)} &= 1 \\
 \int d\mathbf{r} \omega^{(1)} &= \sigma \\
 \int d\mathbf{r} \omega^{(2)} &= 4\pi\sigma^2 \\
 \int d\mathbf{r} \omega^{(2)} &= \frac{4}{3}\pi\sigma^3,
 \end{aligned}
 \tag{B.35}$$

los invariantes del cuerpo (área, volumen, longitud). En cambio, las funciones vectoriales tienen norma cero:

$$\begin{aligned}
 \int d\mathbf{r} \omega^{(1)} &= 0 \\
 \int d\mathbf{r} \omega^{(2)} &= 0.
 \end{aligned}
 \tag{B.36}$$

<sup>17</sup>Debe notarse que Rosenfeld obvia toda la relación de los factores que aparecen multiplicados a los pesos con  $\Phi''_{\rho\alpha, \rho\beta}(\rho)$ . Poca información parece que se pueda obtener puesto que corresponderían al  $\lim_{\rho \rightarrow 0} \Phi''_{\rho\alpha, \rho\beta}(\rho)$ , de donde se han obtenido estas funciones. Sin embargo, en este punto queda claro que, aunque el funcional exacto tuviera la forma que se le asume, todos los pesos que dieran lugar a derivadas segundas tales que  $\lim_{\rho \rightarrow 0} \Phi''_{\rho\alpha, \rho\beta}(\rho) = 0$  se han perdido.

<sup>18</sup>Se han suprimido los subíndices del sistema de mezcla de esferas por simplicidad en la notación.

### B.4.2 La Construcción del Funcional

Si elegimos estas funciones como pesos y proponemos un funcional de la forma

$$\beta\mathcal{F}_{EX}[\rho] = \int d\mathbf{r} \Phi(\rho_0, \rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_1, \rho_2),$$

siendo

$$\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \omega^{(\alpha)}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}'), \quad \alpha = 0, 1, 2, 3 \quad (\text{B.37})$$

y

$$\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \omega^{(\alpha)}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}'), \quad \alpha = 1, 2 \quad (\text{B.38})$$

entonces, la propia consistencia termodinámica determinará prácticamente la función  $\Phi$ , tal y como sucedía en la aproximación de rango 1 de Percus, a falta de una aproximación que hay que introducir. Antes de continuar, debe observarse que, a diferencia del funcional de Percus, Rosenfeld toma la parte ideal de la energía libre en su forma exacta y no la introduce en la aproximación. Habiendo definido las densidades promediadas según (B.37) y (B.38), su normalización es la misma que la de los pesos, (B.35) y (B.36), y se reducen a dicha normalización multiplicada por la densidad promedio, en el límite uniforme. Adviértase que, en dicho límite, las densidades  $\rho_\alpha$  coinciden con las variables de partícula escalada [Reiss *et al.*, 1959, Rosenfeld, 1980] (véase §2.3.4).

La función  $\Phi$  debe tener unidades de  $[L]^{-D}$ . Por tal razón, sólo puede ser una suma de términos con esas mismas unidades, multiplicados por unos coeficientes adimensionales. Para construir dichos términos sólo contamos con las densidades  $\{\rho_\alpha\}$  y  $\{\rho_\alpha\}$ . Como la función  $\Phi$  debe tener un desarrollo del virial, no podemos tomar más que productos de densidades. De lo contrario, la función resultante no sería analítica. A los coeficientes adimensionales, por su parte, no les queda más remedio que depender de la única densidad promediada adimensional,  $\rho_D = \rho_3$ . Las demás densidades tienen unidades y, para fabricar cantidades adimensionales, sólo podríamos emplear cocientes entre ellas, perdiendo nuevamente la analiticidad de la función  $\Phi$  resultante.

Echando un vistazo a los pesos (recordemos que tienen las mismas unidades que las densidades promediadas a las que dan lugar), se comprueba que las únicas combinaciones de pesos con las dimensiones adecuadas son:

$$\rho_0, \quad \rho_1 \rho_2, \quad \rho_2 \rho_2 \rho_2, \quad \rho_1 \rho_2, \quad \rho_2(\rho_2 \rho_2),$$

con lo que el funcional *tiene* que expresarse, con las suposiciones previas (exclusivamente, la forma del funcional y los pesos), del modo:

$$\Phi(\{\rho_\alpha\}, \{\rho_\alpha\}) = \quad (\text{B.39})$$

$$A_0(\rho_3) \rho_0 + A_1(\rho_3) \rho_1 \rho_2 + A_2(\rho_3) \rho_2 \rho_2 \rho_2 + A_3(\rho_3) \rho_1 \rho_2 + A_4(\rho_3) \rho_2 (\rho_2 \rho_2).$$

Ahora es cuando hay que introducir una aproximación para fijar el valor de las funciones  $\{A_n\}$ . Para ello, se hace uso de la teoría de la partícula escalada [Reiss et al., 1959, Lebowitz & Rowlinson, 1964]. Cuando una de las esferas se hace de tamaño infinito,  $\sigma_j \rightarrow \infty$ , el trabajo necesario para insertarla en el sistema será el potencial químico  $\mu_j$  y el producto de la presión por su volumen,  $pV_j$ . Esto impone la condición definitiva al funcional [Rosenfeld, 1980]

$$-\Phi + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \frac{\partial \Phi}{\partial \rho_{\alpha}} + \rho_0 = \frac{\partial \Phi}{\partial \rho_D}. \quad (\text{B.40})$$

Si se introduce la expresión (B.39) en (B.40), se obtienen 5 ecuaciones diferenciales sencillas que son fácilmente integrables y cuyas constantes de integración se determinan exigiendo que la función de correlación directa verifique (B.29). Haciendo esto, se llega a que<sup>19</sup>

$$\Phi = \Phi_S + \Phi_V, \quad (\text{B.41})$$

donde

$$\Phi_S = -\rho_0 \log(1-\rho_D) + \frac{\rho_1 \rho_2}{1-\rho_D} + \frac{1}{24\pi} \frac{\rho_2 \rho_2 \rho_2}{(1-\rho_D)^2}, \quad (\text{B.42})$$

y

$$\Phi_V = -\frac{\rho_1 \rho_2}{1-\rho_D} - \frac{1}{8\pi} \frac{\rho_2 (\rho_2 \rho_2)}{(1-\rho_D)^2}. \quad (\text{B.43})$$

Esta forma está en completo acuerdo con la aproximación de rango 2 de Percus [Percus, 1988]. Tal y como Rosenfeld apunta [Rosenfeld, 1989], varios intentos previos de construir un funcional en 3D generalizando a partir del funcional de 1D [Robledo, 1980, Robledo & Varea, 1981, Fisher & Heinbuch, 1988] se basan principalmente en el término  $\Phi_S$ .

### B.4.3 La Función de Correlación Directa

Cuando se calcula la función de correlación y se reduce al límite homogéneo, se obtiene, como se espera de (B.14),

$$\begin{aligned} -c_{jk} = & \chi^{(3)} \left[ \omega_i^{(3)} \otimes \omega_j^{(3)} \right] + \chi^{(2)} \left[ \omega_i^{(3)} \otimes \omega_j^{(2)} + \omega_i^{(2)} \otimes \omega_j^{(3)} \right] + \\ & \chi^{(1)} \left[ \omega_i^{(3)} \otimes \omega_j^{(1)} + \omega_i^{(1)} \otimes \omega_j^{(3)} \right] + \frac{1}{4\pi} \chi^{(1)} \left[ \omega_i^{(2)} \otimes \omega_j^{(2)} + \omega_j^{(2)} \otimes \omega_i^{(2)} \right] + \\ & \chi^{(0)} \left[ \omega_i^{(3)} \otimes \omega_j^{(0)} + \omega_i^{(0)} \otimes \omega_j^{(3)} + \omega_i^{(1)} \otimes \omega_j^{(2)} + \omega_i^{(2)} \otimes \omega_j^{(1)} + \omega_i^{(1)} \otimes \omega_j^{(2)} + \omega_i^{(2)} \otimes \omega_j^{(1)} \right], \end{aligned} \quad (\text{B.44})$$

<sup>19</sup>En el artículo original [Rosenfeld, 1989], aparece una errata en los dos signos de (B.43), que fue señalada posteriormente [Phan et al., 1993].

donde

$$\chi^{(\alpha)} \equiv \frac{\partial^2 \Phi_S}{\partial \rho_\alpha \partial \rho_D},$$

quedando de manifiesto que  $\Phi_V$  no interviene en la función de correlación en el límite uniforme. Puede comprobarse que ésta es la función de correlación directa del fluido HS en la aproximación PY [Rosenfeld, 1989]. En cierto modo, elegir como pesos los que se obtienen del límite  $\rho \rightarrow 0$  es considerar que  $c(r) = 0$  para  $r > 0$ , resultado de la mencionada aproximación.

Para acabar, reescribamos (B.44) término a término como

$$-c_{jk}(r) = \chi^{(3)} \Delta V_{jk}(r) + \chi^{(2)} \Delta S_{jk}(r) + \chi^{(1)} \Delta R_{jk}(r) + \chi^{(0)} \Theta(r - (\sigma_j - \sigma_k)),$$

entonces hemos encontrado una forma de escribir dicha función mediante funciones geométricas de dos esferas de diámetros  $\sigma_j$  y  $\sigma_k$  cuando se encuentran separadas una distancia  $r$ . La función  $\Delta V_{jk}(r)$  es el volumen de solapamiento,  $\Delta S_{jk}(r)$  es el área de dicho volumen,  $\Delta R_{jk}(r)$  es el radio medio de la envolvente convexa de las esferas -cuando se solapan- y  $\Theta(r - (\sigma_j - \sigma_k))$  es el indicador de que se solapan (la función de Mayer).

#### B.4.4 Problemas de la Aproximación

- El problema más grave que aparece en esta aproximación proviene de la ecuación (B.32), precisamente, de donde parte toda la teoría. Una descomposición de ese tipo *no* es, en absoluto, fácil de conseguir. En 1D, hay varias formas de conseguirla -que dan lugar al funcional exacto-. En 3D, como hemos visto, tan solo hay una. En 2D, sorprendentemente, no hay. Es preciso considerar un número infinito convoluciones o tomar una expresión aproximada [Rosenfeld, 1990].
- Cuando el potencial no es el potencial de esferas duras, aunque varíe tan sólo la forma, la descomposición mencionada es inalcanzable, por el momento, salvo para cubos duros paralelos [Cuesta, 1996].
- El funcional (B.41) no es capaz de predecir la transición del sistema HS. De hecho [Kierlik & Rosinbeg, 1990], predice un sólido estable en todo el rango de densidades. Por este motivo, la aproximación -a pesar de su indudable atractivo- quedó relegada a un segundo plano por los funcionales WDA, algunos de cuyos resultados numéricos eran más cercanos a los resultados de simulación.



## B.5 Modificaciones del Funcional

### B.5.1 El Funcional de Kierlik & Rosinberg

Poco después de la aparición del modelo de Rosenfeld, los franceses Kierlik y Rosinberg construyeron un funcional para el sistema HS en 3D, basándose en argumentos similares y discutiendo el papel del número de funciones peso que se necesitan. Con ayuda de sólo 4 de estas funciones, además, todas escalares, obtuvieron un funcional que resultó ser equivalente al del Rosenfeld [*Phan et al.*, 1993].

### B.5.2 La Reducción Dimensional

El desgraciado problema de la ausencia de transición de fase en el sistema 3D-HS puede ser remediado, tal y como demostraron Rosenfeld, Schmidt, Löwen y Tarazona perdiendo parte de consistencia con la aproximación de la partícula escalada [*Rosenfeld et al.*, 1997]. De su resolución afloró un punto sutil de la teoría funcional, la reducción dimensional [*Rosenfeld*, 1996a]; el hecho de que, cuando se obliga a que una distribución de densidad  $\rho(\mathbf{r})$  permanezca confinada en alguna de sus dimensiones, por ejemplo  $\rho(\mathbf{r}) = \rho(x, y)\delta(z)$ , el funcional resultante,  $\mathcal{F}^{3D}[\rho(x, y)\delta(z)]$ , debe reducirse al funcional construido por el mismo método para el sistema en la dimensión menor,  $\mathcal{F}^{2D}[\rho(x, y)]$ . Surgió, así mismo, la idea de que la habilidad de un funcional en su correcta reducción al límite exacto en 0D -una cavidad que soporta una partícula a lo sumo-, está muy relacionada con una buena descripción de la fase sólida [*Rosenfeld*, 1996b]. En base a consideraciones de este tipo, se ha reformulado la teoría para dar lugar a un nuevo funcional con notables propiedades [*Tarazona & Rosenfeld*, 1997].

### B.5.3 Los Cubos Duros Paralelos

Como acabamos de mencionar, la descomposición (B.32) es también posible en el sistema de cubos duros paralelos [*Cuesta*, 1996]. Al parecer, en dicho sistema, la aproximación de Rosenfeld funciona considerablemente mejor y puede considerársele como el modelo más simple<sup>20</sup> [*Cuesta & Martínez-Ratón*, 1997a]. Señalemos, para finalizar, que la reducción dimensional también se ha estudiado en el sistema de cubos paralelos, produciendo mejoras comparables a las mencionadas en el sistema HS [*Cuesta & Martínez-Ratón*, 1997b].

---

<sup>20</sup>En esta referencia, puede encontrarse una formulación general de la teoría de Rosenfeld, en principio para cualquier dimensión y cualquier potencial.

## Bibliografía B

- [Cuesta, 1996]  
J.A. Cuesta, *Physical Review Letters* **76**, 3742 (1996).
- [Cuesta & Martínez-Ratón, 1997a]  
J.A. Cuesta, Y. Martínez-Ratón, *Journal of Chemical Physics* (Se publicará en el número del 22 de octubre de 1997).
- [Cuesta & Martínez-Ratón, 1997b]  
J.A. Cuesta, Y. Martínez-Ratón, *Physical Review Letters* **78**, 3681 (1996).
- [Fisher & Heinbuch, 1988]  
J. Fisher, U. Heinbuch, *Journal of Chemical Physics*, **88**, 1909 (1988).
- [Hansen & McDonald, 1986]  
J.P. Hansen, I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, (Academic, New York, 1986).
- [Kierlik & Rosinbeg, 1990]  
E. Kierlik, M.L. Rosinbeg, *Physical Review A* **42**, 3382 (1990).
- [Lebowitz & Rowlinson, 1964]  
J.L. Lebowitz, J.S. Rowlinson, *Journal of Chemical Physics*, **41**, 133 (1964).
- [Percus, 1976a]  
J.K. Percus, *Journal of Statistical Physics*, **15**, 505 (1976).
- [Percus, 1976b]  
J.K. Percus, *Journal of Chemical Physics*, **85**, 505 (1976).
- [Percus, 1981]  
J.K. Percus, *Journal of Chemical Physics*, **75**, 1316 (1981).
- [Percus, 1982]  
J.K. Percus, *Journal of Statistical Physics*, **28**, 67 (1982).
- [Percus, 1988]  
J.K. Percus, *Journal of Statistical Physics*, **52**, 1157 (1988).
- [Phan *et al.*, 1993]  
S. Phan, E. Kierlik, M.L. Rosinbeg, B. Bildstein, G. Kahl, *Physical Review E* **48**, 618 (1993).
- [Reiss *et al.*, 1959]  
H. Reiss, H.L. Frisch, J.L. Lebowitz, *Journal of Chemical Physics*, **31**, 369 (1959).

- [Robledo, 1980]  
A. Robledo, *Journal of Chemical Physics*, **72**, 1701 (1980).
- [Robledo & Varea, 1981]  
A. Robledo, C. Varea, *Journal of Statistical Physics*, **26**, 513 (1981).
- [Rosenfeld, 1980]  
Y. Rosenfeld, *Journal of Chemical Physics*, **89**, 4272 (1988).
- [Rosenfeld, 1989]  
Y. Rosenfeld, *Physical Review Letters* **63**, 980 (1989).
- [Rosenfeld, 1990]  
Y. Rosenfeld, *Physical Review A* **42**, 5978 (1990).
- [Rosenfeld, 1996a]  
Y. Rosenfeld, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **8**, L577 (1996).
- [Rosenfeld, 1996b]  
Y. Rosenfeld, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **8**, L795 (1996).
- [Rosenfeld et al., 1997]  
Y. Rosenfeld, M. Schmidt, H. Löwen, P. Tarazona, *Physical Review E* **55**, 4245 (1997).
- [Tarazona, 1984]  
P. Tarazona, *Physical Review A*, **31**, 2672 (1985); **32**, 3148 (1985) (erratum).  
Véase, también, *Molecular Physics* **52**, 81 (1984); **61**, 789 (1987) (erratum).
- [Tarazona & Rosenfeld, 1997]  
P. Tarazona, Y. Rosenfeld, *Physical Review E* **55**, R4873 (1997).

## Apéndice C

# Teoremas de Separación Cero para Sistemas No Homogéneos

### Resumen

---

Se derivan, en este apéndice, relaciones exactas para la distribución de distribución de  $n$  cavidades,  $y^{(n)}(1, \dots, n)$ . Algunas de estas relaciones han sido empleadas previamente sin garantía de su validez.

---

## C.1 Introducción

La función de distribución de cavidades de un fluido HS se define, confrontar (3.30), por

$$y(r) = g(r)e(r), \quad (\text{C.1})$$

donde  $g(r)$  es la función de distribución radial,  $e(r) = \exp(\beta u(r))$ ,  $\beta = 1/T$ , y  $u(r)$  es el potencial HS. Como vimos, es una cantidad importante en las ecuaciones integrales y en las teorías de perturbaciones de líquidos [Hansen & McDonald, 1986]. También comentamos que  $y(r)$  es continua para  $r = d$ , e igual a  $g(r)$  para  $r \geq d$ , donde ahora designamos por  $d$  al diámetro de la esfera dura.

Existen dos resultados exactos para esta función en el límite uniforme, denominados *Teoremas de Separación Cero*. El primero, debido a Hoover y Poirier, establece que [Hoover & Poirier, 1962]

$$y(0) = \frac{\exp(\beta\mu)}{\rho\Lambda^3}, \quad (\text{C.2})$$

donde  $\mu$  es el potencial químico,  $\rho = N/V$  es la densidad promedio y  $\Lambda = (h^2/2\pi mT)^{1/2}$  es la longitud de onda térmica. Meeron y Siegert probaron el segundo de los teoremas [Meeron & Siegert, 1968]:

$$\left. \frac{d \log y(r)}{dr} \right|_{r=0} = -\pi d^2 \rho y(d). \quad (\text{C.3})$$

Posteriormente [Grunke & Henderson, 1972, Henderson & Grunke, 1972], ambos resultados se extendieron a mezclas de esferas duras y a funciones de cavidades de orden mayor.

Por otro lado, Henderson y Grundke, como discutimos en el capítulo §6, propusieron una parametrización muy simple de  $y(r)$  en el rango  $0 \leq r \leq d$ :

$$y(r) \approx e^{a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + a_3 r^3} \quad 0 \leq r \leq d. \quad (\text{C.4})$$

Los parámetros  $\{a_i\}$  se determinaban de las propiedades termodinámicas del fluido HS, mediante las expresiones (C.2), (C.3), y la continuidad de  $y(r)$  y su derivada en  $r = d$ . Los resultados de esta parametrización son excelentes [Torrie & Patey, 1977].

Empleando simulaciones por ordenador, Choi, Ree y Ree propusieron una teoría perturbativa para describir sólidos clásicos que reproducía excelentemente las propiedades termodinámicas de varios sistemas (con excepción de los potenciales repulsivos *suaves*) [Choi et al., 1991]. A lo largo de su trabajo, los autores necesitaban evaluar la función  $\tilde{y}(r)$  del sólido HS, definida del modo siguiente:

$$\tilde{y}(r_{12}) = \frac{1}{4\pi V \rho^2} \int d\Omega_{12} \int d2 \rho(1)\rho(2) y(1, 2), \quad (\text{C.5})$$

donde  $y(1, 2) = g(1, 2)e(12)$ . Para simplificar la notación, emplearemos la siguiente notación:  $y(1, 2) \equiv y(r_1, r_2)$ ,  $g(1, 2) \equiv g(r_1, r_2)$ ,  $e(12) \equiv e(r_{12})$ , etc. A falta de otra información, Choi, Ree y Ree asumieron que las relaciones válidas para el sistema homogéneo eran válidas para el sólido, y emplearon la parametrización (C.4) para determinar  $\tilde{y}$  en el intervalo  $0 \leq r \leq d$ . Motivados por este trabajo, mostramos a continuación que, en efecto, relaciones análogas a aquellas del fluido son válidas, no sólo para sólidos, sino para sistemas no uniformes en general, con el cambio  $y \leftrightarrow \tilde{y}$ . Se demuestran, a su vez, una serie de jerarquías de ecuaciones para la función de distribución de  $n$  cavidades,  $y^{(n)}(1, \dots, n)$ , para sistemas no uniformes. Jerarquías equivalentes existían para fluidos [Hoover & Poirier, 1962, Grunke & Henderson, 1972, Henderson, 1983, Henderson & Grunke, 1972]. Básicamente, estas relaciones son consecuencia de dos teoremas que se obtienen tomando el límite  $1 \rightarrow 2$  en  $y^{(n)}(1, \dots, n)$  y  $dy^{(n)}(1, \dots, n)/dr_{ij}$ . A partir de dichas jerarquías, se obtienen los teoremas mencionados de separación cero.

Señalemos que la relación (C.2) se obtiene fácilmente de la definición de  $\tilde{y}(r)$ , (C.5), y de

$$\rho(2)y(2, 2) = \exp(\beta\mu)/\Lambda^3, \quad (C.6)$$

que, según nuestro conocimiento, era la única relación exacta demostrada para sistemas no homogéneos [Hoover & Poirier, 1962, Rowlinson & Widom, 1986].

## C.2 Teorema para la Función Distribución de $n$ Cavidades

Consideremos la función de distribución de  $n$  partículas en la colectividad canónica,  $\rho^{(n)}(1, \dots, n)$ . Según vimos en el capítulo §2, esta función se define por

$$\rho^{(n)}(1, \dots, n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int d(n+1)\dots dN \exp(-\beta U_N(1, \dots, N))}{\int d1\dots dN \exp(-\beta U_N(1, \dots, N))} = \frac{N!}{(N-n)! Z_N(V)} \int d(n+1)\dots dN \exp(-\beta U_N(1, \dots, N)), \quad (C.7)$$

donde  $U_N(1, \dots, N)$  es la energía de interacción y  $Z_N(V)$  es la función de partición configuracional de  $N$  esferas en un volumen  $V$ . Si el potencial de interacción  $U_N$  puede dividirse por pares, entonces

$$U_N(1, \dots, N) = U_{N-n}(n+1, \dots, N) + \sum_{i=1}^n u_{N-n}^*(i) + U_n(1, \dots, n), \quad (C.8)$$

donde se define  $u_{N-n}^*(i)$  como la energía de interacción de la partícula  $i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) con el resto de las  $N - n$  partículas:  $n + 1, \dots$  and  $N$ . De la propia definición de función de cavidades,

$$y^{(n)}(1, \dots, n) = \exp(\beta U_n(1, \dots, n)) g^{(n)}(1, \dots, n), \quad (C.9)$$

y de las ecuaciones (C.7) y (C.8), se llega fácilmente a

$$\frac{1}{\rho^n} \rho(1) \dots \rho(n) y^{(n)}(1, \dots, n) = \frac{V^n}{Z_N(V)} \int d(n+1) \dots dN \exp \left[ -\beta(U_{N-n}(n+1, \dots, N) + \sum_{i=1}^n u_{N-n}^*(i)) \right], \quad (C.10)$$

donde hemos sustituido  $N!/(N-n)!\rho^n$  por su límite termodinámico  $V^n$ . De (C.10) aparece la interpretación habitual de  $y^{(n)}(1, \dots, n)$ : es proporcional a la probabilidad de encontrar  $n$  cavidades de radio  $d$  en los puntos  $1, \dots, n$  en un sistema de  $N$  esferas duras [Meeron & Siegert, 1968]. Ahora, hagamos colapsar dos cavidades en el mismo punto, digamos  $1 \rightarrow 2$ . Claramente, puesto que para esferas duras  $\exp(-\beta(u^*(1) + u^*(2))) \rightarrow \exp(-\beta u^*(2))$ , entonces,

$$\frac{1}{\rho^n} \rho(2)\rho(2)\rho(3) \dots \rho(n) y^{(n)}(2, 2, 3, \dots, n) = \frac{V^n}{Z_N(V)} \frac{Z_{N-1}(V)}{V^{n-1}} \frac{1}{\rho^{n-1}} \rho(2)\rho(3) \dots \rho(n) y^{(n-1)}(2, 3, \dots, n), \quad (C.11)$$

y, de ahí,

$$\frac{1}{\rho} \rho(2) y^{(n)}(2, 2, 3, \dots, n) = \frac{1}{\Lambda^3 \rho} \exp(\beta\mu) y^{(n-1)}(2, 3, \dots, n), \quad (C.12)$$

donde hemos empleado la ecuación  $\exp(\beta\mu_{ext}) = V Z_{N-1}/Z_N$ . Este resultado, la ec. (C.12), puede escribirse de forma más general y constituye el primer teorema:

$$\rho(i) y^{(n)}(1, \dots, i, \dots, j-1, i, j+1, \dots, n) = \frac{1}{\Lambda^3} \exp(\beta\mu) y^{(n-1)}(1, \dots, i, \dots, j-1, j+1, \dots, n), \quad j = 1, \dots, n; \quad i \neq j. \quad (C.13)$$

El teorema (C.13) constituye una jerarquía de relaciones exactas que proporcionan, a su vez, una colección de interesantes resultados exactos. Si tenemos en cuenta que  $y(1) = 1$ , el miembro  $n = 2$  de (C.13) recupera la ecuación (C.6). Haciendo colapsar sucesivamente más cavidades mediante la ecuación (C.13), se obtiene que

$$\rho(1)^{n-1} y^{(n)}(1, \dots, 1) = \left( \frac{1}{\Lambda^3} \exp(\beta\mu) \right)^{n-1}, \quad (C.14)$$

resultado que es una extensión de la propiedad de invariancia que proporciona (C.6).

Por su parte, el miembro  $n = 3$  de (C.13) resulta:

$$\rho(2) y^{(3)}(1, 2, 2) = \frac{1}{\Lambda^3} \exp(\beta\mu) y^{(2)}(1, 2), \quad (C.15)$$

que con (C.14) para  $n = 2$  se convierte en

$$y^{(3)}(1, 2, 2) = y^{(2)}(1, 2) y^{(2)}(2, 2). \quad (C.16)$$

Esta expresión es sencillamente generalizable a:

$$y^{(n)}(1, \dots, n-2, n, n) = y^{(n-1)}(1, \dots, n-2, n) y^{(2)}(n, n). \quad (C.17)$$

De ésta, se sigue una nueva generalización:

$$y^{(n)}(\underbrace{1, \dots, r-1, r}_r, \underbrace{r, \dots, r}_{n-r}) = y^{(r)}(1, \dots, r-1, r) y^{(2)}(r, r)^{n-r} \quad (C.18)$$

y

$$y^{(n)}(\underbrace{1, \dots, r-1, r}_r, \underbrace{r, \dots, r}_{n-r}) = y^{(r)}(1, \dots, r-1, r) y^{(n-r+1)}(r, \dots, r). \quad (C.19)$$

Una sucesiva aplicación de (C.13):

$$y^{(n)}(\underbrace{1, \dots, 1}_r, \underbrace{2, \dots, 2}_{n-r}) = \left( \frac{\exp(\beta\mu)}{\Lambda^3 \rho(1)} \right)^{r-1} \left( \frac{\exp(\beta\mu)}{\Lambda^3 \rho(2)} \right)^{n-r-1} y^{(2)}(1, 2), \quad (C.20)$$

que puede excribirse de una forma más atractiva como:

$$y^{(n)}(\underbrace{1, \dots, 1}_r, \underbrace{2, \dots, 2}_{n-r}) = y^{(r)}(1, \dots, 1) y^{(2)}(1, 2) y^{(n-r)}(2, \dots, 2), \quad (C.21)$$

y también:

$$y^{(n)}(\underbrace{1, \dots, 1}_r, \underbrace{2, \dots, 2}_{n-r}) = y^{(2)}(1, 1)^{r-1} y^{(2)}(1, 2) y^{(2)}(2, 2)^{n-r-1}. \quad (C.22)$$

Es interesante darse cuenta de que las ecuaciones (C.16), (C.17), (C.18), (C.21) y (C.22) expresan que la aproximación de superposición se cumple exactamente para  $y^{(n)}$  cada vez que dos cavidades colapsan. Adviértase, también, que  $y^{(n)}$  es invariante con respecto a cualquier permutación de las  $n$  partículas.

Las ecuaciones mencionadas se reducen a las encontradas por Henderson y Grundke [Henderson & Grunke, 1972] en el límite uniforme (véase, a su vez, [Henderson, 1983]). Por ejemplo, las funciones  $y^{(3)}$  en ese límite dependen exclusivamente de la posición relativa entre las partículas. Las ecuaciones (C.15) y (C.16) pueden escribirse, por tanto, como:

$$y^{(3)}(r_{12}=0, r_{13}=r, r_{23}=r) = y^{(2)}(r_{12}=0) y^{(2)}(r_{23}=r) = \frac{1}{\rho \Lambda^3} \exp(\beta\mu) y^{(2)}(r_{23}=r). \quad (C.23)$$



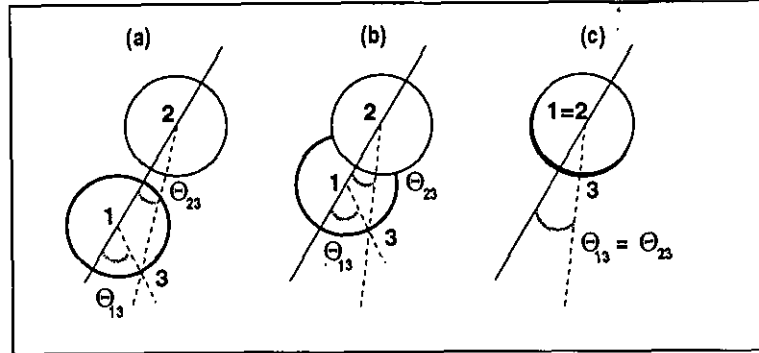


Figura C.1: Configuración geométrica de dos cavidades que colapsan. (Explicación en el texto).

### C.3 Un Teorema para la Derivada de la Función de $n$ Cavidades

Para simplificar la derivación del siguiente teorema, nos restringiremos al caso  $n = 2$  para finalmente generalizar a cualquier  $n$ . Para una dirección  $r_{12}$  fija, evaluaremos las derivadas de ambos lados de la ecuación (C.10), para  $n = 2$ , con respecto a  $r_{12}$ . Tomaremos, entonces, el límite  $1 \rightarrow 2$  ( $r_{12} \rightarrow 0$ ), es decir, haremos que la cavidad centrada en  $r_1$  tienda a coincidir con la cavidad centrada en  $r_2$  (obteniendo el primer miembro de una jerarquía BGY [Hansen & McDonald, 1986] para sistemas no uniformes):

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dr_{12}} \left[ \frac{1}{\rho^2} \rho(1)\rho(2) y^{(2)}(1, 2) \right] = \\ & \frac{V^2}{Z_N(V)} \int d3 \dots dN \exp(-\beta U_{N-2}) \frac{d}{dr_{12}} \exp\{-\beta [u_{N-2}^*(1) + u_{N-2}^*(2)]\} = \\ & \frac{V^2(N-2)}{Z_N(V)} \int d3 \dots dN \exp(-\beta U_{N-2}) \exp\{-\beta [u_{N-3}^*(1) + u_{N-3}^*(2)]\} \times \\ & \frac{d}{dr_{12}} \exp\{-\beta [u(r_{13}) + u(r_{23})]\}. \end{aligned} \quad (C.24)$$

Advirtamos ahora que  $U_{N-2} + u_{N-3}^*(1) + u_{N-3}^*(2) = U_{N-3} + u_{N-3}^*(1) + u_{N-3}^*(2) + u_{N-3}^*(3)$ . Por otro lado, para 2 y 3 fijos, tenemos que  $dr_{13}/dr_{12} = -\cos \Theta_{13}$  y, finalmente,  $de(r)/dr = \delta(r - d)$ . Podemos, pues, reescribir la ecuación (C.24) como

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dr_{12}} \left[ \rho(1)\rho(2) y^{(2)}(1, 2) \right] = \\ & \int d3 \delta(r_{13} - d) e(23) \rho(1)\rho(2)\rho(3) y^{(3)}(1, 2, 3) (-\cos \Theta_{13}), \end{aligned} \quad (C.25)$$

donde hemos definido el ángulo  $\Theta_{13}$  de acuerdo con la figura C.1. Las únicas contribuciones no nulas al integrando en (C.25) son aquellas en las que el centro de la cavidad 3 está situada en la superficie de la cavidad 1. Consecuentemente, con el cambio de variables  $\mathbf{r}_3 = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{13}$ , resulta

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dr_{12}} \left[ \rho(1)\rho(2)y^{(2)}(1, 2) \right] = \\ & -d^2 \int d\Omega_{13} e(23) \rho(1)\rho(2) \rho(1+\mathbf{d}_{13})y^{(3)}(1, 2, 1+\mathbf{d}_{13}) \cos \Theta_{13}, \end{aligned} \quad (C.26)$$

donde la posición 3 está obligada a permanecer en la superficie de la cavidad 1, y  $\mathbf{d}_{13}$  es un vector de módulo  $d$  a lo largo de la dirección  $\mathbf{r}_{13}$ . Si  $r_{23} \geq d$  entonces  $e(23) = 1$  y la integral en (C.26) se lleva a cabo sobre todas las posibles direcciones (figura C.1(a)). Si  $r_{23} \leq d$ , entonces  $e(23)$  sólo es diferente de cero cuando 3 se encuentra sobre la cara externa de la lúnula construida con las cavidades 1 y 2 (figura C.1(b)). En el límite  $1 \rightarrow 2$  ( $r_{12} \rightarrow 0$ ) podemos escribir:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dr_{12}} \left[ \rho(1)\rho(2)y^{(2)}(1, 2) \right] \Big|_{1 \rightarrow 2} = \\ & -d^2 \int' d\Omega_{23} \cos \Theta_{23} \rho(2)\rho(2) \rho(2+\mathbf{d}_{23}) y^{(3)}(2, 2, 2+\mathbf{d}_{23}) = \\ & -d^2 \int' d\Omega_{23} \cos \Theta_{23} \rho(2)\rho(2) \rho(2+\mathbf{d}_{23}) y^{(2)}(2, 2) y^{(2)}(2, 2+\mathbf{d}_{23}), \end{aligned} \quad (C.27)$$

donde hemos empleado la propiedad exacta (C.16). La integral lleva un signo de acentuación para denotar que la integración angular está restringida a la media superficie determinada por la dirección  $\mathbf{r}_{12}$  (figura C.1(c)). Ahora, considerando (C.6), llegamos finalmente al teorema:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dr_{12}} \left[ \rho(1)\rho(2)y^{(2)}(1, 2) \right] \Big|_{1 \rightarrow 2} = \\ & -d^2 \rho(2)\rho(2) y^{(2)}(2, 2) \int' d\Omega_{23} \cos \Theta_{23} \rho(2+\mathbf{d}_{23}) y^{(2)}(2, 2+\mathbf{d}_{23}). \end{aligned} \quad (C.28)$$

La generalización de la ecuación (C.28) puede obtenerse fácilmente:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dr_{ij}} \left[ \rho(1)\dots\rho(n)y^{(n)}(1, \dots, n) \right] \Big|_{1, \dots, j-1, j+1, \dots, n \rightarrow j} = \\ & -d^2 \rho(j)^n y^{(n)}(j, \dots, j) \int' d\Omega_{jk} \cos \Theta_{jk} \rho(j+\mathbf{d}_{jk}) y^{(2)}(j, j+\mathbf{d}_{jk}), \\ & \quad j = 1, 2, \dots, n; \quad i \neq j; \quad k = n+1, \dots, N. \end{aligned} \quad (C.29)$$

El límite uniforme de la ecuación (C.28) recupera el resultado de Meeron y Siegert [Meeron & Siegert, 1968]:

$$\frac{dy(r)}{dr} \Big|_{r \rightarrow 0} = -d^2 \rho y(0)y(d) \int' d\Omega_{12} \cos \Theta_{12} = -\pi d^2 \rho y(0)y(d), \quad (C.30)$$

que puede escribirse alternativamente como (C.3).

#### C.4 Dos Teoremas para la Función de Distribución de Cavidades Promediada Angularmente

De la definición de  $\tilde{y}$ , ec. (C.5), y del teorema (C.13) para  $n = 2$ , es decir, la ecuación (C.6), se obtiene sin esfuerzo que:

$$\tilde{y}(0) \equiv \tilde{y}(r_{12}) \Big|_{r_{12} \rightarrow 0} = \frac{1}{4\pi V \rho^2} \int d\Omega_{12} \int d2 \rho(2)\rho(2) y^{(2)}(2, 2) = \frac{1}{\rho \Lambda^3} \exp(\beta\mu) \quad (\text{C.31})$$

que demuestra que el mismo teorema para  $y(0)$  en sistemas uniforme es válido para  $\tilde{y}(0)$  en sistemas no uniformes.

Integrando sucesivamente (C.25) sobre  $\Omega_{12}$  y 2, encontramos:

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{y}(r_{12})}{dr_{12}} = & \quad (\text{C.32}) \\ -\frac{1}{4\pi V \rho^2} \int d\Omega_{12} \int d2 \int d3 \delta(r_{13} - d) e(23) \rho(1)\rho(2)\rho(3) y^{(3)}(1, 2, 3) \cos \Theta_{13}. \end{aligned}$$

Si procedemos ahora del mismo modo que en la sección anterior, obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{y}(r_{12})}{dr_{12}} = & \quad (\text{C.33}) \\ -\frac{d^2}{4\pi V \rho^2} \int d\Omega_{12} \int d2 \int d\Omega_{13} e(23) \rho(1)\rho(2) \rho(1+d_{13}) y^{(3)}(1, 2, 1+d_{13}) \cos \Theta_{13}. \end{aligned}$$

En el límite  $1 \rightarrow 2$ :

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{y}(r_{12})}{dr_{12}} \Big|_{1 \rightarrow 2} = & \quad (\text{C.34}) \\ -\frac{d^2}{4\pi V \rho^2} \int d\Omega_{12} \int d2 \int d\Omega_{23} \rho(2)\rho(2) \rho(2+d_{23}) y^{(2)}(2, 2) y^{(2)}(2, 2+d_{23}) \cos \Theta_{23}, \end{aligned}$$

donde la integración sobre  $\Omega_{12}$  permanece, puesto que  $\Omega_{23}$  está referida a la dirección 1-2. La ecuación puede reescribirse como:

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{y}(r_{12})}{dr_{12}} \Big|_{1 \rightarrow 2} = & \quad (\text{C.35}) \\ -\frac{d^2 \rho(2) y^{(2)}(2, 2)}{4\pi V \rho^2} \int d\Omega_{12} \int d\Omega_{23} \cos \Theta_{23} \int d2 \rho(2) \rho(2+d_{23}) y^{(2)}(2, 2+d_{23}) = \\ -\frac{d^2 \rho(2) y^{(2)}(2, 2)}{4\pi V \rho^2} \int d\Omega_{12} \int d\Omega_{23} \cos \Theta_{23} f(\mathbf{d}_{23}), \end{aligned}$$

donde  $f(\mathbf{d}_{23})$  sólo depende de la dirección 2–3. Su integración sobre  $\Omega_{23}$  está pesada por  $\cos \Theta_{23}$ , pero la integración sobre  $\Omega_{12}$ , a la cual debe referirse  $\Theta_{23}$ , posibilita que:

$$\left. \frac{d\tilde{y}(r_{12})}{dr_{12}} \right|_{1 \rightarrow 2} = -\frac{d^2 \rho(2) y^{(2)}(2, 2)}{4\pi V \rho^2} \int d\Omega_{12} f(\mathbf{d}_{12}) \int' d\Omega_{23} \cos \Theta_{23}, \quad (\text{C.36})$$

de donde obtenemos finalmente:

$$\left. \frac{d\tilde{y}(r_{12})}{dr_{12}} \right|_{1 \rightarrow 2} = -\pi d^2 \rho(2) y^{(2)}(2, 2) \tilde{y}(d). \quad (\text{C.37})$$

Si ahora empleamos (C.31) y (C.14), la ec. (C.37) puede escribirse como:

$$\left. \frac{d\tilde{y}(r_{12})}{dr_{12}} \right|_{1 \rightarrow 2} = -\pi \rho d^2 \tilde{y}(0) \tilde{y}(d), \quad (\text{C.38})$$

o bien,

$$\left. \frac{d \log \tilde{y}(r_{12})}{dr_{12}} \right|_{1 \rightarrow 2} = -\pi \rho d^2 \tilde{y}(d), \quad (\text{C.39})$$

que demuestra que el segundo teorema, ec. (C.3), también se aplica a  $\tilde{y}$ .

Este apéndice está basado en el artículo: C. Rascón, G. Navascués, L. Mederos, *New Exact Relations for the Many-Cavity Distribution Function of Non-Uniform Hard-Sphere Systems*, *Molecular Physics*, **84**, 373 (1995), y elimina las 4 erratas encontradas en la versión publicada.

## Bibliografía C

- [Choi *et al.*, 1991]  
Y. Choi, T. Ree, F.H. Ree, *Journal of Chemical Physics*, **95**, 7548 (1991).
- [Grunke & Henderson, 1972]  
E.W. Grunke, D. Henderson, *Molecular Physics* **24**, 269 (1972).
- [Hansen & McDonald, 1986]  
J.P. Hansen, I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*,  
(Academic, New York, 1986).
- [Henderson, 1983]  
J.R. Henderson, *Molecular Physics* **48**, 1983 (1983).
- [Henderson & Grunke, 1972]  
D. Henderson, E.W. Grunke, *Molecular Physics* **24**, 669 (1972).
- [Henderson & Grunke, 1975]  
D. Henderson, E.W. Grunke, *Journal of Chemical Physics* **63**, 601 (1975).
- [Hoover & Poirier, 1962]  
W.G. Hoover, J.C. Poirier, *Journal of Chemical Physics* **37**, 1041 (1962).
- [Meeron & Siegert, 1968]  
E. Meeron, A.J.F. Siegert, *Journal of Chemical Physics* **48**, 3139 (1968).
- [Rowlinson & Widom, 1986]  
J.S. Rowlinson, B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*,  
(Oxford University Press, Oxford, 1982).
- [Torrie & Patey, 1977]  
G. Torrie, G.N. Patey, *Molecular Physics* **34**, 1623 (1977).