

416

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**CALCULO DE LA ECUACION DE ESTADO
DE MODELOS DE ENREJADO DE LOS
FLUIDOS CLASICOS.**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

JAVIER PEDRO BOURGES RODRIGUEZ

MEXICO, D. F.

1 9 7 5



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. Tesis
ADQ. 1975
FECH:
PROC. Ht. 47



QUÍMICA

Jurado Asignado Según el Tema:

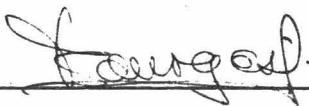
PRESIDENTE	<u>PILAR RIUS DE B.</u>
VOCAL	<u>JAIME KELLER TORRES</u>
SECRETARIO	<u>ALBERTO ROBLEDO NIETO</u>
1er. SUPLENTE	<u>ANDONI GARRITZ RUIZ</u>
2ndo. SUPLENTE	<u>GERMUND HÖJER</u>

Sitio Donde se Desarrolló el Tema:

DEPARTAMENTO DE QUIMICA TEORICA
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M.

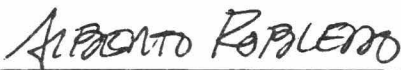
Sustentante:

JAVIER PEDRO BOURGES RODRIGUEZ



Asesor del Tema:

DR. ALBERTO ROBLEDO NIETO



A mis familias
y a mis amigos.

Aprovecho esta página para expresar mi agradecimiento a las siguientes personas:

Al Dr. Jaime Keller por la ayuda que me brindó y por permitirme trabajar en el Departamento de Química Teórica.

A José Luis Gázquez y a Jorge Bourges por su orientación y amistad.

A Alberto Robledo por sus enseñanzas, pláticas, discusiones y amistad que tuvo conmigo.

A Greta Ruiz por su ayuda tanto material como espiritual.

INDICE.

	página
<u>Capítulo I.</u> - Breve sumario de la mecánica estadística de los fluidos clásicos.	1
I.1) Consideraciones microscópicas de los estados de agregación de la materia.	1
I.2) Determinación empírica de la estructura microscópica.	3
I.3) La función de distribución radial y las funciones de correlación total y directa.	5
I.4) Expansiones viriales, integrales de cúmulo y método de teoría de gráficas.	8
I.5) La aproximación de Percus-Yevick (PY).	12
I.6) Relación entre las funciones de correlación y las propiedades termodinámicas del fluido.	13
I.7) Modelos de fluidos clásicos.	15
a) Estructura de los modelos.	16
b) El potencial intermolecular.	17
<u>Capítulo II.</u> - Aplicación de la teoría de caminatas al azar en el cálculo de las funciones de correlación y la ecuación de estado de un modelo de gas de enrejado exagonal.	19
II.1) Teoría de caminatas al azar en enrejados.	19
II.2) Caminatas al azar en un enrejado exagonal.	23

II.3) Un modelo de fluido clásico. El gas de <u>en</u> rejado exagonal con exclusión a primeros vecinos.	29
II.4) La función de distribución de una sola par tícula (densidad local) y las funciones de correlación de pares con acoplamiento par cial.	39
II.5) Las soluciones de la densidad para el gas de enrejado.	45
a) Procedimiento.	45
b) Resultados.	47

<u>Capítulo III.</u> - Un análisis geométrico sobre la ocurrencia de la transición de fa se en los modelos de gas de enreja do.	50
--	----

III.1) El gas de enrejado lineal con exclusión a primeros vecinos (L1).	51
III.2) El gas de enrejado cuadrado con exclusión a primeros vecinos (SQ1).	54

<u>Capítulo IV.</u> - Discusión y conclusiones.	57
---	----

Figuras.	61
----------	----

Referencias.	77
--------------	----

Prefacio.

En el presente trabajo se calcula la ecuación de estado y algunas propiedades termodinámicas, como la compresibilidad isotérmica y la fugacidad, de un modelo de fluido clásico, a saber, el gas de enrejado exagonal con exclusión a primeros vecinos.

Este modelo pertenece a una familia que presenta a menudo una transición de fase del tipo sólido-líquido.

Se presenta también un estudio comparativo de las ecuaciones que gobiernan este tipo de transición para dos modelos relacionados con el anterior, que son, el gas de enrejado lineal con exclusión a primeros vecinos y el gas de enrejado cuadrado también con exclusión a primeros vecinos.

El cálculo de las propiedades de estos modelos requiere del empleo de la aproximación de Percus y Yevick lo mismo que de un método de resolución reciente que se basa en la teoría de caminatas al azar sobre un enrejado. El análisis de las ecuaciones de los modelos cuadrado y lineal se realizó estudiando la forma de las superficies que representan dichas ecuaciones.

En el primer capítulo de este trabajo se resumen ciertas consideraciones acerca de los estados de agregación de la materia, se introducen las funciones de correlación de un fluido clásico y se mencionan los métodos más utilizados para su cálculo haciendo incapié en la aproximación de Percus-Yevick y por último se mencionan diferentes tipos de modelos de fluidos clásicos.

En el segundo capítulo, se introduce la teoría de caminatas al azar en enrejados limitándose a desarrollar aquello que será de utilidad mas adelante; seguidamente se desarrolla el gas de enrejado exagonal con exclusión a primeros vecinos utilizando las expresiones obtenidas al principio del capítulo y por último se resumen los resultados.

En el tercer capítulo se efectúa un análisis geométrico sobre la ocurrencia de la transición de fase en dos modelos de gases de enrejado con exclusión a primeros vecinos diferentes del exagonal, estos son el lineal y el cuadrado.

Por último, en el cuarto capítulo se resumen las conclusiones pertinentes y se discuten brevemente los resultados obtenidos.

I.- Preve sumario de la Mecánica Estadística de los fluidos clásicos.

1.-Consideraciones microscópicas de los estados de agregación de la materia.

Las diferencias esenciales entre los tres estados de la materia pueden ser descritas en términos de la distribución de las moléculas en el espacio y de las fuerzas presentes entre dichas moléculas.

En primer término, en el estado sólido se presenta un alto grado de ordenamiento de las moléculas. En él, la cercanía de las moléculas permite que las fuerzas intermoleculares controlen el movimiento de las moléculas obligándolas a vibrar alrededor de un punto de equilibrio que se puede considerar fijo.

En otras palabras, la energía potencial promedio, comparada con la energía cinética molecular promedio, controla más eficazmente la trayectoria general de las moléculas. Esto causa que la estructura geométrica del enrejado básico o cristal se encuentre repetido a lo largo del volumen macroscópico, es decir, el orden molecular en el espacio es de largo alcance.

En el caso de un fluido, las moléculas se encuentran (en promedio) a distancias mayores que en el caso del sólido y estas se encuentran unidas por una fuerza de mayor intensidad. El efecto que produce la energía cinética molecular, o bien sobrepasa al control ejercido por la energía potencial, como en un gas diluido, o bien es del mismo orden, como en el gas denso y el líquido.

En un gas diluido las moléculas se encuentran en un alto grado de desorden y se puede considerar que se mueven en trayectorias aleatorias entre colisiones binarias*.

La teoría del estado sólido y la teoría cinética de los gases se han desarrollado con relativa facilidad debido a que estudian los casos extremos arriba mencionados. En el cristal existe un ordenamiento espacial máximo y cada molécula interacciona con todos sus vecinos de tal manera que sus posiciones son relativamente fijas. En el gas diluido, se tiene una situación opuesta. Ambos casos permiten simplificaciones considerables en su tratamiento.

Estos dos extremos representan los límites de la densidad en que puede existir la materia bajo condiciones normales y es justo entre los dos límites que se encuentran los gases densos y los líquidos.

Se puede considerar entonces que en estos casos las moléculas están solo un poco más apartadas unas de otras que en el sólido y que se encuentran permanentemente bajo el efecto del campo de fuerza causado por sus vecinos, pero no obedecen un cierto orden espacial, o, a lo más, este orden es local y controlado solo por las características de empaquetamiento de las moléculas, es decir, es un orden de corto alcance.

Esta característica intermedia de los fluidos densos, ha sido quizás, la razón histórica más vigorosa de que la teo

* Como una aproximación aceptable, se pueden considerar únicamente colisiones binarias, ya que colisiones entre tres o más moléculas representan solo una mínima parte de tales encuentros.

ría del estado líquido se haya desarrollado con relativa lentitud y que a la fecha no se hayan resuelto sus problemas mas fundamentales.

Otro problema de importancia en el estudio de los estados de agregación de la materia es el estudio de las transiciones de fase entre dichos estados, su ocurrencia, y el mecanismo molecular que involucran. No solo es necesario conocer el estado líquido como una de las fases que intervienen en el proceso, sino que el tratamiento teórico de dichas transiciones requiere el estudio de un problema de muchos cuerpos en interacción y no se pueden tratar como fenómenos que envuelvan estructuras o celdas individuales repetidas a lo largo del espacio (sólido) o moléculas virtualmente aisladas (gas diluido).

Es por tanto de importancia en el estudio de los diferentes estados de la materia el considerar la estructura espacial molecular que caracteriza a cada estado. En el siguiente inciso trataremos sobre como se ha desarrollado el estudio de las estructuras desde el punto de vista experimental y de la interpretación teórica de los resultados experimentales.

2.-Determinación empírica de la estructura microscópica.

En el estudio experimental de la estructura espacial molecular, se utilizan principalmente técnicas de difracción de rayos X y de neutrones.

La principal diferencia entre las dos técnicas de difracción radica en la velocidad de las partículas empleadas. Dado que la velocidad de los rayos X sobrepasa en mucho la velocidad media de las moléculas, el patrón de difracción obtenido con estos produce una imagen promedio bastante exacta de la distribución molecular (estática). Por otro lado, la difracción por neutrones se puede ajustar de tal manera que la velocidad de estos sea comparable con la velocidad media molecular, lo que nos resulta en un patrón mas complicado y mas difícil de estudiar, pero que nos muestra la evolución en el tiempo de la distribución molecular espacial (Gingrich 1943, 1965, {1}). El patrón de difracción obtenido en estos experimentos puede expresarse como:

$$I(\theta) = I_0(1 + F(\theta)) \quad (I.2-1)$$

donde la función $F(\theta)$ además de depender del ángulo contiene información sobre la distribución espacial de las moléculas en la muestra y donde el parámetro I_0 depende además de la longitud de onda de la radiación utilizada.

Para cristales, Debye encontró que $F(\theta)$ tiene la forma de una suma sobre los sitios del enrejado constituyente. Para líquidos, donde no es posible la asignación de una estructura cristalina, la función $F(\theta)$ se expresa en términos del patrón de difracción mencionado antes, y la suma puede ser reemplazada por una integral, como se verá en el siguiente inciso.

3.- La función de distribución radial y las funciones de correlación total y directa.

Seleccionemos una molécula del fluido como origen, y sea dn el número de moléculas contenidas entre dos esferas de radio r y $r+dr$. Si $\rho(r)$ es el número medio de partículas por unidad de volumen, el número de moléculas encerradas entre las dos esferas es:

$$dn = \rho(r) 4\pi r^2 dr \quad (I.3-1)$$

Si el fluido contiene N moléculas en el volumen total V , la densidad media para todo el fluido es $n = N/V$. La densidad local $\rho(r)$ puede expresarse en términos de la densidad media total como:

$$\rho(r) = ng(r) \quad (I.3-2)$$

donde $g(r)$ es llamada la función de distribución radial. A separación infinita, se considera que no hay interacción molecular, y entonces $\rho(\infty) = n$ y $g(\infty) = 1$. La diferencia

$$h(r) = g(r) - 1 \quad (I.3-3)$$

es entonces una medida de la correlación existente entre una pareja de moléculas a una separación r en el fluido. A la función $h(r)$ se le conoce como función de correlación total y está relacionada con $F(\theta)$ en (I.2-1) por medio de (Pings 1967, {3}):

$$\tilde{h}(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_0} - 1 \quad (\text{I.3-4})$$

donde $\tilde{h}(\theta)$ es la transformada de Fourier de $h(r)$.

Esta expresión a sido utilizada experimentalmente para determinar $h(r)$ y $g(r)$ como función de la distancia.

La naturaleza de estas funciones se muestran esquemáticamente en la figura 1. Los detalles cuantitativos varían de un fluido a otro, pero en general $g(r)$ es cada vez mas suave para un fluido dado al crecer la temperatura debido a la excitación cinética de las moléculas. Para sólidos, los máximos de la función tienden a ser mas pronunciados y a situarse alrededor de las posiciones de equilibrio de las moléculas.

A las separaciones $r=0$ y $r=\infty$, el comportamiento es similar para todos los fluidos simples y queda gobernado, a distancias pequeñas, por la impenetrabilidad molecular, y a grandes distancias, por la independencia virtual entre las moléculas. Es decir:

$$g(r) \rightarrow 1 \quad \text{y} \quad h(r) \rightarrow 0 \quad \text{si} \quad r \rightarrow \infty$$

(I.3-5)

$$g(r) \rightarrow 0 \quad \text{y} \quad h(r) \rightarrow -1 \quad \text{si} \quad r \rightarrow 0$$

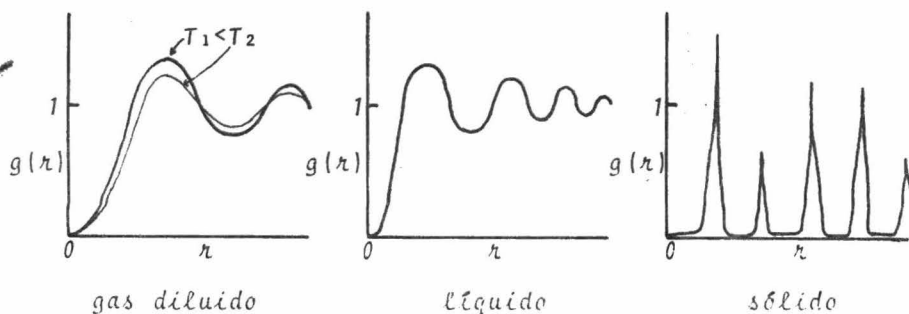


Figura 1.

Si la función de distribución radial se conoce para todos los valores de la densidad (y de la temperatura) de un sistema (real o modelo teórico), es posible reproducir el comportamiento termodinámico del mismo mediante, por ejemplo, su ecuación de estado (ver inciso I.6).

La función de distribución radial puede ser usada para describir el movimiento molecular en un fluido introduciendo el concepto de potencial de la fuerza promedio entre pares definido por {2}:

$$\Phi(r) = -kT \ln g(r) \quad (\text{I.3-6})$$

donde k es la constante de Boltzmann y T la temperatura. El gradiente negativo de este potencial medio es la fuerza promedio en una molécula de la pareja debido a la presencia de sus vecinos. La diferencia entre el potencial de la fuerza promedio entre pares y el potencial real de las fuerzas intermoleculares $u(r)$, es una medida del efecto colectivo de las fuerzas intermoleculares totales. Esto es:

$$\exp\left\{-\frac{\Phi(r)-u(r)}{kT}\right\} = g(r) \exp\left\{-\frac{u(r)}{kT}\right\} \equiv y(r) \quad (\text{I.3-7})$$

La función $h(r_{12})$ es entonces una medida de la influencia total de la molécula 1 en otra molécula 2 a una distancia r_{12} . Varios métodos desarrollados para permitir el cálculo de $g(r)$ (o $h(r)$) introducen una nueva función de correlación.

En 1914, Ornstein y Zernicke propusieron dividir a $h(r_{12})$ en dos partes, una función de correlación directa $c(r_{12})$ y una parte indirecta (Ornstein-Zernicke 1914, {3}). La parte indirecta es considerada como una influencia propagada directamente de la molécula 1 a una tercera molécula 3, la que a la vez ejerce su influencia total sobre 2. El efecto de esta influencia es promediado sobre todas las posiciones de la partícula 3; esto se puede expresar como {4}:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) - n \int c(r_{13}) h(r_{23}) dr_3 \quad (\text{I.3-8})$$

La ecuación anterior, nos permite conocer $h(r)$ si $c(r)$ es conocida o viceversa. Se ha encontrado que la función $c(r)$ es mas sencilla de manipular que $h(r)$ pues decae a cero mas rápidamente que $h(r)$, y para ciertos modelos de fluidos estudiados ha resultado tener una forma sencilla {7} .

Por otra parte, la integral en la expresión (I.3-8) es una convolución y su transformada de Fourier será un producto, lo cual es mas fácil de trabajar.

4.-Expansiones viriales, integrales de cúmulo y método de teoría de gráficas.

El estudio de las expansiones de diferentes cantidades tales como la presión y las funciones de distribución o de correlación en series de potencias de la densidad y conocidas como expansiones viriales, han permitido no solo el cál

culo aproximado de las ecuaciones de estado de algunos modelos de fluidos, sino además, a través de ellas, se han construido varias teorías aproximadas de los fluidos. Es más, las expansiones viriales representan un lenguaje a través del cual es posible analizar rigurosamente el problema de los fluidos densos.

Mayer, en 1938 {8}, estudió la expansión de la presión de un fluido en potencias de la densidad. Los coeficientes de las diferentes potencias, conocidos como coeficientes viriales, pueden expresarse como combinaciones lineales de integrales llamadas integrales de cúmulo, cuyos integrandos son de la forma:

$$A \prod_{i,j} \phi(x_{ij}) \quad (\text{I.4-1})$$

donde

$$\phi(x_{ij}) = \exp\{-\Phi(x_{ij})/kT\} - 1 \quad (\text{I.4-2})$$

Para el coeficiente de grado n en la expansión, se incluyen únicamente integrandos del tipo (I.4-1) donde los subíndices i y j solo pueden tomar valores de uno a n , es decir, se consideran únicamente grupos de n partículas para el coeficiente de orden n . El cálculo de dichos coeficientes, presenta numerosos problemas de tipo combinatorio que han sido discutidos en revisiones recientes por Mayer y otros {8}. No obstante, la expresión exacta de algunos de los coeficien

tes de esta expansión se han utilizado para comparar los resultados de las diversas aproximaciones que existen a altas densidades.

Las integrales que aparecen en las expresiones de los coeficientes viriales, se pueden representar por medio de gráficas y siguen cierta simbología cuyos principios básicos se resumen en lo siguiente.

Una barra representa la función $f(r)$ dada por la expresión (I.4-2); la unión de dos barras representa una molécula cuyas coordenadas pueden tomar todos los valores; un círculo al final de una barra significa una molécula fija. Cada vector de posición r_i es tomado con respecto a la partícula 1 como origen; así, por ejemplo:

$$\begin{aligned}
 \text{---} \circ &= f(r_{12}) \delta f_{12} , \\
 \text{---} \circ &= \int f_{13} f_{23} dr_3 , \\
 \text{---} \circ &= \int f_{13} f_{23} dr_2 dr_3 , \\
 &\vdots \\
 &\text{etc.}
 \end{aligned}$$

Para mayores detalles sobre la utilización y la terminología de estas gráficas se pueden ver {2}, {4}, {5}.

Muchas de estas integrales han sido calculadas exactamente, ya sea analíticamente o por técnicas de Monte Carlo, para diversos tipos de potenciales intermoleculares, algunos de los cuales mencionaremos mas adelante.

Ya que la ecuación virial se puede expresar en térmi

nos de la función de correlación total y la función de correlación directa (ver inciso I.6), estas últimas pueden expresarse también como combinaciones lineales de ciertos tipos de integrales de cúmulo.

La ecuación de estado aproximada que se logra al tomar solo los primeros términos en la expansión virial es satisfactoria para gases a bajas densidades y tiene un éxito moderado a densidades intermedias. A altas densidades es necesario incluir más términos y finalmente esta expansión diverge antes de que el sistema alcance su máxima densidad.

Si uno se interesa en la evaluación de alguna de las funciones de correlación para un sistema (o modelo) en particular, la ecuación de Ornstein y Zernicke (I.3-8) necesita ser complementada por otra relación que incluya $c(r)$ y $h(r)$. Se han obtenido expresiones aproximadas de este tipo como resultado de eliminar cierto tipo de integrales de cúmulo en las expansiones respectivas.

Entre estas aproximaciones tenemos la de "cadena anudada", (NC), y la de "cadena hiper-anudada" (HNC), llamadas así por el tipo de integrales de cúmulo que se retienen para la expansión de la función de correlación directa. Sobre todo la aproximación HNC a sido utilizada por numerosos autores obteniendo, en muchos casos, resultados satisfactorios {9}.

Otra aproximación de este tipo es la lograda por Percus y Yevick y cuyos resultados han demostrado ser, en ciertos casos, mejores que la aproximación HNC. De esta aproximación hablaremos en la siguiente sección.

5.-La aproximación de Percus-Yevick (PY).

Esta aproximación publicada por primera vez en 1958 [10], puede expresarse también como la expansión de la función de correlación directa en términos de cierto tipo de integrales de cúmulo, dando como resultado una expresión sencilla entre las funciones $f(r)$ y $y(r)$ mencionadas antes (ver ecuaciones (I.4-2) y (I.3-7)); esta es:

$$c(r) = f(r)y(r) = (\exp\{-\phi(r)/kT\} - 1)g(r)\exp\{\phi(r)/kT\} = \\ = g(r)(1 - \exp\{\phi(r)/kT\}) \quad (I.5-1).$$

Como puede observarse en la ecuación anterior, $c(r)$ tiene el alcance de $f(r)$, esto es, $c(r)$ es diferente de cero únicamente donde $f(r)$ es diferente de cero.

Las aproximaciones de Percus-Yevick y la de "cadena hiper-anudada" han sido usadas para diversos modelos (de los cuales se hablará posteriormente) y se ha observado que la aproximación PY es mejor para potenciales repulsivos, aunque ambas aproximaciones presentan problemas a altas densidades e inclusive no predicen cambios de fase en algunos modelos que métodos numéricos exactos sí han predicho. Este punto será después de importancia para evaluar los resultados obtenidos en el presente trabajo.

Jancovici [9] empleó ambas aproximaciones en su estudio sobre teoría del congelamiento y encontró que la aproximación de Percus-Yevick generaba expresiones finales de la función de correlación directa, $c(r)$, muy simplificadas, al

anularse esta estrictamente fuera del alcance del potencial intermolecular, mientras que con la aproximación de HNC la estructura final de $c(r)$ resultaba mas compleja.

Debido a los hechos descritos en esta sección y a las características del modelo utilizado en este trabajo, se empleó la aproximación de Percus-Yevick.

6.-Relación entre las funciones de correlación y las propiedades termodinámicas del fluido.

Definimos la función de distribución canónica de h partículas para un sistema clásico de N partículas como {4}:

$$n_N^{(h)}(r_1, \dots, r_h) = \frac{1}{Q_{(N-h)!}} \int \dots \int \exp(-\Phi_N/kT) dr_{h+1} \dots dr_N \quad (I.6-1)$$

donde el potencial Φ_N puede considerarse dado por:

$$\Phi_N = \sum_{i>j}^N \phi(r_{ij}) \quad (I.6-2)$$

y donde

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int \dots \int \exp(-\Phi_N/kT) dr_1 \dots dr_N \quad (I.6-3)$$

la cual es la parte configuracional de la función de partición canónica.

Similarmente, la función de distribución gran canónica de h partículas para un sistema clásico de N partículas

está definida por:

$$n^{(h)}(r_1 \dots r_h) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N \geq h}^{\infty} \frac{\gamma^N}{(N-h)!} \int \dots \int \exp(-\Phi_N/kT) dr_{h+1} \dots dr_N \quad (\text{I.6-4})$$

donde

$$\Phi_N = \sum_{i > j} \Phi(r_{ij})$$

y donde Ξ y γ son respectivamente la parte configuracional de la función de partición gran canónica y la fugacidad del sistema.

Las funciones $n_N^{(h)}$ y $n^{(h)}$ son idénticas en el límite termodinámico ($N \rightarrow \infty$). Por otro lado, $n^{(h)}(r_1 \dots r_h) dr_1 \dots dr_h$ es la probabilidad de que h moléculas estén presentes en el elemento de volumen $dr_1 \dots dr_h$. En particular:

$$n^{(2)}(r) = \rho^2 g(r) \quad (\text{I.6-5})$$

La presión del sistema, está dada por {4}:

$$p = -kT \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} \right)_{N, T} \quad (\text{I.6-6})$$

De la ecuación anterior y de la definición (I.6-3) cuando $h=2$, se obtiene {4}:

$$\frac{p}{\rho kT} = 1 - \frac{\rho}{6kT} \int \Phi'(r) |r| g(r) dr \quad (\text{I.6-7})$$

La compresibilidad isotérmica puede obtenerse en fun

ción de $h(\kappa)$ o $c(\kappa)$, empleando las funciones de distribución de pares gran canónica {2}:

$$kT(\partial\rho/\partial p)_{T=1+\rho f} = \int h(\kappa) d\kappa \quad (\text{I.6-8})$$

$$(kT)^{-1}(\partial p/\partial\rho)_{T=1-\rho f} = \int c(\kappa) d\kappa \quad (\text{I.6-9})$$

Estas dos últimas ecuaciones pueden comprobarse empleando las expansiones en integrales de cúmulo respectivas {4}.

7.-Modelos de fluidos clásicos.

En el desarrollo de las diversas teorías sobre la estructura y el comportamiento de la materia, las etapas iniciales han sido el estudio de diversos modelos desde los más simples hasta los más cercanos a la realidad, los cuales ayudan a identificar, comprender y analizar los factores que intervienen tanto en la estructura como en el comportamiento de los diversos estados de la materia.

Por supuesto, para evaluar las propiedades termodinámicas de un sistema a partir, digamos, de las funciones de correlación, es necesario establecer un modelo para el mismo, es decir, establecer la forma del potencial intermolecular y especificar las características del espacio en que las moléculas se encuentran.

En nuestro caso, un modelo se caracteriza primero por su estructura, después por el tipo de fuerzas que intervienen, es decir, el potencial intermolecular, y por último

por el método seguido en su estudio.

a) Estructura de los modelos.

En primera instancia, existen dos tipos generales de modelos que son los fluidos continuos y los fluidos discretos o de enrejado.

Las principales aproximaciones características de los modelos continuos, radican en la forma de las moléculas y en el tipo de potencial intermolecular. Estos modelos se han estudiado tanto en una, como en dos y tres dimensiones y su análisis suele ser mas complicado que en el caso de modelos de enrejado los que, por otro lado, se pueden estudiar en su comportamiento asintótico hacia el continuo, y el análisis de factores estructurales o dimensionales suele simplificarse, lo que no quiere decir que hasta la fecha se hayan analizado satisfactoriamente.

En los fluidos continuos se han estudiado principalmente los modelos de esferas duras (tres dimensiones), discos duros (dos dimensiones) y segmentos duros (una dimensión), es decir, moléculas con potencial intermolecular repulsivo infinito, el cual se tratará en el siguiente inciso {4}.

Por otro lado, en los modelos de enrejado se han estudiado principalmente enrejados en una dimensión, cuadrados triangulares y exagonales en dos dimensiones y cúbicos en tres dimensiones.

El hecho de que se estudien tanto los modelos continuos como los discretos en varias dimensiones es con el objeto de, por un lado, analizar los efectos de la dimensión en

su comportamiento, y, por otro lado, simplificar en este aspecto el modelo para poder analizar el efecto de otros factores como son el potencial intermolecular o la estructura geométrica de los modelos.

En particular, los modelos discretos en dos dimensiones son bastante prácticos para este tipo de análisis ya que permiten estudiar varios tipos de estructuras, y las expresiones finales suelen ser mas sencillas que en el caso de tres dimensiones y que en el caso de modelos continuos.

b) El potencial molecular.

Dentro de las variaciones a los modelos estructurales causadas por diferentes modelos de potencial interparticular, consideraremos los principalmente usados.

El modelo mas simple no trivial es el potencial duro que mencionábamos al hablar de los fluidos continuos. Este potencial queda descrito por:

$$\begin{aligned} u(r) = +\infty & \quad r \leq \sigma \\ u(r) = 0 & \quad r > \sigma \end{aligned} \tag{I.7b-1}$$

donde r es la separación entre moléculas y σ es el diámetro o longitud de las moléculas individuales. El modelo continuo de esferas duras que emplea este potencial, presenta una transición de fase que se cree tiene un caracter muy semejante al de fusión de un cristal simple. Debido a que este potencial no contiene una parte atractiva, los fluidos estudiados bajo este modelo, no presentan transición líquido-gas.

El potencial duro, o también llamado de repulsión in finita ha sido utilizado al igual en modelos discretos.

Una extensión de este modelo que si presenta una par te atractiva y por lo tanto se obtienen con el transiciones líquido-gas, es el potencial de pozo cuadrado definido por:

$$u(r)=+\infty \quad r \leq \sigma$$

$$u(r)=-\epsilon \quad \sigma < r < \alpha\sigma$$

$$u(r)=0 \quad \alpha\sigma < r$$

donde el parámetro α normalmente se toma entre 1 y 2.

Uno de los potenciales mas realistas, pero que complican mucho las expresiones finales y por lo tanto su análisis, es el de Lennard-Jones (n,m) definido como:

$$u(r) = \frac{\epsilon}{n-m} \{ m(\sigma/r)^n - n(\sigma/r)^m \} \quad , n > m > 3$$

en el cual generalmente se toman los valores $n=12$ y $m=6$.

En el presente trabajo, se estudiará un modelo de en rejado exagonal en dos dimensiones con potencial repulsivo infinito sobre los primeros vecinos únicamente. Resolveremos este modelo bajo la aproximación de Percus-Yevick empleando un método reciente que utiliza la teoría de caminatas al azar sobre enrejados de la cual resumiremos los principales conceptos en la siguiente sección.

II.- Aplicación de la teoría de caminatas al azar en el cálculo de las funciones de correlación y la ecuación de estado de un modelo de gas de enrejado exagonal.

1.-Teoría de caminatas al azar en enrejados.

Se ha demostrado recientemente, que el cálculo de las funciones de correlación de un gas de enrejado, bajo la aproximación de Percus-Yevick, es equivalente al cálculo de las propiedades de una caminata al azar sobre el mismo enrejado {6}, {7}.

Damos aquí una breve introducción a la teoría de caminatas al azar en enrejados.

Empezaremos por definir un enrejado. Un enrejado es un conjunto de puntos en el espacio k -dimensional definido por los vectores $s = (s_1, s_2, \dots, s_k)$, donde cada s_n es elemento de un subconjunto de los enteros (por ejemplo s_i puede tomar los valores $\dots -4, -3, -1, 0, 2, 3, 5, 6, \dots$). De la misma manera, podemos tener enrejados infinitos (si no existe cota superior ni inferior para los posibles valores s_n), semi-infinitos (si para alguna s_n existe cota superior y/o inferior) o finitos (si para toda s_n existe cota superior e inferior). En nuestro caso trataremos siempre con enrejados infinitos.

Un paso del caminante en el enrejado es todo aquel desplazamiento realizado entre dos puntos s_1 y s_2 elementos del enrejado. La probabilidad de que se efectúe un desplazamiento $s_2 - s_1$ se denota por $p(s_2 - s_1)$. Es condición necesaria que

$$\sum_{\delta} p(\delta) = 1 \quad (\text{II.1-1})$$

Definimos $P_t(\delta)$ como la probabilidad de que el caminante se encuentre en δ después de t pasos, la cual satisfase la relación de recurrencia:

$$P_{t+1}(\delta) = \sum_{\delta'} p(\delta - \delta') P_t(\delta') \quad (\text{II.1-2})$$

con

$$P_0(\delta) = \delta_{\delta, 0} \quad (\text{III-3})$$

Considerando la transformada (o expansión) de Fourier de $p(\delta)$,

$$\lambda(\theta) = \sum_{\delta} p(\delta) \exp(i\delta \cdot \theta), \quad (\text{II.1-4})$$

es posible obtener de (II.1-2) y (II.1-4) la siguiente expresión para $P_t(\delta)$:

$$P_t(\delta) = (1/2\pi)^k \int_{-\pi}^{\pi} \dots \int_{-\pi}^{\pi} (\lambda(\theta))^t \exp(-i\delta \cdot \theta) d^k \theta \quad (\text{II.1-5})$$

Llamemos también para usos posteriores

$$V_t(\theta) = \sum_{\delta} P_t(\delta) \exp(i\delta \cdot \theta) \quad (\text{II.1-6})$$

a la transformada de Fourier de $P_t(\delta)$.

Consideraremos ahora algunas funciones generadoras

que nos seran de utilidad. Sea $P(\delta; z)$ la función generadora de las cantidades $P_t(\delta)$:

$$P(\delta; z) = \sum_{t=0}^{\infty} P_t(\delta) z^t \quad (\text{II.1-7})$$

que para un enrejado arbitrario de dimensión k , es posible obtener de las ecuaciones (II.1-5) y (II.1-7) la expresión:

$$P(\delta; z) = (1/2\pi)^k \int_{-\pi}^{\pi} \dots \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\exp(-i\delta \cdot \theta)}{1 - z\lambda(\theta)} d^k \theta \quad (\text{II.1-8})$$

y en particular, la función generadora de todas las caminatas que comienzan y terminan en el mismo punto es

$$P(0; z) = (1/2\pi)^k \int_{-\pi}^{\pi} \dots \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d^k \theta}{1 - z\lambda(\theta)} \quad (\text{II.1-9})$$

La transformada de Fourier de esta función generadora es

$$U(\theta; z) = \sum_{\delta} \sum_{t=0}^{\infty} P_t(\delta) z^t \exp(i\delta \cdot \theta) \quad (\text{II.1-10})$$

que, intercambiando el orden de las sumas, adquiere la forma

$$U(\theta; z) = \sum_{t=0}^{\infty} V_t(\theta) z^t \quad (\text{II.1-11})$$

Otra función de interes para nosotros es aquella que nos da la probabilidad de que el caminante llegue a un sitio

s por primera vez después de t pasos, $F_t(s)$, la cual se puede definir a partir de $P_t(s)$ como

$$P_t(s) = \sum_{j=1}^t F_t(s) P_{t-j}(0) \quad \text{si } t > 0 \quad (\text{II.1-12})$$

Es decir, para llegar a s después de t pasos el caminante debió llegar a s en algún paso j , ($j < t$) y después volver a s en $(t-j)$ pasos.

De la misma manera, se define la función generadora de todas las caminatas que llegan por primera vez a s como:

$$F(s; z) = \sum_{t=1}^{\infty} F_t(s) z^t \quad (\text{II.1-13})$$

Si consideramos las ecuaciones (II.1-3), (II.1-7), (II.1-12) y (II.1-13) es fácil ver que $F(s; z)$ está relacionada con $P(s; z)$ por medio de:

$$F(s; z) = \frac{P(s; z) - \delta_{s,0}}{P(0; z)} \quad (\text{II.1-14})$$

Es interesante notar de la expresión (II.1-13) que la probabilidad de que el caminante alcance por primera vez el punto s (independientemente del número de pasos t) es precisamente $F(s; 1)$ y en el caso $s=0$, $F(0; 1)$ es la probabilidad de que el caminante regrese al origen sin importar el número de pasos. Polya [11] encontró que esta probabilidad es 1 para una y dos dimensiones pero para tres o más existe una cierta probabilidad de escape del caminante.

Lo expresado anteriormente es todo lo que necesitamos

sobre teoría de caminatas al azar para este trabajo. Una excelente recopilación de este tema es la realizada por E.W. Montrol y E.W. Montrol y G.H. Weiss a lo largo de tres artículos citados en la bibliografía y de los cuales se resumió el presente inciso.

La utilización de la teoría de caminatas al azar en el estudio de gases de enrejado es una idea reciente cuyo desarrollo fue hecho por A. Robledo y I.E. Farquhar en 1974 {6}, {7}.

2.- Caminatas al azar en un enrejado exagonal.

El enrejado exagonal en dos dimensiones se muestra en la figura 2. Su estudio se facilita si tomamos en lugar de ejes ortogonales, aquellos que aparecen en la figura 2c; de esta manera, podemos asignar coordenadas enteras a cada punto del enrejado cómodamente.

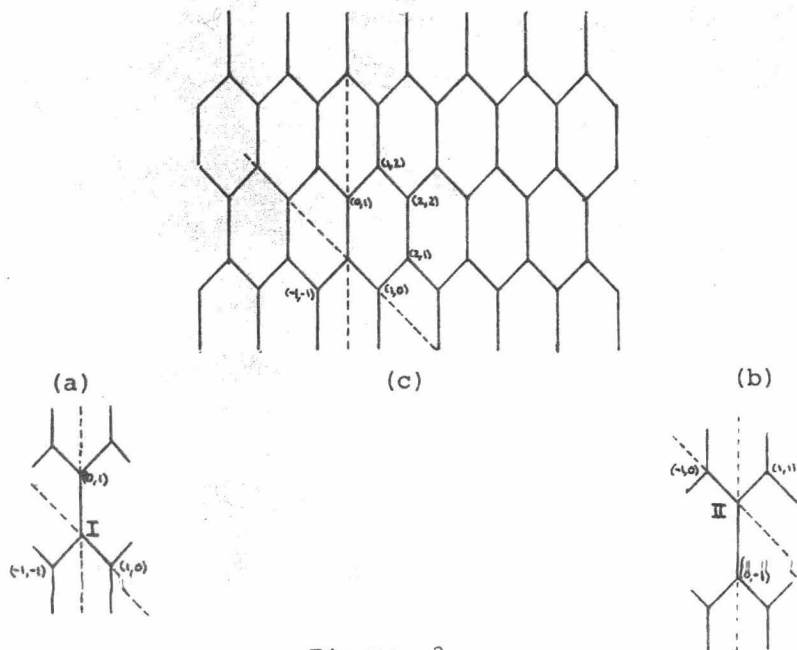


Figura 2.

Es interesante e importante observar que este enrejado por su propia naturaleza ofrece una peculiaridad ausente en los enrejados cuadrado o triangular en dos dimensiones. Esta peculiaridad se debe a que el enrejado esta constituido por dos tipos de puntos en esencia diferentes debido a la orientación de sus vecinos, como se ve claramente en las figuras 2b y 2a. Es decir, cuando el caminante se encuentra, por ejemplo, en un sitio del tipo I y va a dar un paso a un primer vecino, es imposible que este desplazamiento sea (1,1) y solo podrá ser o (1,0) o (0,1) o (-1,-1); cuando el sitio es del tipo II la situación es inversa y solo podrán ser posibles pasos a vecinos situados en (-1,0), (0,-1) o (1,1). Por lo tanto, la función que representa la probabilidad de dar un paso quedará dividida en dos partes, dependiendo cada una del tipo de punto desde el cual se dará el paso, que por comodidad llamaremos $p_1(s)$ y $p_2(s)$. En lo que sigue, consideraremos solo permitidos los pasos a un primer vecino en un enrejado exagonal infinito. Entonces:

$$p(s) = \begin{cases} p_1(s) = \begin{cases} 0 & \text{si } s=0 \\ \frac{1}{3} & \text{si } s=(0,1), (1,0), (-1,-1) \\ 0 & \text{si } s \text{ es cualquier otro} \end{cases} \\ p_2(s) = \begin{cases} 0 & \text{si } s=0 \\ \frac{1}{3} & \text{si } s=(0,-1), (-1,0), (1,1) \\ 0 & \text{si } s \text{ es cualquier otro} \end{cases} \end{cases} \quad (\text{II.2-1})$$

donde,

$$\sum_{\delta} p_1(\delta) = \sum_{\delta} p_2(-\delta) = 1 \quad (\text{II.2-2})$$

Por lo tanto la ecuación (II.1-2) en este caso se transformará en:

$$P_{t+1}(\delta) = \sum_{\delta'} p_{t+1}(\delta - \delta') P_t(\delta') \quad (\text{II.2-3})$$

donde $p_{t+1}(\delta - \delta')$ será la probabilidad correspondiente al desplazamiento $(\delta - \delta')$ dependiendo de que tipo de punto sea δ' . Para salvar la incongruencia de subíndices tomaremos, si t es par

$$P_{t+1} = P_1$$

y si t es non,

$$P_{t+1} = P_2$$

por lo tanto tendremos una transformada de Fourier para cada $p_i(\delta)$ que, de acuerdo con la ecuación (II.1-4), serán:

$$\lambda_1 = \frac{1}{3} \{ \exp(i\theta_1) + \exp(i\theta_2) + \exp(-i(\theta_1 + \theta_2)) \} \quad (\text{II.2-4a})$$

y

$$\lambda_2 = \frac{1}{3} \{ \exp(-i\theta_1) + \exp(-i\theta_2) + \exp(i(\theta_1 + \theta_2)) \} \quad (\text{II.2-4b})$$

A estas funciones se les conoce como función de es-

estructura del enrejado.

Se puede observar que la función de estructura λ_1 es el conjugado de la función de estructura λ_2 , es decir:

$$\lambda_1(\theta) = \lambda_2^*(\theta) \quad (\text{II.2-5})$$

como era de esperarse, y que

$$\lambda_1(0) = \lambda_2(0) = 1 \quad (\text{II.2-6})$$

Multiplicando la relación (II.2-3) por $z^{\tau+1}$, sumando para toda τ y considerando (II.1-7), se puede observar que la función generadora $P(\delta; z)$ satisface la ecuación de función de Green:

$$P(\delta; z) - zp_1(\delta) - z^2 \sum_{\delta'} p_2(\delta - \delta') \sum_{\delta''} p_1(\delta' - \delta'') P(\delta''; z) = \delta_{\delta, 0} \quad (\text{II.2-7})$$

Efectuando la transformada de Fourier de ambos miembros de esta ecuación y usando la relación (II.1-10) obtenemos

$$u(\theta; z) - z\lambda_1(\theta) - z^2\lambda_2(\theta)\lambda_1(\theta)u(\theta; z) = 1$$

o sea

$$\begin{aligned} u(\theta; z) &= \frac{1+z\lambda_1(\theta)}{1-z^2\lambda_2(\theta)\lambda_1(\theta)} = (1-\lambda_1(\theta)z) \sum_{\tau=0}^{\infty} (\lambda_1\lambda_2)^{\tau} z^{2\tau} \\ &= 1 + \lambda_1 z + \lambda_1 \lambda_2 z^2 + \lambda_1 \lambda_2 \lambda_1 z^3 + \dots \end{aligned} \quad (\text{II.2-8})$$

De las ecuaciones (II.1-6) y (II.1-5) se obtiene, para este caso, la familia de funciones

$$\begin{aligned}
 V_0(\theta) &= 1 \\
 V_1(\theta) &= \lambda_1 \\
 V_2(\theta) &= \lambda_1 \lambda_2 \\
 &\vdots \\
 &\vdots \\
 V_{2t}(\theta) &= (\lambda_1 \lambda_2)^t \\
 V_{2t+1}(\theta) &= (\lambda_1 \lambda_2)^t \lambda_1
 \end{aligned}
 \tag{II.2-9}$$

por lo que sus antitransformadas son:

$$\begin{aligned}
 P_0(s) &= \delta_{s,0} \\
 P_1(s) &= \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \lambda_1 \exp(-is \cdot \theta) d\theta \\
 &\vdots \\
 &\vdots \\
 P_{2t}(s) &= \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} (\lambda_1 \lambda_2)^t \exp(-is \cdot \theta) d\theta \\
 P_{2t+1}(s) &= \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \lambda_1 (\lambda_1 \lambda_2)^t \exp(-is \cdot \theta) d\theta
 \end{aligned}
 \tag{II.2-10}$$

Analizando las características del enrejado, se puede observar que después de un número par de pasos a partir de un punto s_0 el caminante solo podrá estar en un punto del mismo tipo que s_0 y después de un número impar de pasos, solo podrá estar en un punto de tipo distinto a s_0 . Esto implica que la función de Green del enrejado se exprese en dos

partes como:

$$P(\delta; z) = P_p(\delta; z) = \sum_t P_{2t}(\delta) z^{2t} \text{ cuando el origen es del mismo tipo que } \delta. \quad (\text{II.2-11a})$$

y

$$P(\delta; z) = P_n(\delta; z) = \sum_t P_{2t+1}(\delta) z^{2t+1} \text{ cuando sucede lo contrario.} \quad (\text{II.2-11b})$$

y por lo tanto las transformadas de Fourier de $P_p(\delta; z)$ y $P_n(\delta; z)$ son respectivamente:

$$u_p(\theta; z) = \frac{1}{1 - \lambda_1 \lambda_2 z^2} \quad (\text{II.2-12a})$$

y

$$u_n(\theta; z) = \frac{\lambda_1 z}{1 - \lambda_1 \lambda_2 z^2} \quad (\text{II.2-12b})$$

La función de Green en su forma integral queda expresada como:

$$P(\delta; z) = P_p(\delta; z) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\exp(-i\delta \cdot \theta)}{1 - \lambda_1 \lambda_2 z^2} d\theta_1 d\theta_2 \quad (\text{II.2-13a})$$

si δ conecta dos sitios del mismo tipo y

$$P(\delta; z) = P_n(\delta; z) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\exp(-i\delta \cdot \theta) \lambda_1 z}{1 - \lambda_1 \lambda_2 z^2} d\theta_1 d\theta_2 \quad (\text{II.2-13b})$$

si δ conecta sitios de diferente tipo, en lugar de las expresiones obtenidas en (II.1-8).

Como caso particular cuando $\delta=0$

$$P(0; z) = P_p(0; z) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\theta_1 d\theta_2}{1 - \lambda_1 \lambda_2 z^2} \quad (\text{II.2-14})$$

3.- Un modelo de fluido clásico. El gas de enrejado exagonal con exclusión a primeros vecinos.

Por un gas de enrejado entendemos una colección de partículas confinadas a los sitios (o puntos) que forman un cierto enrejado infinito de dimensión k . Las partículas interactúan a través de una función de potencial por pares.

Este tipo de modelo se ha venido estudiando desde hace algún tiempo con el fin de ahondar más en el conocimiento de las funciones de correlación y en su aplicación en el cálculo de ecuaciones de estado. Han servido además para aplicar las diferentes aproximaciones citadas en los incisos I.4 y I.5 y para establecer su validez.

En la parte final de este trabajo, se discutirán las diferencias fundamentales entre los resultados de varios tipos de gases de enrejado con diferentes dimensiones, geometría y potenciales presentes.

En este punto se estudiará solamente el gas de enrejado exagonal con exclusión a primeros vecinos, es decir, el potencial interparticular es una repulsión infinita para el sitio donde se encuentra la partícula lo mismo que para los

sitios que son sus vecinos mas cercanos; el potencial es cero para cualquier otro sitio.

Este enrejado en particular, se escogió debido a que no se había trabajado en él bajo este método y debido a que su estructura como mencionamos antes, presenta características especiales por su peculiar geometría.

El estudio de este gas de enrejado se puede dividir en dos partes, para la fase fluida y para la posible fase sólida. En el estudio de la parte sólida se requiere en todos los casos de considerar dos (o mas) "subenrejados" entretejidos con el fin de facilitar el estudio de soluciones periódicas de la densidad. En la parte fluida, para potenciales esféricamente simétricos, no es necesaria esta subdivisión ya que el orden molecular solo es local. El enrejado exagonal, sin embargo, debido a las características que mencionamos antes, lleva intrínseca esa división en subenrejados al estudiar ambas fases, y lejos de dificultar el tratamiento de la fase fluida, lo favorece, no por esto siendo menos complejo el tratamiento en este enrejado que en otros de su misma dimensión.

Consideraremos pues esta división desde un principio, y para hacerla mas explícita denotaremos los puntos del enrejado de un mismo tipo por un símbolo diferente (ver figura 2), tipo I (2a) y tipo II (2b).

Formalmente, la densidad toma dos valores ρ_1 y ρ_2 para cada subenrejado, y las funciones de correlación quedan expresadas como matrices dos por dos con elementos h_{ij} y c_{ij} donde i y j son el tipo de puntos que se están correlacio-

nando.

Consideremos pues, primero, la función de correlación directa y definamos

$$\begin{aligned} c_{11}(0) &= c_1 \\ c_{22}(0) &= c_2 \\ c_{12}(1,0) &= c_{12}(0,1) = c_{12}(-1,-1) = c_3 \\ c_{21}(-1,0) &= c_{21}(0,-1) = c_{21}(1,1) = c_3 \end{aligned} \tag{II.3-1}$$

y cero para cualquier otro argumento s .

En nuestro caso, la expansión de Fourier de la relación de Ornstein-Zernicke (I.3-8) es {9}:

$$\tilde{h}_{ij}(\theta) = \tilde{c}_{ij}(\theta) + \sum_k \tilde{h}_{ik}(\theta) \rho_k \tilde{c}_{kj}(\theta) \quad , i, j = 1, 2 \tag{II.3-2}$$

donde

$$\tilde{h}_{ij}(\theta) = \int_{\delta} h_{ij}(s) \exp(is \cdot \theta)$$

y (II.3-3)

$$\tilde{c}_{ij}(\theta) = \int_{\delta} c_{ij}(s) \exp(is \cdot \theta)$$

por lo que nos queda, tomando en cuenta (II.3-1), el siguiente sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned} \tilde{h}_{11}(\theta) = & c_1 + \tilde{h}_{11}(\theta) \rho_1 c_1 + \\ & + \tilde{h}_{12}(\theta) \rho_2 c_3 (\exp(-i\theta_1) + \exp(-i\theta_2) + \exp(i(\theta_1 + \theta_2))) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{h}_{12}(\theta) = & c_3 (\exp(i\theta_1) + \exp(i\theta_2) + \exp(-i(\theta_1 + \theta_2))) + \tilde{h}_{12}(\theta) \rho_2 c_2 + \\ & + \tilde{h}_{11}(\theta) \rho_1 c_3 (\exp(i\theta_1) + \exp(i\theta_2) + \exp(-i(\theta_1 + \theta_2))) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{h}_{22}(\theta) = & c_2 + \tilde{h}_{22}(\theta) \rho_2 c_2 + \\ & + \tilde{h}_{21}(\theta) \rho_1 c_3 (\exp(i\theta_1) + \exp(i\theta_2) + \exp(-i(\theta_1 + \theta_2))) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{h}_{21}(\theta) = & c_3 (\exp(-i\theta_1) + \exp(-i\theta_2) + \exp(i(\theta_1 + \theta_2))) + \tilde{h}_{21}(\theta) \rho_1 c_1 + \\ & + \tilde{h}_{22}(\theta) \rho_2 c_3 (\exp(-i\theta_1) + \exp(-i\theta_2) + \exp(i(\theta_1 + \theta_2))) \end{aligned}$$

(II.3-4)

Ahora, si recordamos la definici3n de las funciones de estructura λ_1 y λ_2 (ecuaciones(II.2-4)) y si introducimos la definici3n

$$z^2 = \frac{9\rho_1\rho_2c_3^2}{(1-\rho_1c_1)(1-\rho_2c_2)} \quad \text{(II.3-5)}$$

podemos resolver el sistema de ecuaciones (II.3-4) para obtener:

$$\tilde{h}_{11}(\theta) = \frac{1}{\rho_1} \left\{ \frac{(1-z^2\lambda_1\lambda_2)^{-1}}{(1-\rho_1c_1)} - 1 \right\} \quad \text{(II.3-6)}$$

y

$$\tilde{h}_{12}(\theta) = \frac{\lambda_1 z / (1-z^2\lambda_1\lambda_2)}{\sqrt{\rho_1\rho_2(1-\rho_1c_1)(1-\rho_2c_2)}} \quad \text{(II.3-7)}$$

De la misma manera, resolviendo para $\tilde{h}_{22}(\theta)$ y $\tilde{h}_{21}(\theta)$, se obtiene:

$$\tilde{h}_{22}(\theta) = \frac{1}{\rho_2} \left\{ \frac{(1-z^2\lambda_1\lambda_2)^{-1}}{(1-\rho_2c_2)} - 1 \right\} \quad (\text{II.3-8})$$

y

$$\tilde{h}_{21}(\theta) = \frac{\lambda_2 z / (1-z^2\lambda_1\lambda_2)}{\sqrt{\rho_1\rho_2(1-\rho_1c_1)(1-\rho_2c_2)}} \quad (\text{II.3-9})$$

Comparando estas últimas expresiones con las obtenidas en (II.2-12) podemos escribir:

$$\tilde{h}_{11}(\theta) = \frac{1}{\rho_1} \left\{ \frac{u_p(\theta; z)}{(1-\rho_1c_1)} - 1 \right\} \quad (\text{II.3-10})$$

$$\tilde{h}_{22}(\theta) = \frac{1}{\rho_2} \left\{ \frac{u_p(\theta; z)}{(1-\rho_2c_2)} - 1 \right\} \quad (\text{II.3-11})$$

$$\tilde{h}_{12}(\theta) = \frac{u_n(\theta; z)}{\sqrt{\rho_1\rho_2(1-\rho_1c_1)(1-\rho_2c_2)}} \quad (\text{II.3-12})$$

y, de acuerdo con la igualdad (II.2-5)

$$\tilde{h}_{21}(\theta) = \frac{u_n^*(\theta; z)}{\sqrt{\rho_1\rho_2(1-\rho_1c_1)(1-\rho_2c_2)}} \quad (\text{II.3-13})$$

y donde $u_n^*(\theta; z)$ significa el conjugado de $u_n(\theta; z)$.

Antitransformando, obtenemos las funciones de correlación:

$$h_{11}(\delta) = \frac{1}{\rho_1} \left\{ \frac{P_p(\delta; z)}{(1-\rho_1c_1)} - \delta_{\delta, 0} \right\} \quad (\text{II.3-14})$$

ahora bien, recordando (II.2-11) y observando que estamos corelacionando puntos del mismo tipo

$$h_{11}(\delta) = \frac{1}{\rho_1} \left\{ \frac{P(\delta; z)}{1 - \rho_1 c_1} - \delta_{\delta, 0} \right\} \quad (\text{II.3-15})$$

y, similarmente

$$h_{22}(\delta) = \frac{1}{\rho_2} \left\{ \frac{P(\delta; z)}{1 - \rho_2 c_2} - \delta_{\delta, 0} \right\} \quad (\text{II.3-16})$$

y

$$h_{12}(\delta) = \frac{P(\delta; z)}{\sqrt{(1 - \rho_1 c_1)(1 - \rho_2 c_2)} \rho_1 \rho_2} \quad (\text{II.3-17})$$

En el caso de $h_{21}(\delta)$, se puede demostrar que es igual a $h_{12}(\delta)$ ya que la función $P(\delta; z)$ es real.

Hemos entonces relacionado las funciones del problema de caminatas al azar con las funciones de correlación del gas por medio de la identificación contenida en la ecuación (II.3-5).

Empleando las condiciones a la frontera impuestas por la forma del potencial que estamos empleando tenemos:

$$h_{11}(0) = h_{22}(0) = h_{12}(\text{primer vecino}) = h_{21}(\text{primer vecino}) = -1 \quad (\text{II.3-18})$$

Sustituyendo estas condiciones en las ecuaciones (II.3-15) a (II.3-17), se obtienen las funciones de corelación directa que quedan expresadas como:

$$c_1 = \frac{1}{\rho_1} \left\{ 1 - \frac{P(0; z)}{1 - \rho_1} \right\} \quad (\text{II.3-19})$$

$$c_2 = \frac{1}{\rho_2} \left\{ 1 - \frac{P(0; z)}{1 - \rho_2} \right\} \quad (\text{II.3-20})$$

y

$$c_3 = \frac{z}{3} \frac{P(0; z)}{\sqrt{\rho_1 \rho_2 (1 - \rho_1) (1 - \rho_2)}} \quad (\text{II.3-21})$$

partiendo esta última de la definición de z (II.3-5) y de (II.3-19) y (II.3-20).

Si consideramos ahora la ecuación (II.2-3) y lavaluamos para $s=0$ teniendo en cuenta que al origen solo se puede llegar en un número par de pasos,

$$P_{t+1}(0) = \sum_{s'} p_2(-s') P_t(s') \quad \text{donde } t \text{ es non}$$

multiplicando por z^{t+1} , reorganizando, y sumando para toda t

$$\sum_{t=0}^{\infty} P_{t+1}(0) z^{t+1} = z \sum_{s'} p_2(-s') \sum_{t=0}^{\infty} P_t(s') z^t$$

donde t es non, lo que se puede reorganizar en

$$\sum_{t=0}^{\infty} P_t(0) z^t = \delta_{s,0} + z \sum_{s'} p_2(-s') \sum_{t=0}^{\infty} P_t(s') z^t$$

t par t non

pero como, de cualquier forma

$$P_1(0) = P_3(0) = P_5(0) = \dots = 0 \quad \text{y}$$

$$P_0(\delta') = P_2(\delta') = P_4(\delta') = \dots = 0 \quad ,$$

entonces,

$$P(0; z) = 1 + zP(\delta'; z) \quad (\text{II.3-22}).$$

Usando (II.3-22) junto con (II.3-15) y (II.3-16) en (II.3-17) para primer vecino, se obtiene la relación adicional:

$$-z \sqrt{\frac{\rho_1 \rho_2}{(1-\rho_1)(1-\rho_2)}} P(0; z) = P(0; z) - 1 \quad (\text{II.3-23})$$

Si observamos la forma de las funciones de correlación total y las consideramos fuera del alcance de la repulsión, usando la ecuación (II.1-14), (II.3-19) y (II.3-20) en (II.3-15), (II.3-16) y (II.3-17) y notando que $\delta_{\Delta, 0} = 0$, obtenemos la expresión general:

$$h_{ij}(\delta) = \sqrt{\frac{(1-\rho_i)(1-\rho_j)}{\rho_i \rho_j}} F(\delta; z) \quad (\text{II.3-24})$$

Ahora bien, como ya hemos obtenido expresiones para las funciones de correlación en término de las funciones generadoras de las caminatas al azar, podemos calcular propiedades termodinámicas, tales como la compresibilidad isotérmica, en términos de las mismas funciones generadoras.

Así por ejemplo, la compresibilidad isotérmica para

un fluido (no homogéneo) en espacio continuo está dada por la expresión {9}:

$$\beta^{-1} k_{\beta} = \frac{\beta^{-1}}{\rho} (\partial p / \partial \rho)^{-1} = \frac{1}{\rho} \left\{ 1 - \lim_{\Omega \rightarrow \infty} \frac{1}{\rho \Omega} \iint \rho(r_1) \rho(r_2) c(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \right\}^{-1} \quad (\text{II.3-25})$$

donde k_{β} es la compresibilidad isotérmica, Ω representa el volumen del sistema y $\beta = 1/kT$.

En el caso del enrejado exagonal esta expresión se transforma en:

$$\beta^{-1} k_{\beta} = \frac{1}{\rho} \left\{ \lim_{A \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{1}{\rho A} \sum_{\ell} \sum_{m} \rho_i(\ell) \rho_j(m) c_{ij}(\ell-m) \right) \right\}^{-1} \quad (\text{II.3-26})$$

donde $\rho = (\rho_1 + \rho_2)/2$, y donde i y j toman los valores 1 ó 2 dependiendo del argumento ℓ o m . A representa el número de puntos en el enrejado.

Expandiendo la doble suma tenemos:

$$\begin{aligned} \sum_{\ell} \sum_{m} \rho_i(\ell) \rho_j(m) c_{ij}(\ell-m) &= \sum_{\ell_1} \rho_1(\ell) \rho_2(\ell_1+1, \ell_2) c_{12}(1, 0) + \\ &+ \rho_1(\ell) \rho_2(\ell_1, \ell_2+1) c_{12}(0, 1) + \rho_1(\ell) \rho_2(\ell_1-1, \ell_2-1) c_{12}(-1, -1) + \\ &+ \rho_1(\ell) \rho_1(\ell) c_{11}(0) \\ &+ \sum_{\ell_{II}} \rho_2(\ell) \rho_1(\ell_1+1, \ell_2+1) c_{21}(1, 1) + \rho_2(\ell) \rho_1(\ell_1-1, \ell_2) c_{21}(-1, 0) \\ &+ \rho_2(\ell) \rho_1(\ell_1, \ell_2-1) c_{21}(0, -1) + \rho_2(\ell) \rho_2(\ell) c_{22}(0) \end{aligned}$$

la cual, cuando A tiende a infinito se transforma en:

$$\sum_{\ell m} \rho_i(\ell) \rho_j(m) c_{ij}(\ell-m) \stackrel{A}{=} \frac{1}{2} \{ \rho_1 \rho_2 (c_{12}(1,0) + c_{12}(0,1) + c_{12}(-1,-1)) + \rho_1 \rho_1 c_{11}(0) + \rho_2 \rho_1 (c_{21}(1,1) + c_{21}(-1,0) + c_{21}(1,1)) + \rho_2 \rho_2 c_{22}(0) \}$$

(II.3-27)

que, recordando la expresión (II.3-3) para $\tilde{c}_{ij}(\theta)$ nos queda la expresión (II.3-26) como

$$\beta^{-1} k_{\beta} = \frac{1}{\rho} \left\{ 1 - \frac{1}{2\rho} \sum_{ij} \rho_i \rho_j \tilde{c}_{ij}(0) \right\}^{-1} = \frac{1}{\rho} \left\{ 1 - \frac{1}{2\rho} (\rho_1^2 c_1 + \rho_2^2 c_2 + 6\rho_1 \rho_2 c_3) \right\}^{-1}$$

(II.3-28)

tomando en cuenta que

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}$$

(II.3-29)

y usando la relación de Ornstein-Zernicke (II.3-2) y las condiciones (II.3-18) se obtiene:

$$c_1 = -1 + \rho_1 c_1 + 3\rho_2 c_3$$

(II.3-30a)

$$c_2 = -1 + \rho_2 c_2 + 3\rho_1 c_3$$

(II.3-30b)

y, sustituyendo en la expresión (II.3-28),

$$\beta^{-1} k_{\beta} = \frac{-2}{\rho_1 c_1 + \rho_2 c_2} \quad (\text{II.3-31})$$

que, recordando (II.3-19) y (II.3-20) resulta en:

$$\beta^{-1} k_{\beta} = - \frac{2}{\left\{1 - \frac{P(0; z)}{1 - \rho_1}\right\} + \left\{1 - \frac{P(0; z)}{1 - \rho_2}\right\}} \quad (\text{II.3-32})$$

donde, considerando (II.1-14), da:

$$\beta^{-1} k_{\beta} = 2 / \left\{ \frac{\rho_1 + (1 - \rho_1) F(0; z)}{(1 - \rho_1) (1 - F(0; z))} + \frac{\rho_2 + (1 - \rho_2) F(0; z)}{(1 - \rho_2) (1 - F(0; z))} \right\}; \quad (\text{II.3-33})$$

si llamamos

$$\beta^{-1} k_{\beta I} = \frac{(1 - \rho_1) (1 - F(0; z))}{\rho_1 + (1 - \rho_1) F(0; z)} \quad (\text{II.3-34a})$$

y

$$\beta^{-1} k_{\beta II} = \frac{(1 - \rho_2) (1 - F(0; z))}{\rho_2 + (1 - \rho_2) F(0; z)} \quad (\text{II.3-34b})$$

a las compresibilidades isotérmicas de los subenrejados

I y II respectivamente, se obtiene:

$$k_{\beta}^{-1} = \frac{1}{2} \{ k_{\beta I}^{-1} + k_{\beta II}^{-1} \} \quad (\text{II.3-35})$$

4.- La función de distribución de una sola partícula (densidad local) y las funciones de correlación de pares con acoplamiento parcial.

Jancovici {9} ha utilizado con éxito, en su estudio de la fase sólida en gases de enrejado, una ecuación integral exacta que relaciona la función de distribución de una partícula o densidad local de un sistema de partículas en espacio continuo, con la función de distribución de pares con acoplamiento parcial.

En general, esta ecuación puede escribirse como:

$$\rho(r_1) = \gamma \exp\{-\beta \int V(r_1 - r_2) \left(\int_0^1 g(r_1, r_2; \xi) d\xi \right) \rho(r_2) dr_2\} \quad (\text{II.4-1})$$

donde $\rho(r)$ es la función de distribución de una sola partícula, γ es la fugacidad, β tiene su significado usual, $V(r)$ es la función de potencial y $g(r_1, r_2; \xi)$ es la función de distribución de pares entre las partículas 1 y 2 donde la partícula 1 esta acoplada parcialmente mediante un potencial debilitado $\xi V(r_1 - r_2)$ a cualquier otra partícula i . ξ es el parámetro de acoplamiento y toma los valores $0 < \xi < 1$. El análogo a la ecuación (II.4-1) para nuestro enrejado, esta dado por el par de ecuaciones {9}:

$$\frac{\rho_1}{1 - \rho_1} = \gamma \exp\left\{ \lim_{\omega \rightarrow \infty} -\beta \omega \left(\int_0^1 3g_{12}(1, 0; \xi) d\xi \right) \rho_2 \right\} \quad (\text{II.4-2a})$$

$$\frac{\rho_2}{1 - \rho_2} = \gamma \exp\left\{ \lim_{\omega \rightarrow \infty} -\beta \omega \left(\int_0^1 3g_{21}(-1, 0; \xi) d\xi \right) \rho_1 \right\} \quad (\text{II.4-2b})$$

Para derivar las expresiones de g_{ij} (primer vecino; ξ), consideremos la expansión de Fourier de la relación de Ornstein-Zernicke con acoplamiento parcial {9}:

$$\tilde{h}_{ij}(\theta; \xi) = \tilde{c}_{ij}(\theta; \xi) + \sum_{k=1,2} \tilde{h}_{ik}(\theta; \xi) \rho_k \tilde{c}_{kj}(\theta) \quad (\text{II.4-3})$$

donde

$$\tilde{h}_{ij}(\theta; \xi) = \int_{\delta} h_{ij}(s; \xi) \exp(is \cdot \theta) \quad (\text{II.4-4a})$$

y

$$\tilde{c}_{ij}(\theta; \xi) = \int_{\delta} c_{ij}(s; \xi) \exp(is \cdot \theta) \quad (\text{II.4-4b})$$

Es claro que

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{11}(\theta; \xi) &= c_{11}(\theta; \xi) = c_1(\xi) \\ \tilde{c}_{22}(\theta; \xi) &= c_{22}(\theta; \xi) = c_2(\xi) \\ \tilde{c}_{12}(\theta; \xi) &= c_{12}(1, 0; \xi) \exp(i\theta_1) + c_{12}(0, 1; \xi) \exp(i\theta_2) + \\ &\quad + c_{12}(-1, -1; \xi) \exp(-i(\theta_1 + \theta_2)) = \\ &= c_3(\xi) (\exp(i\theta_1) + \exp(i\theta_2) + \exp(-i(\theta_1 + \theta_2))) \end{aligned} \quad (\text{II.4-5})$$

por lo tanto tenemos el sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned} \tilde{h}_{11}(\theta; \xi) &= c_1(\xi) + \tilde{h}_{11}(\theta; \xi) \rho_1 c_1 + \\ &\quad + \tilde{h}_{12}(\theta; \xi) \rho_2 c_{21} (\exp(-i\theta_1) + \exp(-i\theta_2) + \exp(i(\theta_1 + \theta_2))) \end{aligned} \quad (\text{II.4-6})$$

$$\begin{aligned} \tilde{h}_{12}(\theta; \xi) &= c_{12}(\theta; \xi) (\exp(i\theta_1) + \exp(i\theta_2) + \exp(-i(\theta_1 + \theta_2))) + \\ &\quad + \tilde{h}_{11}(\theta; \xi) \rho_1 c_{12} (\exp(i\theta_1) + \exp(i\theta_2) + \exp(-i(\theta_1 + \theta_2))) + \\ &\quad + \tilde{h}_{12}(\theta; \xi) \rho_2 c_2 \end{aligned}$$

Considerando las ecuaciones (II.2-4ab) y (II.3-5) en (II.4-5), resolviendo para $\tilde{h}_{11}(\theta; \xi)$ y $\tilde{h}_{12}(\theta; \xi)$, identificando la función $U(\theta; z)$ como en la sección anterior y antitransformando se obtiene:

$$h_{11}(0; \xi) = \frac{1}{\rho_1} \left\{ \frac{c_3 \rho_1 c_1(\xi) + c_3(\xi)(1 - \rho_1 c_1)}{c_3(1 - \rho_1 c_1)} P(0; z) - \frac{c_3(\xi)}{c_3} \right\} \quad (\text{II.4-7})$$

$$\begin{aligned} h_{12}(1, 0; \xi) &= h_{12}(0, 1; \xi) = h_{12}(-1, -1; \xi) = \\ &= \frac{\{(1 - \rho_1 c_1)c_3(\xi) + c_1(\xi)\rho_1 c_3\} P(\delta'; z)}{c_3 \sqrt{\rho_1 \rho_2 (1 - \rho_1 c_1)(1 - \rho_2 c_2)}} \quad (\text{II.4-8}) \end{aligned}$$

donde δ' es el vector de posición de un primer vecino; pero, recordando la ecuación (II.3-22)

$$h_{12}(\delta'; z) = \frac{\{(1 - \rho_1 c_1)c_3(\xi) + c_1(\xi)\rho_1 c_3\}}{c_3 \sqrt{\rho_1 \rho_2 (1 - \rho_1 c_1)(1 - \rho_2 c_2)}} * \frac{P(0; z) - 1}{z} \quad (\text{II.4-9})$$

de la misma manera, se obtienen expresiones similares

$h_{21}(\delta'; z)$ y $h_{22}(0; z)$:

$$h_{21}(\delta'; z) = \frac{\{(1 - \rho_2 c_2)c_3(\xi) + c_2(\xi)\rho_2 c_3\}}{c_3 \sqrt{\rho_1 \rho_2 (1 - \rho_1 c_1)(1 - \rho_2 c_2)}} * \frac{P(0; z) - 1}{z} \quad (\text{II.4-10})$$

y

$$h_{22}(0; z) = \frac{1}{\rho_2} \left\{ \frac{\rho_2 c_3 c_2(\xi) + c_3(\xi)(1 - \rho_2 c_2)}{c_3(1 - \rho_2 c_2)} - \frac{c_3(\xi)}{c_3} \right\} \quad (\text{II.4-11})$$

Tomando en cuenta las ecuaciones (II.3-15), (II.3-16), (II.3-17) y (II.3-22) se pueden reducir las ecuaciones anteriores a:

$$h_{11}(0; \xi) = c_1(\xi)(1 - \rho_1) - \frac{c_3(\xi)}{c_3} \{ (1 - \rho_1)c_1 + 1 \} \quad (\text{II.4-12})$$

$$h_{22}(0; \xi) = c_2(\xi)(1 - \rho_2) - \frac{c_3(\xi)}{c_3} \{ (1 - \rho_2)c_2 + 1 \} \quad (\text{II.4-13})$$

$$h_{12}(s'; \xi) = -\rho_1 c_1(\xi) - \frac{c_3(\xi)}{c_3} (1 - \rho_1 c_1) \quad (\text{II.4-14})$$

$$h_{21}(s'; \xi) = -\rho_2 c_2(\xi) - \frac{c_3(\xi)}{c_3} (1 - \rho_2 c_2) \quad (\text{II.4-15})$$

Las condiciones impuestas para $g_{ij}(s; \xi)$ son:

- i) $g_{11}(0; \xi) = g_{22}(0; \xi) = 0$; ya que no hay ocupación múltiple en un sitio dado (ver ecuaciones (II.3-18) y (I.3-3)) y
 ii) $c_3(\xi) = g_{12}(\text{primer vecino}; \xi) \{ 1 - \exp(\beta \xi \omega) \}$ que es la aproximación de Percus-Yevick (ver ecuación (I.5-1)) asumiendo un potencial repulsivo acoplado.

Por lo tanto, de la expresión (II.4-12) y la condición i), obtenemos:

$$c_1(\xi) = \left\{ \frac{1}{c_3} + \frac{1}{(1 - \rho_1)c_3} \right\} c_3(\xi) - \frac{1}{(1 - \rho_1)} \quad (\text{II.4-16})$$

que substituyendo en (II.4-14) junto con la condición ii) da:

$$g_{12}(1,0;\xi) = c_3 / \{1 - \exp(\beta\xi\omega)\} + c_3(1-\rho_1) \quad (\text{II.4-17})$$

y, de la misma manera,

$$g_{21}(-1,0;\xi) = c_3 / \{1 - \exp(\beta\xi\omega)\} + c_3(1-\rho_2) \quad (\text{II.4-18})$$

sustituyendo las expresiones (II.4-17) y (II.4-18) en (II.4-2a) obtenemos:

$$\frac{\rho_1}{1-\rho_1} = \gamma \exp\left\{\lim_{\omega \rightarrow \infty} -3c_3\beta\omega\rho_2 \left(\int_0^1 \frac{d\xi}{(1+c_3(1-\rho_1)) - \exp(\beta\xi\omega)}\right)\right\}$$

y resolviendo la integral,

$$\frac{\rho_1}{1-\rho_1} = \gamma \exp\left\{\frac{-3c_3\rho_2}{1+c_3(1-\rho_1)} \log(|c_3|(1-\rho_1))\right\} \quad (\text{II.4-19})$$

similarmente

$$\frac{\rho_2}{1-\rho_2} = \gamma \exp\left\{\frac{-3c_3\rho_1}{1+c_3(1-\rho_2)} \log(|c_3|(1-\rho_2))\right\} \quad (\text{II.4-20})$$

La expresión para la fugacidad se obtiene despejando de cualquiera de las ecuaciones (II.4-19) o (II.4-20):

$$\gamma = \frac{\rho_1}{1-\rho_1} \exp\left\{\frac{3c_3\rho_2}{1+c_3(1-\rho_1)} \log(|c_3|(1-\rho_1))\right\} \quad (\text{II.4-21})$$

además, combinando las ecuaciones (II.4-19) y (II.4-20) se

obtiene la relación:

$$\frac{\rho_1(1-\rho_2)}{\rho_2(1-\rho_1)} = \exp\left\{ \frac{3\rho_1 c_3}{1+c_3(1-\rho_2)} \log(|c_3|(1-\rho_2)) - \frac{3\rho_2 c_3}{1+c_3(1-\rho_1)} \log(|c_3|(1-\rho_1)) \right\} \quad (\text{II.4-22})$$

5.- Las soluciones de la densidad para el gas de enrejado.

a) Procedimiento.

Las soluciones para las densidades ρ_1 y ρ_2 serán aquellas que satisfagan el sistema de ecuaciones (II.3-21), (II.3-23), (II.3-19) y (II.4-20) donde $P(0; z)$ está relacionada con z por medio de su definición (II.2-14) y (II.2-4).

Los cálculos para resolver dicho sistema de ecuaciones se hicieron en la computadora Burroughs 6700 del C.S.C. de la U.N.A.M. por medio de un programa en Fortran cuyo procedimiento era el siguiente.

Primero, se itera el valor de z en el rango $0 > z > -1$ (los valores que toma z son dentro del intervalo señalado antes como se puede observar de la ecuación (II.3-23) ya que $P(0; z) > 1$ para toda z real y $P(0; z) \rightarrow \infty$ para $z = -1$) con el que se calcula la integral (II.2-14) para la función de Green ($P(0; z)$), utilizando la función estructura del enrejado (II.2-4), por medio del método de integración de Gauss.

Calculada esta, procede a iterar el valor de ρ promedio y dentro de esta iteración hay otra para iterar ρ_1 . El valor de ρ_2 queda fijo con la relación (II.3-29).

Con los valores de z , $P(0; z)$, ρ_1 y ρ_2 , se calcula c_3

por medio de la ecuación (II.3-21) y con esto la relación (II.4-22), cuyo valor se compara con la misma relación obtenida de los valores de ρ_1 y ρ_2 en ese momento de iteración. Si los valores de ambas relaciones concuerdan ($\pm 0.1\%$), el programa procede a calcular γ por medio de la relación (II.4-21), y a escribir los resultados. Las ternas (ρ_1, ρ_2, z) solución del problema, fueron alimentadas como datos a un segundo programa que calculaba las funciones de correlación directa y total por medio de las expresiones (II.3-19) a (II.3-21) y (II.3-15) a (II.3-17) respectivamente, además de propiedades termodinámicas tales como la presión y el potencial químico por medio de las relaciones

$$\beta(\partial p/\partial \rho) = \rho(\partial(\log z)/\partial \rho)$$

y

$$\beta\mu = \log \gamma$$

De los resultados de este último programa, se obtuvieron las gráficas y resultados que discutiremos en el inciso siguiente.

b) Resultados.

En esta sección se presentan y discuten una serie de resultados numéricos (presentados en forma gráfica) del gas de enrejado exagonal con exclusión a primeros vecinos.

Recordamos que hemos reducido el problema de la determinación de las soluciones de las densidades de los subenrejados a la resolución del sistema de ecuaciones (II.3-23) y (II.4-22), donde la primera contiene la condición de exclusión a primeros vecinos dado por el potencial duro, y la segunda representa la condición de que ambos subenrejados estén en equilibrio termodinámico, es decir, que sus fugacidades sean iguales ($\gamma_1 = \gamma_2$).

En la figura 5, se observa la relación entre ρ_1 y ρ_2 que resulta de resolver las ecuaciones antes mencionadas. Esta solución consta de dos ramas, la rama fluida ($\rho_1 = \rho_2$) y la rama sólida. La intersección de ambas ramas representa una transición de fase, y la densidad de transición que se obtiene es de 0.3466, arriba de la cual existe un fluido metaestable que termina en $\rho_1 = \rho_2 = 0.5$. En general, en todos los modelos de gas de enrejado en una y dos dimensiones se obtiene esta solución fluida y la única diferencia que se encuentra es la densidad a la cual esta intersecciona a la rama sólida; así por ejemplo, en el gas de enrejado lineal con exclusión a primeros vecinos dicha intersección se presenta a la densidad de empacamiento total ($\rho_1 = \rho_2 = 0.5$)* y para el gas de enrejado cuadrado también

* La rama sólida para el enrejado lineal representa una solución ficticia para una fase sólida, pues ocurre a la densidad de máximo empacamiento y a fugacidad infinita por lo que este sistema no presenta transición de fase {7}.

con exclusión a primeros vecinos, la densidad de la transición se encuentra en $\rho_1 = \rho_2 = 0.273$.

En la figura 6 se observa la dependencia de las densidades ρ_1 y $\rho = (\rho_1 + \rho_2)/2$ con el parámetro z . La transición ocurre cuando $z = -0.9709$, en donde se separan la rama fluida metaestable ($-0.9709 > z > -1$) y la rama sólida ($-0.9709 < z < 0$, $\rho_1 \neq \rho_2$).

En esta figura se observa además que para la densidad máxima ($\rho_{\max} = 0.5$) $z = 0$ para la rama sólida y $z = -1$ para el fluido metaestable.

Observando las expresiones (II.4-19) y (II.4-20) es claro que se satisfacen trivialmente cuando $\rho_1 = \rho_2$ sin importar la forma particular de la función de Green $P(0; z)$ por lo que la fase fluida queda únicamente determinada por la ecuación (II.3-23). La solución que representa el sólido es una solución no trivial de las ecuaciones (II.4-19) y (II.4-20).

Por otro lado, la función de Green valuada en el origen $P(0; z)$ (ver ecuación (II.2-14)) solo depende de z , o de ρ a través de z , y su comportamiento se puede ver en las figuras 7 y 8. Cuando $z \rightarrow -1$, $P(0; z) \rightarrow \infty$ y cuando $z = 0$, $P(0; z) = 1$.

La dependencia de la fugacidad con respecto a z y a ρ se puede observar en las figuras 9 y 10 respectivamente.

En las figuras 11 y 12 se tiene el comportamiento de las funciones de correlación directa c_1 , c_2 y c_3 con respecto a z y a ρ . En el punto de transición $c_1 = c_2 = -6.15$ y $c_3 = -2.9$.

Las propiedades termodinámicas calculadas para este modelo son la presión p y el potencial químico μ .

Las figuras 13 y 14 muestran la variación de p con z y ρ respectivamente. El punto de transición se encuentra cuando $\beta p = 0.89$, en donde se separa una rama superior correspondiente al fluido metaestable y una inferior que corresponde a la fase sólida.

La variación de μ con z y ρ se muestra en las figuras 15 y 16 respectivamente. El potencial $\beta\mu$ en la transición corresponde a 1.55 y de nuevo se separan dos ramas en ese punto, la superior para el fluido metaestable y la inferior para la fase sólida.

III.- Un análisis geométrico sobre la ocurrencia de la transición de fase en los modelos de gas de enrejado.

Como vimos en el capítulo anterior, el problema del gas de enrejado exagonal se reduce a la resolución del sistema de ecuaciones en las variables ρ_1 , ρ_2 y z :

$$-z \sqrt{\frac{\rho_1 \rho_2}{(1-\rho_1)(1-\rho_2)}} \quad P(0; z) = P(0; z) - 1 \quad (\text{II.3-23})$$

y

$$\frac{\rho_1(1-\rho_2)}{\rho_2(1-\rho_1)} = \exp\left\{ \frac{3\rho_1 c_3}{1+c_3(1-\rho_2)} \log(|c_3|(1-\rho_2)) - \frac{3\rho_2 c_3}{1+c_3(1-\rho_1)} \log(|c_3|(1-\rho_1)) \right\} \quad (\text{II.4-22})$$

donde c_3 y $P(0; z)$ están dadas por las ecuaciones (II.3-21) y (II.2-14).

La ecuación (II.3-23) representa, como dijimos antes, la condición impuesta al potencial interparticular, y la ecuación (II.4-22) representa la condición de que ambos subenrejados estén en equilibrio termodinámico ($\gamma_1 = \gamma_2$).

Podemos considerar a cada una de dichas ecuaciones como una superficie en el espacio (ρ_1, ρ_2, z) cuya intersección es el conjunto de valores (ρ_1, ρ_2, z) que puede tomar el modelo de gas de enrejado. Es entonces de interés analizar la forma de dichas superficies para entender como su intersección da lugar a las diferentes soluciones para las densidades ρ_1 y

ρ_2 de los subenrejados.

Consideraremos dos tipos de gases de enrejado: el gas de enrejado cuadrado con exclusión a primeros vecinos (SQ1) con una transición de fase semejante a la del exagonal y el gas de enrejado lineal con exclusión también a primeros vecinos (L1) que no presenta transición de fase (ver pie de la página 47).

1.- El gas de enrejado lineal con exclusión a primeros vecinos (L1).

Este modelo, por razones obvias el único de una dimensión, se puede definir como aquel en que las partículas pueden ocupar puntos cuyas coordenadas se pueden representar por un único número entero s , y en el cual, si una partícula ocupa el sitio j imposibilita la ocupación tanto del sitio j como la de los sitios $(j-1)$ y $(j+1)$.

Como mencionabamos en el inciso II.3 al introducir el gas de enrejado exagonal, se suelen dividir los sitios de los enrejados en dos tipos o subenrejados, los cuales facilitan el estudio de soluciones periódicas de la densidad en la fase sólida. En el caso del gas de enrejado lineal con exclusión a primeros vecinos esta subdivisión en subenrejados también se introduce, y una representación gráfica de dicho modelo es:

-- * o * o * o * o * o * o --

Figura 3.

Los análogos de las ecuaciones (II.3-23) y (II.4-22) para este modelo son {7}:

$$-z \sqrt{\frac{\rho_1 \rho_2}{(1-\rho_1)(1-\rho_2)}} P(0; z) = P(0; z) - 1 \quad (\text{III.1-1})$$

y

$$\frac{\rho_1(1-\rho_2)}{\rho_2(1-\rho_1)} = \exp \left\{ \frac{2\rho_1 c_3}{1+c_3(1-\rho_2)} \log(|c_3|(1-\rho_2)) - \frac{2\rho_2 c_3}{1+c_3(1-\rho_1)} \log(|c_3|(1-\rho_1)) \right\} \quad (\text{III.1-2})$$

y en donde la integral $P(0; z)$ puede expresarse analíticamente, lo que facilita el cálculo de la superficie correspondiente a la primera ecuación (ec. (III.1-1)).

Las ecuaciones para $P(0; z)$ y c_3 para este modelo son:

$$P(0; z) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \frac{d\theta}{1-z \cos \theta} = \frac{1}{\sqrt{1-z^2}} \quad (\text{III.1-3})$$

y

$$c_3 = \frac{zP(0; z)}{2\sqrt{\rho_1 \rho_2 (1-\rho_1)(1-\rho_2)}} \quad (\text{III.1-4})$$

Los puntos (ρ_1, ρ_2, z) que satisfacen cada ecuación por separado fueron calculados por medio de un programa de computadora y los resultados fueron los siguientes.

La superficie generada por la ecuación (III.1-1) se

muestra en la figura 17. Puede observarse que la superficie interseca al plano $z=0$ en las rectas $\rho_1=0$ y $\rho_2=0$ y al plano $z=-1$ en la recta $\rho_1=1-\rho_2$.

La superficie correspondiente a al ecuación (III.1-2) resultó ser la formada por los planos $\rho_1=\rho_2$ y $z=-1$. La parte de esta superficie correspondiente a $\rho_1=\rho_2$ es una solución trivial ya que ambos lados de la ecuación (III.1-2) se igualan a 1. La parte de la superficie para $z=-1$ ocurre cuando las fugacidades de los dos subenrejados son infinitas y cualquier valor de ρ_1 y ρ_2 satisfacen la ecuación (III.1-2). Las fugacidades de los subenrejados están dadas por las expresiones:

$$\gamma_1 = \frac{\rho_1}{1-\rho_1} \exp\left\{\frac{2c_3\rho_2}{1+c_3(1-\rho_1)} \log(|c_3|(1-\rho_1))\right\}$$

y

$$\gamma_2 = \frac{\rho_2}{1-\rho_2} \exp\left\{\frac{2c_3\rho_1}{1+c_3(1-\rho_2)} \log(|c_3|(1-\rho_2))\right\}$$

Considerando ahora la intersección de ambas superficies, obtenemos las siguientes soluciones para las densidades ρ_1 y ρ_2 :

i) $\rho_1=\rho_2=\rho$, $\rho \in [0, 1/2]$

ii) $\rho_1=1-\rho_2$, $\rho = \frac{\rho_1+\rho_2}{2} = 1/2$

La primera solución representa la fase fluida y la segunda solución, dado que ocurre a la máxima densidad $\rho=1/2$ y a fugacidad infinita, no puede considerarse como una fase sólida. Este modelo no muestra transición de fase.

2.- El gas de enrejado cuadrado con exclusión a primeros vecinos (SQ1).

Este modelo bidimensional difiere del gas de enrejado exagonal que hemos estudiado únicamente en el arreglo geométrico de los puntos del enrejado, por lo que es de esperarse que su comportamiento sea similar al del exagonal. Este es el caso como puede verse en la referencia {7} donde se estudia ampliamente y como veremos mas adelante.

El gas de enrejado cuadrado con exclusión a primeros vecinos se puede definir como aquel en el que las partículas pueden ocupar sitios cuyas coordenadas son de la forma (a, b) donde a y b pueden ser cualquier entero, y en el que, si una partícula ocupa el sitio (s_1, s_2) imposibilita la ocupación tanto del sitio (s_1, s_2) , como de los sitios (s_1, s_2+1) , (s_1, s_2-1) , (s_1+1, s_2) y (s_1-1, s_2) .

En este modelo la subdivisión en subenrejados se puede representar gráficamente como sigue:

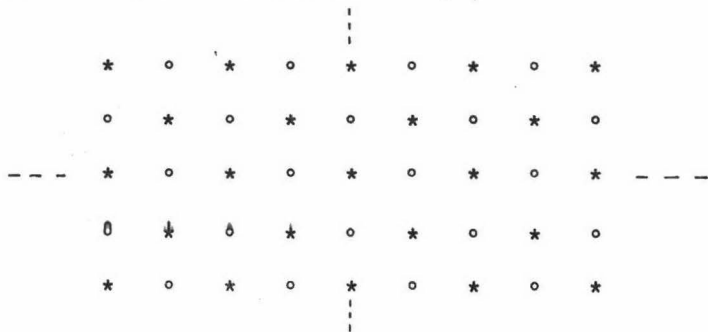


Figura 4.

En este modelo, las ecuaciones a resolver son {7}:

$$-z \sqrt{\frac{\rho_1 \rho_2}{(1-\rho_1)(1-\rho_2)}} P(0; z) = P(0; z) - 1 \quad (\text{III.2-1})$$

y

$$\frac{\rho_1(1-\rho_2)}{\rho_2(1-\rho_1)} = \exp\left\{ \frac{4\rho_1 c_3}{1+c_3(1-\rho_2)} \log(|c_3|(1-\rho_2)) - \frac{4\rho_2 c_3}{1+c_3(1-\rho_1)} \log(|c_3|(1-\rho_1)) \right\} \quad (\text{III.2-2})$$

en donde la integral $P(0; z)$ resulta ser la integral elíptica completa de primera clase con argumento z^2 . Las correspondientes expresiones para $P(0; z)$ y c_3 son:

$$P(0; z) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{d\theta_1 d\theta_2}{1 - \frac{z^2}{4} (\cos\theta_1 + \cos\theta_2)^2} = \frac{2}{\pi} K(z^2) \quad (\text{III.2-3})$$

y

$$c_3 = \frac{zP(0; z)}{4\sqrt{\rho_1 \rho_2 (1-\rho_1)(1-\rho_2)}} \quad (\text{III.2-4})$$

También por medio de un programa de computadora, fueron calculadas por separado las ternas (ρ_1, ρ_2, z) que satisfacen cada una de las ecuaciones (III.2-1) y (III.2-2).

La superficie resultante de la ecuación (III.2-1) resultó ser muy similar a la calculada con la ecuación (III.1-1) para el gas de enrejado lineal con exclusión a primeros veci-

nos, excepto que se acerca mas rápidamente al eje z a medida que z tiende a cero. Dicha superficie se muestra en la figura 18.

La segunda superficie, la correspondiente a la ecuación (III.2-2) se puede dividir en tres partes. Dos de ellas son idénticas a las del gas de enrejado lineal con exclusión a primeros vecinos; estas son: el plano $\rho_1=\rho_2$ y el plano $z=-1$. La razón de que en este modelo también aparezcan estas superficies es la misma que apuntábamos en el inciso anterior y es de suponer que son comunes a este tipo de modelos.

La tercera parte de esta segunda superficie tiene una forma similar a la de un paraboloides hiperbólico y cuyo diagrama de contorno aparece en la figura 19. En la figura 20 se ha tratado de bosquejar la forma de esta superficie quitando parte de la hoja anterior con la intención de facilitar al lector la explicación de la intersección de esta superficie derivada de la ecuación (III.2-2) con la superficie que cumple la ecuación (III.2-1). Para esto además, se ha trazado con línea punteada tanto en la figura 18 (ec.(III.2-1)) como en la figura 20 (ec.(III.2-2)) la intersección de cada una de ellas con la otra, omitiéndose, para mayor claridad, los planos $z=-1$ y $\rho_1=\rho_2$.

La densidad de transición (o intersección) obtenida es $\rho_1=\rho_2=0.273$ con un valor de $z=-0.924$.

IV.- Discusión y conclusiones.

El estudio del gas de enrejado exagonal con exclusión a primeros vecinos bajo la aproximación de Percus-Yevick resultó ser análogo a un problema de caminatas al azar con pasos solo a primeros vecinos en un enrejado del mismo tipo, resultando la analogía, solamente de la definición del parámetro z por medio de la ecuación (II.3-5) y de la identificación de las funciones $P(s; z)$ dentro de las expresiones obtenidas para las funciones de correlación total y directa.

El desarrollo del método introducido por A. Robledo y I.E. Farquhar {6} y que el primero aplicó en otros gases de enrejado del tipo del cuadrado con exclusión a primeros vecinos {7}, tuvo que ser modificado en varias etapas del desarrollo debido al peculiar arreglo geométrico de los puntos del enrejado exagonal.

Bajo este método de aplicación de la aproximación de Percus-Yevick, el gas de enrejado exagonal con exclusión a primeros vecinos, presenta una transición entre dos fases, una desordenada (el fluido) a bajas densidades y otra ordenada (sólido) a densidades mayores.

Los resultados obtenidos difieren de los calculados por métodos exactos {12} cualitativa y cuantitativamente. La calculada por métodos exactos aparece a una densidad $\rho=0.421$ mientras que por este método obtenemos $\rho=0.346$. El tipo de transición que se obtiene mediante métodos exactos es del tipo " λ " continua y bajo esta aproximación es de segundo orden

de Ehrenfest; no obstante, el margen de error es similar al obtenido para los gases de enrejado cuadrado y lineal ambos con exclusión a primeros vecinos bajo la misma aproximación (Percus-Yevick):

El énfasis en este trabajo se dirigió a la aplicación de estos métodos y aproximaciones a enrejados con arreglo geométrico diferente al de los enrejados cúbicos simples de dimensión k . No se pretendió emplear un método con aproximaciones mejores a la de Percus-Yevick y solo nos limitamos a comparar los valores obtenidos con los de los llamados métodos exactos.

Respecto al análisis de las superficies que resultan de las ecuaciones que representan las características del modelo, análisis que se realizó específicamente sobre dos modelos de gases de enrejado diferentes al gas de enrejado exagonal con exclusión a primeros vecinos, podemos apuntar varias cuestiones.

La existencia de las superficies $\rho_1 = \rho_2$ y $z = -1$ en ambos modelos, el L1 y el SQ1, sugieren que en todo modelo de gas de enrejado con exclusión a primeros vecinos en que el enrejado sea simétrico para ambos subenrejados, se van a presentar dichas superficies, sugerencia que se confirma al observar, primero, que la simetría con respecto a ρ_1 y a ρ_2 en la ecuación correspondiente a la condición de equilibrio termodinámico ($\gamma_1 = \gamma_2$) (ver ecuaciones (III,1-2) y (III,2-2)) implica que cuando $\rho_1 = \rho_2$, o bien cuando $z = -1$, $\gamma_1 = \gamma_2$ y tenemos

pues las soluciones representadas por las superficies antes mencionadas. Por otro lado, la forma de la ecuación $\gamma_1 = \gamma_2$ es semejante para cualquier modelo de gas de enrejado con exclusión a primeros vecinos.

Una diferencia fundamental que se encontró con respecto a las superficies que resultan de la condición $\gamma_1 = \gamma_2$ en los modelos estudiados, es la aparición de una tercera superficie en el caso del gas de enrejado cuadrado con exclusión a primeros vecinos. La aparición de esta superficie (ver figuras 19 y 20) es la causante de que en el modelo SQ1 exista transición de fase y en el modelo L1 no la haya. Esta superficie es la que produce la rama sólida en la solución del enrejado, al intersectarse con la superficie correspondiente a la condición de potencial duro.

Por otro lado, la superficie correspondiente a la condición de potencial duro en primeros vecinos, es muy similar en ambos modelos y su única diferencia es que en el modelo SQ1 presenta una concavidad mayor que en el modelo L1. La razón de esta mayor concavidad es debida, quizá, a la dimensión del enrejado y al mayor número de primeros vecinos que presenta el modelo SQ1.

Es interesante observar que el "punto silla" que presenta una de las superficies que constituyen la condición de equilibrio termodinámico se encuentra muy cercano al valor de la densidad en la transición que se ha calculado por métodos exactos{12}.

Aunque la aproximación de Percus-Yevick afecta a las dos superficies cuya intersección da la rama sólida, es de pensarse que afecte menos a la superficie correspondiente al equilibrio termodinámico y mas a la que corresponde a la condición de potencial duro desplazando la intersección a una densidad menor.

Se podría especular si el punto silla en la superficie $\gamma_1 = \gamma_2$ debe corresponder a la transición de fase del gas de enrejado.

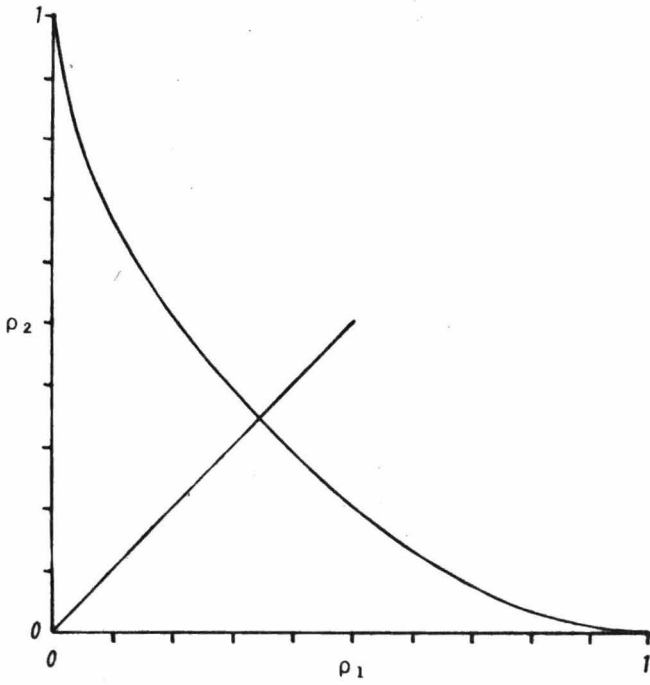


Figura 5.

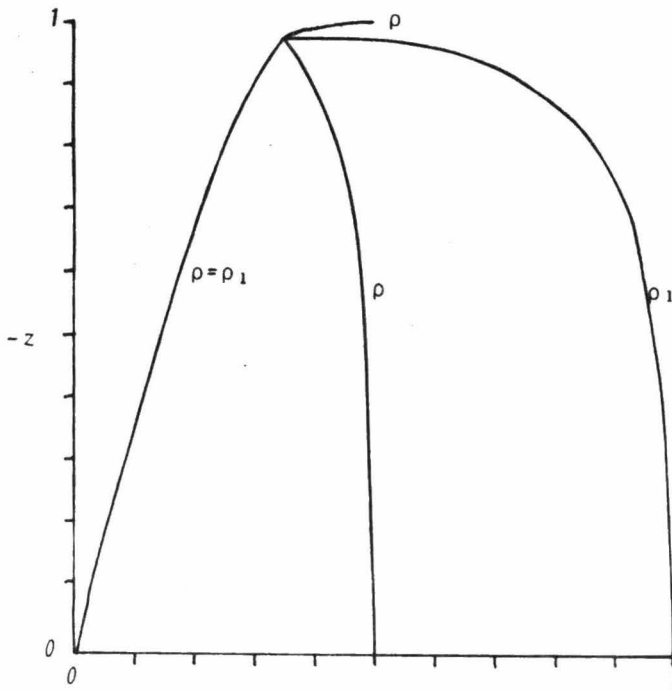


Figura 6.

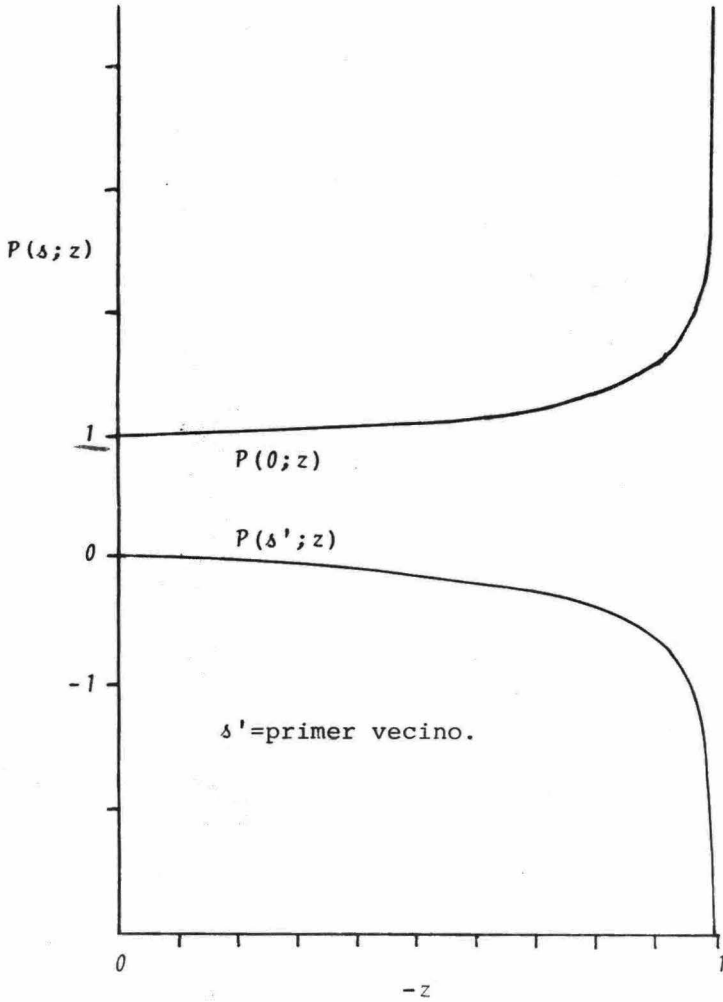


Figura 7.

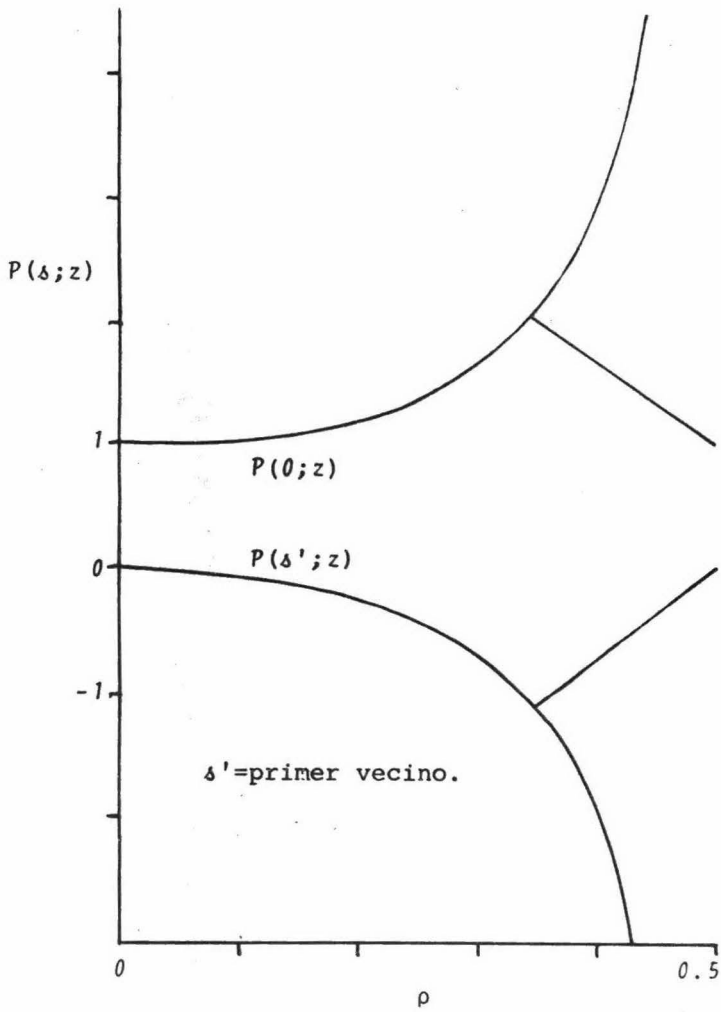


Figura 3.

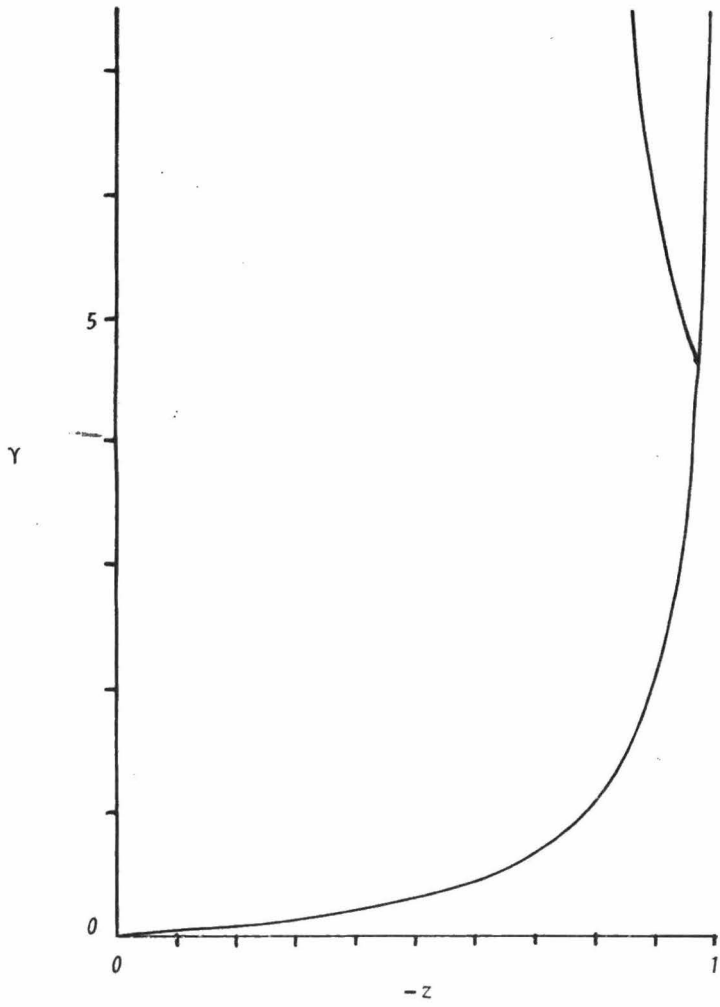


Figura 9.

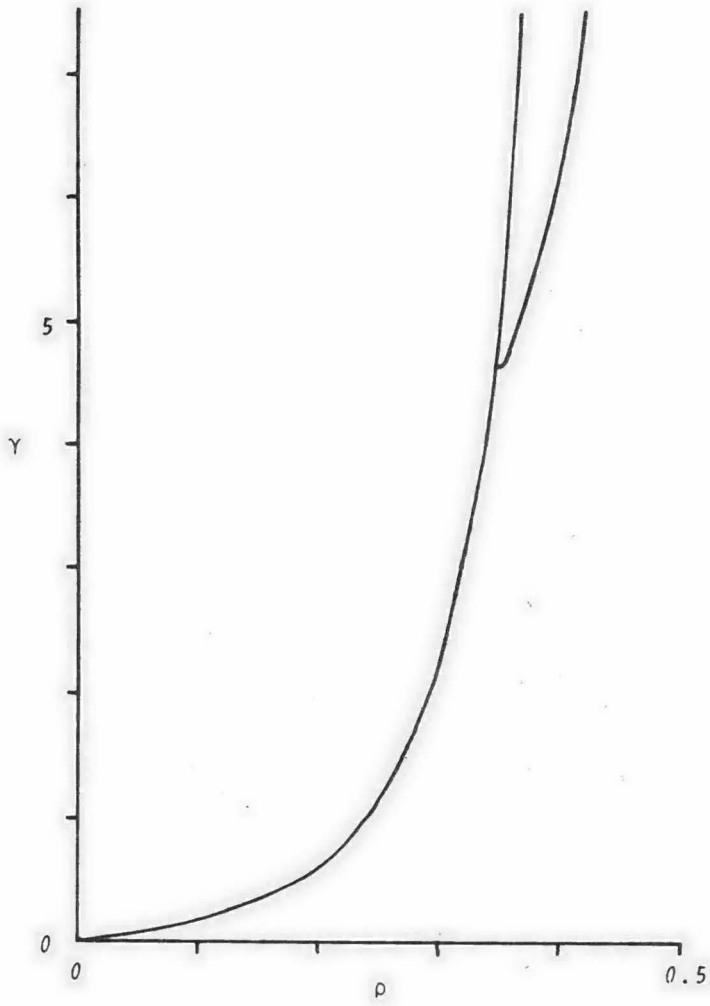


Figura 10.

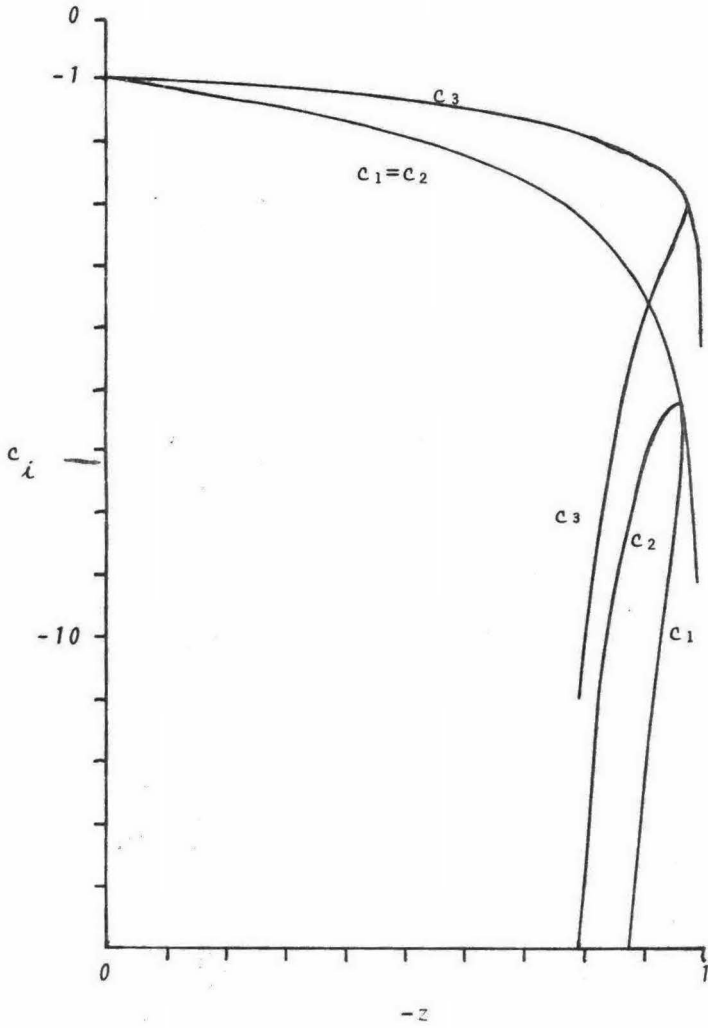


Figura 11.

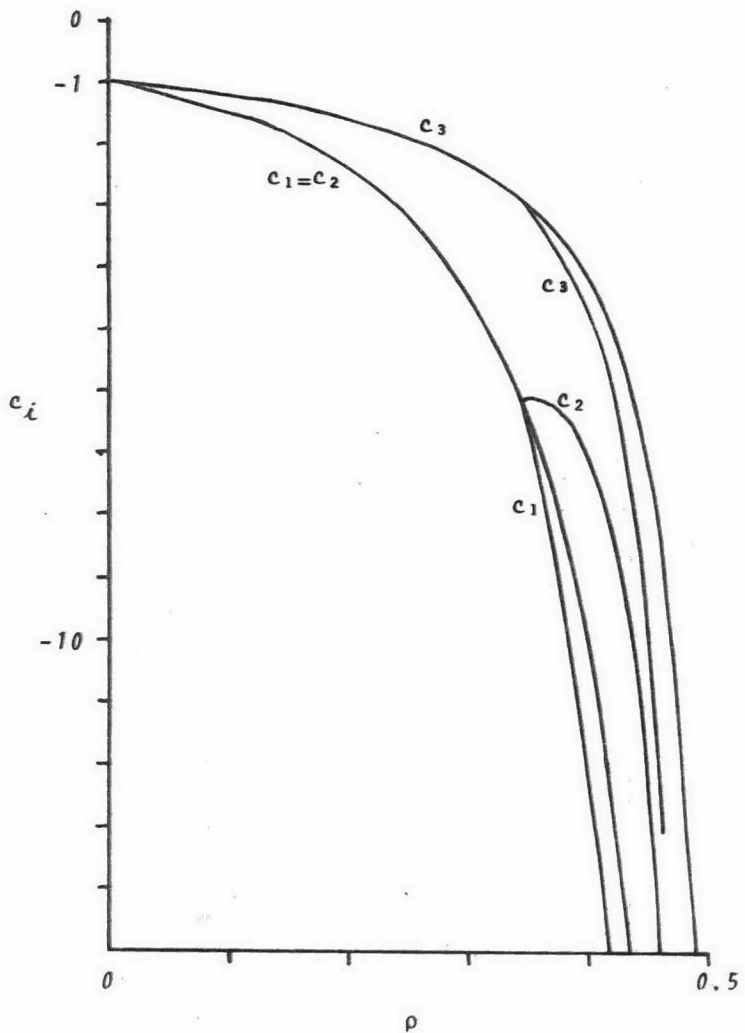
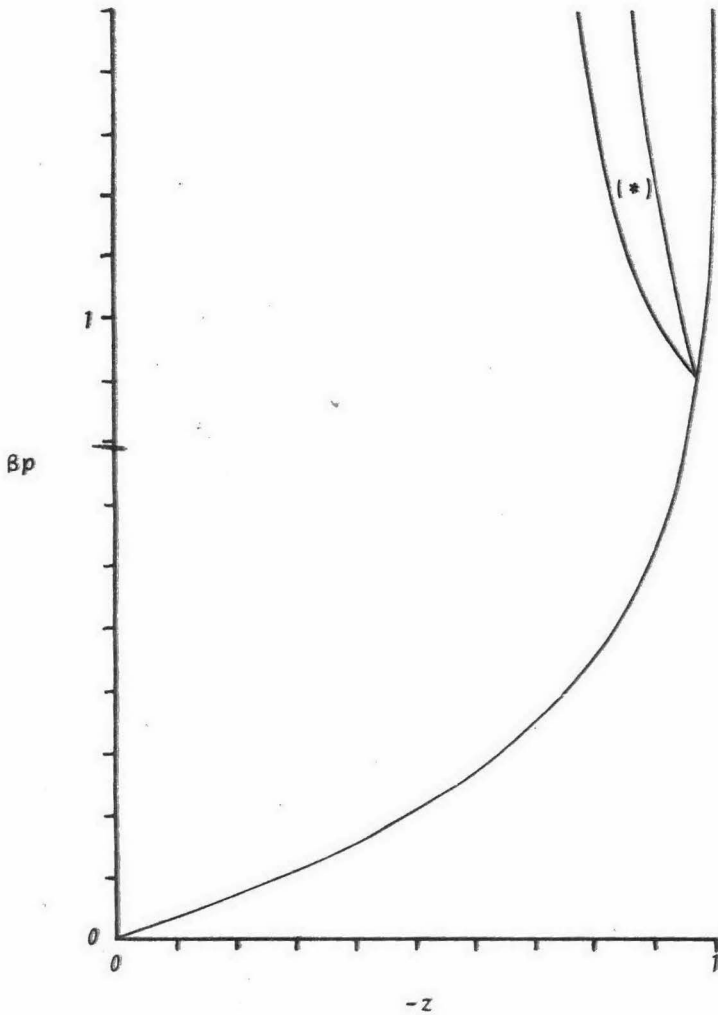


Figura 12.



(*) La rama de la izquierda y la central corresponden a la fase sólida y su diferencia se debe a que la primera fue calculada por medio de γ y la segunda por medio de c_1 y c_2 . Si el método fuera exacto, ambas coincidirían.

Figura 13.

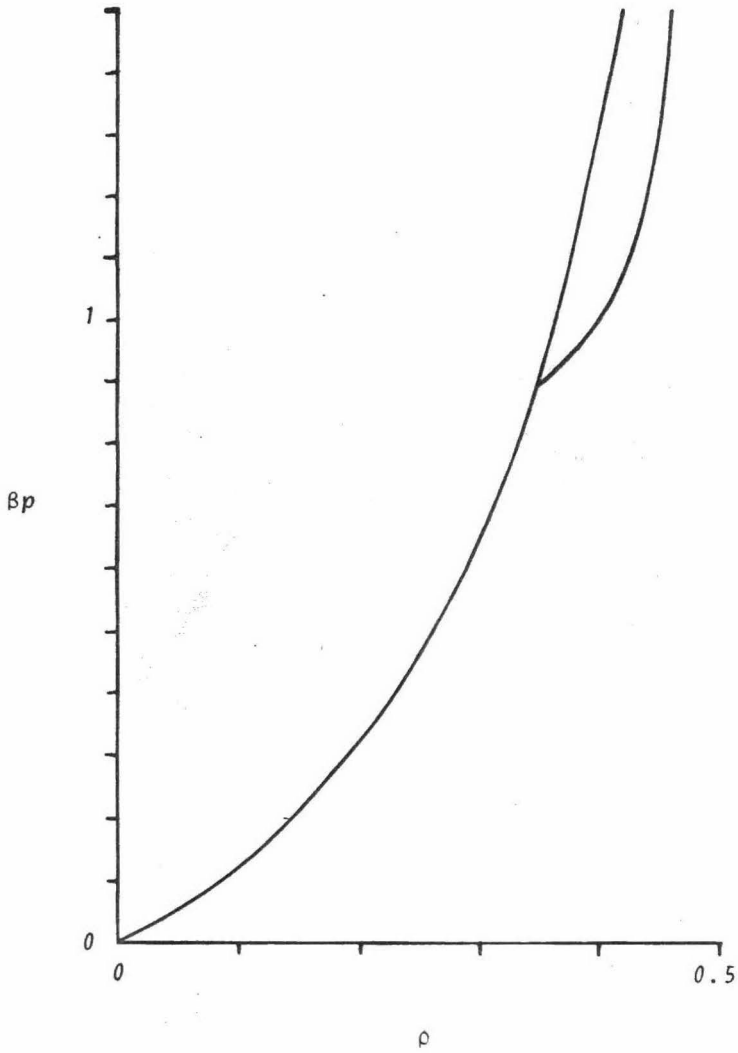


Figura 14.

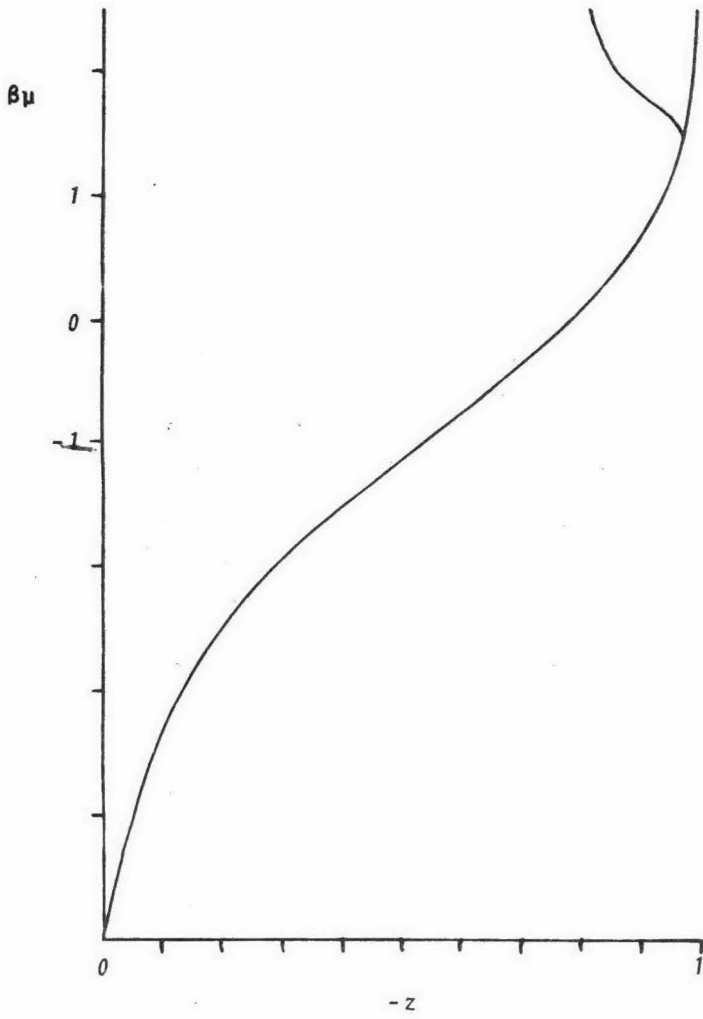


Figura 15.

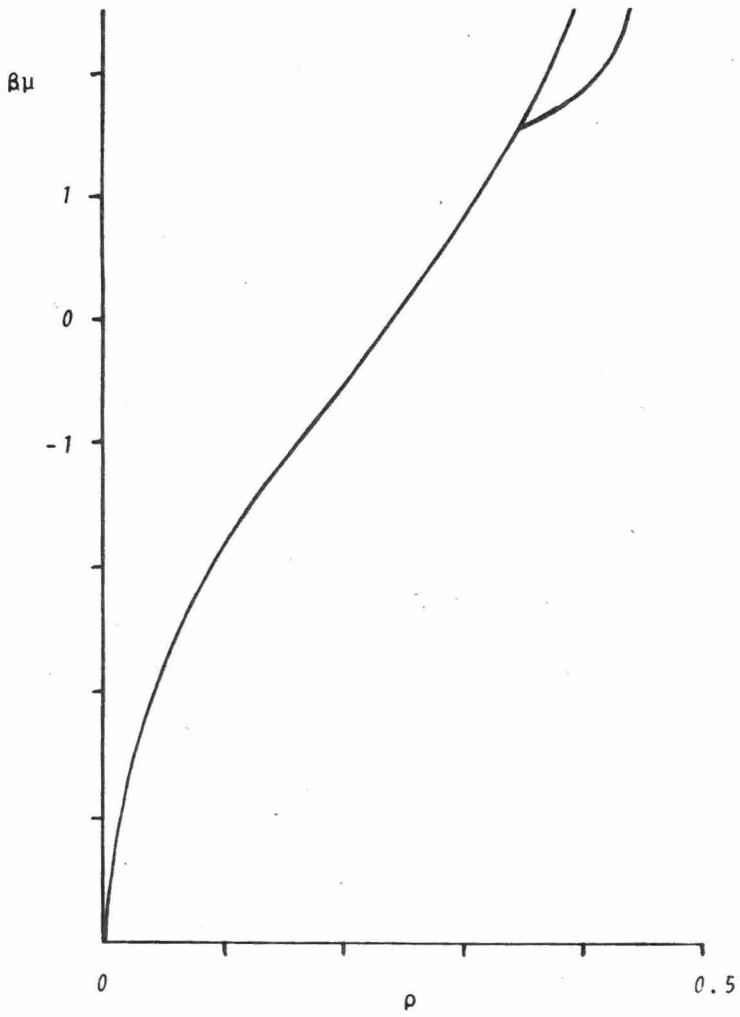


Figura 16.

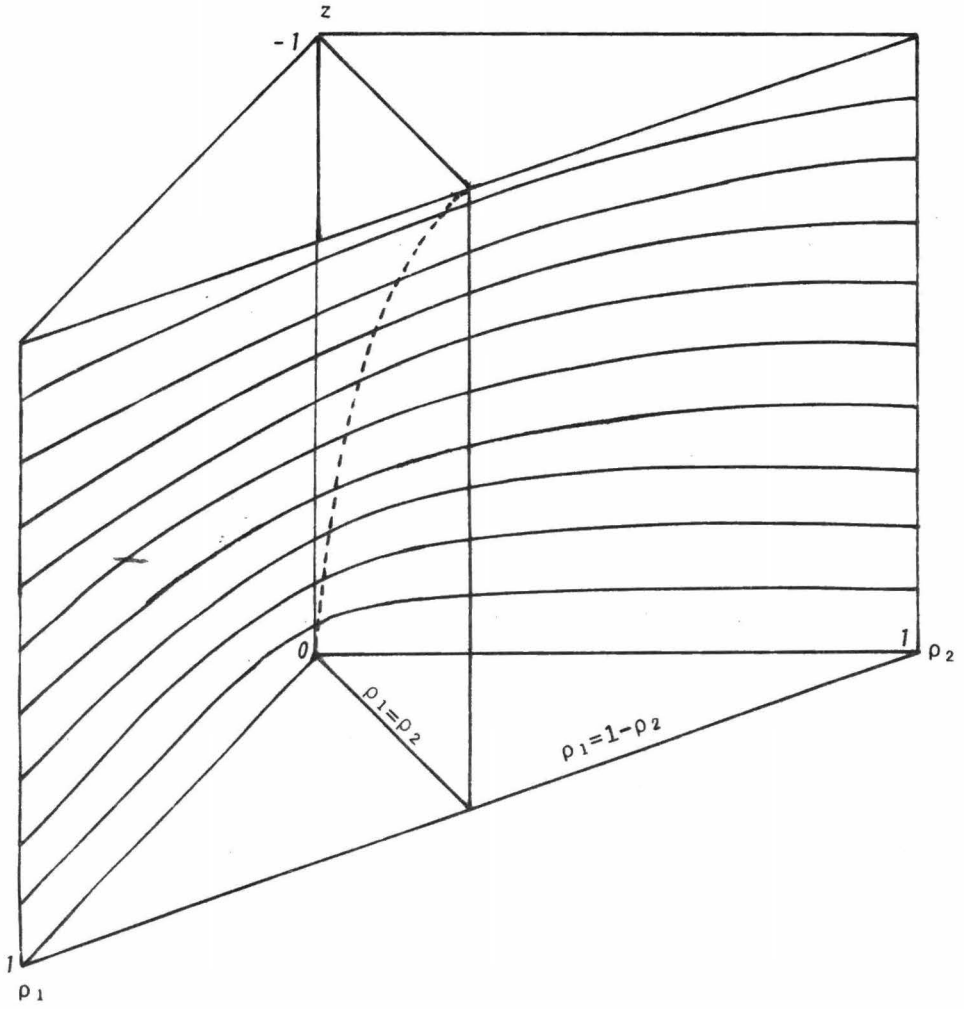


Figura 17.

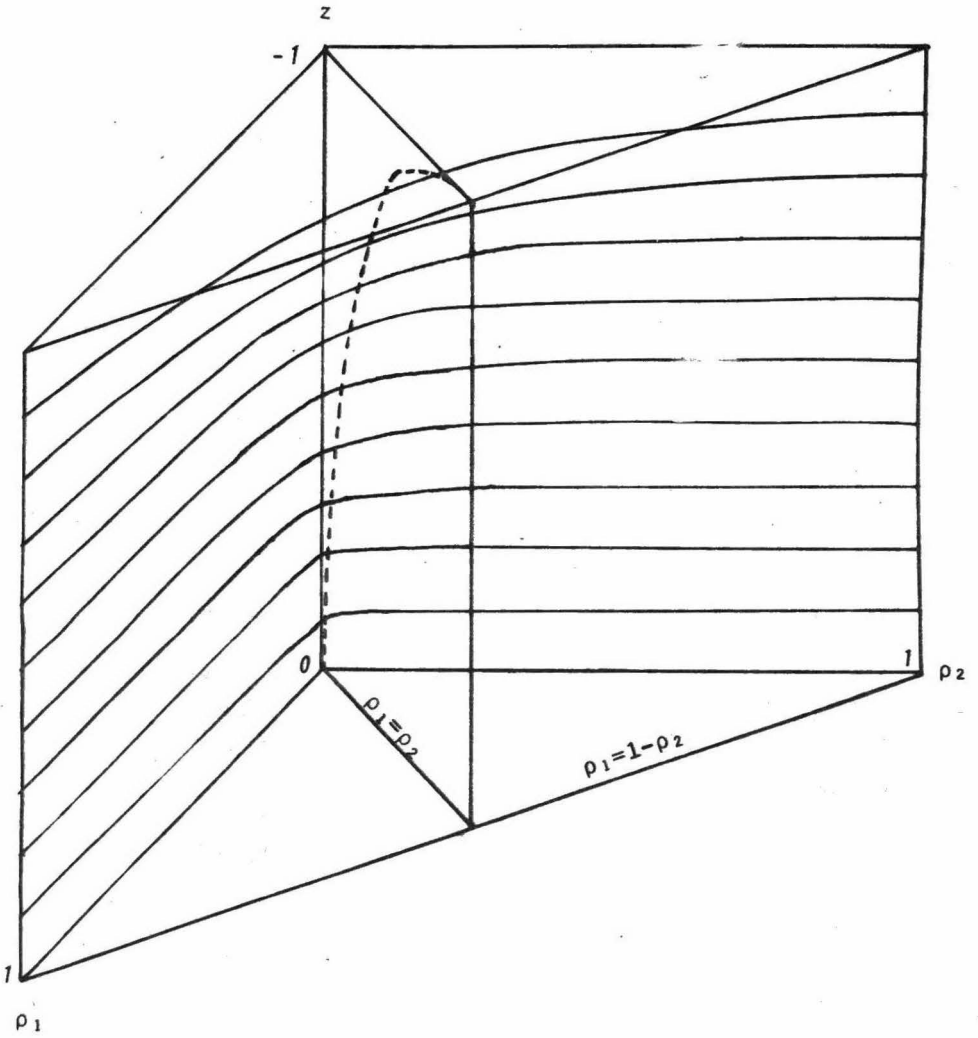


Figura 18.

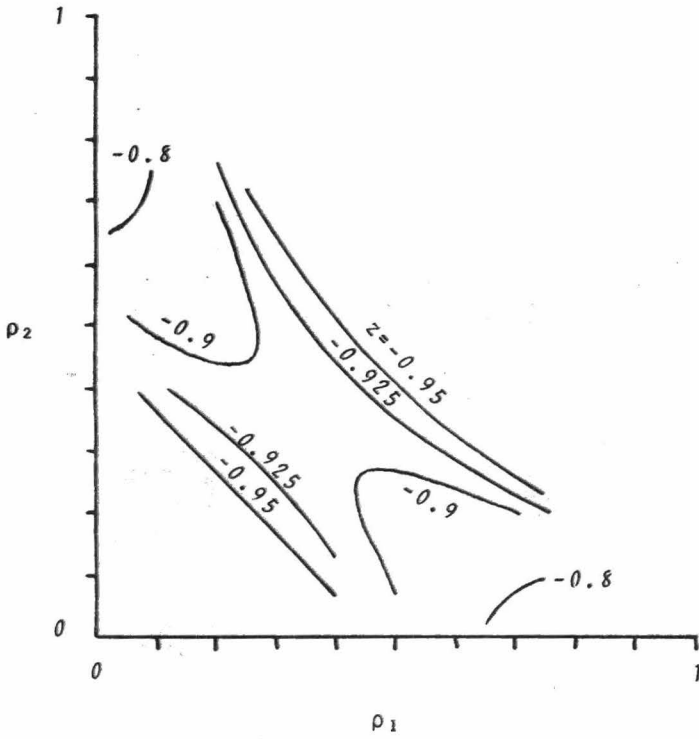


Figura 19.

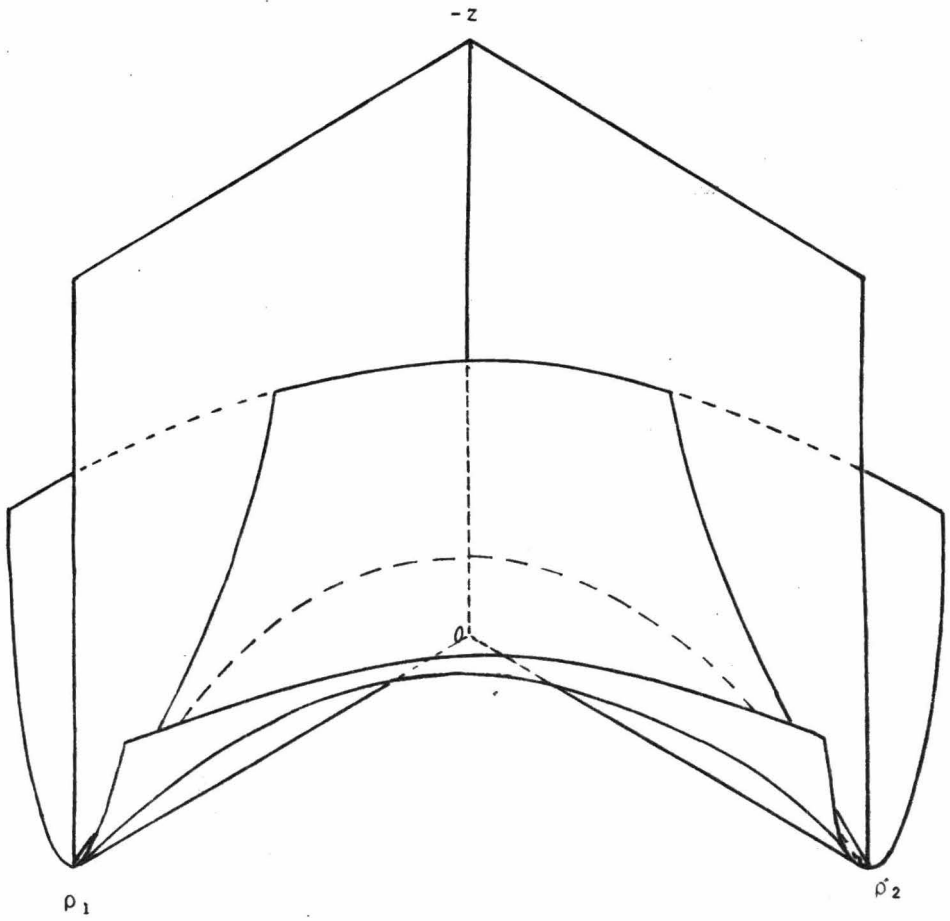


Figura 20.

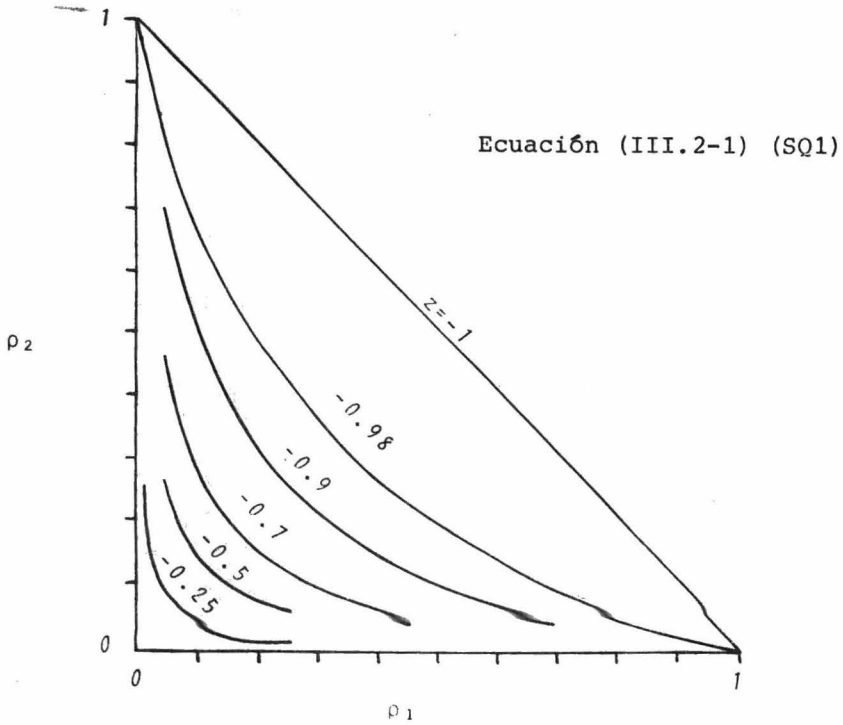
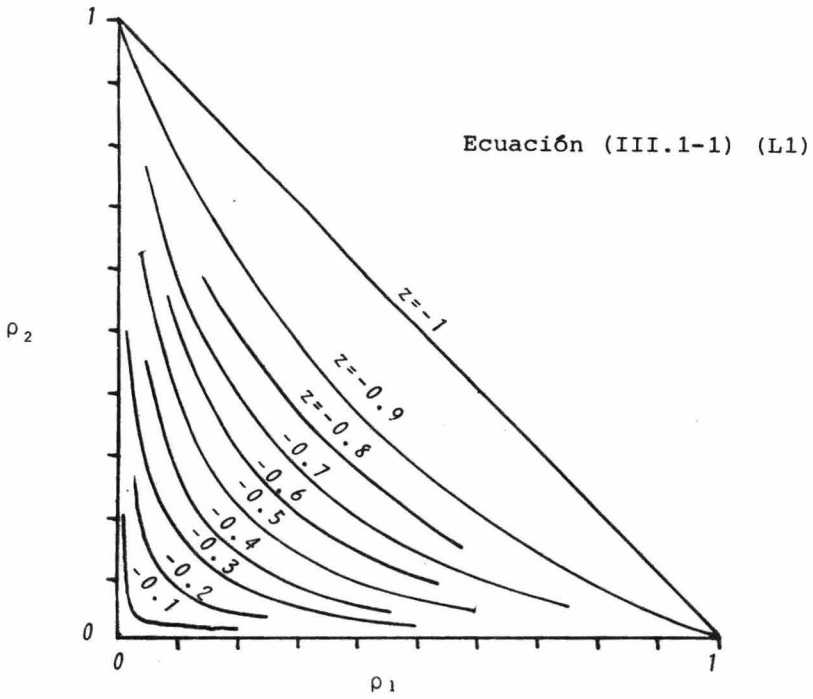


Figura 21.

REFERENCIAS.

1. N.S. Gingrich, Rev. Mod. Phys., 15, 90 (1943).
Liquids: Structure, Properties, Solid interactions, Elsevier, New York (1965)
2. G.H. Cole, Rep. Progr. Phys., 31-II, 419 (1968).
3. L.S. Ornstein y F. Zernike, Proc. Acad. Sci. Amst.,
17, 793 (1914).
4. J.S. Rowlinson, Liquids and Liquid Mixtures, Butterworth,
London (1959), Cap. 8.
5. J.S. Rowlinson, Rep. Progr. Phys., 28, 169 (1965).
6. A. Robledo y I.E. Farquhar, J. Chem. Phys., 61, 1594 (1974).
7. A. Robledo, Tesis doctoral. Universidad de St. Andrews (1974).
8. J.E. Mayer y M.G. Mayer, Statistical Mechanics, Wiley,
New York (1940)
9. B. Jancovici, Physica, 31, 1017 (1965).
10. J.K. Percus y G.J. Yevick, Phys. Rev., 110, 1 (1958).
11. E.W. Montroll, Proc. Symp. Appl- Math. Am. Math. Soc.,
16, 193 (1964).
E.W. Montroll y G.H. Weiss, J. Math. Phys., 6, 167 (1965).
E.W. Montroll y G.H. Weiss, J. Math. Phys., 10, 753 (1969).
12. L.K. Runnels, L.L. Combs y J.P. Salvant, J. Chem. Phys.,
47, 1209 (1967).