



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

*Dinámica Microscópica en la
Identificación de Agregados
Fisicoquímicos*

Luis Ariel Pugnaroni

2001

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

Dinámica Microscópica en la
Identificación de Agregados
Fisicoquímicos.

Luis Ariel Pugnali

2001

Esta tesis para optar por el grado de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, ha sido llevada a cabo en el Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos (CONICET-CICPBA-UNLP) bajo la dirección del Dr. Fernando Vericat, desempeñándose como asesor científico por la Facultad de Ciencias Exactas el Dr. José Raúl Grigera.

El presente trabajo fue posible gracias al apoyo del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, organismo del cual el autor es becario.

a mis padres
Miguel Ángel y Elvira Margarita

a mis hermanos
Juan Manuel y José Miguel

a María Eugenia

A lo largo del tiempo que duró la concreción de esta tesis muchas personas han aportado lo suyo en lo que aquí se leerá. No quisiera que alguno de ellos no reciba el reconocimiento que merece a pesar de no aparecer como autor de este trabajo. Es por ello que quiero expresar mi mayor gratitud a todos cuantos ayudaron a que esta etapa de mi crecimiento profesional y humano haya dado sus frutos:

A Fernando Vericat, quien no escatimó energía ni talento en la dirección de mi trabajo y en mi formación como científico. Gracias por confiar en mi, por apoyar mis iniciativas, por criticarlo todo constructivamente, por el entusiasmo, por la paciencia y por el aliento necesario en el momento necesario.

A Ileana Márquez, quien colaboró en los cálculos de la sección 3.4. Gracias por soportar mi autismo de estos últimos meses.

A Manuel Carlevaro y Danilo Renzi, dos amigos que, no bastándoles esa condición para figurar en esta página, me enseñaron que una profesión no define a un hombre. Gracias por haberme ayudado con la computadora, con las ideas de esta tesis y con las ideas de otras tesis que nunca escribiré.

A Lola, quien convirtió al IFLYSIB en algo más que un lugar de trabajo. Gracias por todas las atenciones y por el cariño.

A Augusto Melgarejo, Victor Kuz, Osvaldo Scalise, Guillermo Zarragoicoechea, Eitel Peltzer, Alejandro Mesón, Rubén Hernández, Alfredo López, Diego Vallejo, Ernesto Caffarena, Cesar Stoico, Fabio Gandolfo y Luis Mariatti. Gracias por compartir sus ideas en innumerables charlas, por aportar con el estímulo y por ayudar cada vez que hizo falta.

A todos los integrantes del Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos, quienes son el instituto en sí. Gracias por la buena disposición con que ayudaron a resolver los problemas cotidianos.

A todos ellos, muchas Gracias.

Prefacio

Muchos fenómenos, relacionados con las más diversas ramas del conocimiento, pueden estudiarse desde el punto de vista de la agregación. Un agregado es un conjunto de entes elementales ligados por algún tipo de "vínculo". Así, una familia es un agregado de personas ligadas por "vínculos" afectivos y de consanguinidad, una galaxia es un agregado de estrellas ligadas por "vínculos" gravitatorios, una molécula es un agregado de átomos ligados por "vínculos" covalentes, etcétera. Como vemos, las disciplinas involucradas pueden ser muchas, en los ejemplos anteriores tenemos: la sociología, la astrofísica y la química respectivamente.

En esta tesis consideraremos el estudio de agregados en problemas que son de interés para la física y la química. En este sentido, la importancia del estudio de agregados relacionados a transiciones de fase, nucleación, floculación de coloides, transiciones conductor-aislador, formación de micelas y vesículas de anfifílicos, etcétera; ha sido reconocida desde hace mucho tiempo.

Existe un gran número de investigaciones donde el sistema completo de estudio es un único agregado de entes elementales. En esos trabajos se intenta describir las propiedades de un número pequeño de tales entes, del orden de las centenas. En esta tesis estudiamos los agregados desde otra perspectiva: consideramos un sistema de N entes elementales, donde N es del orden del número de Avogadro, que se agrupan formando una multitud de agregados.

En este contexto, existen dos niveles de descripción diferentes. El primero, y más alto, consiste en postular la existencia de los agregados y considerar al sistema como un conjunto de agregados que interactúan con algún tipo de fuerza efectiva. Estos agregados serán pensados como entes elementales más complejos, con grados internos de libertad. Un ejemplo de este acercamiento al problema lo constituye cualquier teoría de líquidos moleculares; donde el estudio detallado de la interacción efectiva entre dos moléculas, los agregados de átomos, permite una mejor estimación de las propiedades termodinámicas del sistema. El segundo nivel de descripción, al que podemos considerar como más primitivo, parte del estudio del sistema sin invocar la existencia previa de agregado alguno; sólo se postula la existencia de los entes elementales. Conociendo el comportamiento completo de éstos es posible ahora estudiar la existencia y comportamiento de agregados. Ejemplo de este último tipo, son los estudios de agua con el método de Car y Parrinello, donde una mezcla de átomos de oxígeno e hidrógeno producen agregados, las moléculas de agua. En esta tesis tomamos esta última perspectiva.

Para estudiar la existencia y propiedades de los agregados en un nivel primitivo de descripción, es necesario proponer algún criterio con el cual identificar los agregados. Esto es, un criterio que permita separar el sistema total en subconjuntos disjuntos de entes elementales, cada uno de los cuales forma un agregado. Es claro que este criterio dependerá del tipo de entes elementales, del tipo de agregados y del tipo de propiedades que se deseen estudiar. En este sentido, fue Terrell L. Hill quien fundó

las bases de una teoría mecánico estadística para la identificación de agregados en un sistema fluido. Más tarde Antonio Coniglio y colaboradores adaptaron la teoría de líquidos simples para poder realizar los primeros cálculos de funciones de correlación y tamaños medios de agregados. Sin embargo, la teoría iniciada por Hill no permite usar explícitamente información de la dinámica microscópica del sistema en la identificación de los agregados, ni tampoco considerar agregados donde un conjunto de vínculos débiles liga a las partículas.

En esta tesis proponemos dos nuevos criterios para la identificación de agregados. El primero, del cual surgen los agregados que llamaremos “químicos”, constituye una generalización de la teoría de Hill donde se incluye información de la dinámica microscópica del sistema. El segundo, del cual surgen los agregados que llamaremos “físicos”, permite describir agregados donde un conjunto de vínculos débiles liga a las partículas, para esto también utilizamos información de la dinámica microscópica del sistema. En ambos casos hemos desarrollado generalizaciones de las teorías mecánico estadísticas que permiten un tratamiento teórico del problema. Por otro lado, hemos realizado simulaciones de dinámica molecular para estudiar, en un modelo que representa aproximadamente un fluido monoatómico, las propiedades de los agregados que surgen de estos nuevos criterios.

Debemos destacar que, atendiendo al espacio accesible a los entes elementales, existen dos tipos principales de modelos: aquellos donde sólo se dispone de un espacio discreto de posiciones y aquellos donde las posiciones de los entes elementales disponen de un espacio continuo. Ejemplos del primer tipo de modelo es el gas de red y el modelo de Ising, mientras que el segundo tipo de modelo está representado por los gases y líquidos simples. Sólo hemos estudiado, en esta tesis, modelos de esta última clase. Sin embargo, mucha literatura se ha concentrado en la relación entre unos modelos y otros; y las ideas que aquí presentaremos pueden ser extendidas a la primer clase.

Este trabajo está organizado en cinco capítulos. En el capítulo 1 presentaremos una revisión de la teoría de agregados en modelos continuos tal como ha sido tratada hasta ahora desde el trabajo pionero de Terrell L. Hill. Incluimos además algunos resultados obtenidos por otros autores en la aplicación de esta teoría a diferentes sistemas de interés, tanto de trabajos analíticos como de simulación por computadora.

En el capítulo 2 introducimos dos nuevas definiciones de agregados: los “agregados químicos” y los “agregados físicos” respectivamente, donde incorporamos el tiempo como un parámetro dentro del criterio de identificación de agregados. Mostramos, mediante cálculos de dinámica molecular, que tanto los agregados químicos como los físicos poseen propiedades diferentes a los agregados descritos por las definiciones usadas hasta ahora, y que estas propiedades los hacen candidatos especiales para la descripción de ciertos fenómenos de transición.

En el capítulo 3 presentamos una teoría general para el tratamiento de los “agregados químicos” y un ejemplo de aplicación. En el capítulo 4 desarrollamos una teoría simplificada para estudiar los “agregados físicos”. Finalmente, en el capítulo 5 concluimos con una serie de comentarios respecto de las potenciales aplicaciones de estas nuevas definiciones.

Con el objeto de hacer más fácil la lectura, hemos incluido como apéndice algunos detalles técnicos. El apéndice A está destinado a exponer algunos aspectos de las técnicas diagramáticas usadas sistemáticamente en el texto. En el apéndice B describimos brevemente las funciones de correlación temporal de Oppenheim y Bloom que son usadas en el capítulo 4. Por último, el apéndice C incluye una descripción de la simulación mediante dinámica molecular y los algoritmos de conteo de agregados utilizados.

La Plata, diciembre de 2000

Luis Ariel Pugnali

Índice

1	Introducción	3
1.1	Agregación y percolación en fisicoquímica	3
1.1.1	Transición aislador-conductor	3
1.1.2	Floculación de coloides	4
1.1.3	Nucleación	4
1.2	Agregados instantáneos	5
1.2.1	Agregados matemáticos	5
1.2.2	Agregados fisicoquímicos instantáneos	6
1.2.3	Funciones de correlación	9
1.3	Resultados Analíticos y de Simulación	12
2	Agregados dependientes del tiempo	15
2.1	Introducción	15
2.2	Agregados químicos	16
2.2.1	Definición	16
2.2.2	Simulación por computadora	18
2.3	Agregados físicos	20
2.3.1	Definición	20
2.3.2	Simulación por computadora	22
2.4	Resultados para un fluido de Lennard-Jones	23
3	Teoría mecánico estadística para agregados químicos	32
3.1	Funciones de correlación generalizadas. Desarrollo en potencias de la densidad	32
3.2	Ecuación generalizada de Ornstein-Zernike	34
3.3	Función de correlación de agregado químico	35
3.3.1	Ejemplo: El gas ideal unidimensional	36
3.4	Percolación para el gas de van der Waals	37
4	Teoría mecánico estadística para agregados físicos	42
4.1	Función de correlación de agregado físico. Criterio débil	42
4.2	Ejemplo: El gas ideal	43
5	Comentarios finales	46
5.1	Resumen	46
5.2	Dificultades en la implementación de simulaciones y teorías	47
5.2.1	Simulación	47

5.2.2 Teoría	48
5.3 Perspectivas para la implementación de las teorías	48
5.3.1 Agregados químicos	48
5.3.2 Agregados físicos	49
5.4 Discusión de potenciales aplicaciones	49
5.4.1 Transición aislador-conductor en microemulsiones de agua en aceite.	49
5.4.2 Nucleación	51
A Diagramas	52
B Función de correlación temporal	60
C Algoritmos	62
Referencias	65

Capítulo 1

Introducción

1.1 Agregación y percolación en fisicoquímica

El concepto de agregado¹, dentro del formalismo mecánico estadístico, puede rastrearse hasta 1937 cuando Mayer[1] propone una expansión en potencias de la densidad para la ecuación de estado de un gas imperfecto. Si bien los agregados de Mayer son simplemente el resultado de un artificio matemático, sin pensar en “agregados reales”, su idea indujo a pensar en la importancia vital de los agregados formados por las moléculas de un gas en la descripción del fenómeno de transición de fase gas-líquido. En los libros de texto de mecánica estadística podemos leer aún hoy la teoría de condensación de Mayer[2]; donde los “agregados matemáticos” de Mayer son pensados como precursores de la formación de una fase líquida en el gas saturado. Poco más tarde Band[3], Bijl[4], Frenkel[5] y otros introdujeron la idea de “agregados reales”. Desde entonces han surgido muchos problemas donde los agregados forman parte esencial en la descripción de algún fenómeno de la fisicoquímica. En lo que resta de esta sección, describimos brevemente algunos de estos problemas.

En esta tesis sólo estudiaremos sistemas que se encuentran en equilibrio termodinámico, sin embargo, la formación de agregados en sistemas fuera del equilibrio es de sumo interés pues generalmente son éstos los precursores de un nuevo estado de equilibrio, cualitativamente distinto, al cual se llega tras un proceso de relajación desde un estado metaestable. Más aún, nos concentraremos en sistemas que pueden ser descritos con la mecánica estadística clásica; esto es, las partículas del sistema responden a las leyes de la mecánica newtoniana y no a las leyes de la mecánica cuántica.

1.1.1 Transición aislador-conductor

Consideremos un metal líquido. Pongamos por caso el sodio (Na) a temperatura superior a la de fusión. El sistema puede describirse como un conjunto de iones (Na^+) y electrones (e^-) de modo que el sistema es neutro en su conjunto. Cuando la densidad de iones es muy baja los electrones se aparean cada uno con algún ion particular formando átomos neutros que resultan en un sistema con baja conductividad. Cuando la densidad aumenta, la proximidad entre los iones favorece la delocalización de los electrones respectivos que serán así compartidos entre los iones próximos. Una densidad suficientemente alta

¹ Usaremos la palabra “agregado” como traducción del vocablo inglés “cluster”.

permitiría la formación de agregados de iones Na^+ de considerable tamaño donde los electrones delocalizados podrían moverse con facilidad, formando regiones conductoras dentro del fluido. Se denomina densidad crítica de percolación a aquélla para la cual un agregado se vuelve macroscópicamente grande, conectando extremos opuestos del sistema. En este caso es claro que la aparición de un agregado percolante producirá la transición a un nuevo estado donde el sistema es conductor[6].

Otro sistema donde se presenta una transición aislador-conductor es en las microemulsiones de agua en aceite. Bajo apropiadas condiciones de concentración y temperatura, una mezcla ternaria de agua, aceite y surfactante produce una suspensión de micelas invertidas con agua en el interior y aceite en el exterior. Un ejemplo típico es la mezcla agua/decano/AOT². Cuando la concentración de micelas es baja, el sistema es esencialmente aislador; sin embargo existe una concentración crítica a partir de la cual el sistema se vuelve conductor. La explicación a este cambio en el comportamiento del sistema se centra alrededor de la percolación de los agregados de micelas. Cuando dos micelas están suficientemente próximas pueden intercambiar iones, disueltos en el agua interior, aumentando la conductividad. La aparición de un agregado de micelas que une extremos opuestos del sistema produce un cambio brusco su conductividad[7][8].

1.1.2 Floculación de coloides

Analicemos el caso de una suspensión coloidal. Estos sistemas consisten en la suspensión de partículas en una solución electrolítica, donde el tamaño de las partículas es muy grande (del orden de los micrones) comparado con las moléculas del solvente y de los iones. La superficie de estas partículas (llamadas coloidales) suele cargarse eléctricamente por diferentes mecanismos. Como consecuencia, las partículas coloidales son rodeadas por una capa de iones, de signo opuesto al de su superficie, que tiende a apantallar su carga. Cuando la concentración de estas partículas aumenta, o cuando la cantidad de iones disponibles para apantallar su carga superficial es muy alta, la repulsión eléctrica no puede estabilizar el sistema y las fuerzas atractivas de dispersión conducen la agregación de las partículas coloidales. Cuando el tamaño de estos agregados es tal que la atracción gravitatoria sobre un agregado no puede ser vencida por las colisiones de las moléculas del solvente, el agregado precipita. A este fenómeno se lo conoce como floculación o coagulación[9].

1.1.3 Nucleación

Supongamos que tenemos un vapor supersaturado, argón por ejemplo. Un vapor en estas condiciones sufre fluctuaciones locales de densidad, algunas de las cuales evolucionan en una gota líquida. Estas fluctuaciones de densidad son analizadas como agregados más o menos compactos de átomos. El proceso dinámico por el cual un agregado evoluciona hasta formar una gota líquida es

² AOT \equiv bis (2-etilhexil) sulfosucinato de sodio.

campo de estudio de las teorías de nucleación. Una revisión breve de estas teorías, donde se describen aspectos importantes sobre la definición de que es un agregado, puede encontrarse en un artículo reciente de Senger et. al.[10].

1.2 Agregados instantáneos

1.2.1 Agregados matemáticos

Antes de discutir la teoría de agregados introducida por Hill en 1955[11] y desarrollada por Coniglio y colaboradores en 1977[12][13], vamos a repasar brevemente algunos aspectos de la teoría de Mayer para gases imperfectos.

Sea un sistema compuesto por N partículas contenidas en un volumen V en contacto con un reservorio de energía a temperatura T , que interactúan a través de un potencial de pares aditivo $v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$. La función de partición del sistema se escribe [14]

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \prod_{i=1}^N \exp\left[\frac{-\beta\mathbf{p}_i^2}{2m}\right] \times \prod_i^N \prod_{j>i}^N \exp[-\beta v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \quad (1.2.1)$$

ó

$$Q_N(V, T) = \frac{Z_N(V, T)}{N!\lambda^{3N}} = \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \int \prod_i^N \prod_{j>i}^N \exp[-\beta v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (1.2.2)$$

Donde h es la constante de Planck, $\beta = (k_B T)^{-1}$ con k_B la constante de Boltzmann y $\lambda = (h^2/2\pi m k_B T)^{1/2}$ la longitud de onda térmica. $Z_N(V, T)$ es conocida como la integral de configuración del sistema.

Con el objeto de poder simplificar la integral de configuración del sistema, Mayer propone la siguiente sustitución para el factor de Boltzmann[1]

$$\exp[-\beta v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)] \equiv e(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + 1 \quad (1.2.3)$$

Para simplificar la notación usaremos frecuentemente $e(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \equiv e_{i,j}$ y la forma equivalente para $f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$.

Luego de hacer esta sustitución y distribuir todos los productos, la integral de configuración queda separada en $2^{N(N-1)/2}$ términos. Cada uno de éstos puede representarse con un diagrama que consiste de N puntos negros numerados de 1 a N , que representan las variables de integración³, y un número variable de

³ La numeración de los puntos negros es arbitraria, pues cualquier permutación de la numeración elegida producirá el mismo resultado debido a que los puntos negros representan variables mudas que serán integradas.

conexiones entre los puntos que representan a las funciones $f_{i,j}$ que componen el correspondiente integrando. Por ejemplo, si $N = 3$, tenemos

$$\begin{aligned}
 Z_3(V, T) = & \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \int f_{1,2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \\
 & + \int f_{1,3} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \int f_{2,3} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \\
 & + \int f_{1,2} f_{1,3} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \int f_{1,2} f_{2,3} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \\
 & + \int f_{1,3} f_{2,3} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \int f_{1,2} f_{1,3} f_{2,3} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3
 \end{aligned}
 \tag{1.2.4}$$

Los diagramas correspondientes pueden verse en la figura 1.1

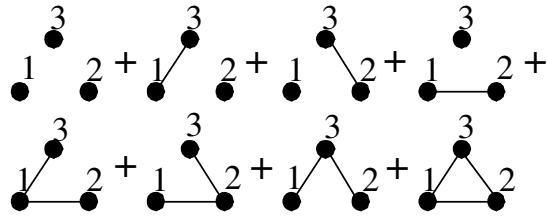


Figura 1.1: Diagramas correspondientes a las integrales de la ecuación (1.2.4).

Cada diagrama consiste de un conjunto de subdiagramas que están desconectados unos de otros. Por ejemplo, el segundo diagrama de la figura 1.1 esta compuesto por dos subdiagramas, uno formado por el punto 2 y otro formado por los puntos 1 y 3. Estos subdiagramas fueron llamados por Mayer “clusters” (en español, agregado). Sin embargo, no se trata de partículas agregadas en sentido real; son sólo una separación artificial de la integral de configuración. Hill propuso llamar agregados matemáticos a estos agregados, en oposición a los verdaderos cúmulos de partículas en un sistema real.

1.2.2 Agregados fisicoquímicos instantáneos

Los primeros intentos de describir explícitamente los “agregados verdaderos” que aparecen en un gas imperfecto fueron hechos por Bijl[4], Band[3] y Frenkel[5]. Más tarde, Hill desarrolló el primer tratamiento estadístico general para estudiarlos[11]. La identificación de los agregados en la teoría de Hill involucra solamente la configuración del sistema de interés en un instante. Dado que en los capítulos siguientes de esta tesis presentamos criterios de identificación de agregados que involucran todas las configuraciones del sistema dentro de un intervalo de tiempo; y para diferenciar estos agregados de aquéllos, usaremos el nombre de agregados instantáneos para los agregados descriptos por la teoría de Hill.

La idea central de Hill para identificar los agregados instantáneos, en el marco de la mecánica estadística clásica, consiste en separar el factor de Boltzmann en un modo diferente al adoptado por Mayer. En lugar de usar la separación (1.2.3), introduce los factores de Boltzmann de ligadura (\dagger) y de bloqueo ($*$) del siguiente modo

$$\exp[-\beta v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)] \equiv e(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = e^\dagger(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + e^*(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (1.2.5)$$

Como antes, luego de hacer esta sustitución y distribuir todos los productos, la integral de configuración queda separada en $2^{N(N-1)/2}$ términos. Cada uno de éstos puede representarse con un diagrama que consiste de N puntos negros numerados de 1 a N , que representan las variables de integración, un número variable de conexiones punteadas entre los puntos que representan a las funciones $e_{i,j}^*$ y conexiones llenas que representan a las funciones $e_{i,j}^\dagger$ que componen el correspondiente integrando. Si $N = 3$, tenemos

$$\begin{aligned} Z_3(V, T) = & \int e_{1,2}^\dagger e_{1,3}^\dagger e_{2,3}^\dagger d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \int e_{1,2}^\dagger e_{1,3}^* e_{2,3}^\dagger d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \quad (1.2.6) \\ & + \int e_{1,2}^\dagger e_{1,3}^\dagger e_{2,3}^* d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \int e_{1,2}^* e_{1,3}^\dagger e_{2,3}^\dagger d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \\ & + \int e_{1,2}^* e_{1,3}^* e_{2,3}^\dagger d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \int e_{1,2}^* e_{1,3}^\dagger e_{2,3}^* d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \\ & + \int e_{1,2}^\dagger e_{1,3}^* e_{2,3}^* d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \int e_{1,2}^* e_{1,3}^* e_{2,3}^* d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \end{aligned}$$

Los diagramas correspondientes pueden verse en la figura 1.2

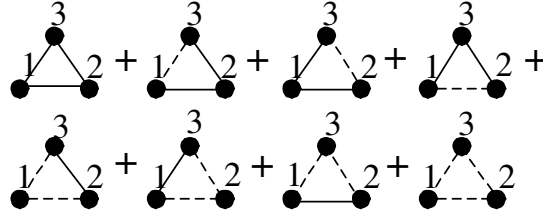


Figura 1.2: Diagramas correspondientes a las integrales de la ecuación (1.2.6). Las líneas punteadas representan a las funciones $e_{i,j}^*$ y las líneas llenas representan a las funciones $e_{i,j}^\dagger$.

Si elegimos $e_{i,j}^\dagger$ y $e_{i,j}^*$ del siguiente modo[15]

$$\begin{aligned} e_{i,j}^\dagger &= H(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) e(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \\ e_{i,j}^* &= [1 - H(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)] e(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \end{aligned} \quad (1.2.7)$$

es claro que se satisface la ecuación (1.2.5). La función $H(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ es elegida como la densidad de probabilidad de encontrar dos partículas ligadas bajo la condición de que se encuentren en las posiciones \mathbf{r}_i y \mathbf{r}_j . Ligadas significa que se encuentran unidas por un “vínculo directo” entre ambas partículas. Llamamos agregados instantáneos a los subdiagramas de cada uno de los $2^{N(N-1)/2}$ términos de la

integral de configuración tales que para cualquier par de puntos del subdiagrama existe un camino de conexiones $e_{i,j}^\dagger$ que los une. Por ejemplo, los primeros cuatro digramas de la figura 1.2 consisten de un solo subdiagrama de tres puntos, los tres diagramas siguientes consisten de un subdiagrama de un punto y otro de dos puntos, el último diagrama consiste en tres subdiagramas de un punto.

De la elección de $H(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ podemos ver que estos subdiagramas contribuyen a la integral de configuración con las configuraciones del espacio de fases para las cuales los puntos del subdiagrama corresponden a partículas ligadas por pares. Luego los $2^{N(N-1)/2}$ términos de la integral de configuración pueden agruparse por el número de agregados instantáneos de cada tamaño que poseen. Por ejemplo, en la figura 1.2 los primeros cuatro diagramas contribuyen con las configuraciones para las cuales las tres partículas del sistema forman un único agregado instantáneo, los tres siguientes contribuyen con las configuraciones para las cuales existe un agregado de dos partículas y uno de una, el último diagrama contribuye con las configuraciones en que hay tres agregados de una sola partícula cada uno. Matemáticamente escribimos

$$\begin{aligned}
Z_{0,0,1}(V, T) &= \int e_{1,2}^\dagger e_{1,3}^\dagger e_{2,3}^\dagger d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \int e_{1,2}^\dagger e_{1,3}^* e_{2,3}^\dagger d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \quad (1.2.8) \\
&\quad + \int e_{1,2}^\dagger e_{1,3}^\dagger e_{2,3}^* d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \int e_{1,2}^* e_{1,3}^\dagger e_{2,3}^\dagger d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \\
Z_{1,1,0}(V, T) &= \int e_{1,2}^* e_{1,3}^* e_{2,3}^\dagger d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \int e_{1,2}^* e_{1,3}^\dagger e_{2,3}^* d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \\
&\quad + \int e_{1,2}^\dagger e_{1,3}^* e_{2,3}^* d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \\
Z_{3,0,0}(V, T) &= \int e_{1,2}^* e_{1,3}^* e_{2,3}^* d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3
\end{aligned}$$

y

$$Z_3(V, T) = Z_{0,0,1}(V, T) + Z_{1,1,0}(V, T) + Z_{3,0,0}(V, T) \quad (1.2.9)$$

Cada definición específica de $H(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ introduce un nuevo criterio para la ligadura de dos partículas. Luego, para un dado sistema y un dado fenómeno de interés, $H(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ será elegida de modo que describa apropiadamente la probabilidad de que dos partículas estén unidas por un “vínculo directo”. Si bien, cualquiera sea la función $H(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$, el valor de la integral de configuración no se verá alterado, ya que sólo se trata de elegir diferentes particiones para todas las configuraciones del sistema, los resultados para cada grupo de términos a los que nos referimos en el párrafo anterior [los $Z_{i,j,k,\dots}(V, T)$] serán distintos en cada caso. Esto es, la predicción de las propiedades termodinámicas del sistema será siempre la misma (esto es verdad en ausencia de aproximaciones), pero la contribución de cada configuración de agregados será diferente para cada elección de $H(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$.

Dos definiciones particulares de $H(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ han sido adoptadas por la mayoría de los autores en el estudio de fluidos monoatómicos. La primera, propuesta por Hill, consiste en considerar ligado a un par de partículas según el criterio energético de la mecánica newtoniana. Esto es, dos partículas están en un estado ligado si la energía cinética relativa es menor que la energía potencial relativa cambiada

de signo. Dado que la función $H(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$, sólo depende de las posiciones de las partículas y no de las velocidades, es necesario promediar las velocidades relativas de un par para poder introducir este criterio en la teoría de Hill. Es fácil demostrar que la elección correspondiente es[11]:

$$H(r_{i,j}) = \begin{cases} 0 & v(r_{i,j}) > 0 \\ F(r_{i,j}) & v(r_{i,j}) \leq 0 \end{cases} \quad (1.2.10)$$

donde

$$F(r_{i,j}) = \gamma[3/2, -v(r_{i,j})/k_B T] / \Gamma[3/2] \quad (1.2.11)$$

siendo $\Gamma[a]$ la función gamma y $\gamma[a, x]$ la función gama incompleta. A los agregados resultantes del uso de este criterio los llamaremos agregados instantáneos de Hill, o simplemente, agregados de Hill.

En el capítulo 3 desarrollaremos una extensión de esta teoría que permite, entre otras cosas, incluir explícitamente las velocidades de las partículas (ver sección 3.4).

La segunda definición de $H(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ es conocida como el criterio de Stillinger[16]. Ésta consiste en un simple criterio geométrico donde dos partículas se consideran ligadas si están separadas por una distancia menor que d . Matemáticamente

$$H(r_{i,j}) = \begin{cases} 0 & r_{i,j} \leq d \\ 1 & r_{i,j} > d \end{cases} \quad (1.2.12)$$

El valor de d , conocido como la distancia de conectividad, es en principio un parámetro de la teoría. Para cada problema concreto debe estimarse d en forma independiente, a partir de consideraciones físicas o químicas. Por ejemplo, en el estudio de nucleación de partículas que interactúan con un potencial de Lennard-Jones, el valor generalmente usado es de 1.5 veces el diámetro de un átomo. Una discusión detallada sobre la elección del valor de d en este tipo de problemas puede encontrarse en la referencia [17]. El criterio de Stillinger permite una visualización muy simple de un agregado instantáneo, que para este caso llamaremos agregado instantáneo de Stillinger, o agregado de Stillinger. En la figura 1.3 representamos pictóricamente uno de estos agregados; podemos ver que las partículas 1 y 2 se encuentran ligadas (en este caso suele decirse que se encuentran directamente conectadas) mientras que las partículas 1 y 3 pertenecen al mismo agregado de Stillinger sin estar ligadas (se dice que están indirectamente conectadas). Es claro que dos partículas pertenecen al mismo agregado de Stillinger si están conectadas; donde conectadas abarca al caso directo e indirecto.

Este último criterio es el que más aceptación ha tenido y para el cual existe mayor cantidad de resultados. Es claro que la simplicidad del criterio de Stillinger lo hace muy útil en los cálculos analíticos y en las simulaciones de dinámica molecular y Monte Carlo.

1.2.3 Funciones de correlación

El siguiente paso en la construcción de la teoría de agregados instantáneos fue dado por Coniglio et. al.[12][13]. Usando todos los avances hechos en teorías

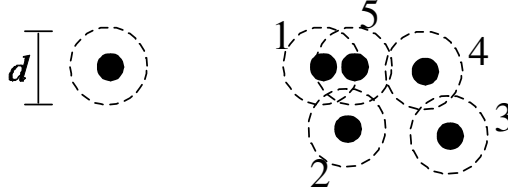


Figura 1.3: Ejemplo de un agregado instantáneo según el criterio de Stillinger. Los pares de partículas 1-2, 1-5, 2-5, 3-4 y 4-5 están directamente conectados (ligados). Los pares de partículas 1-3, 1-4, 2-3, 2-4 y 3-5 están indirectamente conectados.

diagramáticas para líquidos simples, Coniglio obtuvo una ecuación integral para la función de correlación de agregados instantáneos $h_{AI}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. El procedimiento puede resumirse como sigue.

- 1) Se toma la definición para la función de correlación de densidades $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{N!\lambda^{3N}Q_N(V, T)} \int \prod_i^N \prod_{j>i}^N \exp[-\beta v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)] d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \quad (1.2.13)$$

- 2) En lugar de tomar la separación (1.2.5) de Hill para $e(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ se elige:

$$e(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = f^\dagger(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + f^*(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + 1 \quad (1.2.14)$$

donde $f^\dagger(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = e^\dagger(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ y $f^*(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + 1 = e^*(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$. Esto genera un conjunto de diagramas desconectados como en el caso de Mayer; pero en el caso de $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ los puntos 1 y 2 son de color blanco para indicar que no deben integrarse estas variables.

3) Mediante la integración de los “agregados matemáticos” (subgrupos de puntos conectados), que sólo poseen puntos negros, se llega a una expansión diagramática donde a cada punto se le asocia una función de fugacidad y donde no existen diagramas desconectados.

4) Se define la función de correlación de pares $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ tal que $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) \equiv \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, donde

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \frac{N}{N!\lambda^{3N}Q_N(V, T)} \int \prod_i^N \prod_{j>i}^N \exp[-\beta v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)] d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (1.2.15)$$

Luego, se deduce una expansión diagramática para $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ donde no existen puntos de articulación blancos (un punto de articulación es aquél que al ser eliminado separa al diagrama en dos o más partes de las cuales al menos una no contiene ningún punto blanco: ver apéndice A).

5) La expansión para $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ del paso anterior es equivalente a una que sólo incluya los diagramas sin puntos de articulación de aquella (ni blancos ni negros) pero donde a cada punto negro i se asocia una función $\rho(\mathbf{r}_i)$.

6) Se propone la separación $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = h^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + h^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + 1$. Donde $h^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es la suma de todos los diagramas de $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ de la expansión del paso 5 tales que existe algún camino de funciones $f^\dagger(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ que une los dos puntos blancos.

7) Separando diagramas nodales y no nodales (un diagrama se dice nodal si contiene al menos un punto negro a través del cual pasan todos los caminos que unen los dos puntos blancos: ver apéndice A), se llega finalmente a una relación integral del tipo de Ornstein-Zernike[18]

$$h^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \int \rho(\mathbf{r}_3) c^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) h^\dagger(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_3 \quad (1.2.16)$$

siendo $c^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ la suma de todos los diagramas no nodales de $h^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$.

8) Para poder completar la relación anterior es necesario tener una segunda expresión que relacione $c^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ con $h^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Una expresión tal, que corresponde a la versión de conectividad de la aproximación de Percus-Yevick[18], es

$$\begin{aligned} h^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = & [f^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + 1][h^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ & - c^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] + \exp[\beta v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \\ & \times g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) f^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (1.2.17)$$

La función $h^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es $N(N - 1)$ veces la densidad de probabilidad de encontrar dos partículas en las posiciones \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 y que exista un camino de partículas ligadas que las une. Para la definición de agregado instantáneo, esta función coincide con lo que llamaremos la función de correlación de agregado instantáneo $h_{AI}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ esto es

$$h_{AI}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv h^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (1.2.18)$$

Esta función la definimos como $N(N - 1)$ veces la densidad de probabilidad de encontrar dos partículas en las posiciones \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 y además que pertenezcan al mismo agregado instantáneo. Como ya mencionamos, dos partículas pertenecen al mismo agregado instantáneo si existe un camino de partículas ligadas que las une.

Es fácil demostrar que para el criterio de Stillinger (1.2.12), la aproximación (1.2.17) se reduce a $h^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ si $r_{1,2} \leq d$. Este resultado es exacto si tenemos en cuenta que siendo $r_{1,2} \leq d$ dos partículas estarán conectadas con probabilidad 1. La función de correlación de agregado instantáneo para el caso particular del criterio de Stillinger la notaremos con $h_{AS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$.

El tamaño medio de los agregados instantáneos será

$$S = 1 + \frac{1}{(N - 1)} \int h_{AI}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (1.2.19)$$

La densidad crítica de percolación ρ_p puede obtenerse mediante la ecuación $\lim_{\rho \rightarrow \rho_p^-} S(\rho) = \infty$. ρ_p es la densidad mínima para la cual aparece un agregado de tamaño macroscópico en el sistema.

Tabla I: Modelos de fluidos para los cuales se estudiaron agregados instantáneos. (1) El criterio de Stillinger, en el caso de las esferas adhesivas, consiste en considerar ligadas a aquellas partículas que están en contacto.

Simetrías	Modelo	Criterio	Autores
Homogéneo, Potenciales esféricos	van der Waals	Hill	Coniglio et. al.[13]
	Esferas permeables	Stillinger	Chiew y Glandt[22]
	Esferas adhesivas	Stillinger ⁽¹⁾	Chiew y Glandt[22]
	Esferas duras (ED)	Stillinger	DeSimone et. al.[24]
	ED + Pozo cuadrado	Stillinger	Netemeyer et. al.[21]
	ED + Yukawa	Stillinger	Xu y Stell[15]
	ED + Carga Eléctrica	Stillinger	Bresme y Abascal[25]
Homgéneo Pot. no esf.	ED + Dipolos	Stillinger	Carlevaro et. al.[26]
Inhomgéneo Pot. esférico	ED + Pared dura	Stillinger	Pugnaroni y Vericat[27]

1.3 Resultados Analíticos y de Simulación

La teoría iniciada por Hill y más tarde elaborada por Coniglio y colaboradores fue rápidamente usada por muchos de los especialistas en mecánica estadística de líquidos clásicos. Todas las herramientas matemáticas desarrolladas por éstos para la resolución de ecuaciones integrales fue extendida al problema de agregación y percolación; y fueron aplicadas a numerosos sistemas. En la tabla I resumimos los principales sistemas en los cuales se han estudiado la formación de agregados instantáneos y su percolación.

La mayoría de los estudios teóricos han usado la definición de ligadura de Stillinger. Algunas excepciones pueden encontrarse en uno de los trabajos pioneros de Coniglio[13] y en recientes trabajos de Soto y Cordero[19][20], quienes usan el criterio de Hill; y en el trabajo de Xu y Stell[15], donde se utiliza una función $H(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ continua y monótona decreciente. Excepto en el caso de esferas adhesivas, el uso del criterio de Stillinger produce curvas de percolación en el diagrama $T - \rho$ casi independientes de la temperatura. En la figura 1.4 podemos ver el ejemplo del modelo de esferas duras más pozo cuadrado[21][23]. La curva de percolación divide el diagrama de fases en dos: percolado (densidades altas), y no-percolado (densidades bajas). Esta curva generalmente interseca a la curva de coexistencia del sistema cuando ésta existe.

En el caso de las esferas adhesivas se obtiene una curva de percolación sensiblemente diferente, con una pronunciada dependencia con la temperatura, si es comparada con el caso de potenciales no divergentes[22]. Esta misma característica se presenta al usar el criterio de Hill[13] o una función $H(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ como la usada por Xu y Stell[15]. En la figura 1.5 puede verse la curva de percolación obtenida por Chiew y Glandt para las esferas adhesivas (criterio de Stillinger).

En las figuras anteriores hemos incluido los resultados de simulación de Monte Carlo. En todos los casos se obtienen, por simulación, las mismas

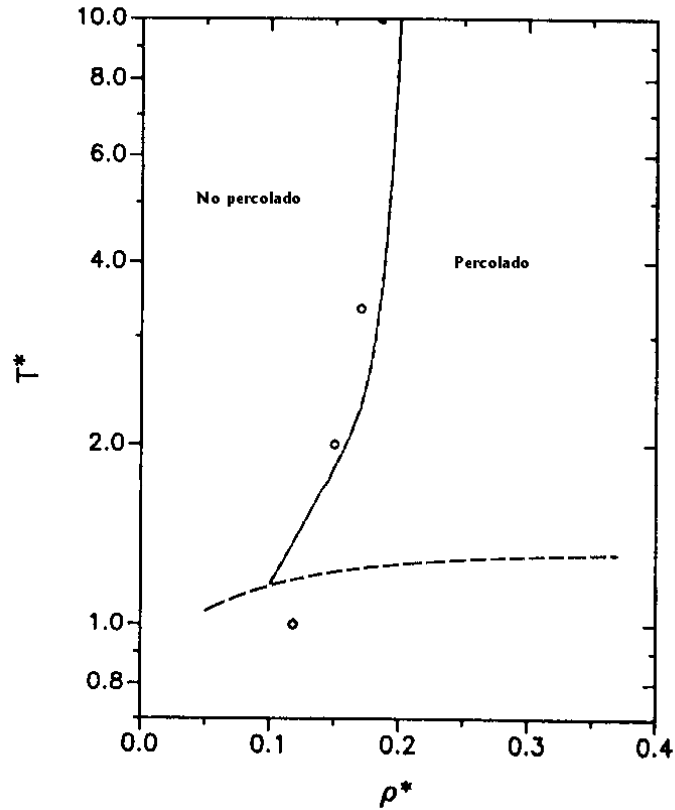


Figura 1.4: Curva de percolación, en el criterio de Stillinger, para el fluido de esferas duras (diámetro σ) más pozo cuadrado (ancho 0.5σ y profundidad ε) [tomado de la referencia [23]]. La distancia de conectividad coincide con el borde derecho del pozo de potencial ($d = 1.5\sigma$). La temperatura y densidad reducidas son $T^* = k_B T / \varepsilon$ y $\rho^* = \rho \sigma^3$. La línea llena corresponde al resultado para la aproximación de Percus-Yevick; los símbolos corresponden a resultados de Monte Carlo. La línea de trazos corresponde a la curva de coexistencia para el mismo sistema.

características cualitativas a excepción de algunos límites asintóticos para los cuales es de esperar que las aproximaciones teóricas fallen. Un sistema que no ha sido estudiado en forma teórica, pero para el cual Heyes y Melrose obtuvieron resultados de simulación de Dinámica Molecular, es el fluido de Lennard-Jones[28]. Estos autores, quienes usaron el criterio de Stillinger, no obtuvieron una curva de percolación para este sistema pero hicieron un análisis detallado del comportamiento de los agregados cerca del límite de percolación.

Debemos destacar que existe otras definiciones más elaboradas para identificar agregados que las dos que presentamos en este capítulo. Sin embargo, estas definiciones sólo son usadas en simulaciones y son de difícil acceso para un estudio teórico. Una descripción detallada de las principales definiciones usadas en el estudio del fenómeno de nucleación puede encontrarse en la referencia[10].

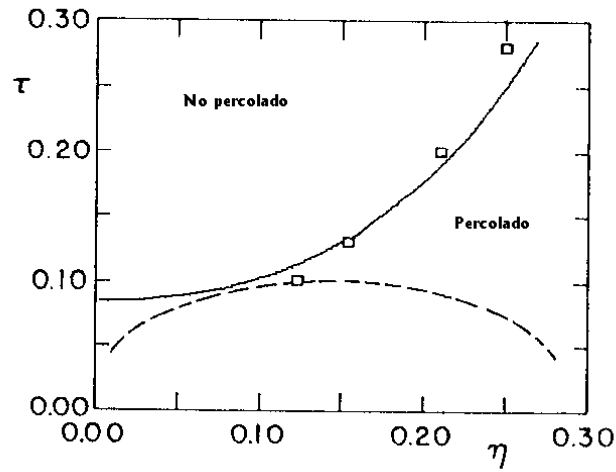


Figura 1.5: Curva de percolación, en el criterio de Stillinger, para el fluido de esferas adhesivas (diámetro σ y adhesividad τ^{-1}) [tomado de la referencia [36]]. La distancia de conectividad coincide con el diámetro de las partículas ($d = \sigma$). La fracción de empaquetamiento es $\eta = \pi\rho\sigma^3/6$. La línea llena corresponde al resultado para la aproximación de Percus-Yevick; los símbolos corresponden a resultados de Monte Carlo. La línea de trazos corresponde a la curva espinodal para el mismo sistema.

Capítulo 2

Agregados dependientes del tiempo

2.1 Introducción

El trabajo de 1955 de Hill constituye la piedra fundamental para todas las teorías estadísticas actuales de agregados[11]. Sin embargo, la teoría de Hill padece de ciertos inconvenientes. En primer lugar, como el propio Hill destacó en su artículo, su teoría centra la atención en la existencia de pares ligados. Esto representa una limitación en el tipo de agregados que pueden ser estudiados. Por otro lado, tanto el criterio energético de Hill como el criterio geométrico de Stillinger, describen pobremente una ligadura real.

Analicemos por el momento el segundo problema. Si utilizamos un criterio energético para definir las ligaduras, la imposibilidad de usar una función $H(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ dependiente de las velocidades de las partículas obliga a promediar estas velocidades para obtener un criterio como el (1.2.10). Además, tratándose de un problema de muchos cuerpos, resulta poco realista determinar si un par de partículas está ligado sin tener en cuenta la interacción con el resto del sistema. Si en cambio utilizamos un criterio geométrico, la proximidad de dos partículas en un instante dado no garantiza que estén realmente ligadas. Dos partículas próximas pueden separarse rápidamente si sus velocidades relativas son altas. Todo esto sugiere la necesidad de definir en forma más apropiada la ligadura entre dos partículas. En la sección 2.2 introducimos una definición de ligadura donde se añade un tiempo de residencia al criterio de Stillinger. En el capítulo 3, desarrollamos una teoría general para tratar este tipo de criterios. A los agregados resultantes los denominamos “agregados químicos”.

Regresemos ahora al primer inconveniente que destacamos en la teoría de Hill. Tomemos el caso del criterio energético. Supongamos que tres partículas se mantienen unidas; pero de modo que la interacción entre cada par de ellas, considerado por separado, no sea lo bastante fuerte para ser tomado como un par ligado. No habiendo ningún par ligado, no existirá ningún agregado; o siendo más estrictos, tendremos tres agregados de una partícula cada uno. Sin embargo estas tres partículas permanecen juntas y parecen ser un “agregado real”. Es claro que la teoría de Hill no puede tener en cuenta este tipo de agregados a los que llamaremos “agregados físicos”.

Por otro lado, si en lugar de usar un criterio energético como el propuesto por Hill, se emplea un criterio “geométrico” como el de Stillinger; tres partículas que se encuentran unidas estarán próximas entre sí, aún si la interacción de cada par es débil. Luego, el criterio de Stillinger considerará que existen pares ligados, soslayando en parte la falencia de la teoría de Hill. Es por este motivo que

el criterio de Stillinger ha dado resultados en su aplicación a problemas como los de nucleación. Sin embargo, el criterio de Stillinger no posee ningún tipo de información dinámica, contando así como conectados a pares de partículas, o incluso a pares de agregados, que en su trayectoria se acercaron mucho, pero durante un tiempo demasiado corto como para ser considerados realmente ligados.

En la sección 2.3 introduciremos una definición para los “agregados físicos”, donde añadimos una restricción de tipo dinámica al criterio de Stillinger con la cual podemos describir los agregados en forma realista. Esta restricción equivale a exigir un tiempo de vida mínimo al agregado. En el capítulo 4 presentamos una teoría con la cual es posible tratar este criterio de identificación de agregados, obteniendo funciones de correlación y tamaños medios de agregados.

Debemos aclarar que los tiempos aquí usados son, por así decirlo, microscópicos; y de ninguna manera hacemos alusión a una evolución del estado macroscópico (termodinámico) del sistema. Nuestros análisis suponen que el sistema bajo estudio se encuentra en equilibrio termodinámico.

2.2 Agregados químicos

2.2.1 Definición

Como ya comentamos, el criterio de Stillinger no es apropiado para describir una ligadura real, en cuanto no incluye ninguna información dinámica del sistema. Por ejemplo, dos partículas que se encuentran separadas por una distancia menor que d , en un instante dado, se consideran ligadas aún cuando posean una velocidad relativa suficientemente grande como para separarlas mucho en un corto lapso de tiempo. Por otro lado, el análisis detallado del tiempo de residencia de una molécula en la vecindad de otra ha resultado en un importante avance en el estudio de los puentes de hidrógeno en agua.[29][30][31][32][33]. Estos hechos sugieren fuertemente la necesidad de introducir el tiempo de residencia para describir en forma realista una ligadura. En este sentido proponemos la siguiente definición para una ligadura:

Dos partículas del sistema se encuentran ligadas en el instante t si permanecieron separadas por una distancia menor que d (la distancia de conectividad) durante el intervalo de tiempo $[t - \tau, t]$. τ es el tiempo de residencia.

Para la definición de un agregado químico seguimos el mismo criterio de definición de un agregado instantáneo:

Un agregado químico es un conjunto de partículas tal que, entre cualquier par de ellas existe un camino de partículas ligadas.

Como podemos ver, la introducción del tiempo de residencia sólo afecta a la definición de la ligadura y no a la regla general apartir de la cual se identifica qué partículas pertenecen a cuál agregado. Llamaremos a los agregados que surgen de esta definición “agregados químicos” pues, la existencia de pares ligados

resulta esencial para la existencia de agregados, recordándonos pictóricamente la formación de una molécula a través de enlaces covalentes⁴. Resulta evidente que para el caso límite $\tau = 0$ recuperamos la definición para los agregados de Stillinger.

Ya comentamos que la distancia de conectividad es un parámetro de la teoría que debe estimarse en forma independiente para cada problema de interés. Para estudios de nucleación en Lennard-Jones suele usarse $d = 1.5\sigma$, siendo σ el diámetro de un átomo de Lennard-Jones[17]. Para dar otro ejemplo, en el caso de moléculas de agua se propone una distancia para la formación de puente de hidrógeno de 3.5 Å entre los átomos de oxígeno. Es claro que ahora es necesario proponer además un valor para el tiempo de residencia. En este sentido Sciortino y otros han estimado un valor de aproximadamente 0.4 ps para la vida media de un puente de hidrógeno en agua a temperatura y presión atmosférica[29][30][31]; valor que podría elegirse para τ , conjuntamente con 3.5 Å para d , a efectos de identificar apropiadamente una ligadura entre dos moléculas de agua. En este caso particular, es sabido que el ángulo relativo entre dos moléculas de agua que forman un puente de hidrógeno está bien definido. Esto sugiere la necesidad de refinar la definición de una ligadura, en el caso del agua, incorporando un criterio angular.

Nosotros no estudiaremos el caso del agua en esta tesis. En su lugar analizaremos un fluido de Lennard-Jones. Con el objeto de eliminar aquellas conexiones directas de Stillinger que no pueden considerarse una ligadura real, por ser consecuencia de alguna fluctuación rápida de las posiciones de las partículas, propondremos una posible elección de τ .

Consideremos el valor medio de la velocidad relativa $\overline{v_{1,2}}$ entre dos átomos en un fluido a la temperatura T

$$\overline{v_{1,2}} = \sqrt{\frac{6k_B T}{m}} \quad (2.2.1)$$

donde m es la masa de los átomos. Si la distancia de conectividad es d , proponemos como tiempo de residencia el tiempo necesario para atravesar esta distancia a la velocidad $\overline{v_{1,2}}$. Luego

$$\tau = d \sqrt{\frac{m}{6k_B T}}. \quad (2.2.2)$$

Por ejemplo, para el argón a temperatura atmosférica tenemos:

$$\begin{aligned} T &= 300 \text{ K} \\ \sigma &= 3.35 \text{ Å} \\ m &= 6.62 \times 10^{-26} \text{ Kg} \\ d &= 5.03 \text{ Å} \\ \tau &= 0.82 \text{ ps} \end{aligned} \quad (2.2.3)$$

⁴ En este caso de los “agregado químico”, seguiremos sin poder contar aquellos agregados donde no existen pares ligados.

O en unidades reducidas, en cuyo caso no es necesario especificar el tipo de átomos que forman el sistema:

$$\begin{aligned}\tau^* &\equiv \frac{\tau}{\sigma} \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \cong 0.61 \\ d^* &= \frac{d}{\sigma} = 1.5\end{aligned}\tag{2.2.4}$$

Esta estimación de τ es una muestra de como elegir independientemente los parámetros de la teoría. En este caso particular nos interesa contar sólo aquellas “conexiones estables”; pero el tiempo de residencia deberá ser estimado nuevamente si el fenómeno de interés es otro. En el capítulo 5 mostraremos cómo los agregados químicos resultan apropiados para el estudio de la transición aislador-conductor en microemulsiones de agua en aceite. A continuación describimos como identificar los agregados químicos en una simulación de dinámica molecular.

2.2.2 Simulación por computadora

Con el objeto de mostrar las implicancias que produce la introducción del tiempo de residencia en la definición de una ligadura, hemos simulado mediante dinámica molecular (DM) un sistema de partículas que interactúan via un potencial de Lennard-Jones. El motivo de no usar la técnica de Monte Carlo es evidente: no es posible mediante simulación de Monte Carlo determinar la trayectoria de las partículas en función del tiempo con lo cual no podemos implementar el criterio dinámico propuesto.

Partimos de un algoritmo de salto de rana con corrección de velocidades para la simulación de un sistema de partículas a volumen y temperatura constantes. Una descripción detallada de este algoritmo puede encontrarse en el libro de Allen y Tildesley[34]. Para identificar los agregados químicos modificamos el programa de simulación de modo que el algoritmo queda ordenado como sigue:

- 1) Se establecen todas las condiciones iniciales para la DM ($t = t_0$).
- 2) Se ejecuta la rutina VECINOS. Ésta genera una lista con todas las conexiones directas, en el sentido de Stillinger, entre los átomos. Para esto usa las posiciones de los átomos en el instante inicial.
- 3) Se avanza la DM en intervalos muy pequeños de tiempo Δt hasta detectar que algún par de átomos se desconecta en el sentido de Stillinger ($t = t_1$).
- 4) Se ejecuta la rutina REDU. Ésta recorre la anterior lista de conexiones y elimina aquella conexión directa que hubiera desaparecido. Para esto utiliza las posiciones actuales de los átomos ($t = t_1$).
- 5) Si el tiempo de residencia requerido no ha sido alcanzado ($t_1 - t_0 < \tau$) se repite desde el paso 3; caso contrario se pasa al paso 6.
- 6) Se cuentan los agregados usando la lista resultante de conexiones con cualquier rutina estándar. La lista de conexiones sólo incluye, a esta altura de la

corrida, las conexiones directas que duraron todo el tiempo de residencia requerido; esto es, contiene una lista de ligaduras según el criterio propuesto en el apartado anterior.

7) Se guarda la información de interés: posiciones, lista de agregados, etc.

8) Se toma las condiciones actuales como condiciones iniciales de la DM y se repite desde el paso 2.

Los pasos 1 a 8 completan un ciclo en la determinación de los agregados químicos para la configuración del sistema en el instante final t_1 . Este ciclo se repite tantas veces como configuraciones sean necesarias para el cálculo de valores medios de distintas propiedades.

En el paso 2 la rutina VECINOS crea una lista idéntica a la tabla de vecinos comunmente usada para reducir el cálculo de la fuerza sobre una partícula[34], pero donde el radio de corte es igual a la distancia de conectividad d .

En el paso 3 se implementa el algoritmo de salto de rana a intervalos Δt suficientemente pequeños para poder detectar una desconexión sin pasar por alto ninguna. Típicamente elegimos Δt de modo que haya en promedio una desconexión cada $3\Delta t$. Un método más apropiado para avanzar la configuración del sistema hasta la próxima desconexión, consistiría en usar un método predictor-corrector de desconexiones. En lugar de esto hemos usado un intervalo de tiempo constante y pequeño.

En el paso 4 se reduce la lista creada en el paso 2 eliminando todas las conexiones que existían en $t = t_0$ y que ya no existen en $t = t_1$. Las nuevas conexiones, aparecidas durante el intervalo $t_1 - t_0$, no son incorporadas a la lista ya que no existieron desde el instante inicial. Es posible que en el último intervalo Δt de tiempo se produzcan más de una desconexión; para evitar que alguna de ellas sea pasada por alto en la reducción de la lista de conexiones se controlan todas las conexiones de la lista buscando cuáles han desaparecido.

Luego de la reducción de la lista de conexiones en el paso 4 sólo quedan registradas aquéllas que han permanecido por un tiempo igual a $t_1 - t_0$. Si este tiempo es mayor que τ , es claro que estas conexiones cumplen con la definición de ligadura que introdujimos más arriba y podemos usarlas para determinar los agregados correspondientes. Si $t_1 - t_0$ es menor que τ podemos repetir las operaciones desde el paso 3 hasta alcanzar el tiempo requerido.

Para determinar qué partícula pertenece a qué agregado a partir de la lista de ligaduras existen varios algoritmos[34][35][36][37]. En el apéndice C discutimos brevemente el algoritmo de Stoddard[35].

2.3 Agregados físicos

2.3.1 Definición

Atenderemos ahora al problema de describir agregados físicos; es decir, aquéllos para los cuales no es necesario que existan ligaduras específicas entre pares de partículas. Como ya comentamos, este tipo de agregados es de especial interés en cálculos de simulación de nucleación de vapores saturados, donde el criterio de Stillinger ha sido uno de los más usados. Así mismo se han creado variantes de este criterio para eliminar conexiones donde fluctuaciones rápidas del sistema acercan eventualmente a dos partículas o dos agregados completos (ver por ejemplo la referencia [49]). Proponemos aquí un criterio que, hasta donde sabemos, no ha sido usado anteriormente. Hacemos uso explícito de la dinámica microscópica del sistema para refinar el criterio de Stillinger en un modo diferente al introducido en la sección anterior.

Introducimos en primer lugar una definición “débil” de agregados físicos:

Un conjunto de partículas forman un único agregado físico “débil” en el instante t si: a) todas las partículas del conjunto pertenecieron al mismo agregado de Stillinger en el instante $t - \tau$; y b) todas las partículas del conjunto consideradas aisladas forman un agregado de Stillinger en el instante t .

Equivalentemente, podemos definir:

Un conjunto de partículas forman un único agregado físico “débil” en el instante t si cualquier par de partículas del conjunto está conectado por un camino de partículas del mismo conjunto tales que, todas pertenecieron al mismo agregado de Stillinger en el instante $t - \tau$.

La condición (b), en el primer formato de definición, requiere que el conjunto de partículas en el instante t deben pertenecer a un mismo agregado de Stillinger si se eliminan las restantes partículas del sistema. De este modo, todas las partículas del agregado físico deberán pertenecer a un mismo agregado de Stillinger en cada instante extremo, $t - \tau$ y t ; sumado a esto, no podrá tomarse como partícula intermediaria en el instante final a ninguna que no perteneciera a agregado de Stillinger del instante inicial. En la figura 2.1 mostramos ejemplos de agregados físicos “débiles”. Los agregados identificados en el instante inicial $t - \tau$ son agregados de Stillinger (a), en el instante final t indicamos los agregados de Stillinger (b) y los agregados físicos “débiles” resultantes del criterio enunciado más arriba (c).

Ahora introducimos la definición para agregados físicos (en sentido fuerte)

Un conjunto de partículas se dice que forma un agregado físico en el instante t si permanecieron conectadas entre sí desde $t - \tau$ hasta t . La palabra “conectadas” es tomada aquí en el sentido de Stillinger.

La definición anterior no está completa, debemos puntualizar que algunas partículas del sistema que no pertenecen al agregado no podrán servir a la

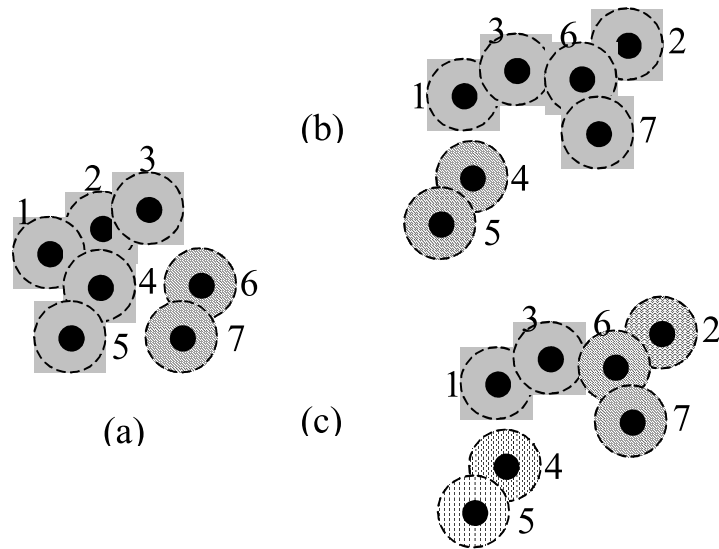


Figura 2.1: Identificación de agregados físicos "débiles". a) Posiciones de las partículas en el instante $t - \tau$. Los dos agregados de Stillinger correspondientes están sombreados de forma diferente. b) Posiciones de las partículas en el instante t . Los dos agregados de Stillinger correspondientes están sombreados de forma diferente. c) Igual que (b) pero con los cuatro agregados físicos "débiles" sombreados.

conectividad de aquéllas que sí pertenecen. La forma más clara de expresar el criterio en forma completa es desde el punto de vista operacional.

Supongamos que identificamos un agregado de Stillinger en el instante $t - \tau$. En la evolución del sistema desde $t - \tau$ hasta t , las partículas se irán conectando y desconectando múltiples veces. Si sólo observamos a las partículas que inicialmente formaban el agregado de Stillinger en cuestión y sólo consideramos aquellos eventos de fragmentación del agregado; luego del período $[t - \tau, t]$ hallaremos varios subagregados. Diremos que en el instante t cada uno de estos subagregados forman un "agregado físico". Un evento de fragmentación es aquel donde un agregado se desconecta produciendo dos o más subconjuntos de partículas conectadas.

Otra forma de definir los agregados físicos puede hacerse mediante un razonamiento iterativo. Supongamos que particionamos el intervalo de tiempo $[t - \tau, t]$ en n subintervalos de longitud $\varepsilon = \tau/n$. De este modo analizaremos las posiciones de las partículas en los instantes $t_0 = t - \tau, t_1, t_2, \dots, t_n = t$. Sea un agregado de Stillinger en el instante t_0 . Seleccionemos ahora un subconjunto del agregado anterior tal que sus partículas forman, por sí solas, un agregado de Stillinger en t_1 . Repetimos la operación anterior pero sobre el subconjunto resultante en t_1 ; de modo de elegir un subconjunto de éste tal que sus partículas forman, por sí solas, un agregado de Stillinger en t_2 . Repitiendo la operación para cada instante de tiempo de la partición hasta llegar a t_n y tomando el límite $n \rightarrow \infty$, obtendremos un subconjunto del agregado de Stillinger inicial al que llamaremos "agregado físico". Como podemos ver, en cada paso se usa la definición "débil" de agregado físico; pero sólo en el instante t_1 se requiere que inicialmente las partículas

pertenezcan al mismo agregado de Stillinger, para los instantes siguientes se usará, en su lugar, el subconjunto resultante del instante inmediato anterior.

Es claro que para identificar agregados físicos será necesario, como en el caso de los agregados químicos, no sólo introducir un valor para el tiempo característico τ sino también una distancia de conectividad d , pues la base de su definición son los agregados de Stillinger. Seguiremos usando en el caso de fluidos atómicos, como el de Lennard-Jones, $d = 1.5\sigma$. Para elegir un valor de τ será necesario, en principio, disponer de una estimación para la vida media de un agregado, ya que en este caso no se trata del tiempo de vida de cada ligadura separadamente. Sin embargo, dado que estamos interesados en comparar los resultados que se obtienen de las dos definiciones de agregados propuestas, usaremos para los agregados físicos el mismo valor de τ que para los agregados químicos.

2.3.2 Simulación por computadora

Al igual que en el caso de los agregados químicos partimos de un algoritmo de salto de rana con corrección de velocidades para la simulación de un sistema de partículas a volumen y temperatura constantes. Para identificar los agregados físicos introducimos las siguientes operaciones dentro del código del programa de simulación:

- 1) Se establecen todas las condiciones iniciales para la DM ($t = t_0$).
- 2) Se identifican los agregados de Stillinger con cualquier rutina estandar (ver apéndice C). Para esto se usa las posiciones de los átomos en el instante inicial construyendo una tabla donde figura qué partículas pertenecen a qué agregado.
- 3) Se avanza la DM en intervalos muy pequeños de tiempo Δt hasta detectar que algún par de átomos se desconecta en el sentido de Stillinger ($t = t_1$). Δt debe ser suficientemente pequeño para no pasar por alto ninguna desconexión.
- 4) Se ejecuta la rutina REDU. Ésta recorre cada agregado de la tabla obtenida anteriormente y reduce cada uno de ellos a subagregados en caso de que partes del mismo se hayan desconectado. La tabla de agregados es actualizada.
- 5) Si el tiempo requerido no ha sido alcanzado ($t_1 - t_0 < \tau$) se repite desde el paso 3; caso contrario se pasa al paso 6.
- 6) Se guarda la información de interés. La tabla de agregados tiene separados aquellos grupos de partículas que cumplen con la definición de agregado físico.
- 7) Se toma las condiciones actuales como condiciones iniciales de la DM y se repite desde el paso 2.

Los pasos 1 a 7 completan un ciclo en la determinación de los agregados físicos para la configuración del sistema en el instante final t_1 . Este ciclo se repite tantas veces como configuraciones sean necesarias para el cálculo de valores medios de distintas propiedades.

En el paso 4, al tomar cada agregado de la tabla de agregados, se debe hacer una identificación de agregados de Stillinger como la del paso 2 pero tomando como sistema cada uno de los agregados separadamente y usando las posiciones actuales de las partículas. De esta forma no se incluirán partículas que se conectan en tiempos intermedios.

2.4 Resultados para un fluido de Lennard-Jones

En esta sección presentamos los resultados de simulación obtenidos para un fluido de Lennard-Jones. El potencial de interacción de pares es

$$v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = v(r_{i,j}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{i,j}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{i,j}} \right)^6 \right] \quad (2.4.1)$$

En adelante usaremos las unidades reducidas $\rho^* = N\sigma^3/V$, $T^* = k_B T/\epsilon$, $\tau^* = \tau\sigma^{-1}\sqrt{k_B T/(\epsilon m)}$ y $d^* = d/\sigma$ para la densidad, la temperatura, el tiempo de residencia y la distancia de conectividad respectivamente. Hemos usado el algoritmo de salto de rana con correcciones de velocidades cada medio intervalo de tiempo para desarrollar una dinámica molecular con número de partículas N , volumen V y temperatura T constantes[34]. En todos los casos usamos 500 partículas en una caja cúbica con condiciones periódicas de contorno y calculamos valores medios sobre 1000 configuraciones después de haber alcanzado el estado de equilibrio del sistema. Para calcular la fuerza sobre una partícula sumamos las interacciones con cada partícula del sistema que se encuentra a una distancia menor que 2.7σ de ésta; usamos una corrección para la interacción con las partículas restantes a efectos de calcular la energía potencial total del sistema. Dado que no hemos simulado el sistema para distintos valores de N , no hemos usado leyes de escala para extrapolar los resultados al límite $N \rightarrow \infty$. El valor del paso de integración varía entre $\Delta t^* = 0.00001$ y $\Delta t^* = 0.0001$ según la temperatura elegida de modo de obtener una conexión o desconexión aproximadamente cada tres pasos. A los efectos de identificar los agregados según las definiciones de las secciones precedentes elegimos $d^* = 1.5$ y $\tau^* = 0.5$ tanto para agregados químicos como para físicos. Para poder comparar los resultados con el criterio tradicional de conectividad hicimos cálculos usando $d^* = 1.5$ para los agregados de Stillinger. En el apéndice C presentamos una descripción más detallada sobre los algoritmos que hemos usados.

En la figura 2.2 representamos las funciones de correlación de agregados para los casos de agregados de Stillinger [$h_{AS}(r_{1,2})$], agregados químicos [$h_{AQ}(r_{1,2})$] y agregados físicos [$h_{AF}(r_{1,2})$] según las definiciones de este capítulo. Cada una de éstas es $N(N-1)$ veces la densidad de probabilidad de encontrar dos partículas separadas por una distancia $r_{1,2}$ y además que pertenezcan al mismo agregado de Stillinger, químico o físico respectivamente. Para el cálculo de las funciones de correlación de agregados hemos usado condiciones de frontera libre[38]. Esto significa que no se usan las posiciones reales de las partículas en la caja de

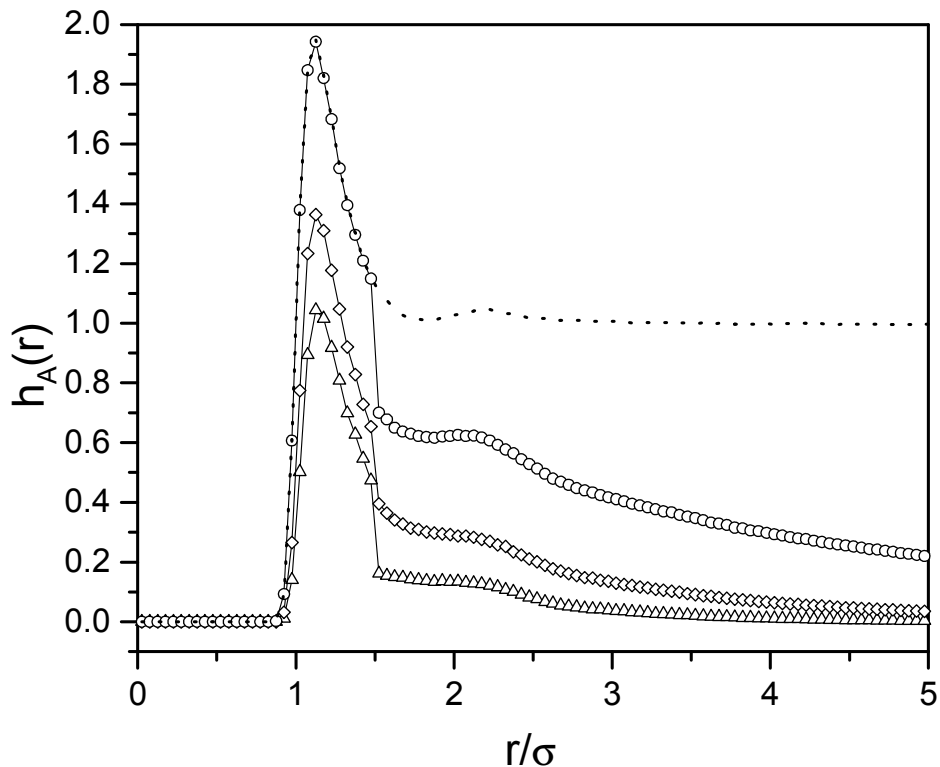


Figura 2.2: Función de correlación de agregados a $T^* = 1.4$ y $\rho^* = 0.155$. Círculos, triángulos y rombos corresponden a agregados de Stillinger, químicos y físicos respectivamente. La línea de puntos corresponde a la función de distribución radial. La densidad elegida corresponde a la densidad de percolación para los agregados de Stillinger.

simulación ni la imagen más cercana a la partícula de referencia, sino la imagen que pertenece al agregado correspondiente (ver apéndice C).

En el caso de agregados de Stillinger, la definición para $h_{AS}(r_{1,2})$ coincide con la de la función de distribución radial $g(r_{1,2})$ cuando $r_{1,2} < d$, pues la probabilidad de que dos partículas estén conectadas, siendo que están separadas por una distancia $r_{1,2}$ menor que d , es 1. En la figura 2.2 puede observarse como $h_{AS}(r_{1,2}) \equiv g(r_{1,2})$ para $r_{1,2} < d$. La discontinuidad que se observa en todos los casos para $r_{1,2} = d$ es característica, pues la probabilidad de que dos partículas estén conectadas a una distancia mayor que d , aún siendo muy próxima, depende de la presencia de una tercer partícula intermediaria. La función $h_{AS}(r_{1,2})$ es, en este caso, de largo alcance debido a que la densidad elegida coincide con la densidad de percolación para agregados de Stillinger. Como es de esperar el tamaño medio de los agregados de Stillinger será divergente para esta densidad.

Dado que los agregados químicos deben cumplir con una restricción dinámica para las ligaduras, sumada a la restricción geométrica, es de esperar, como vemos en la figura 2.2, que la función de correlación de agregados químicos $h_{AQ}(r_{1,2})$ sea

menor que $h_{AS}(r_{1,2})$ para todo $r_{1,2}$. Del mismo modo, la función $h_{AF}(r_{1,2})$ para los agregados físicos, para los cuales se requiere un tiempo de vida mínimo comparado con los agregados de Stillinger, será siempre menor que $h_{AS}(r_{1,2})$. En cuanto a la comparación entre $h_{AQ}(r_{1,2})$ y $h_{AF}(r_{1,2})$, vemos que $h_{AQ}(r_{1,2}) < h_{AF}(r_{1,2})$ para todo $r_{1,2}$. Esto es razonable si se usa, como hemos hecho, el mismo valor de τ para los agregados químicos y los físicos; puesto que el requerimiento de un tiempo de vida mínimo para cada ligadura resulta ser más fuerte que el de un tiempo de vida mínimo para el agregado como un todo.

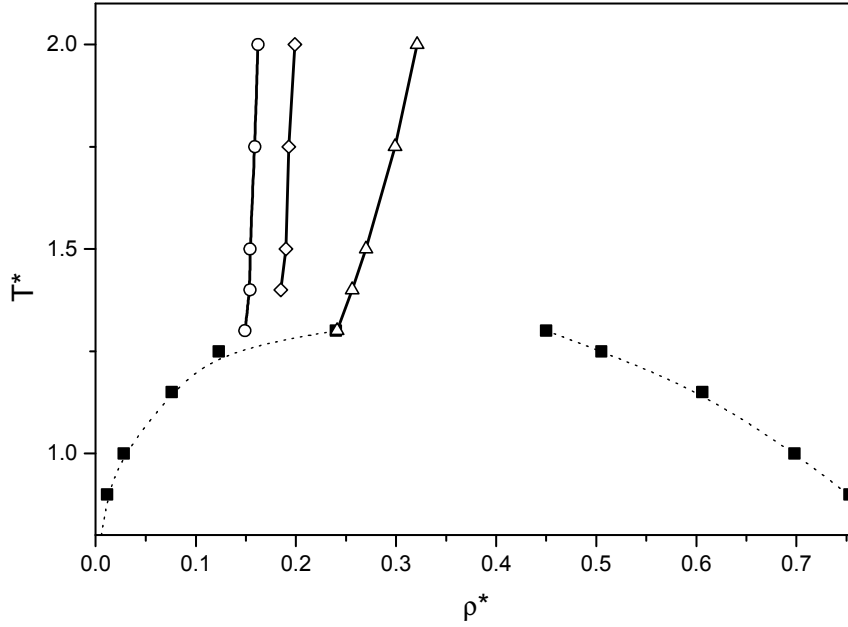


Figura 2.3: Curva de percolación para un fluido de Lennard-Jones. Círculos, triángulos y rombos corresponden a agregados de Stillinger, químicos y físicos respectivamente. Los cuadrados sólidos corresponden a la curva de coexistencia[39]. Las líneas son sólo para ayuda visual.

En la figura 2.3 presentamos el diagrama de fase, temperatura vs. densidad, con las curvas de percolación correspondientes a cada definición de agregado. Incluimos también la curva de coexistencia de fases obtenida por Panagiotopoulos[39] para el mismo sistema usando la técnica de conjunto de Gibbs. Para determinar el límite de percolación buscamos en cada configuración si existe algún agregado que atraviesa las infinitas réplicas del sistema en cuyo caso diremos que esa configuración está percolada. Para una temperatura dada aumentamos la densidad hasta obtener un 50% de configuraciones percoladas, en este caso decimos que el sistema se encuentra percolado y a esta densidad la denominamos la densidad de percolación[36].

La curva de percolación para los agregados físicos tiene una pendiente levemente menos pronunciada que la correspondiente a los agregados de Stillinger, sin embargo está desplazada hacia densidades más altas como era esperable.

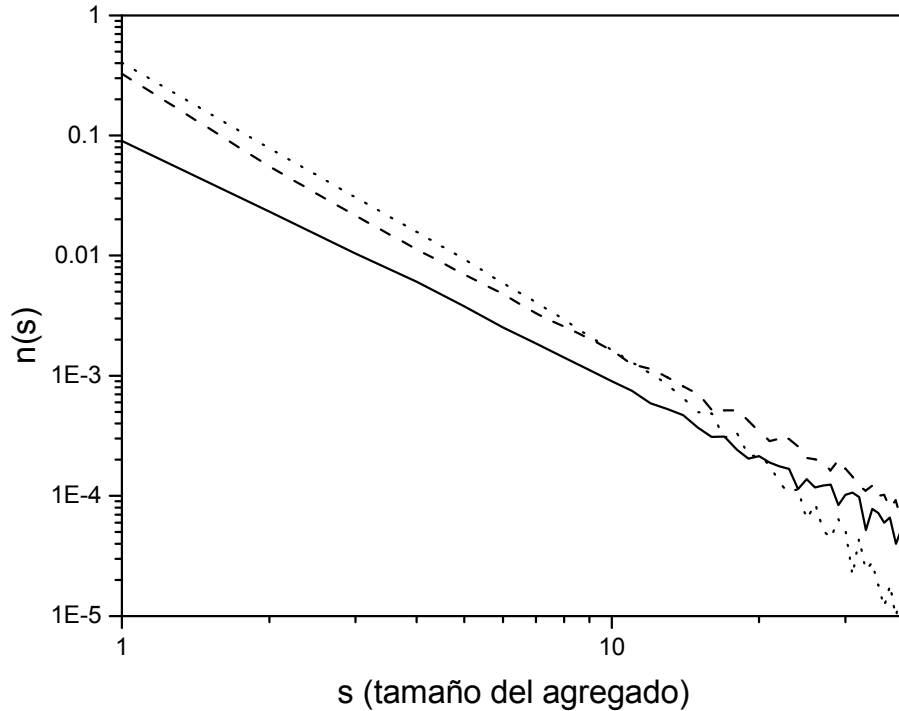


Figura 2.4: Gráfico doble logarítmico de la distribución de agregados en función del tamaño. La línea continua, punteada y de trazos corresponden a agregados de Stillinger, químicos y físicos respectivamente. La temperatura y densidad es la misma para todos los casos: $T^* = 1.4$ y $\rho^* = 0.155$.

Por otro lado, la curva de percolación para agregados químicos no sólo está desplazada hacia densidades más altas aún que la curva de percolación para agregados físicos, sino que presenta una fuerte dependencia con la temperatura. Veremos en el capítulo 5 que estos agregados químicos describen, al menos en forma cualitativa, la transición aislador-conductor de microemulsiones donde el tiempo τ durante el cual dos micelas permanecen próximas resulta esencial para el transporte de iones.

Como indicamos en el capítulo 1, el modelo de esferas adhesivas presenta también, una fuerte dependencia con la temperatura en la curva de percolación y es por ello que fue usado para describir el caso de las microemulsiones[8]. A primera vista resulta sorprendente que el criterio de Stillinger, que produce una curva de percolación casi insensible a la temperatura para casi todos los sistemas, lleve a una curva similar a la obtenida para agregados químicos. Sin embargo, dado que la interacción entre dos esferas adhesivas sólo se produce al contacto y es singular, no es necesario introducir un criterio temporal para la definición de una ligadura; bastará con saber que dos partículas están en contacto para asegurar que están ligadas.

En la figura 2.4 podemos ver las funciones de distribución de tamaños de agregados para los casos de Stillinger $n_{AS}(s)$, químicos $n_{AQ}(s)$ y físicos $n_{AF}(s)$.

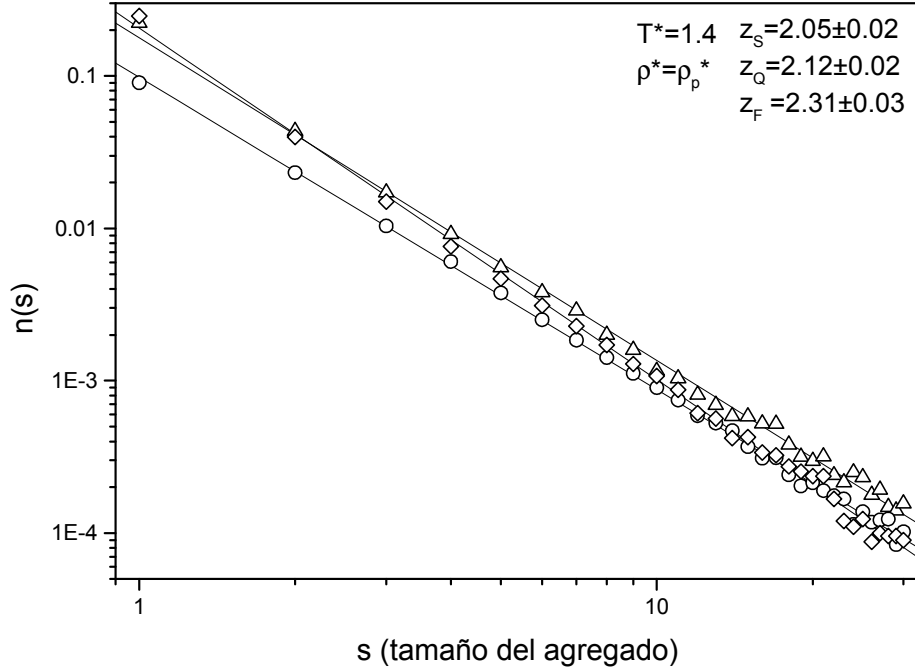


Figura 2.5: Gráfico doble logarítmico de la distribución de agregados en función del tamaño. Círculos, triángulos y rombos corresponden a agregados de Stillinger, químicos y físicos respectivamente. En cada caso se ha tomado la densidad de percolación correspondiente para $T^* = 1.4$. Los valores de t expresados en el gráfico fueron obtenidos por regresión lineal para esta temperatura.

Éstas miden el número de agregados de tamaño s por partícula. Tanto para el caso de agregados físicos como químicos obtenemos un mayor número de agregados pequeños que en el caso de agregados de Stillinger. En el caso particular representado en la figura 2.4, $T^* = 1.4$ y $\rho^* = 0.155$, no aparecen durante la simulación, agregados químicos mayores a 60 partículas ni agregados físicos mayores a 200 partículas, mientras que es posible encontrar algunos agregados de Stillinger de tamaños cercanos a 400 partículas. Como vemos, la introducción del tiempo de vida en los agregados físicos elimina a aquellos “falsos agregados” de gran tamaño que son típicos del criterio de Stillinger. Esto sugiere que los agregados físicos podrían usarse para perfeccionar los cálculos en los estudios de nucleación de vapores saturados.

En la figura 2.5 hemos representado las tres curvas $[n_{AS}(s), n_{AQ}(s)$ y $n_{AF}(s)]$ a la densidad de percolación correspondiente para cada tipo de agregado, donde se obtiene una ley de potencia[43][28]

$$n_A(s) = As^{-z} \quad (2.4.2)$$

para el cual el valor de z parece ser universal con respecto a la temperatura y al potencial de interacción del sistema. Para sistemas de redes se obtiene $z = 2.2$ [43].

Heyes y Melrose obtuvieron para agregados de Stillinger con partículas Lennard-Jones $z = 2.1 \pm 0.1$ [28]. En nuestro caso obtuvimos, promediando sobre todas las temperaturas para las cuales simulamos, $z_S = 2.05 \pm 0.05$, $z_Q = 2.14 \pm 0.05$, $z_F = 2.30 \pm 0.05$. Esto indicaría que la percolación de los agregados químicos pertenece, dentro de la dispersión estadística, a la misma clase de universalidad que la correspondiente a los agregados de Stillinger y quizás también a la clase de percolación de redes. Sin embargo, la percolación de agregados físicos parece pertenecer a una nueva clase de universalidad. Hemos calculado la densidad de percolación y el exponente z para agregados físicos con un tiempo de vida $\tau^* = 1.0$ a la temperatura $T^* = 1.4$. Los resultados correspondientes son: $\rho_p^* = 0.2 \pm 0.01$ y $z = 2.41 \pm 0.04$. Esto muestra que el exponente crítico z es muy sensible a la elección del tiempo de vida para los agregados físicos.

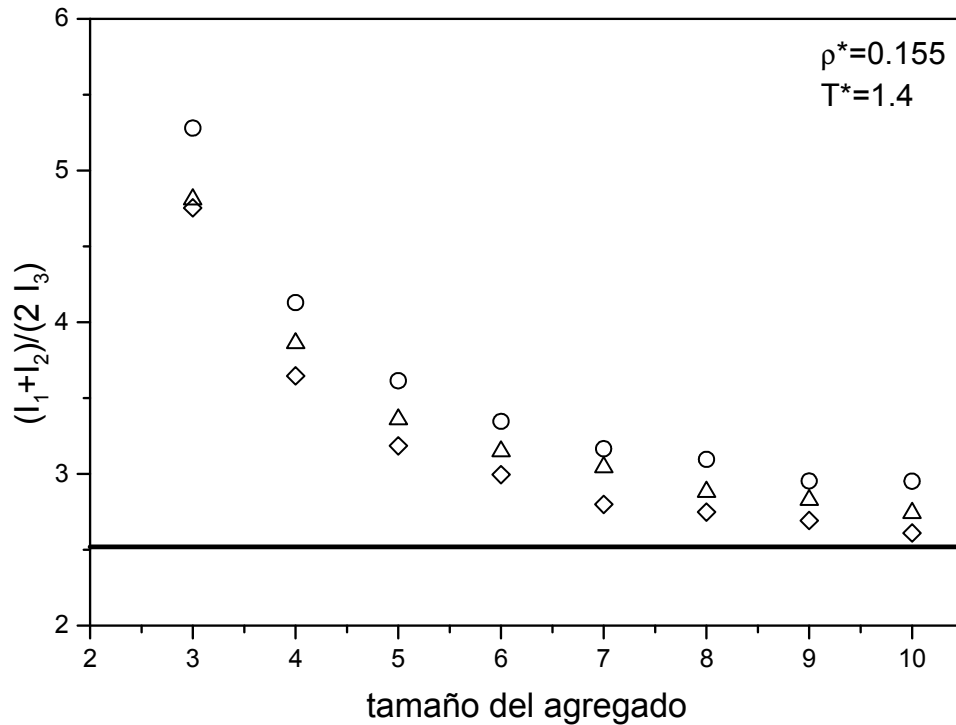


Figura 2.6: Cociente entre la semisuma de los momentos principales de inercia mayores (I_1 y I_2) y el momento principal de inercia menor (I_3) en función del tamaño del agregado. Círculos, triángulos y rombos corresponden a agregados de Stillinger, químicos y físicos respectivamente. La línea horizontal es el valor medio del cociente tomado para todos los agregados de tamaño mayor a 20 partículas.

Con el objeto de realizar un estudio estructural de los agregados hemos calculado los momentos de inercia de cada uno de ellos. Sorprendentemente, hemos obtenido que los agregados, cualquiera sea la definición usada, presentan una estructura alargada. Dos de los momentos principales de inercia son siempre

similares entre sí y sensiblemente mayores al tercero. Este resultado es razonable cuando los agregados son muy pequeños, tres o cuatro partículas, como fuera explicado por Laría y Vericat[40]. Sin embargo, ellos obtuvieron agregados aproximadamente esféricos para tamaños grandes aún para un potencial no esférico como es el caso de las esferas duras dipolares. En la figura 2.6 se muestran el cociente entre la semisuma de los momentos principales de inercia mayores y el menor $[(I_1 + I_2)/(2I_3)]$ como función del tamaño del agregado para cada definición. Podemos ver que los agregados físicos son los más próximos a una estructura esférica, con un cociente más próximo a uno. Dado que existen pocos agregados de gran tamaño, las curvas de la figura 2.6, si bien son aproximadamente constantes, poseen mucha dispersión estadística más allá de la región representada. Hemos promediado el valor de $(I_1 + I_2)/(2I_3)$ para todos los agregados de tamaño mayor a 20 partículas obteniendo como resultado $(I_1 + I_2)/(2I_3) = 2.52$. Como vemos, los agregados son de forma alargada aún para tamaños grandes.

La diferencia entre nuestro resultado y el obtenido por Laría y Vericat se debe a que en nuestro caso hemos usado condiciones de frontera libre para el cálculo de la matriz de inercia[38]. El uso de las condiciones periódicas de contorno simula falsas estructuras que son evitadas mediante el uso de condiciones de frontera libre. En el apéndice C se discute brevemente la implementación de condiciones de frontera libre en el cálculo de propiedades estructurales, como las funciones de correlación y los momentos de inercia.

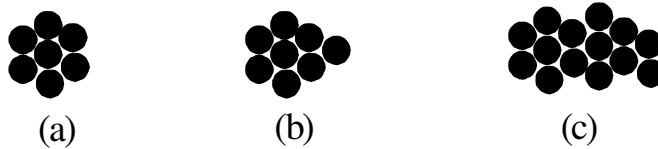


Figura 2.7: Ejemplos de agregados bidimensionales.

Es importante notar que recientemente se ha hecho especial énfasis en la importancia de desarrollar teorías de nucleación con base en agregados no esféricos. Esta preocupación se debe a la obtención de la primera medida experimental de un núcleo durante la nucleación de un sistema de partículas cuasi esféricas. El resultado del experimento muestra un agregado de unas pocas decenas de partículas en un arreglo de capas planas[41]. Sin embargo, se espera que estas formas se produzcan en la transición a un estado cristalino mientras que la transición a un estado líquido presentaría formas esféricas[42]. Nuestros resultados de simulación muestran que en un sistema líquido, como el que aquí tenemos, los agregados no son esféricos.

La ausencia de una simetría esférica en agregados de partículas que interactúan con un potencial de pares esférico y a densidades propias de un líquido resulta, a primera vista, sorprendente. Sin embargo, un simple análisis nos permite

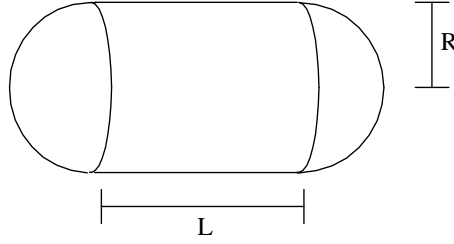


Figura 2.8: Forma promedio de un agregado.

comprender cual es el motivo de este resultado. Para simplificar supongamos que tenemos un agregado bidimensional cuasi circular, en la figura 2.7(a) vemos un ejemplo con siete partículas. Si se añade una nueva partícula a la superficie expuesta del agregado se producirá una ruptura en la simetría del mismo. Ahora la superficie expuesta del agregado es mayor del lado derecho, como se aprecia en la figura 2.7(b). Esto incrementa la probabilidad de que una segunda partícula, añadida aleatoriamente, se aloje del lado derecho del agregado. De este modo el agregado tiende a adoptar una forma alargada conforme se agregan partículas sobre la superficie expuesta, en forma aleatoria. Sin embargo este proceso tiene un límite. Cuando el agregado es muy largo, la superficie lateral expuesta es muy grande [región superior e inferior del agregado en la figura 2.7(c)]. Luego, la probabilidad de que una nueva partícula se aloje sobre la superficie lateral aumenta y un proceso de ensanchamiento comienza. La forma promedio de un agregado será aquella que resuelva el compromiso entre los dos procesos descritos. Supongamos por ejemplo que la superficie expuesta de un agregado es la de un cilindro de longitud L y radio R con tapas semiesféricas (ver figura 2.8). La solución de compromiso aludida se encuentra cuando el área de los extremos resulte igual al área lateral. Esto equivale a elegir $L = 2R$. Un elipsoide sólido de revolución con semiejes R y $2R$ tiene una relación entre los momentos principales de inercia $(I_1 + I_2)/(2I_3) = 2.5$, que se compara muy bien con el valor medio que hallamos en nuestras simulaciones para agregados de más de 20 partículas.

Otro parámetro que permite estudiar la estructura de un agregado es el radio de giro. El radio de giro R_g para un agregado de tamaño s se define como[43]

$$R_g^2 = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm}|^2 \quad (2.4.3)$$

donde \mathbf{r}_i es la posición de la i -ésima partícula del agregado y \mathbf{r}_{cm} es la posición del centro de masa del agregado, que se calcula como

$$\mathbf{r}_{cm} = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s \mathbf{r}_i \quad (2.4.4)$$

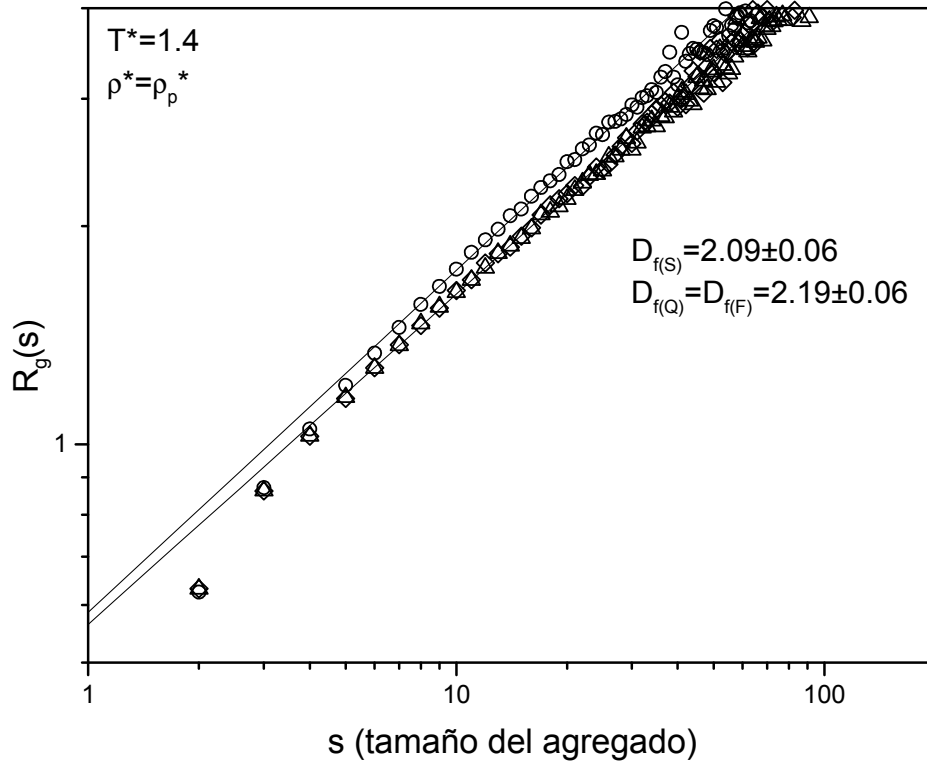


Figura 2.9: Gráfico doble logarítmico del radio de giro en función del tamaño de agregado a $T^* = 1.4$ y $\rho = \rho_p$. Círculos, triángulos y rombos corresponden a agregados de Stillinger, químicos y físicos respectivamente. La dimensión fractal fue obtenida por regresión lineal.

En la figura 2.9 mostramos el radio de giro en función del tamaño de agregado a la densidad de percolación. Como es habitual, R_g sigue una ley de potencia[43]

$$R_g \propto s^{1/D_f} \quad (2.4.5)$$

donde D_f es la dimensión fractal de los agregados. En nuestras simulaciones esta ley de potencia sólo se observa para agregados de tamaño mayor a 5 partículas. Como podemos observar en la figura 2.9, la dimensión fractal es igual para todas las definiciones dentro del error estadístico. Sin embargo la estructura de los agregados químicos y físicos es más compacta que la de los agregados de Stillinger, dado que aquéllos presentan radios de giro siempre menores que éstos, especialmente para tamaños mayores a 5 partículas. Al igual que para el resto de las propiedades estructurales hemos usado condiciones de frontera libre.

Capítulo 3

Teoría mecánico estadística para agregados químicos

En este capítulo presentamos una extensión del trabajo de Hill en la cual las velocidades de las partículas no son integradas como es habitual en mecánica estadística clásica. Esta extensión permite ampliar el espectro de definiciones posibles para las ligaduras de un par. En particular consideramos la definición de agregados químicos que introdujimos en el capítulo 2. Un resumen de las secciones 3.1, 3.2 y 3.3 puede encontrarse en la referencia [47]

3.1 Funciones de correlación generalizadas. Desarrollo en potencias de la densidad

La separación del factor de Boltzmann propuesta por Hill exige que la definición de un par ligado de partículas se base en el conocimiento de las posiciones de las mismas (ver sección 1.2). Aquí presentamos una generalización del problema donde también son tenidos en cuenta los momentos de las partículas. Los detalles de la deducción que sigue pueden encontrarse en el apéndice A.

Para un sistema de N partículas clásicas interactuando con un potencial de pares definimos $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ que es $N(N-1)$ veces la densidad de probabilidad de encontrar dos partículas en la configuración $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$:

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \frac{N(N-1)}{h^{3N} N! Q_N(V, T)} \times \int \prod_{i=1}^N \exp[-\beta \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}] \prod_{i=1}^N \prod_{j>i}^N \exp[-\beta v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)] d\mathbf{r}^{N-2} d\mathbf{p}^{N-2}. \quad (3.1.1)$$

Proponemos ahora una separación similar a la de Hill-Coniglio para el factor de Boltzmann.

$$\exp[-\beta v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)] = f^\dagger(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j) + f^*(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j) + 1 \quad (3.1.2)$$

$f^\dagger(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j)$ representa la densidad de probabilidad básica de que dos partículas en la configuración $(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j)$ estén directamente conectadas. En algunas expresiones usaremos la notación abreviada $f^\gamma(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j) \equiv f_{i,j}^\gamma$ ($\gamma = \dagger, *$). Sustituyendo (3.1.2) en (3.1.1) obtenemos

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \frac{N(N-1)}{h^{3N} N! Q_N(V, T)} \exp[-\beta v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \times \quad (3.1.3)$$

$$\int \prod_{i=1}^N \exp[-\beta \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}] \sum \left\{ \prod f_{i,j}^\dagger f_{k,l}^* \right\} d\mathbf{r}^{N-2} d\mathbf{p}^{N-2},$$

donde la suma recorre todos los posibles arreglos de productos de funciones $f_{i,j}^\dagger$ y $f_{k,l}^*$.

Cada término del integrando de la ecuación (3.1.3) puede representarse como un diagrama con dos puntos blancos e_1 y e_2 , $N-2$ puntos negros e_i y algunas conexiones $f_{i,j}^\dagger$ y $f_{i,j}^*$ excepto entre los puntos blancos. Hemos usado la notación $e_i \equiv \exp[-\beta \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}]$. Los puntos blancos representan variables $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ que no son integradas y los puntos negros variables $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ de integración. Toda la maquinaria usada para tratar con diagramas en teoría de líquidos clásicos[18] puede ahora extenderse para tratar estos nuevos diagramas. En primer lugar reducimos los diagramas desconectados en la ecuación (3.1.3) en diagramas conectados integrando sobre los puntos negros que no están conectados a ningún punto blanco. Así obtenemos una expansión en potencias de la fugacidad para $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$. Luego, eliminando aquellos diagramas con puntos de articulación (es decir, puntos que al ser eliminados separan al diagrama en dos o más partes de las cuales al menos una no contiene ningún punto blanco) transformamos la expansión en potencias de la fugacidad en una expansión en potencias de la densidad para $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ definida como $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) \rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)$ donde

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) = \frac{1}{N-1} \int \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 \quad (3.1.4)$$

El resultado final es

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = 1 + \left\{ \begin{array}{l} \text{La suma de todos los diagramas} \\ \text{no equivalentes } \mathbf{conectados} \text{ con} \\ \text{dos puntos blancos 1 y 2, puntos negros} \\ \rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \text{ y conexiones } f_{i,j}^\dagger \text{ y } f_{i,j}^*, \text{ tal} \\ \text{que no haya puntos de } \mathbf{articulación} \end{array} \right\} \quad (3.1.5)$$

Es fácil demostrar que $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, sin embargo, mantendremos esta notación que resulta más apropiada para el tratamiento que sigue.

Ahora separamos la función $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ en la forma $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) + g^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$, donde $g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ es la suma de todos los diagramas de $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ que poseen al menos un camino de conexiones $f_{i,j}^\dagger$ que conectan a los dos puntos blancos y $g^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) - 1$ es la suma de los diagramas restantes. En la figura 3.1 representamos los primeros diagramas de la expansión (3.1.5). Los diagramas recuadrados pertenecen a la expansión de $g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$, los restantes pertenecen a la expansión de $g^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$.

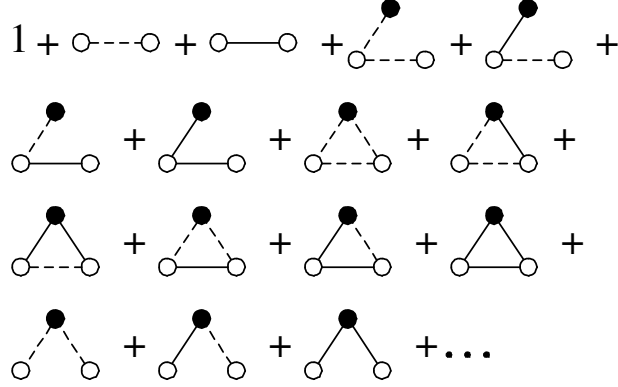


Figura 3.1: Expansión diagramática para $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$. Las líneas llenas y de trazos representan conexiones $f_{i,j}^*$ y $f_{i,j}^\dagger$, respectivamente. Los diagramas recuadrados pertenecen a la expansión de $g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$.

Luego

$$g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \left\{ \begin{array}{l} \text{La suma de todos los diagramas no} \\ \text{equivalentes **conectados** con dos puntos} \\ \text{blancos 1 y 2, puntos negros } \rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \\ \text{y conexiones } f_{i,j}^\dagger \text{ y } f_{i,j}^*, \text{ tal que no haya} \\ \text{puntos de **articulación** y que un camino} \\ \text{de conexiones } f_{i,j}^\dagger \text{ una los puntos blancos} \end{array} \right\}. \quad (3.1.6)$$

De la interpretación de la separación hecha sobre $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ podemos ver que $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)\rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ es $N(N - 1)$ veces la densidad de probabilidad de encontrar dos partículas en la configuración $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ tal que exista un camino de partículas ligadas que las une. El criterio que define cuándo dos partículas están ligadas está dado en la elección de las funciones $f_{i,j}^\dagger$ y $f_{i,j}^*$. La ecuación (3.1.6) es la expansión en potencias de la densidad para $g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$.

3.2 Ecuación generalizada de Ornstein-Zernike

Podemos escribir una ecuación tipo Ornstein-Zernike para $g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ definiendo $c^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ como la suma de los diagramas no-nodales de $g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$, obteniendo así

$$g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = c^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) + \int \rho(\mathbf{r}_3, \mathbf{p}_3) c^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_3) g^\dagger(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_2) d\mathbf{r}_3 d\mathbf{p}_3, \quad (3.2.1)$$

Un diagrama se dice nodal si contiene al menos un punto negro a través del cual pasan todos los caminos que unen los dos puntos blancos. Para un sistema homogéneo la ecuación (3.2.1) puede escribirse

$$g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = c^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) + \frac{\rho}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} \times \int \exp[-\beta \frac{\mathbf{p}_3^2}{2m}] c^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_3) g^\dagger(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_2) d\mathbf{r}_3 d\mathbf{p}_3 \quad (3.2.2)$$

donde $\rho = N/V$ es la densidad del sistema.

Para cerrar (3.2.1) [o (3.2.2) en el caso homogéneo] de modo de obtener una ecuación integral $g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$, es necesario disponer de una relación entre $g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ y $c^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$. Consideremos la relación de Percus-Yevick: $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \exp[\beta v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] = 1 + N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$, donde $N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ corresponde a la suma de los diagramas nodales de la expansión (3.1.5). Separando las funciones como anteriormente, $g_{1,2} = g_{1,2}^\dagger + g_{1,2}^*$ y $N_{1,2} = N_{1,2}^\dagger + N_{1,2}^*$, en la relación de Percus-Yevick, obtenemos

$$g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = [f^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) + 1][g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) - c^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)] + \exp[\beta v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \times g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) f^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2). \quad (3.2.3)$$

El sistema de ecuaciones (3.2.1) y (3.2.3) permite calcular $g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$.

3.3 Función de correlación de agregado químico

No hemos dicho nada, hasta ahora, sobre el criterio de ligadura de dos partículas. Es claro que este criterio se introduce en la elección de las funciones $f_{i,j}^\dagger$ y $f_{i,j}^*$. Éstas deben satisfacer la relación (3.1.2), por lo demás son totalmente arbitrarias. Podemos ahora tratar con esta teoría la definición que propusiéramos en el capítulo 2 para los agregados químicos. La elección correspondiente para $f_{i,j}^\dagger$ y $f_{i,j}^*$ es

$$f^\dagger(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j) = \begin{cases} \exp[-\beta v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)] & |\mathbf{r}_{i,j}(t)| < d \quad \forall t \leq \tau \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (3.3.1)$$

$$f^*(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j) = \begin{cases} -1 & |\mathbf{r}_{i,j}(t)| < d \quad \forall t \leq \tau \\ \exp[-\beta v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)] - 1 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (3.3.2)$$

donde $\mathbf{r}_{i,j}(t)$ es la posición relativa de las partículas i y j en el instante t .

El problema que se presenta, es como calcular las posiciones de las dos partículas en función del tiempo teniendo como información sólo las posiciones iniciales y los momentos iniciales del par. En principio, es necesario conocer las posiciones y momentos de todas las partículas del sistema y resolver completamente las ecuaciones de movimiento. Sin embargo podemos usar algún método aproximado para describir el movimiento relativo de las dos partículas, i y j . Una forma de hacer esto es tomar el potencial de fuerza media de pares, el cual incluye el efecto promedio del resto de las partículas del sistema sobre el par en

cuestión, y resolver la ecuación de movimiento para el problema de dos cuerpos con este potencial de fuerza media. Este potencial es $v^{fm}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = -\ln[g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)]/\beta$ [18], donde $g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ es la función de distribución radial del sistema.

Una vez elegidas $f_{i,j}^\dagger$ y $f_{i,j}^*$, definimos la función de correlación para agregados químicos $h_{AQ}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ como

$$h_{AQ}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) \rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \quad (3.3.3)$$

que es $N(N-1)$ veces la densidad de probabilidad de encontrar dos partículas en el mismo agregado químico y en posiciones \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 , respectivamente. Recordemos que dos partículas pertenecen al mismo agregado químico si existe un camino de partículas ligadas, según el criterio (3.3.1)-(3.3.2), que las une. El tamaño medio de los agregados será

$$S = 1 + \frac{1}{(N-1)} \int h_{AQ}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (3.3.4)$$

3.3.1 Ejemplo: El gas ideal unidimensional

Como ejemplo de aplicación, resolvemos numéricamente las ecuaciones (3.2.2) y (3.2.3) para un gas ideal unidimensional [$v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \equiv v(x_{i,j}) = 0$; $g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \equiv g(x_{1,2}) = 1$; $v^{fm}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \equiv v^{fm}(x_{i,j}) = 0$] con la definición de ligadura (3.3.1) y (3.3.2), que en este caso se reduce a

$$f^\dagger(x_{i,j}, p_i, p_j) = \begin{cases} 1 & |x_{i,j}| < d \text{ y } |x_{i,j} + p_{i,j}\tau/m| < d \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (3.3.5)$$

y la expresión complementaria para $f^*(x_{i,j}, p_i, p_j)$. La técnica de resolución consiste en tomar una función de prueba $g_p^\dagger(x_{1,2}, p_1, p_2)$ e iterar la ecuación (3.2.2) hasta obtener convergencia. La relación tipo Percus-Yevick (3.2.3) se puede expresar como

$$\begin{aligned} g^\dagger(x_{1,2}, p_1, p_2) &= e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} e^{-\beta \frac{p_2^2}{2m}} g(x_{1,2}) & |x_{1,2}| < d \text{ y } |x_{1,2} + \frac{p_{1,2}}{m}\tau| < d \\ c^\dagger(x_{1,2}, p_1, p_2) &= 0 & |x_{1,2}| > d \text{ ó } |x_{1,2} + \frac{p_{1,2}}{m}\tau| > d \end{aligned} \quad (3.3.6)$$

Debemos remarcar que este simple esquema de iteración resulta muy costoso desde el punto de vista computacional. En cada iteración es necesario resolver una integral doble por cada punto de la grilla tridimensional $(x_{1,2}, p_1, p_2)$ con que se muestrea las funciones g^\dagger y c^\dagger . En el capítulo 5 comentaremos sobre la adecuación de las ecuaciones (3.2.2) y (3.2.3) para disponer de un método numérico eficiente que pueda ser aplicado en sistemas con interacción.

En la figura 3.2 se ven las curvas para $h_{AQ}(x)$ [la versión unidimensional de $h_{AQ}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$]. En todos los casos hemos usado unidades reducidas [$\rho^* \equiv \rho d$; $\tau^* \equiv \tau/(d\sqrt{\beta m})$]. En la figura 3.3 se muestran los tamaños medios de los agregados químicos obtenidos en función de τ^* . Para comparar hemos incluido el resultado exacto obtenido para el caso $\tau^* = 0$ (agregados de Stillinger)[46]. Como podemos ver, en este modelo, el tamaño medio de los agregados químicos depende de la temperatura, en contraste con el caso de los agregados de Stillinger.

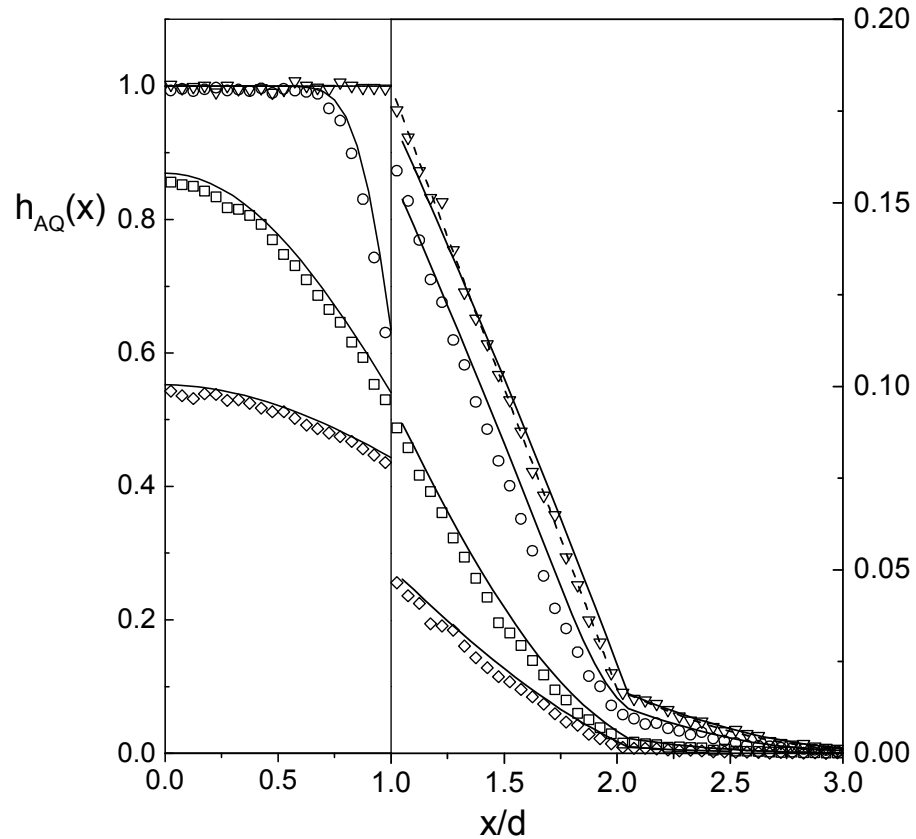


Figura 3.2: $h_{AQ}(x)$ versus x para $\rho^* = 0.2$ $\tau^* = 0, 0.1, 0.5, 1.0$ corresponde a triángulos, círculos, cuadrados y rombos respectivamente (dinámica molecular). Las líneas llenas corresponden a la solución numérica de nuestra teoría. La línea de puntos es la solución exacta para $\tau^* = 0$. Notar el cambio de escala en $x/d = 1$.

En la figura 3.2 incluimos también los resultados correspondientes a una dinámica molecular para el gas ideal unidimensional. Debemos destacar que en la simulación de un gas sin interacción es necesario introducir apropiadamente las velocidades iniciales de las partículas, pues no existe ningún mecanismo que permita la relajación del sistema. Luego, hemos asignado las velocidades según la distribución de Boltzmann compatible con la temperatura elegida.

3.4 Percolación para el gas de van der Waals

Hill propuso definir como ligadas a aquellas partículas para las cuales la energía cinética relativa del par es menor que la energía potencial relativa cambiada de signo (ver sección 1.2). Como sólo disponía de una teoría en la cual los momentos de las partículas eran integrados en la función de partición antes de separar el factor de Boltzmann, era necesario usar potenciales efectivos que sólo dependieran de las

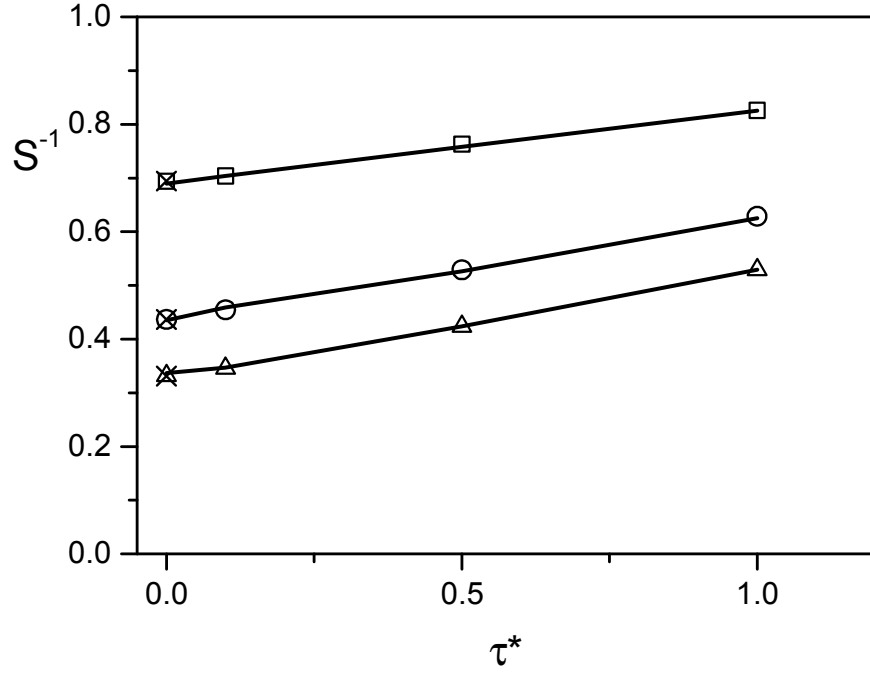


Figura 3.3: Inversa del tamaño medio de agregado en función de τ^* , $\rho^* = 0.2, 0.5, 1.0$ corresponde a cuadrados, círculos y triángulos respectivamente (dinámica molecular). Las líneas llenas corresponden a la solución numérica de nuestra teoría. Las cruces corresponden a la solución exacta para $\tau^* = 0$.

posiciones de las partículas[11]. Ahora es posible resolver el problema completo, sin integrar los momentos, definiendo

$$f^\dagger(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j) = \begin{cases} \exp[-\beta v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)] & (\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j)^2/4m < -v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \\ 0 & (\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j)^2/4m \geq -v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \end{cases} \quad (3.4.1)$$

$$f^*(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j) = \begin{cases} -1 & (\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j)^2/4m < -v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \\ \exp[-\beta v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)] - 1 & (\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j)^2/4m \geq -v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \end{cases} \quad (3.4.2)$$

Con el objeto de evaluar la importancia de no usar funciones $f_{i,j}^\dagger$ y $f_{i,j}^*$ dependientes sólo de las posiciones de las partículas, hemos calculado la percolación para un gas de van der Waals. Este cálculo fue hecho inicialmente por Coniglio[13] usando el criterio promediado de Hill (1.2.10). En la misma aproximación que Coniglio usó para la ecuación integral (1.2.16), obtenemos la curva de percolación usando el criterio de Hill completo (3.4.1)-(3.4.2). Consecuentemente resolvemos la ecuación (3.2.2) con la aproximación[13]

$$c^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = f^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2). \quad (3.4.3)$$

El potencial de interacción de pares propuesto es

$$v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = v(r_{1,2}) = \begin{cases} \infty & r_{1,2} \leq r_0 \\ -u_0 \left(\frac{r_0}{r_{1,2}}\right)^6 & r_{1,2} > r_0 \end{cases} \quad (3.4.4)$$

luego

$$c^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \begin{cases} 0 & r_{1,2} \leq r_0 \text{ ó } (p_{1,2})^2/4m \geq -v(r_{1,2}) \\ \exp\left[\beta u_0 \left(\frac{r_0}{r_{1,2}}\right)^6\right] & r_{1,2} > r_0 \text{ y } (p_{1,2})^2/4m < -v(r_{1,2}) \end{cases} \quad (3.4.5)$$

Puesto que sólo nos interesa calcular el tamaño medio de los agregados, vamos a reducir el número de variables de la ecuación (3.2.2). En primer lugar, dado que el sistema es homogéneo, transformamos con Fourier respecto de $\mathbf{r}_{1,2}$ ambos miembros de la ecuación

$$g^\dagger(\mathbf{k}_{1,2}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = c^\dagger(\mathbf{k}_{1,2}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) + \frac{\rho}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \times \int \exp\left[-\beta \frac{\mathbf{p}_3^2}{2m}\right] c^\dagger(\mathbf{k}_{1,2}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_3) g^\dagger(\mathbf{k}_{1,2}, \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_2) d\mathbf{p}_3 \quad (3.4.6)$$

donde

$$g^\dagger(\mathbf{k}_{1,2}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \int g^\dagger(\mathbf{r}_{1,2}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \exp[-i\mathbf{r}_{1,2}\mathbf{k}_{1,2}] d\mathbf{r}_{1,2} \quad (3.4.7)$$

y análogamente para $c^\dagger(\mathbf{k}_{1,2}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$.

Evaluando en $\mathbf{k}_{1,2} = 0$, multiplicando por $\exp[-\beta \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m}]$ e integrando respecto de \mathbf{p}_2 tenemos

$$g_0^\dagger(\mathbf{p}_1) = c_0^\dagger(\mathbf{p}_1) + \frac{\rho}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \times \int \exp\left[-\beta \frac{\mathbf{p}_3^2}{2m}\right] c_0^\dagger(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_3) g_0^\dagger(\mathbf{p}_3) d\mathbf{p}_3 \quad (3.4.8)$$

donde

$$g_0^\dagger(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \equiv g^\dagger(\mathbf{k}_{1,2} = 0, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \quad (3.4.9)$$

$$g_0^\dagger(\mathbf{p}_1) = \int \exp\left[-\beta \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m}\right] g_0^\dagger(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) d\mathbf{p}_2 \quad (3.4.10)$$

y análogamente para $c^\dagger(\mathbf{k}_{1,2}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$.

Dado que $c_{1,2}^\dagger$ sólo depende de los módulos de $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ y $\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2$, podemos transformar con Fourier respecto de \mathbf{p}_1 obteniendo

$$g_0^\dagger(\boldsymbol{\omega}) = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{3m\omega^2}{2\beta}\right] c_0^\dagger(\boldsymbol{\omega}) + \frac{\rho}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} c_0^\dagger(\boldsymbol{\omega}) \hat{g}_0^\dagger(\boldsymbol{\omega}) \quad (3.4.11)$$

donde

$$g_0^\dagger(\boldsymbol{\omega}) = \int g_0^\dagger(\mathbf{p}_1) \exp[-i\boldsymbol{\omega}\mathbf{p}_1] d\mathbf{p}_1 \quad (3.4.12)$$

$$\hat{g}_0^\dagger(\boldsymbol{\omega}) = \int g_0^\dagger(\mathbf{p}_3) \exp[-\beta \frac{\mathbf{p}_3^2}{2m}] \exp[-i\boldsymbol{\omega}\mathbf{p}_3] d\mathbf{p}_3 \quad (3.4.13)$$

$$c_0^\dagger(\boldsymbol{\omega}) = \int c_0^\dagger(|\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_3|) \exp[-i\boldsymbol{\omega}\mathbf{p}_{1,3}] d\mathbf{p}_{1,3}. \quad (3.4.14)$$

El tamaño medio de los agregados se obtiene de la ecuación

$$S = 1 + \frac{1}{(N-1)} \int \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) \rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.4.15)$$

que en nuestro caso podemos escribir como

$$S = 1 + \frac{\rho}{(2\pi m k_B T)^3} \hat{g}_0^\dagger(\boldsymbol{\omega} = \mathbf{0}). \quad (3.4.16)$$

Tomando como primera aproximación $g_0^\dagger(\boldsymbol{\omega}) = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \exp[-\frac{3m\boldsymbol{\omega}^2}{2\beta}] c_0^\dagger(\boldsymbol{\omega})$ e iterando la ecuación (3.4.11) hasta obtener convergencia, podemos calcular, para cada valor de ρ y T , el tamaño medio de los agregados. Cerca de la densidad crítica ρ_c , el tamaño medio de agregado sigue la ley de escala

$$S^{-1} \propto |\rho - \rho_c|^\gamma. \quad (3.4.17)$$

Tomando valores de S para $\rho < \rho_c$, donde es posible obtener convergencia pues las funciones de correlación son de corto alcance y las transformadas de Fourier están bien definidas, podemos ajustar γ y ρ_c .

Con la definición (3.4.5) es posible que dos partículas infinitamente separadas estén ligadas si la velocidad relativa es muy baja. Para evitar esto, agregamos la condición $c^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = 0$ para $r_{12} > \alpha r_0$, la cual elimina aquellos pares ligados para los cuales la separación entre las partículas es mayor que αr_0 [20].

En la figura 3.4 mostramos la curva de percolación que hemos obtenido para $\alpha = 2.0$ y la comparamos con la obtenida por Coniglio. Dado que Coniglio no introduce la restricción de distancia que aquí añadimos, debemos comparar su resultado con el nuestro para el caso $\alpha \rightarrow \infty$. Sin embargo, nuestros resultados para la curva de percolación no son dependientes de α para $\alpha \geq 2.0$, por lo cual la curva de línea continua es equivalente a la que se obtiene para $\alpha \rightarrow \infty$. Cabe aclarar que en este caso hemos recalculado numéricamente la curva de Coniglio, pues sus resultados fueron obtenidos en forma analítica con una aproximación válida para altas temperaturas. La línea de puntos representada en la figura 3.4, obtenida numéricamente, es válida para todo T . Como podemos ver, los resultados son cuantitativamente distintos; las densidades de percolación son más bajas para nuestros cálculos con el criterio de Hill completo. Sin embargo, a temperaturas muy bajas las curvas de percolación obtenidas con ambos criterios coinciden. Esto muestra que el criterio promediado usado por Hill y Coniglio es válido, como aproximación al criterio completo, sólo para temperaturas bajas. Este resultado es razonable: a bajas temperaturas la energía potencial relativa de un par de partículas domina frente a la cinética, un promedio aplicado sobre las velocidades de las partículas resulta menos significativo que a temperaturas altas.

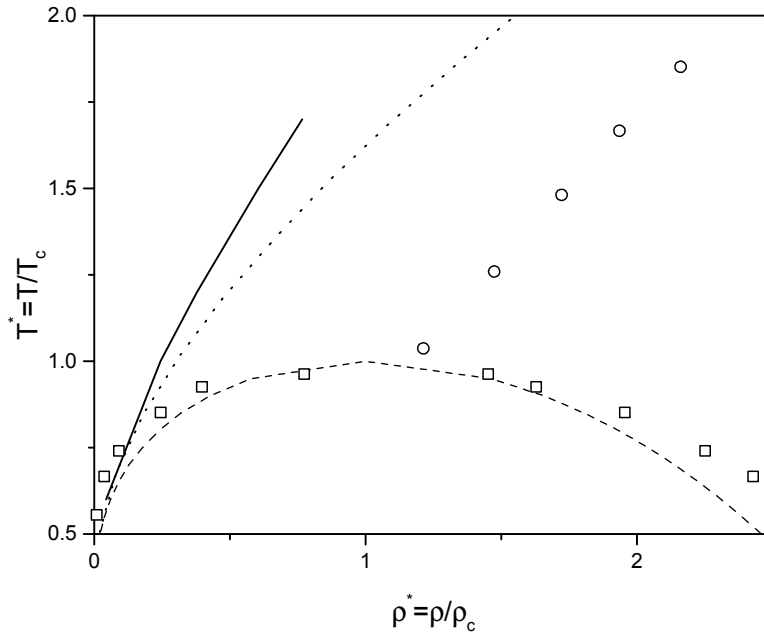


Figura 3.4: Curva de percolación para el gas de van der Waals. La línea continua corresponde al criterio de Hill completo con la restricción $\alpha = 2.0$ (ver el texto). La línea de puntos es el resultado obtenido por Coniglio con el criterio promediado de Hill. Para comparar incluimos la curva de coexistencia en línea de trazos. Las curvas de coexistencia y percolación para los resultados de simulación de Lennard-Jones, con el criterio de Hill completo, se muestran en cuadrados y círculos respectivamente. La temperatura y densidad están reducidas con los valores correspondientes al punto crítico.

Para completar, indicaremos que hemos obtenido en nuestros cálculos un exponente crítico $\gamma = 0.99 \pm 0.01$, que es igual al resultado obtenido por Coniglio ($\gamma = 1$).

Para estudiar la bondad de la aproximación (3.4.3) hemos calculado, por simulación de dinámica molecular, la curva de percolación para un sistema de partículas que interactúan con un potencial de pares Lennard-Jones. Hemos usado el criterio de ligadura completo de Hill (3.4.1)-(3.4.2) y representamos los resultados en la figura 3.4 reduciendo las unidades con la correspondiente densidad y temperatura críticas para Lennard-Jones. Si bien el sistema simulado no corresponde exactamente al gas de van der Waals definido por el potencial de interacción (3.4.4) esperamos que los resultados sean comparables cualitativamente. Como podemos observar la curva de percolación obtenida por simulación interseca a la curva de coexistencia a una densidad superior a la densidad crítica. Es evidente que la aproximación (3.4.3) no es suficiente para reproducir apropiadamente la curva de percolación. Contrariamente al resultado de la simulación, ésta no interseca nunca a la curva de coexistencia y, para temperaturas menores a la crítica, la densidad de percolación resulta menor que la densidad del gas en la coexistencia.

Capítulo 4

Teoría mecánico estadística para agregados físicos

4.1 Función de correlación de agregado físico. Criterio débil

Para disponer de una teoría con la cual estudiar los agregados físicos, nos restringimos al criterio “débil” que introdujimos en el capítulo 2. De este modo, consideraremos que dos partículas pertenecen al mismo agregado físico en un instante t si en ese instante existe un camino de partículas directamente conectadas que las une, con la condición de que todas las partículas que forman ese camino estuvieron conectadas en el instante $t - \tau$. Cuando hablamos de conectadas o de directamente conectadas lo hacemos en el sentido de Stlinger.

Consideremos ahora la función $H(r_{1,2})$ introducida por Xu y Stell[15] en su teoría de “percolación en probabilidad” [ver sección 1.2]. Como $H(r_{1,2})$ mide la densidad de probabilidad condicional de encontrar dos partículas directamente conectadas sabiendo que se encuentran separadas por una distancia $r_{1,2}$, definimos para nuestro caso

$$H(r_{1,2}; \tau) = \begin{cases} \frac{N h^\dagger(\mathbf{r}_{1,2}; \tau)}{\rho g(r_{1,2})} & r_{1,2} \leq d \\ 0 & r_{1,2} > d \end{cases} \quad (4.1.1)$$

Donde $h^\dagger(\mathbf{r}_{1,2}; \tau)$ es la densidad de probabilidad de encontrar dos partículas conectadas en un instante inicial $t - \tau$ y en posición relativa $\mathbf{r}_{1,2}$ el instante actual t .

Es claro que, con esta definición de $H(r_{1,2}; \tau)$, dos partículas se consideran ligadas si están separadas por una distancia menor que d y estuvieron conectadas (directa o indirectamente) en el instante $t - \tau$. Hemos incluido a τ como parámetro de las funciones para remarcar la dependencia de éstas con la elección del tiempo de vida. La ecuación de Ornstein-Zernike (1.2.16) puede resolverse para este caso para obtener la función de correlación de agregado físico débil $h_{AFd}(r_{1,2}; \tau)$

$$h_{AFd}(r_{1,2}; \tau) = c_{AFd}(r_{1,2}; \tau) + \rho \int c_{AFd}(r_{1,3}; \tau) h_{AFd}(r_{3,2}; \tau) d\mathbf{r}_3 \quad (4.1.2)$$

$h_{AFd}(r_{1,2}; \tau)$ será $N(N - 1)$ veces la densidad de probabilidad de encontrar dos partículas en las posiciones \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 y además que pertenezcan al mismo agregado físico “débil”.

Para obtener la función $h^\dagger(r_{1,2}; \tau)$, consideramos en primer lugar una función de correlación temporal que depende del movimiento relativo de dos partículas. Esta distribución, $G(\mathbf{r}'_{1,2}, \mathbf{r}_{1,2}, t)$, es la densidad de probabilidad de encontrar dos

partículas en posición relativa $\mathbf{r}'_{1,2} = \mathbf{r}'_2 - \mathbf{r}'_1$ en un instante inicial y en posición relativa $\mathbf{r}_{1,2} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ en un instante posterior t . $G(\mathbf{r}'_{1,2}, \mathbf{r}_{1,2}, t)$ está definida como[53]

$$G(\mathbf{r}'_{1,2}, \mathbf{r}_{1,2}, t) = \frac{1}{N(N-1)} \quad (4.1.3)$$

$$\times \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta[\mathbf{r}'_{1,2} - (\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(0))] \delta[\mathbf{r}_{1,2} - (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t))] \right\rangle$$

Donde $\delta(x)$ es la distribución delta de Dirac y $\langle \cdot \rangle$ representa un promedio sobre todas las configuraciones iniciales en un conjunto canónico. Otros autores han desarrollado algunas aproximaciones para $G(\mathbf{r}'_{1,2}, \mathbf{r}_{1,2}, t)$ (ver el apéndice B)[53][54][51].

Partiendo de la función de correlación de agregados de Stillinger $h_{AS}(r_{1,2})$ (ver capítulo 1) podemos derivar la función $H_{AS}^\dagger(r_{1,2})$, la cual mide la probabilidad condicional de encontrar dos partículas conectadas en un instante sabiendo que se encuentran separadas por una distancia $r_{1,2}$ entre sí:

$$H_{AS}^\dagger(r_{1,2}) = \frac{h_{AS}(r_{1,2})}{g(r_{1,2})} \quad (4.1.4)$$

donde $g(r_{1,2}) = \rho(r_{1,2})/\rho$ es la función de distribución radial.

A partir de $G(\mathbf{r}'_{1,2}, \mathbf{r}_{1,2}, t)$ y $H_{AS}^\dagger(r_{1,2})$ definimos

$$h^\dagger(\mathbf{r}_{1,2}; \tau) = \int H_{AS}^\dagger(r'_{1,2}) G(\mathbf{r}'_{1,2}, \mathbf{r}_{1,2}, \tau) d\mathbf{r}'_{1,2}. \quad (4.1.5)$$

Esta función es proporcional a la densidad de probabilidad de encontrar dos partículas conectadas en el instante inicial $t - \tau$ y en posición relativa $\mathbf{r}_{1,2}$ un tiempo posterior t . Notemos que en el instante final las partículas pueden estar conectadas o no, siempre que se encuentren en posición relativa $\mathbf{r}_{1,2}$ una de la otra, mientras que en el instante inicial deben estar conectadas sin importar la distancia a que se encuentren.

Para poder resolver la ecuación (4.1.2) es necesario una relación de clausura. Es claro que, para $r_{1,2} \leq d$, tenemos el resultado exacto $h_{AFd}(r_{1,2}; \tau) = \frac{N}{\rho} h^\dagger(\mathbf{r}_{1,2}; \tau)$, pues la probabilidad condicional de que dos partículas pertenezcan al mismo agregado físico “débil” sabiendo que estaban conectadas en $t - \tau$ es idénticamente uno si la distancia entre ellas es menor que d . Para $r_{1,2} > d$ podemos usar, por ejemplo, la aproximación de Percus-Yevick(1.2.17).

4.2 Ejemplo: El gas ideal

Hemos aplicado el formalismo de la sección anterior a un sistema de partículas ideales [es decir $v(r_{1,2}) \equiv 0$] de masa m con una distancia de conectividad d .

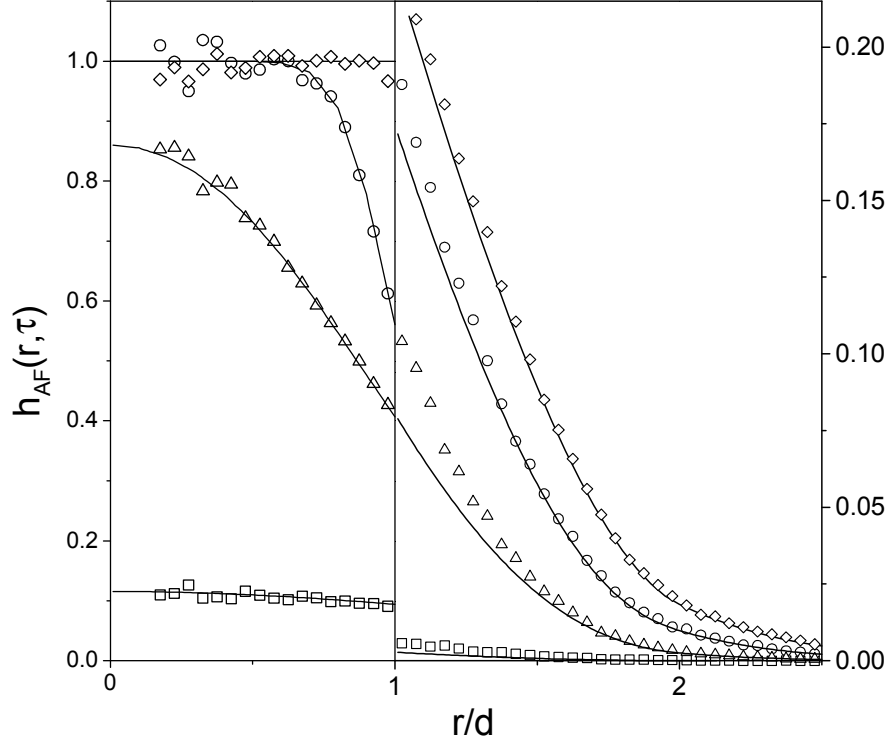


Figura 4.1: Función $h_{AFd}(r; \tau)$ vs. r para $\rho^* = 0.2$. Las líneas corresponden al resultado teórico y los símbolos a los resultados de simulación. Rombos, círculos, triángulos y cuadrados corresponden a $\tau^* = 0, 0.1, 0.316$ y 1 , respectivamente. Notar el cambio de escala en $r/d = 1$.

En este caso tenemos: $g(r_{1,2}) \equiv 1$ y

$$G(\mathbf{r}_{1,2}, \mathbf{r}'_{1,2}, \tau) = \frac{\rho}{N} \left(\frac{\beta m}{4\pi\tau^2} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{\beta m (\mathbf{r}_{1,2} - \mathbf{r}'_{1,2})^2}{4\tau^2} \right] \quad (4.2.1)$$

(ver apéndice B).

La función de correlación para agregados de Stilinger $h_{AS}(r_{1,2})$ fue calculada, para este sistema, por Chiew y Glandt en la aproximación de Percus-Yevick (es decir $c^\dagger(r_{1,2}) = 0$ para $r_{1,2} > d$) [22]. Hemos usado esa solución para obtener $H_{AS}^\dagger(r_{1,2})$ de la ecuación (4.1.4) y luego $h^\dagger(r_{1,2}; \tau)$ de la ecuación (4.1.5). Como ya indicamos, la función $h_{AFd}(r_{1,2}; \tau)$ es exactamente $\frac{N}{\rho} h^\dagger(\mathbf{r}_{1,2}; \tau)$ para $r_{1,2} \leq d$. Finalmente cerramos la ecuación (4.1.2) con la aproximación: $c_{AFd}(r_{1,2}; \tau) = 0$ para $r_{1,2} > d$.

Resolvimos la ecuación integral resultante para $h_{AFd}(r_{1,2}; \tau)$ en $r_{1,2} > d$ usando la técnica de factorización de Baxter [55] y el algoritmo de Perram [56].

Para estudiar la bondad de las aproximaciones introducidas hemos realizado una simulación de dinámica molecular para el mismo sistema y con la misma definición de agregado físico. El procedimiento consiste de los siguientes pasos:

- 1) Identificar un agregado de Stillinger en el instante $t - \tau$.
- 2) Mover las partículas de este agregado hasta el instante t sin usar condiciones periódicas de contorno, pues se trata de un gas ideal.
- 3) Identificar en este conjunto de partículas los agregados de Stillinger actuales. Estos últimos agregados están formados por partículas que se encuentran conectadas en el instante final y que estuvieron conectadas en el instante inicial.
- 4) Repetir desde 1 hasta cubrir todos los agregados de Stillinger del instante inicial $t - \tau$.

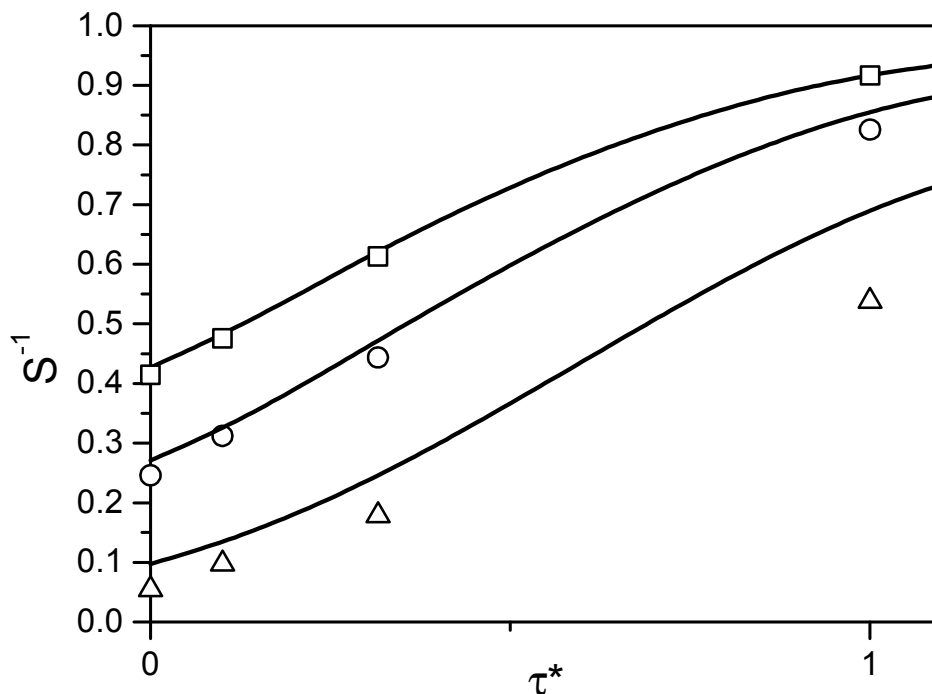


Figura 4.2: Inversa del tamaño medio de los agregados físicos. Las líneas corresponden al cálculo teórico y los símbolos a los resultados de simulación. Cuadrados, círculos y triángulos corresponden a $\rho^* = 0.2, 0.3$ y 0.5 , respectivamente.

La figura 4.1 muestra la función $h_{AFd}(r_{1,2}; \tau)$, obtenida con nuestra teoría y simulación para densidad $\rho^* = \rho d^3 = 0.2$ y varios valores de tiempo de vida reducido $\tau^* = \tau / (d\sqrt{\beta m})$. Para el caso $\tau^* \rightarrow 0$ se recupera la función $h_{AS}(r_{1,2})$.

En la figura 4.2 representamos el tamaño medio de los agregados físicos “débiles” como función de τ^* para distintos valores de ρ^* . A bajas densidades la teoría coincide muy bien con la simulación. Para densidades altas las aproximaciones usadas para $h_{AS}(r_{1,2})$ y $c_{AFd}(r_{1,2}; \tau)$ introducen errores significativos. En particular, la aproximación usada por Chiew y Glandt para $h_{AS}(r_{1,2})$ es poco adecuada para densidades altas.

Capítulo 5

Comentarios finales

5.1 Resumen

En esta tesis hemos introducido dos nuevos criterios para la identificación de agregados en sistemas fluidos. Estos criterios incorporan la dinámica microscópica del sistema. Teniendo en cuenta las características de cada criterio, resulta evidente que ambos describen dos tipos diferentes de agregados que hemos llamado físicos y químicos. Hasta donde conocemos, no existía hasta ahora, ninguna teoría mecánico estadística para describir agregados físicos. Hemos desarrollado una teoría estadística para describir estos agregados y hemos obtenido resultados para un fluido de Lennard-Jones por simulación de dinámica molecular.

En cuanto a los agregados químicos, hemos generalizado el formalismo de Hill de modo que es posible ahora utilizar la dinámica microscópica del sistema en la identificación de agregados. Tampoco existen, según sabemos, cálculos de dinámica molecular que estudien estos agregados, como lo hemos hecho aquí.

Los desarrollos teóricos que hemos presentado son generales, válidos para cualquier sistema continuo de partículas que interactúan con un potencial aditivo por pares dependiente sólo de las posiciones relativas de las partículas. Hemos mostrados algunos ejemplos de su aplicación.

Los principales resultados, que muestran la importancia de considerar los nuevos criterios como potenciales candidatos a explicar ciertos fenómenos críticos, han sido mostrados en el capítulo 2 mediante simulación. A continuación sintetizamos las principales características de los agregados físicos y químicos.

Agregados físicos:

a) El comportamiento de la curva de percolación es similar al de los agregados de Stillinger. Sin embargo, la curva se desplaza hacia densidades más altas y tiene una pendiente levemente más suave.

b) Los agregados son más “esféricos” que los agregados de Stillinger; pero siguen siendo alargados y similares a los agregados de Stillinger para tamaños mayores a 20 partículas.

c) La distribución de tamaños presenta, para la misma temperatura y densidad, un mayor número de agregados pequeños que en el caso de Stillinger; la aparición de agregados de gran tamaño es poco frecuente. A la densidad de percolación de agregados físicos la distribución de tamaños sigue la ley de potencia ya conocida para los agregados de Stillinger, pero con un exponente crítico muy sensible al tiempo de vida τ usado en la definición.

d) La dimensión fractal de los agregados no es diferente de la que se obtiene para los agregados de Stillinger.

Agregados químicos:

a) La curva de percolación tiene una pendiente muy suave si se la compara con los agregados físicos. Para un mismo valor de τ , la curva de los agregados químicos se desplaza hacia densidades más altas.

b) Los agregados químicos son alargados, con una “esfericidad” intermedia entre los físicos y los de Stillinger.

c) La distribución de tamaños, a la densidad de percolación de agregados químicos, sigue la ley de potencia habitual con un exponente crítico poco sensible a τ .

d) La dimensión fractal de los agregados no es diferente de la que se obtiene para los agregados de Stillinger.

5.2 Dificultades en la implementación de simulaciones y teorías

5.2.1 Simulación

Los dos principales obstáculos en la implementación de los cálculos de simulación para identificar agregados según los criterios que usamos en esta tesis son: a) la imposibilidad de utilizar el método de Monte Carlo por ser necesario contar con las trayectorias de las partículas en función del tiempo; b) la necesidad de simular el sistema durante un tiempo τ para poder identificar los agregados en un instante dado.

El primer obstáculo implica perder uno de los métodos de simulación más usados. Si bien simple de implementar, el método de Monte Carlo no produce trayectorias “reales” de las partículas. Sin embargo, es posible pensar en adaptar este método para el cálculo de algunas cantidades teóricas. Por ejemplo, para cada configuración generada por Monte Carlo, podría asignarse una distribución apropiada de velocidades a las partículas. Luego, para cada par de partículas, podría resolverse la ecuación de movimiento de dos cuerpos con el potencial de fuerza media (ver sección 3.3) y así identificar qué partículas están ligadas según la condición (3.3.1)-(3.3.2).

El segundo obstáculo está relacionado con el tiempo de simulación necesario para obtener información suficiente para realizar promedios estadísticos. Para obtener el detalle de los agregados que forman el sistema en un instante t , es necesario disponer de las trayectorias de las partículas desde el instante $t - \tau$. Más aún, las trayectorias deben ser muestreadas de modo de no perder la información de ninguna conexión o desconexión de ningún par de partículas. Esto resulta en un aumento sustancial del tiempo de cálculo respecto de los tiempos necesarios para una simulación convencional. El desarrollo de teorías aproximadas que reproduzcan satisfactoriamente los resultados de simulación para sistemas modelo, como Lennard-Jones, resulta de especial importancia en vista del costo computacional de una simulación de este tipo.

5.2.2 Teoría

Las teorías desarrolladas en los capítulos 3 y 4 presentan ciertas dificultades a la hora de obtener resultados para un sistema particular. Los ejemplos resueltos en esta tesis constituyen sólo una muestra de cómo pueden resolverse estas ecuaciones, pero de ningún modo son los casos de mayor interés en fisicoquímica. Hemos elegido estos modelos por su simplicidad y por disponer de expresiones analíticas para los datos de entrada necesarios para la implementación de las teorías.

En el caso de los agregados químicos, la ecuación integral (3.2.2) involucra una doble convolución. Un intento de resolución por iteraciones directas para un sistema en tres dimensiones implica integraciones séxtuples y tensores de orden 9 ($\mathbf{r}_{i,j}, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j$, para un sistema homogéneo) para guardar las funciones de correlación. Esto está fuera del alcance de una computadora de escritorio y requeriría el uso de supercomputadoras. Más aún, sería menos costoso realizar el cálculo por dinámica molecular. Veremos en la siguiente sección que existen posibilidades ciertas de tratar en forma alternativa este problema.

En lo que a los agregados físicos toca, la principal dificultad consiste en disponer de las funciones $G(\mathbf{r}'_{1,2}, \mathbf{r}_{1,2}, t)$ y $h_{AS}(r_{1,2})$. Si bien existen numerosas técnicas analíticas y numéricas para obtener aproximaciones para la función de correlación de agregados de Stillinger $h_{AS}(r_{1,2})$, ninguna de ellas permite realizar cálculos a densidades superiores a la densidad de percolación de los agregados de Stillinger. Esta densidad es más baja que la densidad de percolación de los agregados físicos, como vimos en las simulaciones, por lo tanto será imposible obtener resultados teóricos cerca de la densidad de percolación de éstos. En cuanto a la función de correlación temporal de Oppenheim y Bloom, $G(\mathbf{r}'_{1,2}, \mathbf{r}_{1,2}, t)$, las teorías que permiten calcularla para diferentes sistemas están muy poco desarrolladas.

5.3 Perspectivas para la implementación de las teorías

5.3.1 Agregados químicos

La teoría de agregados químicos presentada en el capítulo 3 resulta compleja de implementar, como mencionamos en el apartado anterior, si se la compara con las teorías para agregados instantáneos. Sin embargo, existen desarrollos teóricos que podrían ser usados para resolver sistemas con interacción en tres dimensiones. Concretamente, en el estudio de fluidos polarizables se obtiene una ecuación integral matemáticamente equivalente a la ecuación (3.2.2); pero con ecuaciones de clausura diferentes. En el caso de fluidos polarizables las variables que reemplazan a los momentos \mathbf{p}_1 y \mathbf{p}_2 en la ecuación (3.2.2), son los momentos dipolares inducidos de las dos partículas.

Recientemente Lado ha presentado un tratamiento del problema de fluidos polarizables en base a desarrollos en series de polinomios ortogonales[45]. En su trabajo, Lado, obtuvo la solución del equivalente a la ecuación (3.2.2) para

un sistema de partículas polarizables con interacción de Lennard-Jones. Un tratamiento similar podría aplicarse para resolver el problema de los agregados químicos en un fluido de Lennard-Jones con el objeto de comparar la teoría con los resultados de simulación que hemos obtenido en el capítulo 2.

5.3.2 Agregados físicos

En el capítulo 4 hemos presentado una teoría general para describir los agregados físicos “débiles”. Para completar los desarrollos teóricos en el estudio de agregados físicos sería de especial interés generalizar esta teoría para poder usar el criterio fuerte definido en la sección 2.3. En este sentido podría usarse un método iterativo donde el tiempo característico τ se divida en intervalos regulares. Por sucesivas aplicaciones de la definición de agregados físicos “débiles” se podría construir una función de correlación de agregado donde se cumpla el criterio fuerte de agregados físicos, no para todo instante entre 0 y τ , sino para los instantes extremos de cada intervalo. Cuando el número de intervalos crezca, y por consecuencia la longitud de estos disminuya, el resultado deberá converger al correspondiente para la definición de agregados físico según el criterio fuerte.

Otro punto de importancia consiste en la obtención de una función de Oppenheim y Bloom para un fluido con interacción. En el apéndice B mostramos algunas de las aproximaciones que se encuentran en la literatura.

5.4 Discusión de potenciales aplicaciones

5.4.1 Transición aislador-conductor en microemulsiones de agua en aceite.

Como comentamos en la introducción de esta tesis, las microemulsiones de agua en aceite están formadas por una suspensión de pequeñas micelas de surfactante, las cuales contienen agua en su interior, en aceite. Un ejemplo típico es la mezcla agua/decano/AOT. Cuando la concentración de micelas es baja, el sistema es esencialmente aislador; sin embargo existe una concentración crítica a partir de la cual el sistema se vuelve conductor. La explicación a este cambio en el comportamiento del sistema se centra alrededor de la percolación de los agregados de micelas. Cuando dos micelas están suficientemente cerca pueden intercambiar iones disueltos en el agua interior aumentando la conductividad. La aparición de un agregado de micelas que une extremos opuestos del sistema produce un cambio brusco en la conductividad[7][8].

En 1992 Chen et. al. usaron la teoría de percolación con el criterio de Stillinger para el modelo de esferas adhesivas con el objeto de poder describir la transición aislador-conductor en microemulsiones de agua/aceite/AOT[8].

Dado que el modelo de esferas adhesivas posee un comportamiento de agregado químico, como describimos en la sección 2.4, podemos suponer que también los agregados químicos pueden describir la transición aislador-conductor.

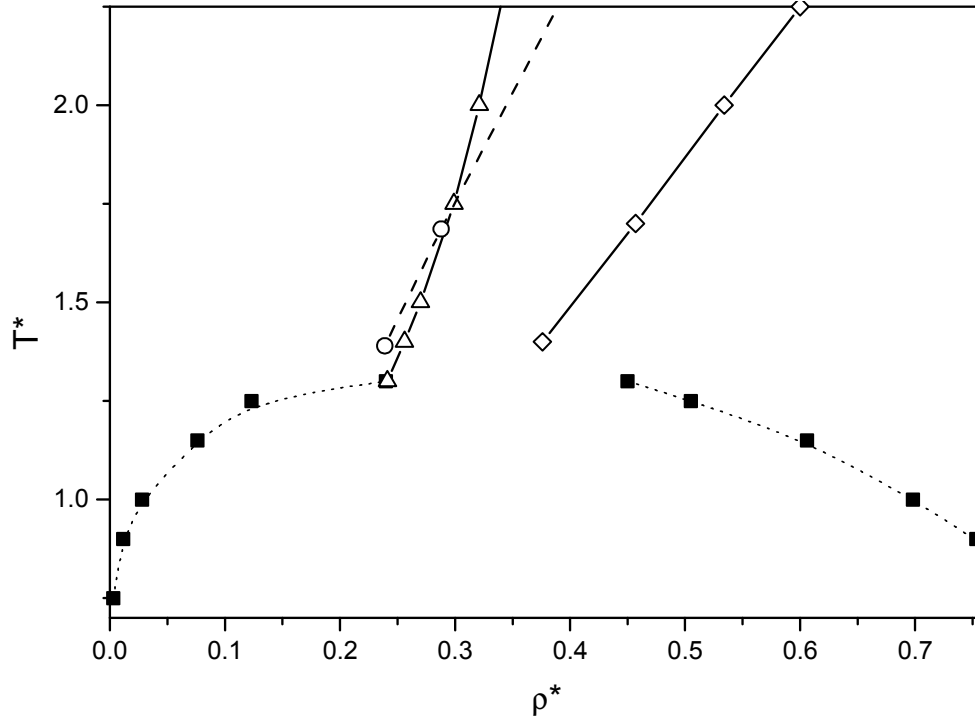


Figura 5.1: Curva de percolación, obtenida por dinámica molecular, para un fluido de Lennard-Jones. Triángulos y rombos corresponden a agregados químicos (ver figura 2.3) y agregados de Hill (ver figura 3.4) respectivamente. Los círculos corresponden a la percolación para un sistema de esferas adhesivas (ver figura 1.5). Los cuadrados negros corresponden a la curva de coexistencia para Lennard-Jones. Las líneas son sólo para guía visual.

En la figura 5.1 comparamos las curvas de percolación para agregados de Stillinger en el modelo de esferas adhesivas y para agregados químicos en el fluido de Lennard-Jones obtenido en el capítulo 2. Para poder comparar, elegimos el valor de adhesividad de modo que el segundo coeficiente virial de las esferas adhesivas y de Lennard-Jones coincidan. Como vemos, el comportamiento cualitativo es muy similar. Por otro lado, mientras el modelo de esferas adhesivas parece algo artificial, los agregados químicos para Lennard-Jones incluyen un parámetro relacionado con la física del problema, a saber, el tiempo de residencia necesario para que un ion migre entre dos micelas próximas.

Un estudio adecuado para el tratamiento del problema de la transición aislador-conductor, requeriría una estimación del tiempo necesario para que un ión migre entre dos micelas próximas, y de la distancia máxima entre dos micelas para la cual se puede producir dicha migración. De este modo podría intentarse reproducir los resultados experimentales.

Dado que los agregados de Hill (ver sección 3.4) son muy próximos a los agregados químicos que introdujimos en esta tesis, en cuanto incorporan información dinámica, es esperable que también éstos describan apropiadamente la transición aislador-conductor. Sin embargo, no existe en este caso ninguna forma

de especificar un tiempo de residencia propio del problema de conductividad en microemulsiones. En la figura 5.1 podemos ver que la curva de percolación para los agregados de Hill, si bien tiene una pendiente similar a la curva de percolación para las esferas adhesivas, se presenta a densidades sensiblemente mayores.

5.4.2 Nucleación

Como ya hemos mencionado, en el estudio del fenómeno de nucleación se requiere del concepto de agregado. Una revisión breve de estas teorías donde se describen aspectos importantes sobre la definición de que es un agregado en la nucleación de un vapor saturado puede encontrarse en un artículo reciente de Senger et. al.[10]. Si bien se han desarrollado muchos criterios en busca de aquel que identifique a los agregados relevantes para el fenómeno de nucleación, ninguno de ellos usa consideraciones dinámicas como las que aquí hemos planteado. Uno de los criterios más usados ha sido, una vez más, el criterio de Stillinger. Sin embargo, este criterio puede contar, como pertenecientes a un agregado, a partículas pertenecientes a la fase gaseosa que eventualmente se acercan mucho al agregado; o bien considerar a dos agregados como uno solo si en algún instante se acercan lo suficiente[48]. Distintos refinamientos se han hecho sobre el criterio de Stillinger para evitar estos inconvenientes[49][10]. Creemos firmemente que los agregados físicos que introdujimos en el capítulo 2 podrían ser los relevantes para el fenómeno de nucleación, ya que evitan los conteos artificiosos del criterio de Stillinger, desapareciendo los falsos agregados de gran tamaño, y usan información dinámica del sistema. Esta información dinámica ha sido postulada como de esencial importancia para el fenómeno de nucleación[10].

Los desarrollos teóricos presentados en esta tesis no son apropiados para el estudio de la nucleación de un vapor saturado, pues este fenómeno corresponde a la evolución del sistema entre dos estados de equilibrio. Sin embargo, el criterio para la identificación de agregados físicos podría implementarse en los cálculos de dinámica molecular comunmente usados para analizar este problema.

Apéndice A

Diagramas

En este apéndice detallamos las operaciones para obtener la ecuación integral (3.2.1),(3.2.3) para $g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ partiendo de la definición (3.1.3) para $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$:

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \frac{N(N-1)}{h^{3N} N! Q_N(V, T)} \exp[-\beta v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] (2\pi m k_B T)^{3N/2} \quad (\text{A.1})$$

$$\times \int \prod_{i=1}^N \frac{\exp[-\beta \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}]}{(2\pi m k_B T)^{3N/2}} \sum \{ \prod f_{i,j}^\dagger f_{k,l}^* \} d\mathbf{r}^{N-2} d\mathbf{p}^{N-2},$$

Como ya comentamos en el capítulo 3, cada uno de los $3^{N(N-1)/2-1}$ términos del integrando de la ecuación (A.1) puede representarse por un diagrama que consiste de dos puntos blancos e_1 y e_2 , $N-2$ puntos negros e_i y algunas uniones $f_{i,j}^\dagger$ y $f_{i,j}^*$ entre los puntos, excepto entre los dos puntos blancos. Hemos considerado $e_i \equiv \exp[-\beta \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}] / (2\pi m k_B T)^{3N/2}$ para simplificar la notación. A cada punto i (blanco o negro) del diagrama se asocia el par de variables $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$. Los puntos blancos representan variables que no son integradas mientras que los puntos negros indican que las variables asociadas deben integrarse sobre todo su dominio. En la figura 5.1 mostramos los diagramas correspondientes para $N=3$. En lugar de representar diagramas no numerados con sus factores de simetría usamos diagramas numerados[44]. Un tratamiento detallado de la teoría diagramática, dónde las variables \mathbf{p}_i no participan, puede encontrarse en las referencias [18] y [44].

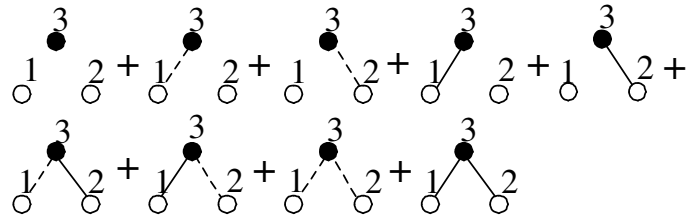


Figura 5.1: Diagramas correspondientes a la integral de la ecuación (A.1) para $N=3$. Las líneas llenas y de trazos representan conexiones $f_{i,j}^\dagger$ y $f_{i,j}^*$ respectivamente.

Ahora podemos escribir la expresión (A.1) como la suma de los diagramas asociados de la siguiente forma

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \frac{N(N-1)}{h^{3N} N! Q_N(V, T)} \exp[-\beta v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] (2\pi m k_B T)^{3N/2} \quad (\text{A.2})$$

$$\times \left\{ \begin{array}{l} \text{La suma de todos los diagramas no} \\ \text{equivalente con dos puntos blancos } e_1 \text{ y } e_2, \\ N-2 \text{ puntos negros } e_3 \dots e_N \text{ y conexiones} \\ f_{i,j}^\dagger \text{ y } f_{i,j}^* \text{ excepto entre los puntos blancos} \end{array} \right\}$$

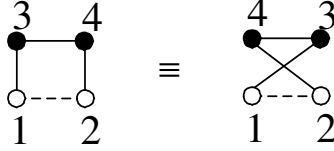


Figura 5.2: Dos diagramas numerados equivalentes.

Decimos que dos diagramas numerados son equivalentes cuando ambos representan a un mismo integrando [ver figura 5.2]. Los diagramas de la expresión anterior no son **conectados**; es decir no es posible, en general, encontrar un camino de conexiones $f_{i,j}^\dagger$ o $f_{i,j}^*$ que una cualquier par de puntos. Cada diagrama está formado por grupos de diagramas que sí son **conectados** (“agregados matemáticos”). La integral de cada diagrama puede factorizarse pues cada “agregado matemático” está integrado sobre un conjunto diferente de variables $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$.

Por analogía con la teoría de líquidos clásicos, definimos las integrales de “agregado matemático” de segunda especie[50]

$$b_{l,1} = \frac{1}{l!} \int \prod_{i=1}^{l+1} e_i \sum \prod \{f^\dagger f^*\} d2 \dots d(l+1) \quad (\text{A.3})$$

$$b_{l,2} = \frac{1}{l!} \int \prod_{i=1}^{l+2} e_i \sum \prod \{f^\dagger f^*\} d3 \dots d(l+2) \quad (\text{A.4})$$

Donde la suma es sobre todos los diagramas **conectados** no equivalentes con uno o dos puntos blancos e_1 o e_1 y e_2 ($b_{l,1}$ y $b_{l,2}$ respectivamente), l puntos negros y conexiones $f_{i,j}^\dagger$ y $f_{i,j}^*$ excepto entre los puntos blancos. Si $l = 0$ tenemos por ejemplo, $b_{0,1} = e_1$ y $b_{0,2} = e_1 e_2$.

Por otro lado definimos las integrales de “agregado matemático” que sólo contienen puntos negros

$$b_{l,0} = \frac{1}{l!} \int \prod_{i=1}^l e_i \sum \prod \{f^\dagger f^*\} d1 \dots dl \quad (\text{A.5})$$

Un producto de integrales de “agregado matemático” será equivalente a toda una clase de diagramas en (A.2). Los “agregado matemático” que forman un diagrama de (A.2) serán de tres tipos:

- a) Los que sólo contienen puntos negros.
- b) Los que contienen un sólo punto blanco.
- c) Los que contienen dos puntos blancos.

En todo caso, siempre habrá o un solo “agregado matemático” con dos puntos blancos o dos “agregados matemáticos” con un punto blanco cada uno. El número de “agregados matemáticos” sin puntos blancos será variable.

Llamemos Δ al conjunto de todos los diagramas de (A.2) que consisten de un “agregado matemático” con dos puntos blancos y L puntos negros y más número cualquiera de “agregados matemáticos” sin puntos blancos. Si escogemos de Δ aquellos diagramas que contienen a algún “agregado matemático blanco”⁵ particular y lo sacamos factor común, la suma de los restantes diagramas, que son todos los posibles con $N - (2 + L)$ puntos negros resulta ser

$$Q_{N-(2+L)}(V, T)(N - (2 + L))! \frac{h^{3(N-(2+L))}}{(2\pi m k_B T)^{3(N-(2+L))/2}} \quad (\text{A.6})$$

$$= Q_{N-2-L}(V, T)(N - 2 - L)! \lambda^{3(N-2-L)}$$

con $\lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$ la longitud de onda térmica.

Como este factor es el mismo para cualquier “agregado matemático blanco” particular que elijamos, la suma de los diagramas de Δ será

$$Q_{N-2-L}(V, T)(N - 2 - L)! \lambda^{3(N-2-L)} \quad (\text{A.7})$$

$$\times \frac{(N - 2)!}{(N - 2 - L)! L!}$$

$$\times \left\{ \begin{array}{l} \text{La suma de todos los diagramas } \mathbf{conectados} \\ \text{no equivalentes de dos puntos blancos } e_1 \text{ y } e_2, \\ L \text{ puntos negros } e_3 \dots e_{L+2} \text{ y conexiones } f_{i,j}^\dagger \text{ y } f_{i,j}^* \\ \text{excepto entre los puntos blancos} \end{array} \right\}$$

La primera línea en (A.7) corresponde a la función de partición de $(N - 2 - L)$ partículas, la segunda línea corresponde a las diferentes formas de elegir los L puntos negros del conjunto de $N - 2$ y la tercer línea es igual a $L! b_{L,2}$.

Ahora llamemos Ω al conjunto de todos los diagramas de (A.2) que poseen dos “agregados matemáticos” con un punto blanco cada uno, l_1 y l_2 puntos negros cada uno ($l_1 + l_2 = L$) y un número cualquiera de “agregados matemáticos” sin puntos blancos. Con un tratamiento análogo al que hicimos para Δ obtenemos ahora para Ω

⁵ Llamamos “agregado matemático blanco” a aquel que contiene los dos puntos blancos.

$$\begin{aligned}
& Q_{N-2-L}(V, T)(N-2-L)! \lambda^{3(N-2-L)} \tag{A.8} \\
& \times \frac{(N-2)!}{(N-2-L)! l_1! l_2!} \\
& \times \left\{ \begin{array}{l} \text{La suma de todos los diagramas } \mathbf{conectados} \\ \text{no equivalentes con un punto blanco } e_1, \\ l_1 \text{ puntos negros } e_2 \dots e_{l_1+1} \text{ y conexiones } f_{i,j}^\dagger \text{ y } f_{i,j}^* \end{array} \right\} \\
& \times \left\{ \begin{array}{l} \text{La suma de todos los diagramas } \mathbf{conectados} \\ \text{no equivalentes con un punto blanco } e_2, \\ l_2 \text{ puntos negros } e_3 \dots e_{l_2+2} \text{ y conexiones } f_{i,j}^\dagger \text{ y } f_{i,j}^* \end{array} \right\}
\end{aligned}$$

La dos últimas líneas de (A.8) son equivalentes a $l_1! b_{l_1,1}^1$ y $l_2! b_{l_2,1}^2$ ⁶ respectivamente.

Si tomamos el factor común a todos los diagramas anteriores [ver ecuaciones (A.2)(A.7)(A.8)]

$$\frac{Q_{N-2-L}(V, T) \lambda^{3(N-2-L)} (2\pi m k_B T)^{3N/2}}{h^{3N} Q_N(V, T)} \tag{A.9}$$

y usando la relación $\frac{Q_{N-2-L}(V, T)}{Q_N(V, T)} = (\lambda^3 z)^{2+L}$ con $z = \lambda^{-3} e^{\mu/k_B T}$, la fugacidad[50], obtenemos como factor común a todos los diagramas $z^2 z^L$. Para un L dado, la contribución a $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ será

$$\exp[-\beta v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] [b_{L,2} z^2 z^L + z z^{l_1} b_{l_1,1}^1 z z^{l_2} b_{l_2,1}^2] \tag{A.10}$$

con $l_1 + l_2 = L$. Sumando para todos los posibles valores de L obtenemos para $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ el siguiente desarrollo en serie de la fugacidad

$$\begin{aligned}
\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) &= [f_{1,2}^\dagger + f_{1,2}^* + 1] \tag{A.11} \\
&\times \left\{ \sum_L z^2 z^L b_{L,2} + \left[\sum_L z z^L b_{L,1}^1 \right] \left[\sum_L z z^L b_{L,1}^2 \right] \right\} \\
&= [f_{1,2}^\dagger + f_{1,2}^* + 1] \sum_L z^2 z^L b_{L,2} \\
&+ [f_{1,2}^\dagger + f_{1,2}^*] \left[\sum_L z z^L b_{L,1}^1 \right] \left[\sum_L z z^L b_{L,1}^2 \right] \\
&+ \left[\sum_L z z^L b_{L,1}^1 \right] \left[\sum_L z z^L b_{L,1}^2 \right]
\end{aligned}$$

El último término corresponde al producto de las expansiones en fugacidad para $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)$ y $\rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)$,

⁶ El superíndice en $b_{l,1}^\alpha$ indica que el punto blanco debe numerarse con α .

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) &= \frac{1}{N-1} \int \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 \\ &= \left\{ \begin{array}{l} \text{La suma de todos los diagramas no} \\ \text{equivalentes } \mathbf{conectados} \\ \text{con un punto blanco } e'_1, \\ \text{puntos negros } e'_i \text{ y conexiones } f_{i,j}^\dagger \text{ y } f_{i,j}^* \end{array} \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

donde $e'_i = ze_i$, luego

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) &= \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) \rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) \\ &+ \left\{ \begin{array}{l} \text{La suma de todos los diagramas no} \\ \text{equivalentes } \mathbf{conectados} \\ \text{con dos puntos blancos } e'_1 \text{ y } e'_2, \text{ puntos} \\ \text{negros } e'_i \text{ y conexiones } f_{i,j}^\dagger \text{ y } f_{i,j}^* \end{array} \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

donde $e'_i = ze_i$. Notar que el primer factor de la cuarta línea de (A.11) conecta los dos “agregados matemáticos” del segundo factor.

Si definimos $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) \rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)$, los diagramas para $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ serán

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = 1 + \left\{ \begin{array}{l} \text{La suma de todos los diagramas no} \\ \text{equivalentes } \mathbf{conectados} \\ \text{con dos puntos blancos 1 y 2, puntos} \\ \text{negros } e'_i \text{ y conexiones } f_{i,j}^\dagger \text{ y } f_{i,j}^*, \text{ tal que} \\ \text{no haya puntos blancos de } \mathbf{articulación} \end{array} \right\}. \quad (\text{A.14})$$

El producto $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) \rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)$ corresponde a hacer el **producto estrella** entre los diagramas de cada función. Esto es: se superponen los puntos blancos con igual número. Se llama puntos de articulación a aquellos puntos que, al ser eliminados, separan al diagrama en dos o más partes de las cuales al menos una no contiene ningún punto blanco

Tomemos un diagrama del desarrollo diagramático de $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ en serie de e'_i [ecuación (A.14)]. Si reemplazamos cada punto negro e'_i por un punto negro $\rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ obtenemos todo un conjunto de diagramas que pertenecen al desarrollo de $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$. Esto se debe a que la sustitución indicada corresponde a superponer a cada punto negro i de $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ el punto blanco de $\rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ [ver ecuación (A.12)] y transformarlo en negro, repetir esto para todas las combinaciones posibles de diagramas de $\rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ y sumar todos los diagramas. Cualquier diagrama de esta suma corresponde también a $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$. Si queremos generar sin repetición todos los diagramas de $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ debemos sumar los diagramas de $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ que no poseen puntos de **articulación** negros y reemplazar los puntos negros e'_i por puntos negro $\rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$. Esto nos

produce un desarrollo en series de $\rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ para $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$.

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = 1 + \left\{ \begin{array}{l} \text{La suma de todos los diagramas} \\ \text{no equivalentes } \mathbf{conectados} \text{ con} \\ \text{dos puntos blancos 1 y 2, puntos} \\ \text{negros } \rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \text{ y conexiones } f_{i,j}^\dagger \text{ y } f_{i,j}^*, \\ \text{tal que no haya puntos de } \mathbf{articulación} \\ \text{ni blancos ni negros} \end{array} \right\} \quad (\text{A.15})$$

Separemos $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ en la forma $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) + g^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$, donde $g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ es la suma de todos los diagramas de $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ que poseen al menos un camino de conexiones $f_{i,j}^\dagger$ que conectan a los dos puntos blancos y $g^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) - 1$ es la suma de los diagramas restantes. Luego

$$g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \left\{ \begin{array}{l} \text{La suma de todos los diagramas no} \\ \text{equivalentes } \mathbf{conectados} \text{ con dos puntos} \\ \text{blancos 1 y 2, puntos negros } \rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \text{ y} \\ \text{conexiones } f_{i,j}^\dagger \text{ y } f_{i,j}^*, \text{ tal que no haya puntos} \\ \text{de } \mathbf{articulación} \text{ y que un camino de} \\ \text{conexiones } f_{i,j}^\dagger \text{ que una los puntos blancos} \end{array} \right\}. \quad (\text{A.16})$$

En la figura 5.3 representamos los primeros diagramas de la expansión (A.15). Los diagramas recuadrados pertenecen a la expansión (A.16), los restantes pertenecen a la expansión de $g^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$.

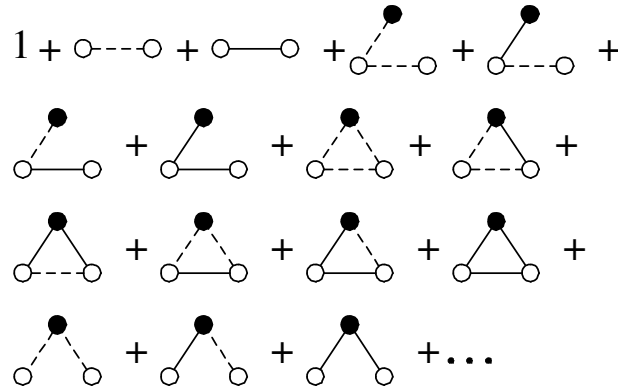


Figura 5.3: Expansión diagramática para $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$. Las líneas llenas y de trazos representan conexiones $f_{i,j}^*$ y $f_{i,j}^\dagger$ respectivamente. Los diagramas recuadrados pertenecen a la expansión de $g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$. Hemos dibujado diagramas no numerados; cada uno de éstos representan al conjunto de diagramas no equivalentes que surgen de todas las posibles numeraciones.

De la interpretación de la separación hecha sobre $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ podemos ver que $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)\rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ es $N(N - 1)$ veces la densidad de probabilidad de encontrar dos partículas en la configuración $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ perteneciendo al mismo agregado químico donde el criterio de ligadura está dado en la elección de las funciones $f_{i,j}^\dagger$ y $f_{i,j}^*$. A la función $g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ la denominamos función de conectividad química.

Separaremos los diagramas del desarrollo (A.16) entre los nodales (N^\dagger) y los no nodales (c^\dagger), $g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = N^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) + c^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$. Un diagrama se dice nodal si contiene al menos un punto negro a través del cual pasan todos los caminos que unen los dos puntos blancos. Con un desarrollo análogo al de Coniglio[13] obtenemos que los diagramas nodales se pueden escribir en función de los diagramas no nodales con una integral de convolución

$$N^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \int \rho(\mathbf{r}_3, \mathbf{p}_3) c^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_3) \times g^\dagger(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_2) d\mathbf{r}_3 d\mathbf{p}_3 \quad (\text{A.17})$$

Luego llegamos a una ecuación de la forma de Ornstein-Zernike para $g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$

$$g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = c^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) + \int \rho(\mathbf{r}_3, \mathbf{p}_3) c^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_3) \times g^\dagger(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_2) d\mathbf{r}_3 d\mathbf{p}_3 \quad (\text{A.18})$$

Para completar esta ecuación es necesario disponer de una relación entre $g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ y $c^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$. La aproximación de Percus-Yevick para la función de correlación de pares $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ está dada por

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \exp[\beta v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] = 1 + N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{A.19})$$

donde $N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es la función asociada al conjunto de diagramas nodales de la expansión en densidades de $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Proponemos la misma aproximación para $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \exp[\beta v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] = 1 + N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \quad (\text{A.20})$$

donde $N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ se define en forma análoga a $N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Separando los diagramas de $N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ donde existe un camino de conexiones $f_{i,j}^\dagger$ entre los puntos blancos (N^\dagger) y los que no (N^*), $N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = N^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) + N^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ podemos escribir (A.20) como

$$\begin{aligned} g_{1,2}^\dagger + g_{1,2}^* &= [f^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) + f^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) + 1] \\ &\times [1 + N^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) + N^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)] \\ &= 1 + N_{1,2}^\dagger + N_{1,2}^* + f_{1,2}^\dagger + f_{1,2}^\dagger N_{1,2}^\dagger + f_{1,2}^\dagger N_{1,2}^* \\ &+ f_{1,2}^* + f_{1,2}^* N_{1,2}^\dagger + f_{1,2}^* N_{1,2}^* \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Como los diagramas de $N_{1,2}^\dagger$ y $N_{1,2}^*$ son nodales no tienen ninguna conexión (ni $f_{1,2}^\dagger$ ni $f_{1,2}^*$) entre los puntos blancos. Luego el producto por $f_{1,2}^\dagger$ o $f_{1,2}^*$ corresponde a la inclusión de una conexión entre los puntos blancos. Claramente pueden separarse los diagramas que corresponden a $g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ y a $g^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$

$$\begin{aligned} g_{1,2}^\dagger &= N_{1,2}^\dagger + f_{1,2}^\dagger + f_{1,2}^\dagger N_{1,2}^\dagger + f_{1,2}^\dagger N_{1,2}^* + f_{1,2}^* N_{1,2}^\dagger \\ g_{1,2}^* &= 1 + N_{1,2}^* + f_{1,2}^* + f_{1,2}^* N_{1,2}^* \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

Teniendo en cuenta que $g_{1,2}^\dagger = N_{1,2}^\dagger + c_{1,2}^\dagger$ y usando la ecuación (A.20)

$$\begin{aligned} g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) &= [f^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) + 1] \\ &\quad \times [g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) - c^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)] \\ &\quad + \exp[\beta v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) f^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2). \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

que es la aproximación de Percus-Yevick para $g^\dagger(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$.

Apéndice B

Función de correlación temporal

En este apéndice resumimos algunas características de las funciones de correlación temporal de Oppenheim-Bloom[53][54]. La cantidad fundamental que determina todas las características del movimiento relativo de dos partículas en mecánica estadística puede definirse como

$$G(\mathbf{r}'_{1,2}, \mathbf{r}_{1,2}, t) = \frac{1}{N(N-1)} \times \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta[\mathbf{r}'_{1,2} - (\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(0))] \delta[\mathbf{r}_{1,2} - (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t))] \right\rangle \quad (\text{B.1})$$

donde N es el número de partículas del sistema y $\mathbf{r}_i(0), \mathbf{r}_i(t)$ son las posiciones de la i -ésima partícula en el instante $t = 0$ y en el instante t respectivamente. $G(\mathbf{r}'_{1,2}, \mathbf{r}_{1,2}, t)$ es una función de correlación temporal generalizada proporcional a la densidad de probabilidad de encontrar dos partículas en posición relativa $\mathbf{r}'_{1,2} = \mathbf{r}'_2 - \mathbf{r}'_1$ en un instante inicial y en posición relativa $\mathbf{r}_{1,2} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ en un instante posterior t . $G(\mathbf{r}'_{1,2}, \mathbf{r}_{1,2}, t)$ es una función par del tiempo.

Se pueden demostrar fácilmente las siguientes propiedades

$$G(\mathbf{r}'_{1,2}, \mathbf{r}_{1,2}, t = 0) = \frac{\rho}{(N-1)} g(\mathbf{r}_{1,2}) \delta(\mathbf{r}'_{1,2} - \mathbf{r}_{1,2}) \quad (\text{B.2})$$

$$\int G(\mathbf{r}'_{1,2}, \mathbf{r}_{1,2}, t) d\mathbf{r}_{1,2} = \frac{\rho}{(N-1)} g(\mathbf{r}_{1,2}) \quad (\text{B.3})$$

donde $\rho = N/V$ y $g(\mathbf{r}_{1,2})$ es la función de distribución radial.

Para el caso de un gas ideal, cuando el potencial de interacción de pares es cero, se obtiene exactamente

$$G(\mathbf{r}_{1,2}, \mathbf{r}'_{1,2}, t)_{ideal} = \frac{\rho}{N} \left(\frac{\beta m}{4\pi t^2} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{\beta m (\mathbf{r}_{1,2} - \mathbf{r}'_{1,2})^2}{4t^2} \right]. \quad (\text{B.4})$$

donde m es la masa de las partículas.

En presencia de interacción la función de correlación temporal es muy difícil de calcular. Bloom y Oppenheim[53][54] propusieron la llamada aproximación de aceleración constante obteniendo

$$G(\mathbf{r}_{1,2}, \mathbf{r}'_{1,2}, t) \simeq \frac{1}{N} [g(\mathbf{r}_{1,2}) g(\mathbf{r}'_{1,2})]^{1/2} G(\mathbf{r}_{1,2}, \mathbf{r}'_{1,2}, t)_{ideal}. \quad (\text{B.5})$$

Cabe aclarar que Balucani y Vallauri[51] mostraron que esta aproximación no es válida para tiempos cortos en cuyo caso debe usarse

$$G(\mathbf{r}_{1,2}, \mathbf{r}'_{1,2}, t) \simeq \frac{\rho}{N} g(\mathbf{r}_{1,2}) \left(\frac{\beta m}{4\pi t^2} \right)^{3/2} \quad (\text{B.6})$$

$$\times \exp \left\{ -\frac{\beta m}{4t^2} \left[\mathbf{r}_{1,2} - \mathbf{r}'_{1,2} + \frac{1}{m} \nabla_{\mathbf{r}} v(r) t^2 \right]^2 \right\}. \quad (\text{B.7})$$

donde $v(r)$ es el potencial de interacción de pares del sistema.

Un estudio detallado de estas funciones, donde se comparan aproximaciones y simulaciones de dinámica molecular puede encontrarse en la referencia [52].

Apéndice C

Algoritmos

En este apéndice remarcamos algunos puntos de importancia operacional en los cálculos de simulación que resultan esenciales para reproducir los resultados de esta tesis. En primer lugar daremos algunos detalles sobre el método de simulación por dinámica molecular que hemos usado; luego una descripción del algoritmo para la identificación de agregados de Stillinger, que tomamos como base para los algoritmos descritos en el capítulo 2; y por último una discusión sobre las condiciones de frontera libre, que usamos para el cálculo de propiedades estructurales de los agregados. El método de dinámica molecular consiste en la integración de las ecuaciones de movimiento de Newton para un sistema de N partículas, que interactúan con un potencial de pares aditivo dado, partiendo de sus posiciones y velocidades en el instante inicial. La integración se lleva a cabo calculando las posiciones y velocidades en un instante $t + \Delta t$ a partir de las posiciones y velocidades en el instante t , mediante algún método de diferencias finitas. En general, el intervalo de tiempo Δt deberá ser pequeño comparado con el tiempo medio entre choques para un átomo. Repitiendo la operación paso a paso, se obtiene una secuencia de posiciones y velocidades cada Δt unidades de tiempo; información suficiente para calcular propiedades estructurales, dinámicas y termodinámicas si el tiempo total acumulado es lo bastante grande como para realizar promedios temporales con errores estadístico aceptables. Existen en la actualidad varios algoritmos para la resolución de la ecuación de Newton, una descripción de estos algoritmos puede encontrarse en el libro de Allen y Tildesley[34]. Nosotros hemos usado el algoritmo conocido como de salto de rana, donde las velocidades son calculadas en instantes de tiempo que difieren en $\Delta t/2$ de los instantes donde se calculan las posiciones. Dado que las partículas se consideran en un recipiente cúbico de volumen V , y para evitar el efecto de condiciones de borde inhomogéneas, hemos usado condiciones periódicas de contorno[34]. Para simular un sistema con número de partículas, volumen y temperatura constante es necesario corregir periódicamente las velocidades de las partículas. Para esto, en cada paso de simulación, avanzamos las velocidades un instante $\Delta t/2$, calculamos la temperatura con estas nuevas velocidades, y avanzamos nuevamente las velocidades el intervalo $\Delta t/2$ restante con un factor de corrección para mantener la temperatura deseada[34].

Para identificar los diferentes tipos de agregados en un sistema, partiendo de la lista de posiciones de las partículas, es necesario contar con un algoritmo de separación de agregados. Hemos utilizado el algoritmo propuesto por Stoddard para identificar agregados de Stillinger[35]. Este algoritmo consiste en seleccionar una partícula i del sistema y buscar todas las partículas j que se encuentran a una distancia menor que una distancia d , la distancia de conectividad, de la partícula i .

Todas estas partículas son sumadas al agregado de la partícula i . Luego se repite la operación con cada una de las partículas j , añadiendo al agregado de la partícula i aquellas nuevas partículas que cumplan la condición de aproximación. Esta operación se repite hasta que no se encuentren nuevas partículas que pertenezcan al agregado de i . Luego se toma otra partícula i' que no pertenece al agregado de i y se repite la operación que se hizo para i obteniendo ahora el agregado de la partícula i' . Así se continúa hasta haber asignado un agregado a cada partícula del sistema.

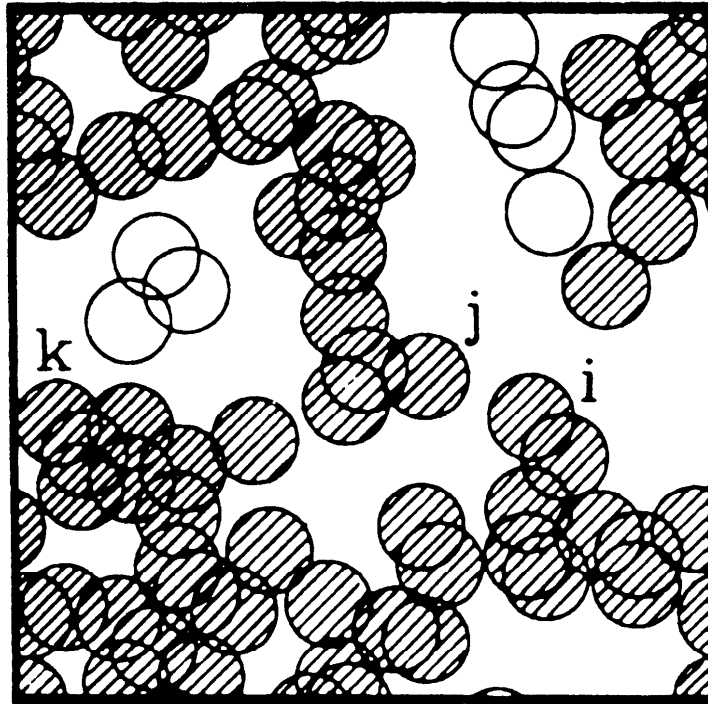


Figura 5.1: Imagen instantánea de un sistema bidimensional de partículas en un cuadrado de lado L . Tomado de la referencia [38].

En el cálculo de propiedades estructurales de los agregados, y en la estimación del límite de percolación, es importante tener ciertos recaudos con las condiciones de contorno usadas durante la simulación. Por ejemplo, para determinar si una configuración dada del sistema está percolada debe buscarse un agregado que cumpla con la condición de atravesar infinitas réplicas de las producidas por las condiciones periódicas de contorno[36]. Para poder determinar si un agregado atraviesa infinitas réplicas, bastará con asegurarse de que una partícula de éste, en una de las réplicas, puede conectarse con una copia de ella misma en alguna otra réplica. Por otro lado, el uso convencional de las condiciones periódica para la determinación de funciones de correlación espaciales introduce errores. Como mostraron Lee y Torquato, es necesario usar condiciones de frontera libre[38]. En la figura 5.1 podemos ver un sistema bidimensional donde se han marcado con líneas

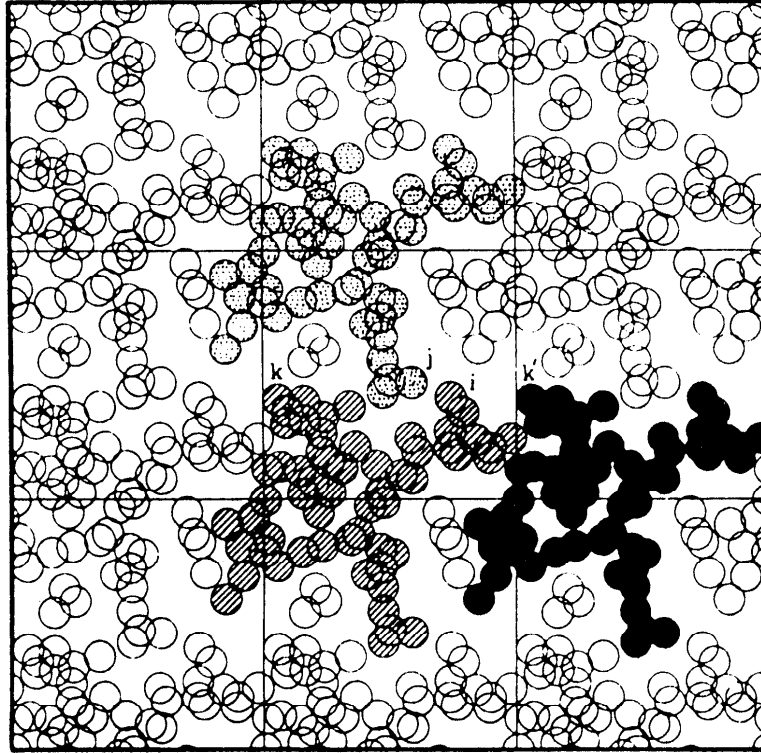


Figura 5.2: Condiciones de frontera libre para un agregado de Stillinger en un sistema bidimensional. Tomado de la referencia [38].

oblicuas las partículas que pertenecen a un agregado de Stillinger particular. Las partículas marcadas con las letras i , j y k pertenecen todas al mismo agregado. Si se usan condiciones de contorno periódicas, la distancia entre las partículas i y j se calcula directamente pues se encuentran a menos de $L/2$, siendo L la longitud de un lado de la celda de simulación. Sin embargo, la distancia entre las partículas i y k , las cuales distan más de $L/2$, deberá calcularse como la distancia de i a la réplica más cercana de k . Esto corresponde a usar la distancia entre i y k' de la figura 5.2. En el uso de condiciones de frontera libre se construyen los agregados como se muestra en la figura 5.2, donde diferentes réplicas del agregado de la figura 5.1 se han marcado con un patrón diferente. Es claro que las partículas i y j no pertenecen al mismo agregado; y que si bien las partículas i y k pertenecen al mismo agregado en este caso, la distancia entre ellas debe medirse en forma directa. Las funciones de correlación $h_A(r_{i,j})$, los momentos de inercia y los radios de giro R_g obtenidos son diferentes para cada condición de contorno y es claro que la condición de frontera libre es la que representa en forma realista la estructura del agregado.

Referencias

- [1] J.E. Mayer, J. Chem. Phys. **5**, 67 (1937).
- [2] ver por ejemplo la sección 12.2 de la referencia [14].
- [3] W. Band, J. Chem. Phys. **7**, 324 (1939).
- [4] A. Bijl, Doctoral dissertation, Leiden (1938).
- [5] J. Frenkel, J. Chem. Phys. **7**, 538 (1939).
- [6] L. A. Turkevich y M. H. Cohen, J. Phys. Chem. **88**, 3751 (1984).
- [7] C. Cametti, P. Codastefano, P. Tartaglia, S. H. Chen y J. Rouch, Phys. Rev. A **45**, R5358 (1992).
- [8] S. H. Chen, J. Rouch, F. Sciortino y P. Tartaglia, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 10855 (1994).
- [9] W. B. Russel, D. A. Saville y W. R. Schowalter “Colloidal Dispersions”, (Cambridge: Cambridge University Press, 1989).
- [10] B. Senger, P. Schaaf, D. S. Corti, R. Bowles, J. C. Voegel y H. Reiss, J. Chem. Phys. **110**, 6421 (1999).
- [11] T.L. Hill, J. Chem. Phys. **23**, 617 (1955).
- [12] A. Coniglio, U. De Angelis, A. Forlani y G. Lauro, J. Phys. A: Math. Gen. **10**, 219 (1977).
- [13] A. Coniglio, U. De Angelis y A. Forlani, J. Phys. A: Math. Gen. **10**, 1123 (1977).
- [14] R. K. Pathria “Statistical Mechanics”, (Oxford: Pergamon Press, 1972).
- [15] J. Xu y G. Stell, J. Chem. Phys. **89**, 1101 (1988).
- [16] F. H. Stillinger, J. Chem. Phys. **38**, 1486 (1963).
- [17] B. Senger, P. Schaaf, D. S. Corti, R. Bowles, D. Pointu, J. C. Voegel y H. Reiss, J. Chem. Phys. **110**, 6438 (1999).
- [18] J.P. Hansen y I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, London, 1976).
- [19] R. Soto y P. Cordero, Phys. Rev. E **56**, 2851 (1997).
- [20] R. Soto y P. Cordero, J. Chem. Phys. **108**, 8989 (1998).
- [21] S.C. Netemeyer y E.D. Glandt, J. Chem. Phys. **85**, 6054 (1986).
- [22] Y.C. Chiew y E.D. Glandt, J. Phys. A: Math. Gen. **16**, 2599 (1983).
- [23] Y.C. Chiew y Y.H. Wang, J. Chem. Phys. **89**, 6385 (1988).
- [24] T. DeSimone, S. Demoulini y R.M. Stratt, J. Chem. Phys. **85**, 391 (1986).
- [25] F. Bresme y J. L. F. Abascal, J. Chem. Phys. **99**, 9037 (1993).
- [26] C.M. Carlevaro, C. Stoico y F. Vericat, J. Phys.: Condensed Matter, **8**, 1857 (1996).
- [27] L. A. Pugnaloni y F. Vericat, J. Chem. Phys. **110**, 4028 (1999).
- [28] D. M. Heyes y J. R. Melrose, Mol. Phys. **66**, 1057 (1989).
- [29] F. Sciortino y S. L. Forlini, J. Chem. Phys. **90**, 2786 (1989).
- [30] F. Sciortino, P.H. Poole, H.E. Stanley y S. Havlin, Phys. Rev. Lett. **64**, 1686 (1990).
- [31] A. Luzar y D. Chandler, Phys. Rev. Lett. **76**, 928 (1996).

- [32] S. Harrington, R. Zhang, P.H. Poole, F. Sciortino y H.E. Stanley, *Rev. Lett.* **78**, 2409 (1997).
- [33] F.W. Starr, J.K. Nielsen y H.E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2294 (1999).
- [34] M. P. Allen y D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [35] S. D. Stoddard, *J. Comp. Phys.* **27**, 291 (1978).
- [36] N.A. Seaton y E.D. Glandt, *J. Chem. Phys.* **86**, 4668 (1987).
- [37] J. Hoshen y R. Kopelman, *Phys. Rev. B* **28**, 5323 (1983).
- [38] S.B. Lee y S. Torquato, *J. Chem. Phys.* **89**, 6427 (1988).
- [39] A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Phys.* **61**, 813 (1987).
- [40] D. Laría y F. Vericat, *Phys. Rev. A* **43**, 1932 (1991).
- [41] S. T. Yau y P. G. Vekilov, *Nature* **406**, 494 (2000).
- [42] D. W. Oxtoby, *Nature* **406**, 464 (2000).
- [43] D. Stauffer "Introduction to percolation theory", (London: Taylor & Francis, 1985).
- [44] R. McDonald y S. P. O 'Gorman, *Phys. Chem. Liquids* **8**, 57 (1978).
- [45] F. Lado, *Phys. Rev. E* **55**, 426 (1997).
- [46] L. A. Pugnaloni, R.D. Gianotti y F. Vericat, *Phys. Rev. E* **56**, 6206 (1997).
- [47] L. A. Pugnaloni y F. Vericat, *Phys. Rev. E* **61**, R6067 (2000)
- [48] F. F. Abraham y J. A. Barker, *J. Chem. Phys.* **63**, 2266 (1975).
- [49] P. Rein ten Wolde y D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **109**, 9901 (1998).
- [50] A. Münster, *Statistical Thermodynamics* (Academic Press, London, 1969).
- [51] U. Balucani y R. Valleri, *Phys. Lett. A*, **76**, 223 (1980).
- [52] U. Balucani y R. Valleri, *Physica*, **102A**, 70 (1980).
- [53] I. Oppenheim y M. Bloom, *Can. J. Phys.*, **39**, 845 (1961).
- [54] M. Bloom y I. Oppenheim, *Adv. Chem. Phys.* **12**, 549 (1967).
- [55] R.J. Baxter, *Aust. J. Phys.*, **21**, 563 (1968); *J. Chem. Phys.* **52**, 4559 (1970).
- [56] J.W. Perram, *Mol. Phys.* **30**, 1505 (1975).