

2.398

T.S-28

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE FISICA

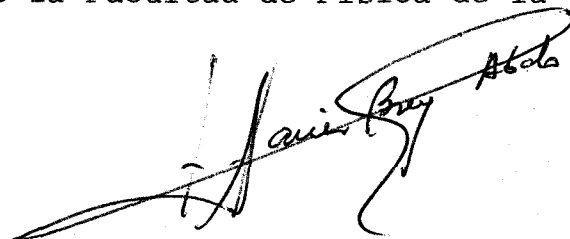
DEPARTAMENTO DE FISICA TEORICA

UNIVERSIDAD DE SEVILLA FACULTAD DE FISICA SECRETARIA
24-3-83
ENTRADA N.º 165

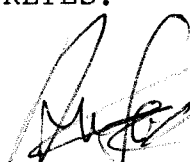
*ESTUDIO DE LA REGION CRITICA A PARTIR DE LAS ECUACIONES
INTEGRALES DE FLUIDOS.*

DIRECTOR

JOSE JAVIER BREY ABALO. Catedrático de Mecánica Estadística de la Facultad de Física de la Universidad de Sevilla.



MEMORIA presentada para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias Físicas por el Licenciado en Ciencias Físicas ANDRES DE SANTOS REYES.



Quiero expresar mi gratitud hacia el Dr. D. José Javier Brey Abalo, director de esta tesis, cuyo estímulo ha sido constante y con quien he compartido sinsabores y satisfacciones en este trabajo.

A los Drs. D. Luis Felipe Rull Fernández y D. Francisco Romero Romero agradezco las provechosas discusiones sostenidas con ellos.

No me ha faltado el aliento e interés de mis compañeros del Departamento de Física Teórica, a quienes deseo mostrar mi reconocimiento.

También agradezco a la Srta. Ma Dolores Millán Márquez la paciencia y cariño que ha puesto en el trabajo de mecanografiado.

*A Paqui, por su comprensión,
amor y entusiasmo, y a quien
este trabajo pertenece tanto
como a mí.*

INDICE

INTRODUCCION	4
1. ECUACIONES INTEGRALES APROXIMADAS EN LA TEORIA DE FLUIDOS EN EQUILIBRIO	
1.1. Fluídos en equilibrio. Funciones de distribución	10
1.2. Ecuaciones integrales aproximadas	16
2. DESCRIPCION DEL COMPORTAMIENTO CRITICO. TEORIAS CLASICAS	
2.1. Punto crítico. Exponentes críticos	23
2.2. Resultados clásicos	35
3. COMPORTAMIENTO CRITICO A PARTIR DE LAS ECUACIONES INTEGRALES.	
3.1. Introducción	53
3.2. Ecuación YBG.	55
3.3. Ecuación PY.	66
3.4. Ecuación HNC.	80
4. RESULTADOS	
4.1. Breve exposición de los problemas abordados en esta memoria	89
4.2. Descripción del método de cálculo	92
4.3. Ecuación PY.	95
4.4. Una solución "naïf" de la ecuación HNC.	118
4.5. ¿Sabemos realmente algo del comportamiento crítico de las ecuaciones PY y HNC?	125
CONCLUSIONES	138
APENDICES	142
BIBLIOGRAFIA	148

INTRODUCCION

Como es sabido, cuando un gas se comprime isotérmicamente a temperaturas superiores a su temperatura crítica T_c , la densidad aumenta de forma continua y el sistema no experimenta cambio de fase. Sin embargo, si el mismo proceso tiene lugar a temperaturas inferiores a T_c , el gas se condensa en líquido, existiendo una región en la que coexisten el gas y el líquido con densidades distintas. Cuando la temperatura se acerca a la crítica desde abajo, las densidades de las fases coexistentes tienden a igualarse a un valor límite (densidad crítica) que define sobre la isoterma crítica el llamado punto crítico. La experiencia muestra que ciertas magnitudes termodinámicas, como la compresibilidad isoterma y el calor específico a volumen constante, divergen en el punto crítico.

La teoría de la condensación de van der Waals proporciona una buena descripción cualitativa de las características de un fluido cerca de su punto crítico. No obstante, las predicciones de la ecuación de estado de van der Waals se obtienen también de casi todas las ecuaciones de estado aproximadas y, de hecho, son una consecuencia general de la hipótesis de que la energía libre y la presión pueden desarrollarse en serie de Taylor en la densidad y en la temperatura alrededor del punto crítico. Esta hipótesis subyace también en otras teorías fenomenológicas relativas a otras transiciones de fase distintas de la transición gas-líquido. Se ha convenido en llamar teorías clásicas (o teorías de campo medio) a todas las que, como la de van der Waals, admiten implícita o explícitamente la analiticidad de la energía libre en el punto crítico.

La discusión teórica moderna de los fenómenos críticos se lleva a cabo normalmente mediante los denominados exponentes críticos, los cuales miden la ley potencial con la que se admite que una magnitud dada varía cerca del punto crítico. Pues bien, los valores teóricos de los exponentes que proporcionan las teorías clásicas son incorrectos desde el punto de vista experimental. Por consiguiente, en los sistemas reales la

energía libre no debe admitir en la región crítica un desarrollo analítico en las variables termodinámicas.

Existe una estrecha relación entre la divergencia de ciertas magnitudes en el punto crítico y la presencia de grandes fluctuaciones en el parámetro de orden (la magnetización en un sistema de spines, la densidad en un fluido simple, o la concentración en una mezcla líquida binaria) en las proximidades del punto crítico. El alcance de estas fluctuaciones está caracterizado por una longitud de correlación ξ : para distancias mucho menores que ξ las fluctuaciones en el parámetro de orden están altamente correlacionadas, mientras que para distancias mucho mayores que ξ no existe correlación entre las fluctuaciones. Cerca de un punto crítico la longitud de correlación ξ se hace mucho mayor que el alcance de la interacción molecular. Así, en el caso de un fluido, éste se comporta como un conjunto de "gotitas" o agregados de moléculas (cuyo radio es del orden de ξ) de densidad fluctuante, en los que las interacciones moleculares individuales tienen una importancia menor. Es de esperar entonces que la naturaleza singular de los fenómenos cooperativos se haga independiente de la forma detallada de las fuerzas intermoleculares, lo que explica que el comportamiento crítico muestra una considerable similitud en una amplia variedad de sistemas. Esta semejanza se expresa mediante el concepto de "universalidad", introducido por Kadanoff: las singularidades críticas no dependen de los parámetros que caracterizan la naturaleza microscópica del sistema sobre una escala de longitud del orden de las distancias intermoleculares, sino que dependen tan sólo de algunos aspectos globales del sistema, tales como la dimensionalidad y el número de componentes del parámetro de orden. Kadanoff ha argumentado también que el largo alcance de las fluctuaciones críticas implica que la parte singular de la energía libre sea una función homogénea generalizada de sus variables. Esta propiedad de homogeneidad permite reducir el número de variables independientes mediante una adecuada elección de escala. Todas estas ideas poseen hoy día una firme base teórica en la denominada teoría del grupo de renormalización, formulada por

Wilson y desarrollada posteriormente por diversos investigadores. Precisamente gracias a su decisiva aportación a la comprensión de los fenómenos críticos, Kenneth Wilson ha recibido el Premio Nobel de Física en 1982.

Por otra parte, las ecuaciones integrales aproximadas para fluidos clásicos, propuestas en el marco del formalismo de la función de distribución radial, ha sido durante mucho tiempo una piedra angular de las modernas teorías de fluidos. El estudio de estas ecuaciones es importante porque ellas constituyen los prototipos de ecuaciones más complejas para sistemas de muchos cuerpos. A bajas densidades, (comparadas con las del punto crítico) las ecuaciones integrales más usuales, en particular la Yvon-Born-Green (YBG), la Percus-Yevick (PY) y la hypernetted-chain (HNC), son satisfactorias, ya que, para un potencial de interacción par dado, reproducen correctamente los primeros términos del desarrollo del virial. Las predicciones de estas ecuaciones en la región crítica de un fluido, sin embargo, han permanecido oscuras hasta hace poco tiempo y sin relacionar con las teorías modernas de los fenómenos críticos, las cuales no han hallado aún el modo de tratar el punto crítico de la transición de fase gas-líquido sobre la base de un modelo realístico de sistema. Todo esto ha impedido hasta el presente la construcción de teorías unificadas para fluidos que dieran cuenta, de una forma razonablemente cuantitativa, tanto del comportamiento crítico correcto como de los efectos de potenciales reales continuos.

Por estas razones, se ha despertado en los últimos años un interés creciente por el comportamiento predicho por las ecuaciones integrales en la región crítica. Hasta hace poco tiempo se tenía la impresión de que dicho comportamiento debería ser clásico (es decir, tipo van der Waals) en todos los casos. Sin embargo, la situación, aún no clarificada totalmente, parece no ser tan simple. Así, tanto análisis teóricos como cálculos numéricos muy recientes indican que la ecuación YBG sólo prevé la existencia de un punto crítico para sistemas (no reales) de un número de dimensiones superior a 4, siendo

entonces el comportamiento totalmente clásico. Por su parte, una solución exacta de la aproximación PY para un modelo de interacción altamente idealizado predice valores clásicos para los exponentes críticos, aunque presenta ciertas asimetrías en torno al punto crítico que son de naturaleza no clásica. El tratamiento de otros potenciales más realísticos en la aproximación PY exige la utilización de técnicas numéricas de resolución. Los resultados numéricos existentes anteriormente al trabajo emprendido con motivo de esta tesis confirman los valores clásicos de los exponentes críticos, pero no informan acerca de las relaciones de simetría en la región crítica. En cuanto a la aproximación HNC, el único resultado concreto ha sido, durante muchos años, que las correlaciones espaciales en el punto crítico decaen con un exponente excesivamente alto para un número de dimensiones inferior a 6, mientras que para una dimensionalidad mayor las correlaciones críticas decaen en la forma clásica.

Esta memoria ha intentado presentar en una forma unificada y coherente la información más importante, dispersa en diversos artículos, acerca de las leyes predichas en la vecindad del punto crítico por las principales ecuaciones integrales. Se presentan también los resultados de un estudio numérico llevado a cabo para un fluido de Lennard-Jones descrito por las aproximaciones PY y HNC. Se hace especial hincapié en los defectos del procedimiento numérico utilizado, así como en su influencia sobre las correlaciones críticas observadas, sugiriéndose vías de implementación del método que permitan confirmar las conclusiones presentadas acerca de la aproximación PY y obtener resultados más concretos para la aproximación HNC.

1. ECUACIONES INTEGRALES APROXIMADAS
EN LA TEORIA DE FLUIDOS EN EQUILIBRIO.

1.1 Fluídos en equilibrio. Funciones de distribución

Consideremos un modelo de fluido simple constituido por N partículas idénticas de simetría esférica que ocupan un volumen V . Admitiremos que las partículas obedecen las leyes clásicas del movimiento y que la función energía potencial U del sistema es aditiva por pares, es decir,

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|), \quad (1.1)$$

donde $u(r)$ es el potencial central intermolecular. Al objeto de eliminar la influencia de las paredes sobre el sistema, aplicaremos siempre implícitamente el límite termodinámico, el cual consiste en hacer tender simultáneamente a infinito el número de partículas N y el volumen V , pero de manera que se mantenga constante la densidad de partículas $\rho \equiv N/V$.

Aunque el estudio de los fluídos en equilibrio termodinámico puede ser abordado mediante el formalismo de las colectividades, o de la función de partición, no es éste el camino más fructífero. Ello es debido a que para modelos no ideales, que no son resolubles de forma exacta, el método de la función de partición no es el más adecuado para la introducción de aproximaciones físicamente plausibles. Por otra parte, este método es cerrado en sí mismo, pues no puede extenderse a procesos fuera del equilibrio. Todas estas dificultades son salvadas por el formalismo de las funciones de distribución reducidas. Estas funciones, definidas tanto en el equilibrio como fuera de él, son proporcionales a la probabilidad de hallar un cierto número de partículas del sistema con posiciones y/o velocidades dadas. La evolución temporal de las

funciones de distribución reducidas se sigue directamente de la ecuación de Liouville y está descrita por un sistema de ecuaciones que constituye la llamada jerarquía Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon (BBGKY) ⁽¹⁾.

Para la descripción termodinámica de un sistema es suficiente con el conocimiento de la función de distribución de dos partículas, o lo que es equivalente, de la llamada función de distribución radial (o función de distribución de pares) $g(r)$. Esta función es proporcional al número medio de pares de partículas separadas una distancia r y verifica las siguientes condiciones de convergencia y normalización:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1, \quad (1.2)$$

$$V^{-1} \int d\vec{r} g(r) = 1. \quad (1.3)$$

Las funciones de distribución en el espacio de velocidades no aparecen explícitamente en este tratamiento, ya que en el equilibrio están no correlacionadas y pueden expresarse como producto de funciones monoparticulares de Maxwell-Boltzmann.

A partir de la función de distribución radial $g(r)$ pueden obtenerse la presión p , la compresibilidad isoterma K_T y la energía interna por partícula E mediante las expresiones ⁽¹⁾

$$Z \equiv \frac{p}{\rho k_B T} = 1 - \frac{1}{6} \frac{\rho}{k_B T} \int d\vec{r} r u'(r) g(r), \quad (1.4)$$

$$\chi \equiv \rho k_B T K_T \equiv k_B T \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = 1 + \rho \int d\vec{r} h(r), \quad (1.5)$$

$$E = \frac{3}{2} k_B T + \frac{1}{2} \rho \int d\vec{r} u(r) g(r), \quad (1.6)$$

donde T es la temperatura absoluta del sistema, k_B es la constante de Boltzmann, $u'(r) = \partial u(r) / \partial r$ y $h(r) \equiv g(r) - 1$ es la función de correlación neta. Las magnitudes Z y χ suelen denominarse factor de compresibilidad y susceptibilidad isoterma respectivamente. La ec. (1.4) suele denominarse ecuación de estado de la presión (o del virial), la (1.5) de la compresibilidad y la (1.6) de la energía. En principio las tres son equivalentes. Así, por ejemplo, la presión puede obtenerse directamente a partir de la ec. (1.4), o mediante la integración en la ec. (1.5) o bien por diferenciación de la ec. (1.6). Los tres caminos conducen a idénticos resultados si se utiliza la función de distribución radial exacta del sistema. Sin embargo, en la práctica, la función $g(r)$ sólo se conoce de forma aproximada. En ese caso, las ecuaciones de estado (1.4)-(1.6) dejan de ser equivalentes, pues la introducción en ellas de la misma función $g(r)$ aproximada no lleva a los mismos niveles de aproximación en las magnitudes termodinámicas.

A la hora de introducir aproximaciones ha resultado fructífero utilizar una función auxiliar, la función de correlación directa $c(r)$, definida por medio de la relación de Ornstein-Zernike (OZ) ⁽¹⁾:

$$h(r) = c(r) + \rho \int d\vec{s} c(s) h(|\vec{r}-\vec{s}|). \quad (1.7)$$

La idea física que avala la introducción de la función $c(r)$ se desprende fácilmente de esta ecuación: mientras que la función de correlación neta $h(r)$ da cuenta de la correlación total entre dos partículas (incluyendo la influencia a través de terceras partículas o partículas "mensajeras"), la función de correlación directa $c(r)$ debe representar en esencia la correlación existente a causa de la interacción directa entre las dos partículas. Según esta idea, es de esperar que el alcance de la función $c(r)$ sea prácticamente el mismo que el del potencial de interacción $u(r)$. Como veremos al final de esta memoria, la situación no es así de clara.

La integral de convolución que aparece en la relación OZ, ec. (1.7), sugiere expresar esta ecuación en el espacio de Fourier:

$$\tilde{h}(k) = \frac{\tilde{c}(k)}{1 - \rho \tilde{c}(k)}, \quad (1.8)$$

donde la transformada de Fourier $\tilde{f}(\vec{k})$ de una función $f(\vec{r})$ la hemos definido como

$$\tilde{f}(\vec{k}) = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} f(r). \quad (1.9)$$

Si hacemos $k=0$ en la ec. (1.8), tenemos

$$1 + \rho \tilde{h}(0) = [1 - \rho \tilde{c}(0)]^{-1}. \quad (1.10)$$

Esto nos permite obtener una expresión alternativa para la ecuación de estado de la compresibilidad (1.5):

$$\chi^{-1} \equiv \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = 1 - \rho \int d\vec{r} c(r). \quad (1.11)$$

Aunque las ecs. (1.5) y (1.11) son formalmente equivalentes, es preferible utilizar la expresión (1.11) si las integraciones han de ser realizadas numéricamente, pues el más rápido decaimiento de la función $c(r)$ permite una evaluación numérica más exacta.

Hasta ahora nos hemos ocupado de las expresiones que permiten obtener las propiedades termodinámicas de los fluidos en equilibrio a partir de la función de distribución radial $g(r)$. Una teoría de fluidos será pues, en esencia, un método para obtener una forma aproximada de $g(r)$, para un cierto potencial de interacción

$u(r)$. Aún más, la función $g(r)$ no es un mero intermediario para la obtención de las propiedades termodinámicas de un sistema, sino que puede determinarse con todo detalle. Este hecho proporciona un test de las aproximaciones y modelos teóricos mucho más preciso y relevante que las meras medidas de las propiedades macroscópicas.

La determinación experimental de $g(r)$ se lleva a cabo mediante difusión elástica por el fluido de, principalmente, fotones. La propiedad directamente medida en estas experiencias de dispersión es el factor de estructura $S(\vec{k})$, definido como la relación entre la intensidad real de la radiación dispersada a lo largo de una dirección dada y la intensidad ideal en ausencia de interferencias, siendo \vec{k} la diferencia entre los vectores de onda de las radiaciones incidente y dispersada. Pues bien, puede demostrarse⁽¹⁾ que el factor de estructura está relacionado con la transformada de Fourier de la función de correlación neta mediante

$$S(\vec{k}) = S(k) = 1 + \rho \tilde{h}(k) = [1 - \rho \tilde{c}(k)]^{-1}, \quad (1.12)$$

donde en la última igualdad hemos hecho uso de la relación OZ, ec. (1.8). La ec. (1.12) muestra que la causa del fenómeno de dispersión en los fluidos es la presencia de correlaciones, que a su vez son las responsables de las fluctuaciones de la densidad. Para que la estructura del fluido sea observable, la longitud de onda de la radiación $\lambda = 2\pi/k$ debe ser del orden del alcance de las correlaciones, lo que corresponde generalmente al espectro de rayos X (aunque pueden obtenerse otros tipos de figuras de difracción mediante scattering de neutrones rápidos o incluso de electrones). Así, por ejemplo, en el caso de la luz visible, el producto $\vec{k} \cdot \vec{r}$ es muy pequeño en el rango efectivo de la integración que da la transformada $\tilde{h}(k)$, por lo que puede hacerse $\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \simeq 1$; en consecuencia,

$$S(k) \simeq \rho k_B T K_T. \quad (1.13)$$

Así pues, el scattering de luz visible en los fluidos es isótropo y el factor de estructura aparece ligado a la compresibilidad isoterma, que es una propiedad global y no informa acerca de la estructura del sistema. No obstante, en las proximidades del punto crítico la compresibilidad diverge a infinito como consecuencia del aumento del alcance de las correlaciones, como veremos en el próximo capítulo, produciéndose entonces una gran dispersión de luz visible (fenómeno de opalescencia crítica).

1.2. Ecuaciones integrales aproximadas

Como ya dijimos al principio de este capítulo, el formalismo de las funciones de distribución reducidas presenta grandes ventajas frente al de la función de partición para el estudio de los fluidos reales en equilibrio. Los métodos desarrollados a partir de la función de partición se basan por lo general en desarrollos perturbativos en potencias de la densidad, o de algún otro parámetro. Para fluidos densos o moderadamente densos, no se conoce ningún parámetro que permita efectuar un desarrollo rápidamente convergente.

Evidentemente, un desarrollo perturbativo en la densidad, puede obtenerse también para la función de distribución radial ⁽¹⁾:

$$g(r) = e^{-u(r)/k_B T} \left[1 + \sum_{n=3}^{\infty} \gamma_n(r) \rho^{n-2} \right]. \quad (1.14)$$

En el orden más bajo la función $g(r)$ se reduce al factor de Boltzmann $\exp[-u(r)/k_B T]$, que conduce al segundo coeficiente en el desarrollo en la densidad de la ecuación de estado (desarrollo del virial). En general, cortar el desarrollo (1.14) en el orden $n-2$ en la densidad equivale a retener hasta el n -ésimo coeficiente del virial. Cada coeficiente $\gamma_n(r)$ viene dado por una suma de integrales espaciales de orden n , a cada una de las cuales se le suele asociar un diagrama representativo.

Las dificultades inherentes al desarrollo (1.14) en principio implicarían retener todos los órdenes en la densidad. Como esto no puede realizarse de forma exacta y completa, se recurre a seleccionar cierto tipo de diagramas en cada orden de la densidad, con la condición de que la suma sea convergente. El resultado, en todas las resuma-

ciones hasta ahora propuestas, es una ecuación integral cerrada para $g(r)$ que constituye una aproximación a la ecuación exacta. El hecho de que estas aproximaciones lleven a ecuaciones integrales puede explicarse mediante el siguiente argumento. La función $g(r)$ mide la probabilidad de encontrar una partícula situada a una distancia r de una partícula de referencia dada (partícula central). Para evaluar $g(r)$ hemos de tener en cuenta si esa posición está demasiado próxima a la de la partícula central, si ya está ocupada por una tercera partícula o si es una posición inalcanzable debido a la proximidad de otras partículas. Por tanto, es necesario realizar este examen para cada punto del espacio y promediar sobre las posiciones de las otras partículas, lo que implica desde el punto de vista matemático efectuar integraciones sobre la función que estamos tratando de calcular. En esta sección describiremos someramente, siguiendo un orden cronológico, las ecuaciones integrales más importantes propuestas hasta la fecha ^(2,3).

La jerarquía de ecuaciones BBGKY, que gobierna la evolución temporal de las funciones de distribución reducidas, se reduce en el equilibrio a la llamada jerarquía de Yvon ^(1,4). La función de distribución reducida de s partículas obedece una ecuación integro-diferencial en la que aparece a su vez la función de distribución de $(s+1)$ partículas. Para obtener una ecuación cerrada es necesario cortar la jerarquía en un cierto nivel. Kirkwood propuso para ello la aproximación de superposición ^(1,5), cuyo significado físico es el siguiente: dadas las posiciones de las partículas 1 y 2, la densidad de probabilidad de encontrar la partícula 3 en un cierto punto es igual al producto de las densidades de probabilidad de hallar la partícula 3 en esa posición cuando se fija solamente la posición de la partícula 1 y cuando sólo se da la de la partícula 2. Esto sólo es correcto si al menos una de las tres partículas está a considerable distancia de las otras dos. Aplicada en general, sin embargo, es una hipótesis "ad hoc", por lo que no es posible

justificarla o delimitar su dominio de validez a priori. Las únicas verificaciones posibles son los de consistencia interna y la comparación con los datos experimentales. Una interesante consecuencia de la aproximación de superposición es que el potencial de fuerza media (concepto estadístico introducido por Debye en su teoría de plasmas clásicos en equilibrio) resulta ser aditivo por pares, análogamente al potencial mecánico que aparece en la ec. (1.1), aunque desde luego ambos conceptos de potencial son físicamente muy distintos.

Al introducir la aproximación de superposición en la jerarquía de Yvon resulta la ecuación cerrada ⁽⁶⁾

$$-k_B T \frac{d}{dr} \ln g(r) = u'(r) + \rho \int d\vec{s} u'(s) g(s) h(|\vec{r}-\vec{s}|) \hat{r} \cdot \hat{s}, \quad (1.15)$$

conocida como ecuación de Yvon-Born-Green (YBG), donde \hat{r} y \hat{s} son vectores unitarios. Kirkwood ^(3,5) no obtuvo esta ecuación, sino una ecuación integrodiferencial de estructura análoga, pero en la que la variable de derivación no es la distancia sino un cierto parámetro de acoplo. De hecho, tanto la ecuación de Kirkwood como la ecuación YBG pueden transformarse en ecuaciones integrales no lineales que difieren sólo en las expresiones de los núcleos (kernels) respectivos ⁽³⁾. Una particularidad que presenta la ecuación YBG es que carece de soluciones convergentes o físicamente aceptables para densidades altas, aunque apreciablemente menores que las correspondientes a la fase sólida ⁽⁷⁾. Es una cuestión abierta si esta propiedad de la ecuación YBG puede interpretarse como un reflejo de la transición de fase líquido-sólido.

Las más importantes ecuaciones integrales se han obtenido partiendo de una filosofía distinta a la que llevó a la ecuación YBG. Así, en vez de cortar la jerarquía de Yvon en un determinado nivel aplicando alguna hipótesis, lo que se hizo

fue escoger una cierta subclase sumable de diagramas del desarrollo en la densidad (1.14), como ya comentamos anteriormente. El criterio según el cual se eligió esa subclase fue esencialmente pragmático, y no basado en razones físicas. De este modo, su grado de validez debe contrastarse a posteriori, al comparar con la experiencia. Una de las ecuaciones así obtenidas es la ecuación de Percus-Yevick (PY),⁽⁸⁾ que puede expresarse complementando la ecuación OZ (1.7) con la relación de cierre

$$c(r) = g(r) \left[1 - e^{u(r)/k_B T} \right]. \quad (1.16)$$

Otra ecuación importante, que fue propuesta casi simultáneamente por diversos autores⁽⁹⁾, es la denominada ecuación "hypernetted-chain" (HNC), nombre que hace referencia a la topología de los diagramas retenidos en ella. La ecuación HNC cierra la relación OZ mediante la siguiente expresión:

$$c(r) = g(r) - 1 - \ln g(r) - u(r)/k_B T. \quad (1.17)$$

Aunque pueden obtenerse por el mismo procedimiento otras ecuaciones integrales, las que hemos citado son las únicas que poseen la siguiente propiedad de simetría. Para cada diagrama del desarrollo exacto de $g(r)$ en potencias de la densidad, ec. (1.14), existe otro diagrama que es la imagen especular del anterior. Pues bien, una ecuación integral se dice que es simétrica si tiene en cuenta la imagen de cada diagrama retenido, mientras que una ecuación integral no simétrica es aquella que no retiene todas las imágenes. Puesto que las contribuciones a

$g(r)$ de los diagramas y sus imágenes especulares son idénticas, las ecuaciones integrales no simétricas no representan aproximaciones autoconsistentes y dan peores resultados numéricos que las ecuaciones simétricas. Esto explica el hecho de que las ecuaciones PY y HNC (las únicas simétricas) sean la base de la mayor parte de los tratamientos efectuados en la teoría de la función de distribución radial.

Evidentemente, las ecuaciones PY y HNC no son realmente aproximaciones equivalentes. En general, pero especialmente a densidades altas, la ecuación PY proporciona mejores resultados, en el sentido de acordes con los datos experimentales^(1,2,3). Esto es un hecho paradójico, si tenemos en cuenta que todos los diagramas retenidos por la aproximación PY son retenidos a su vez por la aproximación HNC, por lo que cabría esperar que la ecuación HNC funcionara mejor que la ecuación PY en todo el rango de densidades. De hecho, la aproximación PY puede considerarse una linealización de la HNC en la función auxiliar⁽³⁾ $N(r) \equiv \ln g(r) + u(r)/k_B T$. La única explicación posible es que el grado real de aproximación en el desarrollo (1.14) no aumenta necesariamente al retener nuevos términos en cada orden de densidad. Así, la idea sería que los diagramas despreciados en la ecuación PY corresponden a contribuciones positivas y negativas que se cancelan entre sí en un grado razonable, siendo el resultado una aceptable aproximación a la ecuación exacta. Al añadir nuevos diagramas, puede resultar que las nuevas contribuciones no estén correctamente compensadas, llevando a un resultado más alejado de la solución exacta.

Hay que señalar que mientras que la ecuación PY ha sido resuelta en forma exacta para un fluido de esferas duras^(10,11) y para un fluido de esferas adhesivas⁽¹²⁾, hasta la fecha no se conoce ninguna solución exacta de la HNC.

Las ecuaciones integrales pueden obtenerse también mediante un método, debido a Lebowitz y Percus⁽¹³⁾, basado en el desarrollo en serie de Taylor de una cierta funcional generatriz en potencias de una cierta función independiente. En particular, cortando el desarrollo funcional en el primer orden se deducen las ecuaciones YBG, PY y HNC⁽³⁾ (esta última tiene la misma funcional generatriz que la YBG y la misma función independiente que la PY). Como no existe una justificación a priori para la elección de la funcional generatriz ni de la función independiente, este procedimiento tiene un carácter esencialmente heurístico. En realidad, el método se ocupa de ciertas propiedades formales de las derivadas funcionales que son independientes del problema especial de las funciones de distribución⁽³⁾.

Como las ecuaciones integrales YBG, PY y HNC se obtienen cortando el desarrollo funcional de Taylor en el término lineal, es razonable preguntarse si la inclusión de términos superiores mejoraría la aproximación. Verlet⁽¹⁴⁾ llevó a cabo la extensión hasta el segundo orden de las ecuaciones PY y HNC, lo que implica incorporar las funciones de correlación triples. Sin embargo, a pesar de que los cálculos se complican enormemente, los resultados no mejoran significativamente. Además, estas extensiones conducen a ecuaciones no simétricas en el sentido discutido anteriormente⁽¹⁵⁾.

2. DESCRIPCION DEL COMPORTAMIENTO CRITICO.
TEORIAS CLASICAS.

2.1 Punto crítico. Exponentes críticos.

Los fluidos presentan una transición de primer orden entre las fases líquida y vapor caracterizada por la existencia de un punto crítico (1,16). A efectos de introducir la notación que emplearemos, se muestran en la figura 2.1 la isoterma correspondiente a la temperatura crítica T_c , una isoterma supercrítica $T > T_c$ y una isoterma subcrítica $T < T_c$ en el plano presión (p) - densidad (ρ).

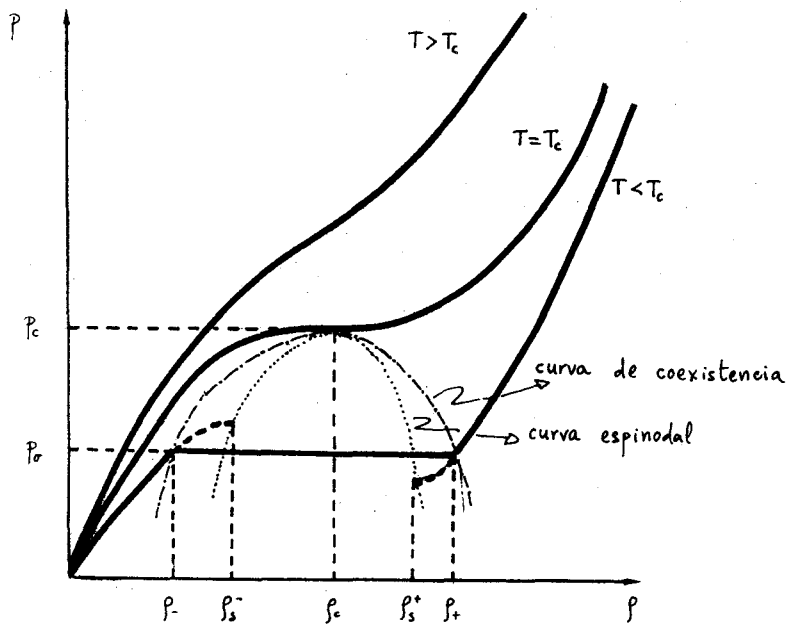


Fig. 2.1.- Isotermas características de un fluido real en el diagrama presión-densidad. T_c es la temperatura crítica, ρ_c es la densidad crítica y p_c la presión crítica. Las densidades $\rho_-(T)$ y $\rho_+(T)$ corresponden a la curva de coexistencia; las densidades $\rho_s^-(T)$ y $\rho_s^+(T)$ definen la curva espinodal, y $p_v(T)$ es la presión de vapor.

Si la temperatura T es mayor que la temperatura crítica, el fluido está constituido por una fase homogénea en todo el rango de densidades (por supuesto, nos mantenemos alejados de la densidad correspondiente a la solidifi-

cación). Sin embargo, si la temperatura es inferior a T_c , el sistema presenta una fase homogénea para densidades menores que una cierta cota superior $\rho_-(T)$ (fase gaseosa) o mayores que una cierta cota inferior $\rho_+(T)$ (fase líquida). Para densidades comprendidas entre ρ_- y ρ_+ coexisten dos fases en equilibrio, manteniéndose constante la presión del sistema $p_s(T)$ (presión de vapor o presión de saturación). No obstante, existe la posibilidad de estados metaestables homogéneos con densidades comprendidas entre $\rho_-(T)$ y un cierto valor $\rho_s^-(T)$ (vapor subenfriado) o entre un cierto valor $\rho_s^+(T)$ y $\rho_+(T)$ (líquido sobrecalentado). El lugar geométrico de puntos del plano p - ρ correspondientes a las densidades $\rho_-(T)$ y $\rho_+(T)$ constituye la curva de coexistencia o curva conodal; todos los puntos interiores a dicha curva describen estados de equilibrio entre las fases líquida y vapor. Las densidades límite de estados metaestables, $\rho_s^-(T)$ y $\rho_s^+(T)$, determinan la curva espinodal. Ambas curvas poseen un vértice común en el punto crítico (ρ_c, p_c) , en el cual la isoterma crítica T_c presenta un punto de inflexión horizontal; es decir, se cumple que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{T_c} \Big|_{\rho=\rho_c} = 0, \quad (2.1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_{T_c} \Big|_{\rho=\rho_c} = 0. \quad (2.2)$$

Esta es una transición de fase de primer orden en el sentido de que las derivadas de primer orden de la función de Gibbs (volumen y entropía) presentan discontinuidades en la transición.

Aún teniendo en mente el caso de la transición líquido-vapor en un fluido, utilizaremos en lo que sigue una nomenclatura de tipo general que es aplicable a una gran varie-

dad de sistemas físicos que presentan un punto crítico para ciertas transiciones de fase.

Es un hecho experimental que en el punto crítico ciertas variables termodinámicas divergen, mientras que otras tienden a cero. La naturaleza matemática de las singularidades críticas sólo puede determinarse con rigor teóricamente para ciertos modelos sencillos⁽³⁾ y según ciertos autores, no puede ser determinada en absoluto a partir de los datos experimentales. Con el objeto de obviar esta dificultad, se introduce una descripción en términos de fórmulas potenciales asintóticas mediante los llamados exponentes críticos y amplitudes críticas. Así, si $\Psi(x)$ es una función no negativa de una variable x que se anula en el punto crítico, le asociamos un exponente crítico ε y una amplitud crítica A dados por la ley asintótica

$$\Psi(x) \approx A x^\varepsilon \quad \text{para } x \rightarrow 0^+. \quad (2.3)$$

La definición más exacta del exponente ε es

$$\varepsilon = \lim_{x \rightarrow 0^+} \frac{\ln \Psi(x)}{\ln x}. \quad (2.4)$$

El caso $\varepsilon = 0$ no corresponde a un único tipo de comportamiento, sino que comprende las siguientes posibilidades: (i) una divergencia logarítmica, (ii) una singularidad de primer orden (en forma de pico), o (iii) un comportamiento analítico (si acaso con una discontinuidad finita).

La cuestión de si los exponentes críticos existen con toda la generalidad supuesta en la definición (2.4) y, caso de existir, si pueden ser obtenidos experimentalmente permanece aún abierta. De acuerdo con Griffiths⁽¹⁷⁾, consideramos la existencia de los exponentes críticos como

una de nuestras hipótesis básicas. En todo caso, los exponentes críticos juegan un papel extremadamente importante en los tratamientos modernos del punto crítico y constituyen una herramienta indispensable en la descripción racional del mismo (16,18). En principio, el procedimiento más simple para determinar los exponentes críticos a partir de resultados numéricos o de datos experimentales consiste en representar $\ln \psi(x)$ frente a $\ln x$. El valor correcto del exponente crítico viene dado entonces por la pendiente de la zona lineal que debe observarse en las proximidades de $x=0$. Ahora bien, para que este procedimiento sea viable han de satisfacerse las siguientes condiciones:

- a) Debe conocerse con suficiente precisión la posición del punto crítico.
- b) La recta en cuestión debe pasar por un número suficiente de puntos, es decir, los términos correctores de orden superior a x^ϵ en (2.3) deben ser despreciables en la región accesible.
- c) La zona lineal debe aproximarse cuanto sea posible al punto crítico, de modo que sea admisible una extrapolación al límite $x \rightarrow 0^+$.

Tras estas consideraciones generales acerca de los exponentes críticos, pasemos a definir los exponentes críticos y las amplitudes críticas correspondientes a la transición de fase líquido-vapor. Hay que señalar que existe una notación comúnmente aceptada para los exponentes críticos, pero no para las amplitudes. Nosotros utilizaremos la misma notación que en la ref. 20. Comencemos por definir las variables reducidas t y x como

$$t \equiv \frac{T - T_c}{T_c}, \quad (2.5)$$

$$x \equiv \frac{\rho - \rho_c}{\rho_c}. \quad (2.6)$$

La forma de la isoterma crítica T_c en la proximidad del punto crítico (ρ_c, p_c) define el exponente δ y las amplitudes W_- y W_+ según

$$\left| \frac{p - p_c}{p_c} \right| \approx W_{\pm} |x|^{\delta} \quad \text{para } \rho - \rho_c \rightarrow 0^{\pm}, T = T_c, \quad (2.7)$$

donde la amplitud crítica W_+ corresponde al límite por la derecha, o sea con $\rho > \rho_c$, mientras que W_- corresponde al límite por la izquierda, o sea con $\rho < \rho_c$. En principio, sería también posible distinguir entre el exponente δ_+ para $\rho > \rho_c$ y el exponente δ_- para $\rho < \rho_c$ ⁽²¹⁾, pero esto no es realmente necesario, ya que cualquier teoría consistente debe llevar a $\delta_- = \delta_+$ ⁽³⁾.

En el punto crítico la compresibilidad isoterma K_T diverge a infinito, lo que está relacionado con el fenómeno de la opalescencia crítica. La ley con la que diverge K_T a lo largo de la isócora crítica para temperaturas superiores a T_c está descrita por el exponente γ y la amplitud C^+ :

$$\hat{\chi} \approx C^+ t^{-\gamma} \quad \text{para } T - T_c \rightarrow 0^+, \rho = \rho_c, \quad (2.8)$$

donde hemos llamado

$$\hat{\chi} \equiv k_B T_c \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = \rho k_B T_c K_T. \quad (2.9)$$

La magnitud $\hat{\chi}$ es una medida adimensional de la pendiente de la isoterma y se reduce en el límite $T \rightarrow T_c$ a la susceptibilidad χ definida en la primera identidad de (1.5).

Para temperaturas menores que T_c la compresibilidad isoterma no está propiamente definida en el interior de la curva de coexistencia, puesto que esa zona corresponde a

estados de equilibrio entre dos fases, para las cuales una variación del volumen del sistema no modifica la presión sino la proporción de cada una de las fases. Por consiguiente, para estudiar cómo diverge la compresibilidad isoterma cuando $T < T_c$, se mide dicha magnitud sobre la curva de coexistencia. Como no hay razón a priori para esperar que la ley asintótica coincida con la descrita en (2.8), se introduce un nuevo exponente crítico γ' y dos nuevas amplitudes críticas C_{\pm}^- , definidos como

$$\hat{\chi} \approx C_{\pm}^- |t|^{-\gamma'} \quad \text{para } T - T_c \rightarrow 0^-, \rho = \rho_{\pm}(T), \quad (2.10)$$

donde el subíndice $+$ corresponde a la rama líquida de la curva de coexistencia y el subíndice $-$ a la rama vapor. Sin embargo, no distinguimos entre los exponentes γ'_+ y γ'_- ⁽²¹⁾, ya que ambos coinciden según los resultados teóricos y experimentales hasta ahora disponibles.

La forma de la curva de coexistencia cerca del punto crítico viene dada por

$$x_{\pm} \equiv \frac{\rho_{\pm} - \rho_c}{\rho_c} \approx \pm B_{\pm} |t|^{\beta} \quad \text{para } T - T_c \rightarrow 0^-. \quad (2.11)$$

Al igual que con los exponentes δ y γ' , podríamos haber definido β_+ y β_- . No lo haremos así, ya que todos los resultados hasta la fecha conocidos llevan a pensar que $\beta_+ = \beta_-$. Más aún, hoy día se admite como resultado cierto la denominada ley empírica del diámetro rectilíneo, según la cual:

$$\frac{1}{2}(\rho_- + \rho_+) \approx \rho_c (1 + a|t|). \quad (2.12)$$

Otra magnitud termodinámica que presenta un comportamiento singular en las proximidades del punto crítico es el calor específico a volumen constante C_v . Para caracterizar dicho comportamiento se introducen los exponentes críticos α y α' :

$$c_v \approx D_+ t^{-\alpha} \quad \text{para } T - T_c \rightarrow 0^+, \beta = \beta_c, \quad (2.13)$$

$$c_v \approx D_- |t|^{-\alpha'} \quad \text{para } T - T_c \rightarrow 0^-, \beta = \beta_c. \quad (2.14)$$

Para $T < T_c$ el calor específico puede medirse también sobre la curva de coexistencia, definiéndose en este caso los exponentes críticos α_+'' y α_-'' .

Estos exponentes críticos, están relacionados con las variables termodinámicas de estado, por lo que se denominan exponentes termodinámicos o macroscópicos. Otros exponentes de este tipo han sido considerados por Griffiths⁽¹⁷⁾. En la fig. 2.2 se muestran en el plano p - β los caminos a lo largo de los cuales se miden las magnitudes asociadas a los exponentes críticos y las amplitudes críticas.

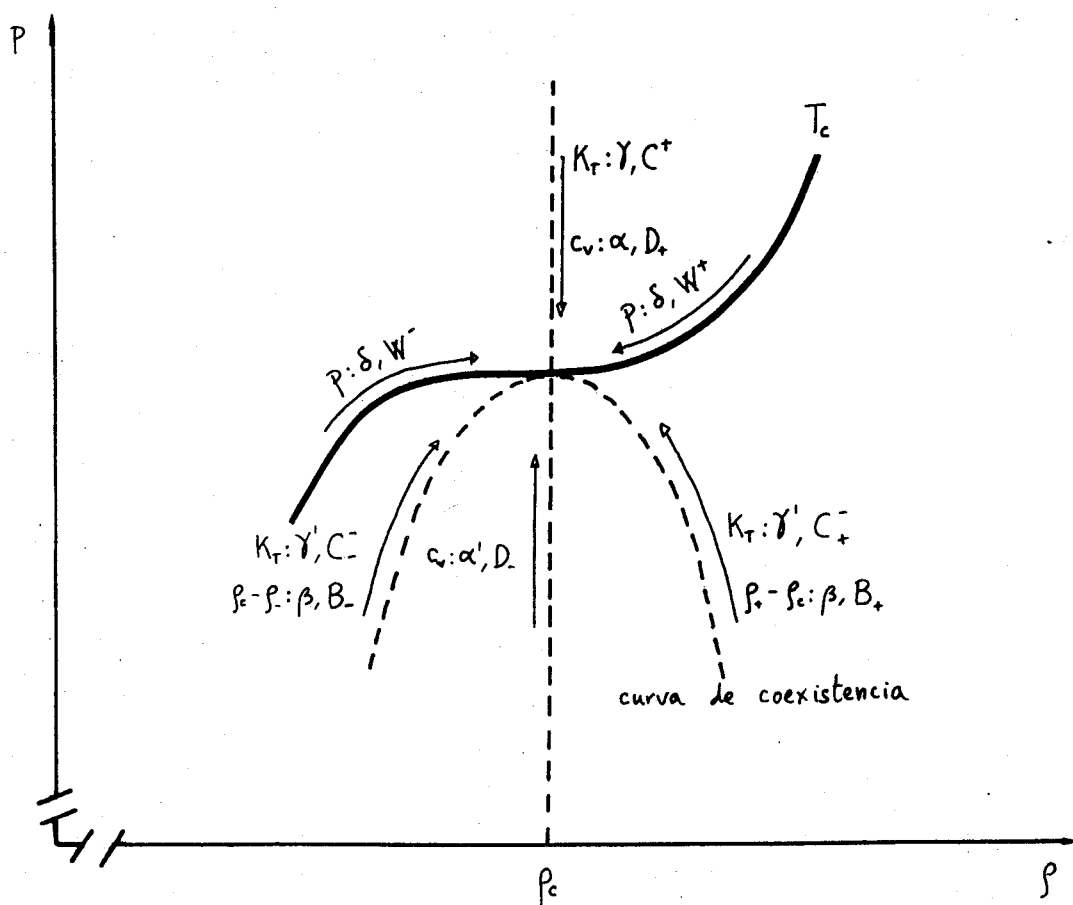


Fig. 2.2. Diagrama presión-densidad en el que se muestran los caminos a lo largo de los cuales se miden las magnitudes termodinámicas relacionadas con los distintos exponentes críticos y amplitudes críticas.

Los exponentes críticos macroscópicos no son todos independientes entre sí. Las leyes de la termodinámica imponen algunas desigualdades rigurosas entre combinaciones de los exponentes. Así, por ejemplo, ha de verificarse:

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2, \quad (2.15)$$

$$2 - \alpha' \leq \beta(\delta + 1), \quad (2.16)$$

$$\beta(\delta - 1) \leq \gamma'. \quad (2.17)$$

Las dos primeras desigualdades (obtenidas, respectivamente, por Rushbrooke⁽²²⁾ y Griffiths⁽¹⁷⁾) son totalmente generales, mientras que la tercera fue obtenida por Liberman⁽²³⁾ imponiendo condiciones adicionales a las condiciones termodinámicas de estabilidad. No obstante, las leyes de escala para las propiedades termodinámicas^(1,3,18,24) convierten las desigualdades de (2.15)-(2.17) en igualdades (una de las cuales se obtiene de las otras dos) y llevan a las relaciones $\gamma = \gamma'$, $\alpha = \alpha' = \alpha''$ de modo que sólo dos exponentes macroscópicos son independientes.

Diversos trabajos de Ornstein y Zernike entre 1914 y 1926 pusieron de manifiesto que el fenómeno de la opalescencia crítica tiene su origen en el alcance creciente de las correlaciones de las fluctuaciones locales de densidad, que llega a hacerse infinito en el punto crítico. De acuerdo con la ec. (1.5), si la compresibilidad isoterma diverge a infinito en el punto crítico, también diverge la integral espacial de la función de correlación neta $h(r)$. Como por otro lado, debe tender a cero en el límite de las distancias grandes por razones físicas obvias, esto significa que en el punto crítico el comportamiento asintótico de $h(r)$ es de la forma r^{-n} con $0 < n \leq d$, siendo d la dimensionalidad del sistema. En general, se introduce el exponente crítico microscópico η para caracterizar la forma asintótica de la función $h(r)$ en el punto crítico:

$$h(r) \propto \frac{e^{-r/\xi}}{r^{d-2+\eta}} \quad \text{para } r \rightarrow \infty, T \rightarrow T_c, \beta = \beta_c. \quad (2.18)$$

La longitud ξ mide el alcance de las correlaciones y debe tender a infinito en el punto crítico si queremos que la compresibilidad lo haga también. Además, η debe cumplir $2-d < \eta \leq 2$. A la longitud de correlación ξ se le asocian los exponentes críticos microscópicos ν y ν' :

$$\xi \approx f_+ t^{-\nu} \quad \text{para } T-T_c \rightarrow 0^+, \beta = \beta_c, \quad (2.19)$$

$$\xi \approx f_- |t|^{-\nu'} \quad \text{para } T-T_c \rightarrow 0^-, \beta = \beta_{\pm}(T). \quad (2.20)$$

Las definiciones formales (2.18-2.20) pueden expresarse en términos de magnitudes medibles mediante el factor de estructura, relacionado con la función de correlación neta a través de la ec. (1.12). Tomando transformada de Fourier en (2.18) obtenemos⁽²⁵⁾ (ver Apéndice A).

$$S(k) \approx S(0) (1+k^2 \xi^2)^{-(1-\eta/2)} \quad \text{para } k \rightarrow 0, T \rightarrow T_c, \beta = \beta_c. \quad (2.21)$$

El exponente crítico ν describe la divergencia de la longitud de correlación ξ , que puede determinarse a partir de las medidas de scattering de $S(k)$ mediante

$$\xi^2 = \lim_{k \rightarrow 0} k^{-2} \left\{ [S(0)/S(k)]^{1-\eta/2} - 1 \right\} \quad \text{para } T \rightarrow T_c, \beta = \beta_c. \quad (2.22)$$

El exponente η describe por su parte la divergencia del factor de estructura cuando k tiende a cero en el punto crítico:

$$S(k) \propto k^{-2+\eta} \quad \text{para } k \rightarrow 0, T = T_c, \beta = \beta_c. \quad (2.23)$$

Aunque en esta sección nos hemos referido exclusivamente al punto crítico de fluidos simples, otros sistemas (ferromagnetos, paramagnetos, ferroeléctricos, superconductor, el helio líquido, mezclas binarias, etc...) exhiben un punto crítico formalmente equivalente. Los exponentes críticos que hemos introducido pueden generalizarse para ellos^(3,21). Tablas de los valores experimentales de los exponentes críticos y las amplitudes críticas para distintos sistemas pueden encontrarse en las refs. 1,3,21 y 26. En ellos, se observa un estrecho acuerdo entre los valores de los exponentes críticos correspondientes para los distintos tipos de sistema. Este hecho va más allá que el conocido de que las leyes termodinámicas que describen transiciones de fase aparentemente muy diferentes son prácticamente comunes. Es sorprendente que los exponentes críticos correspondientes tomen valores casi iguales para un sistema "reticular", como un cristal o un metal magnético, y para un sistema "continuo", como un líquido o una disolución. Esto parece indicar que no son necesarios los detalles completos del potencial de interacción molecular para predecir el comportamiento de un sistema en la región crítica.

Desde un punto de vista teórico, los estudios de varios modelos reticulares (Ising, Heisenberg, etc.) han conducido a la formulación de la hipótesis de universalidad. De acuerdo con esta hipótesis, los sistemas que tienen las mismas simetrías básicas (dimensionalidad de la red, simetría espacial de la fase ordenada y alcance de la interacción) poseen idénticos exponentes críticos (y también funciones de escala), perteneciendo a la misma clase de universalidad. Específicamente, la hipótesis de universalidad implica que los sistemas pertenecientes a la misma clase de universalidad deben obedecer la misma ecuación de estado escalada con dos constantes ajustables, lo que está confirmado por algunos resultados experimentales⁽²⁴⁾. Desde luego, esto no es sino un primer paso hacia el entendimiento de la "casi-universalidad" de los exponentes críticos.

Fisher⁽¹³⁾ ha sugerido que las desviaciones respecto del comportamiento universal podrían tener lugar cuando un sistema "ideal", que posee un punto crítico, es perturbado homogéneamente por una cierta influencia que, a su vez, está sujeta a una "restricción". El análisis termodinámico de esta situación lleva a una "renormalización" de los exponentes críticos. Otro enfoque reciente de los fenómenos críticos consiste en el llamado desarrollo ξ , con $\xi=4-d$, siendo d la dimensionalidad del sistema. La idea básica es que para $d=4$ los valores deducidos a partir de las llamadas teorías clásicas (van der Waals, Weiss Bragg-Williams, Landau) son exactos. El desarrollo aparece entonces como una serie de correcciones sucesivas a los valores "clásicos". No es objetivo de esta memoria el entrar en la descripción detallada de estas teorías modernas de los fenómenos críticos, que constituyen por sí mismas una de las partes más fructíferas y de mayor auge de la Mecánica Estadística actual.

Antes de finalizar esta sección, conviene destacar que el comportamiento en la proximidad del punto crítico que subyace en la definición de los exponentes críticos macroscópicos (con una excepción que veremos a continuación) se sigue de razonamientos puramente termodinámicos a partir de la definición de Gibbs de fases críticas⁽³⁾. El comportamiento de $h(r)$ y ξ se sigue de las mismas hipótesis, pero necesita la ayuda de la Termodinámica Estadística. La situación es completamente diferente en el caso del calor específico a volumen constante C_v . En este caso, la Termodinámica sólo afirma que $C_v > 0$, pero no lleva a que $C_v \rightarrow \infty$ en un punto crítico. Este resultado puede que no sea deducible termodinámicamente a partir de la definición de Gibbs de punto crítico y sólo puede explicarse a partir de la Termodinámica Estadística. Hasta el presente no existe tampoco ninguna teoría estadística que demuestre una divergencia de C_v o que la haga probable siquiera. Por tanto, la única base para la

definición de los exponentes α y α' , ecs. (2.13) y (2.14), la constituyen resultados experimentales. Una discusión detallada de tales resultados puede encontrarse en la ref. 3.

2.2 Resultados clásicos

Las dificultades que surgen al tratar de obtener teóricamente las propiedades de la materia cuando las interacciones entre las moléculas dan lugar a transiciones de fase son enormes. La razón de estas dificultades estriba en las complicadas correlaciones entre las partículas que crean las interacciones. La gran aportación de la teoría fenomenológica de van der Waals (1873) consiste en poner de manifiesto que la existencia de una transición de fase líquido-vapor, a temperaturas menores que una cierta temperatura crítica T_c , es consecuencia de aspectos generales de la interacción intermolecular. Van der Waals describió el potencial de interacción

$u(r)$ mediante dos partes aditivas separadas: una parte repulsiva de corto alcance $u_r(r)$ y otra parte atractiva de largo alcance $u_a(r)$. La parte repulsiva mantiene separadas a las partículas y es la responsable de las correlaciones detalladas. La parte atractiva, sin embargo, ve sólo el perfil de densidad, esencialmente macroscópico, del fluido y es la responsable de la condensación del vapor líquido por debajo de la temperatura crítica.

Las consideraciones de van der Waals le condujeron a su famosa ecuación de estado,

$$p = \frac{\rho k_B T}{1 - b\rho} - a\rho^2. \quad (2.24)$$

En ella, la presión aparece como la suma de dos términos. El primero representa, aproximadamente, la presión de un fluido cuyas moléculas interaccionasen sólo a través de la parte repulsiva del potencial $u_r(r)$ (sistema de referencia). El término $b\rho$, b es una constante que depende sólo de $u_r(r)$, da cuenta del volumen excluido para cada molécula como consecuencia de los "núcleos duros" de las otras partículas. El segundo término en (2.24) disminuye la presión de este fluido de referencia a causa de la parte atractiva $u_a(r)$ del potencial.

Según argumentó van der Waals, debido al largo alcance y, en consecuencia, a la lenta variación espacial de $u_a(r)$, su efecto sobre la presión debe ser independiente de las correlaciones locales entre las partículas. Por ello, lo supuso proporcional al cuadrado de la densidad media ρ . La constante de proporcionalidad (positiva) depende entonces sólo de $u_a(r)$.

La ecuación de van der Waals (2.24) predice la existencia de un punto crítico, es decir, un punto en el que se verifican las condiciones (2.1) y (2.2). Las coordenadas de este punto crítico son:

$$T_c = 8a/27bk_B, \quad \rho_c = 1/3b, \quad p_c = a/27b^2. \quad (2.25)$$

El valor crítico del factor de compresibilidad es entonces $p_c/\rho_c k_B T_c = 3/8$.

En la fig. 2.3 se representa la ecuación de estado (2.24) para una isoterma superior a la crítica, otra inferior a la crítica y para la propia isoterma crítica. Para $T > T_c$ la ecuación de estado de van der Waals da una buena representación cualitativa de las isothermas de un fluido real. Sin embargo, para $T < T_c$, cada isoterma contiene una zona en la que la compresibilidad es negativa, lo que viola el principio de estabilidad termodinámica. La razón primaria para este hecho es que el argumento acerca de la independencia del potencial de largo alcance $u_a(r)$ respecto de las correlaciones detalladas es sólo válido cuando el alcance de las correlaciones es pequeño comparado con el alcance de $u_a(r)$. Esto requiere necesariamente que el sistema se encuentre en una fase simple y no prevé la posibilidad de fases líquida y vapor coexistiendo a diferentes densidades.

Maxwell propuso un método para modificar la ecuación de van der Waals, de forma que describiera de un modo cualitativamente correcto la región de coexistencia. Para

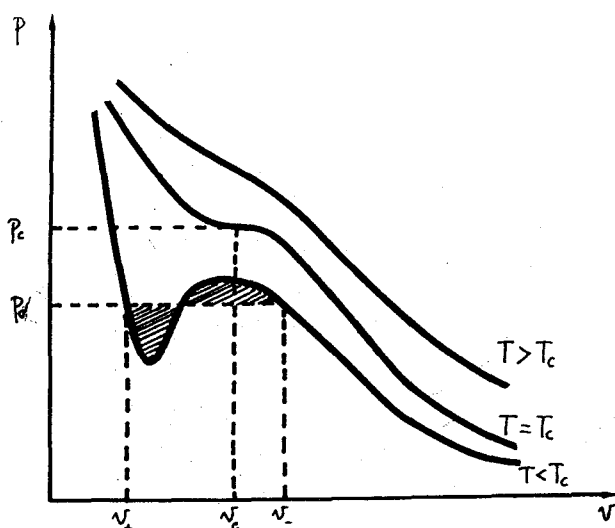


Fig. 2.3. Isotermas características de un fluido descrito por la ecuación de van der Waals en el diagrama presión-volumen. El volumen específico v es el inverso de la densidad numérica ρ , de modo que $v_c = 1/\rho_c$ y $v_{\pm}(T) = 1/\rho_{\pm}(T)$. De acuerdo con la regla de Maxwell, las dos áreas sombreadas deben ser idénticas.

ello hizo uso de las condiciones de equilibrio termodinámico que implican que las dos fases coexistentes deben tener la misma presión y el mismo potencial químico. Según esto, los límites $\rho_{\pm}(T)$ de la curva de coexistencia deben ser tales que

$$\int_{\rho_-(T)}^{\rho_+(T)} d\rho \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = 0, \quad (2.26)$$

donde la integración se hace a lo largo de las isotermas de van der Waals y con la condición de que $P(\rho_+, T) = P(\rho_-, T) = P_c(T)$. De este modo, Maxwell propuso modificar la ecuación de estado (2.24) para $T < T_c$ en la forma

$$P = \begin{cases} \frac{\rho k_B T}{1 - b\rho} - a\rho^2 & \text{si } \rho < \rho_-(T) \text{ o } \rho > \rho_+(T), \\ P_c(T) & \text{si } \rho_-(T) < \rho < \rho_+(T), \end{cases} \quad (2.27)$$

donde $f_+(T)$ y $f_-(T)$ están determinados por (2.26). La regla de Maxwell tiene una sencilla interpretación geométrica en el diagrama $p-v$: las dos áreas sombreadas en la fig. 2.3 han de ser iguales. Una regla equivalente es la construcción de la doble tangente, que se muestra gráficamente en la fig. 2.4. En ella, F es la función de energía libre de Helmholtz. La porción

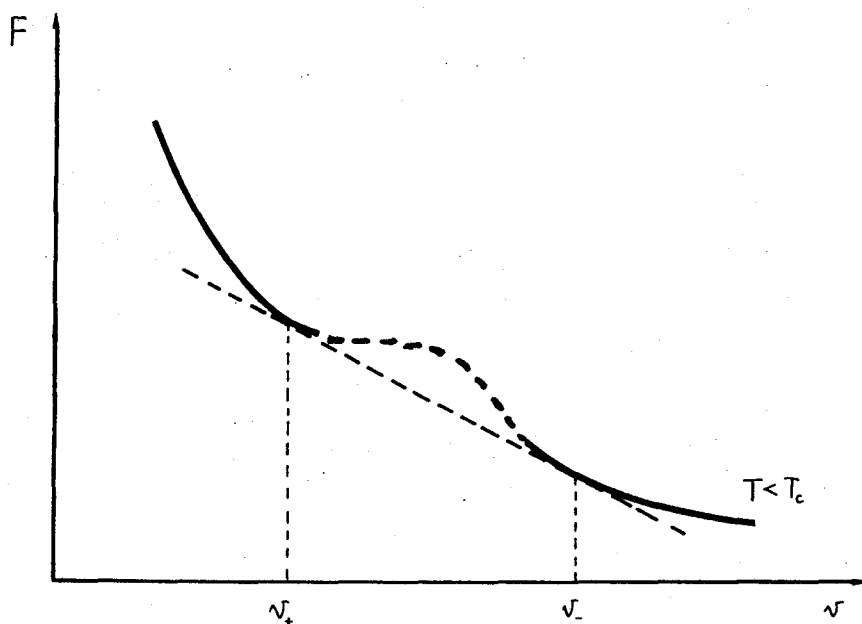


Fig. 2.4. Isotherma subcrítica según la ecuación de van der Waals en el diagrama energía libre-volumen. La construcción de la doble tangente permite obtener $v_+(T)$ y $v_-(T)$ de modo que, en los puntos correspondientes, la isoterma tenga una recta tangente común. El valor absoluto de la pendiente de esta recta es la presión de vapor $p_\sigma(T)$.

discontinua de la isoterma se sustituye por el segmento de la recta tangente a la isoterma en los puntos de densidades f_+ y f_- . El valor absoluto de la pendiente de esta recta es la presión de vapor p_σ .

La construcción de Maxwell no proporciona una explicación a nivel molecular de la transición de la fase, sino que es necesario aceptar a priori la existencia de una región de coexistencia. En este sentido, la teoría de van der Waals no es propiamente una teoría de las transiciones de fase.

Existe un modelo de sistema para el cual puede desarrollarse una teoría rigurosa a partir de la función de partición. El modelo corresponde a un sistema monodimensional para el cual la parte repulsiva $u_r(r)$ del potencial es de tipo esfera dura mientras que la parte atractiva es de la forma

$$u_a(r) = - a\gamma e^{-\gamma r}. \quad (2.28)$$

Pues bien, Kac, Uhlenbeck y Hemmer⁽³⁷⁾ fueron capaces de probar para este modelo la validez de la ecuación de estado de van der Waals (2.24), junto con la regla de Maxwell (2.27), en el límite $\gamma \rightarrow 0$ (límite de van der Waals).

Casi al mismo tiempo, van Kampen⁽²⁸⁾ obtuvo la ecuación de van der Waals mediante un procedimiento totalmente distinto. Su método consistió en dividir el volumen V ocupado por el sistema en un gran número de celdas, cada una de ellas pequeña comparada con el alcance de la fuerza atractiva, pero suficientemente grande como para contener muchas partículas. Evitando suponer una distribución de partículas uniforme sobre las celdas, van Kampen obtuvo dicha distribución minimizando la energía libre. El método conduce a la ecuación de estado modificada (2.27), lo que implica una transición de fase de primer orden. Cuando $\rho < \rho_-$ o $\rho > \rho_+$ la distribución de partículas es, en efecto, uniforme sobre las celdas, pero cuando $\rho_- < \rho < \rho_+$ esta distribución no es uniforme, como corresponde a dos fases en coexistencia. El tratamiento de van Kampen,

aunque contiene la física del problema, no es riguroso desde un punto de vista matemático. En particular, no se especifican las condiciones que deben satisfacer las interacciones, y varios pasos al límite son sólo sugeridos pero sin llevarse a cabo explícitamente.

Lebowitz y Penrose⁽²⁹⁾ combinaron las ideas de van Kampen con el uso del límite de van der Waals $\gamma \rightarrow 0$. Consideraron sistemas en los que la parte atractiva $u_a(r)$ es un "potencial de Kac" de la forma

$$u_a(r, \gamma) = \gamma^d \varphi(\gamma r), \quad (2.29)$$

donde d es la dimensionalidad del sistema. Imponiendo ciertas condiciones a $u_r(r)$ y $\varphi(\gamma r)$, Lebowitz y Penrose obtuvieron de nuevo la ecuación de estado de van der Waals-Maxwell en el límite en que γ tiende a cero pero permaneciendo γ^{-1} pequeño comparado con el tamaño del sistema.

Pasemos a continuación a estudiar el comportamiento crítico predicho por la teoría de van der Waals-Maxwell, es decir, los valores que proporciona para los exponentes críticos y las amplitudes críticas. En términos de las variables t y x introducidas en las ecs. (2.5) y (2.6), la ecuación de estado (2.24) queda

$$\frac{p - p_c}{p_c} = 8(t+1) \frac{1+x}{2-x} - 3(1+x)^2 - 1. \quad (2.30)$$

Desarrollando en potencias de x , tenemos

$$\begin{aligned} \frac{p - p_c}{p_c} = & \frac{3}{2} x^3 \left[1 + \frac{1}{2} x + \frac{1}{4} x^2 + O(x^3) \right] \\ & + 4t \left[1 + \frac{3}{2} x + \frac{3}{4} x^2 + \frac{3}{8} x^3 + O(x^4) \right]. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Destaquemos en primer lugar que, a lo largo de la isócora crítica ($x=0$), se tiene

$$\frac{P-P_c}{P_c} = 4t \quad \text{para} \quad \rho = \rho_c. \quad (2.32)$$

Este simple comportamiento lineal se extiende en todo el rango de temperaturas, incluidas las inferiores a la crítica (aunque en este caso la presión que tiene sentido físico no es la presión dada por (2.32) sino la presión de saturación ρ_σ).

Por otra parte, la forma de la isoterma crítica en torno al punto crítico es

$$\frac{P-P_c}{P_c} \approx \frac{3}{2} X^3 \quad \text{para} \quad \rho \rightarrow \rho_c, T = T_c. \quad (2.33)$$

Comparando con la ec. (2.7) obtenemos los valores

$$\delta = 3, \quad (2.34)$$

$$W_- = W_+ = W = \frac{3}{2}. \quad (2.35)$$

El hecho de que $W_- = W_+$ indica que la isoterma crítica es simétrica respecto del punto crítico en la teoría de van der Waals.

Derivando con respecto a la densidad en (2.31) obtenemos

$$\hat{\chi}^{-1} = \frac{27}{16} X^2 + \frac{9}{4} t [1 + O(x)] + O(X^3). \quad (2.36)$$

Para $T > T_c$ la susceptibilidad $\hat{\chi}$ (y, por tanto, la compresibilidad isoterma K_T) es definida positiva.

Pero para $T < T_c$ vemos que existen densidades a las que corresponden valores negativos de $\hat{\chi}$. Estas densidades corresponden a estados en los que vimos era necesario modificar la ecuación de van der Waals con la regla de Maxwell. Podemos utilizar (2.36) para encontrar la forma de la curva espinodal en las proximidades del punto crítico. Para ello, recordando que la curva espinodal corresponde a estados con $\hat{\chi}^{-1} = 0$, obtenemos en el orden más bajo

$$\chi_s^{\pm} \equiv \frac{\rho_s^{\pm} - \rho_c}{\rho_c} \approx \frac{2}{\sqrt{3}} |t|^{1/2} \quad \text{para } T - T_c \rightarrow 0^- \quad (2.37)$$

A lo largo de la isócora crítica la ec. (2.36) se reduce a

$$\hat{\chi} = \frac{4}{9} t^{-1} \quad \text{para } \beta = \beta_c \quad (2.38)$$

Al igual que sucedía con la ec. (2.32), esta ley es válida para todo valor de la temperatura (aunque, para $T < T_c$, los valores negativos de $\hat{\chi}$ carecen de sentido físico). Comparando con la ec. (2.8),

$$\gamma = 1, \quad (2.39)$$

$$C^+ = \frac{4}{9}. \quad (2.40)$$

Para poder determinar el valor del exponente γ' , definido en la ec. (2.10), necesitamos conocer la forma de la curva de coexistencia, esto es, la dependencia con la temperatura de $\beta_{\pm}(T)$. Para ello, apliquemos la regla de Maxwell (2.26), que puede escribirse como

$$\int_{x_-}^{x_+} dx (1+x)^{-1} \hat{\chi}^{-1} = 0. \quad (2.41)$$

Como estamos interesados en determinar la curva de coexistencia en la vecindad inmediata del punto crítico, podemos retener sólo los términos de orden más bajo:

$$\int_{x_-}^{x_+} dx \hat{\chi}^{-1} - \frac{q}{4} \int_{x_-}^{x_+} dx \left\{ \frac{3}{4} x^3 + xt [1 + O(x)] + O(x^4) \right\} = 0. \quad (2.42)$$

El primer sumando del primer miembro de esta ecuación es nulo puesto que $\hat{\chi}^{-1}$ es proporcional a $(\partial p / \partial \rho)_T$ y la presión debe ser la misma para las densidades $\rho_{\pm}(T)$. Además, la igualdad de presiones, de acuerdo con la ec. (2.31), implica que

$$\frac{1}{4} (x_+^3 - x_-^3) \simeq -t (x_+ - x_-). \quad (2.43)$$

La integración de (2.42) lleva a

$$\frac{3}{8} (x_+^4 - x_-^4) \simeq -t (x_+^2 - x_-^2). \quad (2.44)$$

Hemos de despejar x_{\pm} del sistema constituido por estas dos ecuaciones. Combinándolas adecuadamente es fácil ver que llevan a

$$(x_+ - x_-)^2 (x_+^2 - x_-^2) \simeq 0. \quad (2.45)$$

El primer factor es definido positivo, por lo que necesariamente $x_- \simeq -x_+$ ya que x_- es negativo. Introduciendo esta relación en la ec. (2.43) obtenemos finalmente

$$x_{\pm} \simeq \pm 2 |t|^{1/2} \quad \text{para } T - T_c \rightarrow 0^-. \quad (2.46a)$$

Es fácil obtener el siguiente término en este desarrollo:

$$x_{\pm} \simeq \pm 2 |t|^{1/2} + \frac{2}{5} |t| + O(|t|^{3/2}), \quad (2.46b)$$

lo que equivale a la ley del diámetro rectilíneo, ec.

(2.12). De las ecs. (2.46a) y (2.37) deducimos que en el plano $x-t$ tanto la curva espinodal, como la curva de co-

existencia se reducen a parábolas en las proximidades del punto crítico. Recordando la definición (2.11) podemos afirmar que

$$\beta = \frac{1}{2}, \quad (2.47)$$

$$B_- = B_+ = B = 2. \quad (2.48)$$

La dependencia de la presión de vapor P_σ respecto de la temperatura se obtiene sin más que sustituir la ec. (2.46b) en (2.31):

$$\frac{P_\sigma - P_c}{P_c} = 4t + \frac{24}{5}t^2 + O(t^3). \quad (2.49)$$

Vemos que en el orden más bajo (lineal en t), la presión de vapor en las cercanías del punto crítico coincide con la presión correspondiente al volumen crítico dada por la ecuación de van der Waals sin modificar (2.32). Este resultado manifiesta la simetría de las isothermas críticas por debajo del punto crítico pero muy cerca de éste.

Con el objeto de obtener el valor de γ' , sustituimos la ec. (2.46a) en la ec. (2.36), resultando

$$\hat{\chi} \approx \frac{2}{9} |t|^{-1} \quad \text{para } T - T_c \rightarrow 0^-, \beta = \beta_t(T). \quad (2.50)$$

Comparando con la ec. (2.10), tenemos entonces que

$$\gamma' = 1, \quad (2.51)$$

$$C_- = C_+ = C^- = \frac{2}{9}. \quad (2.52)$$

Para cerrar la lista de los exponentes críticos macroscópicos nos queda conocer los valores de los correspondientes al calor específico C_v . Como ésta es una magnitud energética, no la podemos obtener directamente a partir de la ecuación de estado de van der Waals-Maxwell. Nuestro

camino será calcular la función de Helmholtz F y, a partir de ella, c_v por derivación. La ecuación de estado nos proporciona la derivada de F respecto de la densidad mediante la relación

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \rho}\right)_T = \frac{P}{\rho^2}. \quad (2.53)$$

(Nótese que se trata de la función de Helmholtz por partícula). Para poder determinar la función F necesitamos conocer también $(\partial F/\partial T)_\rho$, que no la proporciona la ecuación de estado. Sin embargo, vamos a imponer la condición de que en el límite de bajas densidades la función se reduzca a la correspondiente a un gas ideal. Haciendo esto y utilizando la ecuación de estado de van der Waals-Maxwell, ec. (2.27), se obtiene

$$F(\rho, T) = k_B T \left(\ln \frac{2b\rho}{1-b\rho} - \frac{3}{2} \ln \frac{T}{T_0} \right) - a\rho$$

para $T > T_c$ o $T < T_c$ pero $\rho < \rho_-(T)$, (2.54)

donde T_0 proviene de una constante aditiva que aparece en la expresión de la entropía. Para la región de coexistencia de fases, teniendo en cuenta que la presión es constante a temperatura constante, resulta

$$F(\rho, T) = F(\rho_-, T) - P_0(T) \left[\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_-(T)} \right]$$

para $T < T_c$ y $\rho_-(T) < \rho < \rho_+(T)$, (2.55)

donde $F(\rho_-, T)$ debe calcularse como un límite a partir de (2.54).

El calor específico por partícula c_v viene dado por la relación termodinámica

$$c_v = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_\rho. \quad (2.56)$$

Así, para $T > T_c$ y en la fase gaseosa el calor específico toma el mismo valor que en un gas ideal:

$$c_v = \frac{3}{2} k_B \quad \text{para } T > T_c \text{ o } T < T_c \text{ pero } \rho < \rho_c(T). \quad (2.57)$$

En la región de coexistencia el cálculo de c_v es más complicado, por lo que nos restringiremos a la región crítica. La función de Helmholtz evaluada en la densidad crítica para una temperatura inferior a la crítica es, utilizando las definiciones de x y t ,

$$F(\rho_c, T) = -\frac{3}{2} k_B T \ln \frac{T}{T_c} - \frac{9}{8} k_B T_c + F^*(\rho_c, T), \quad (2.58)$$

donde

$$\begin{aligned} F^*(\rho_c, T) &= k_B T_c \left\{ (1+t) \ln \frac{1+x_-(t)}{1-\frac{1}{2}x_-(t)} - \frac{9}{8} x_-(t) \right. \\ &\quad \left. - \frac{3}{8} \left[1 + \frac{P_\sigma(t) - P_c}{P_c} \right] \left[1 - \frac{1}{1+x_-(t)} \right] \right\} \\ &= \frac{3}{2} k_B T_c \left\{ \frac{3}{32} x_-^4 - \frac{9}{80} x_-^5 + \frac{9}{64} x_-^6 + O(x_-^7) \right. \\ &\quad \left. + t \left[x_- - \frac{1}{4} x_-^2 + \frac{1}{4} x_-^3 - \frac{5}{32} x_-^4 + O(x_-^5) \right] \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{4} \frac{P_\sigma - P_c}{P_c} \left[x_- - x_-^2 + x_-^3 - x_-^4 + O(x_-^5) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.59)$$

Sustituyendo en esta ecuación las ecs. (2.46b) y (2.49), y reteniendo sólo los dos primeros órdenes, resulta

$$F^*(\rho_c, T) \approx -\frac{9}{4} k_B T_c \left(t^2 + \frac{1}{25} t^3 \right) \quad \text{para } T - T_c \rightarrow 0^-. \quad (2.60)$$

Sin más que introducir esta ecuación en (2.58) y utilizar (2.56) resulta finalmente

$$c_v \approx \frac{3}{2} k_B + \frac{9}{2} k_B \left(1 + \frac{28}{25} t^2\right) \text{ para } T - T_c \rightarrow 0^-, \beta = \beta_c. \quad (2.61)$$

Comparando este resultado con la ec. (2.57), vemos que el calor específico presenta un salto finito al cruzar el punto crítico a lo largo de la isóbara crítica. Como ya se discutió al introducir la definición matemática de los exponentes críticos en la ec. (2.4), esta situación corresponde a un valor nulo del exponente crítico. Por tanto,

$$\alpha = \alpha' = 0. \quad (2.62)$$

Los valores de los exponentes críticos obtenidos en este apartado se denominan valores "clásicos". Existen teorías para describir otros tipos de fenómenos críticos que llevan a los mismos valores de los exponentes críticos correspondientes tales como la teoría de Weiss del ferromagnetismo o la teoría generalizada de Landau. Estas teorías se conocen como teorías clásicas o teorías de campo medio (1,16,24,30). En ellas la ecuación de estado puede obtenerse a partir de una expresión de la función de la energía libre que es analítica en las dos variables termodinámicas independientes, incluso en el punto crítico, permitiendo un desarrollo en serie de potencias de ambas variables. Resulta entonces que, el exponente δ debe venir dado por un entero impar y el exponente β por el inverso de un entero par. El hecho de que los valores experimentales de los exponentes críticos para los diferentes tipos de transiciones de fase difieran notablemente de los predichos por las teorías clásicas (en particular, $\beta_{exp} \approx 1/3$ y δ_{exp} está comprendido entre 4 y 5) llevó a abandonar la hipótesis de analiticidad de las funciones termodinámicas en las proximidades del punto crítico.

Sin embargo, las teorías de campo medio son de gran importancia desde un punto de vista cualitativo. Proporcionan un mecanismo para explicar la existencia de transiciones de fase de primer orden así como una indicación cualitativa de los tipos de singularidades que podrían esperarse en una transición de fase de segundo orden. Además, los valores clásicos de los exponentes satisfacen las relaciones de escala que fueron mencionadas en la sección anterior. El fallo cuantitativo en lo que se refiere al valor de los exponentes críticos para sistemas de 2 y 3 dimensiones (ya que la teoría es exacta para sistemas de 4 dimensiones) debe atribuirse a que las teorías clásicas admiten implícitamente que las fluctuaciones son pequeñas en las proximidades del punto crítico⁽³⁰⁾.

En lo que respecta a los exponentes microscópicos, el papel de teoría clásica es jugado por la teoría de Ornstein-Zernike. La idea básica de esta teoría es que, mientras que la función de correlación neta $h(r)$ tiene un alcance infinito en el punto crítico, la función de correlación directa $c(r)$ tiene alcance finito. De acuerdo con la ec. (1.11), y teniendo en cuenta que $\chi^{-1} = 0$ en el punto crítico, resulta

$$1 - \rho_c \int d\vec{r} c(r) = 0 \quad \text{para} \quad \rho = \rho_c, T = T_c, \quad (2.63)$$

o, en el espacio de Fourier,

$$\tilde{c}(0) = \rho_c^{-1} \quad \text{para} \quad \rho = \rho_c, T = T_c. \quad (2.64)$$

La hipótesis de Ornstein y Zernike consiste en admitir que la transformada de Fourier $\tilde{c}(k)$ es una función analítica de k^2 en las proximidades del punto crítico. De esta forma, admiten que puede escribirse

$$\begin{aligned} \rho \tilde{c}(k) &= \rho \tilde{c}(0) + \frac{1}{2} \rho \left. \frac{\partial^2 \tilde{c}(k)}{\partial k^2} \right|_{k=0} k^2 + O(k^4) \\ &= 1 - \chi^{-1} - \lambda^2 k^2 + O(k^4), \end{aligned} \quad (2.65)$$

donde λ es la llamada longitud de persistencia de Debye y viene dada por

$$\lambda^2 = \frac{1}{2d} \rho \int d\vec{r} r^2 c(r), \quad (2.66)$$

siendo d , como siempre, la dimensionalidad del sistema. Truncando el desarrollo (2.65) en el término cuadrático y haciendo uso de la ec. (1.12), resulta,

$$S(k) \approx \frac{\lambda^{-2}}{k^2 + \xi^{-2}} \quad \text{para } k \rightarrow 0, \quad (2.67)$$

$$\xi = \lambda \chi^{1/2}. \quad (2.68)$$

Esta es la expresión que predice la teoría de O Z para la longitud de correlación.

Por otra parte, tomando transformada inversa en $\tilde{h}(k)$, relacionada con $\tilde{c}(k)$ a través de la ec. (1.8), obtenemos (ver Apéndice A)

$$h(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{\Omega_d \rho \lambda^2} \frac{e^{-r/\xi}}{r^{d-2}} \quad \text{para } d > 2. \quad (2.69)$$

Para el caso bidimensional el resultado es

$$h(r) \propto \ln r \quad \text{para } \rho = \rho_c, T = T_c, \quad (2.70)$$

lo que carece de todo sentido físico ya que corresponde a una función de correlación que aumenta con la distancia.

Comparando las ecs. (2.67) y (2.69) con las ecs. (2.21) y (2.18), respectivamente, vemos que la teoría de Ornstein-Zernike predice el valor

$$\eta = 0. \quad (2.71)$$

Además, relaciona la longitud de correlación ξ con la susceptibilidad χ a través de la ec. (2.68), de modo que los exponentes ν y ν' , definidos en las ecs. (2.19) y (2.20), están relacionados con γ y γ' por

$$\nu = \gamma/2, \quad (2.72)$$

$$\nu' = \gamma'/2. \quad (2.73)$$

Estas relaciones están de acuerdo con los resultados obtenidos admitiendo las leyes de escala, y que afirman que⁽³¹⁾

$$\nu = \nu' = \frac{\gamma}{2-\eta}. \quad (2.74)$$

Aprovecharemos para indicar que las leyes de escala llevan también a las relaciones entre exponentes críticos,

$$\alpha = 2 - \nu d, \quad (2.75)$$

$$\delta = \frac{d+2-\eta}{d-2+\eta}. \quad (2.76)$$

Aunque la hipótesis admitida por Ornstein y Zernike en su teoría es que la función $\tilde{c}(k)$ es analítica en k incluso en el punto crítico, para obtener el valor $\eta=0$ es suficiente con que exista la integral (2.66) en el punto crítico. Supongamos que $c(r)$ se comporta en el punto crítico como $r^{-\eta}$ para distancias grandes; entonces (2.66) existe sólo si $\eta-d > 2$ y sólo en este caso es válida la conclusión $\eta=0$. Notemos, no obstante, que el desarrollo (2.65) no tendría sentido, ya que los coeficientes divergerían a partir de uno dado. Sin embargo en el límite $k \rightarrow 0$, la contribución dominante a $\rho \tilde{c}(k)$ vendría dada por $1 - \chi^{-1} - \lambda^2 k^2$. Por supuesto, si $c(r)$ es cero a partir de una cierta distancia o si decae más rápidamente que cualquier potencia de r , todos

los coeficientes del desarrollo (2.65) están definidos,
 $\zeta(k)$ es analítica en k , y la teoría de Ornstein-Zernike es válida.

Los resultados experimentales y los modelos teóricos revelan que $\eta \neq 0$ (aunque toma valores muy pequeños). En consecuencia, la función de correlación directa $c(r)$ debe decaer como r^{-n} con $n-d \leq 2$.

3. COMPORTAMIENTO CRITICO A PARTIR DE LAS ECUACIONES INTEGRALES.

3.1 Introducción

En este capítulo describiremos los principales resultados obtenidos con anterioridad al presente trabajo acerca del comportamiento crítico de un fluido descrito por las principales ecuaciones integrales (YBG, PY y HNC). Nuestro interés se va a centrar en el fenómeno de la transición líquido-vapor, en los valores que se obtienen para el punto crítico y en el comportamiento de las isothermas en la vecindad del punto crítico.

La situación básica es la misma para las tres ecuaciones integrales: por debajo de una cierta temperatura las ecuaciones carecen de soluciones con sentido físico en un cierto rango de densidades. Por supuesto, es imposible demostrar que esta región "inestable" corresponde a una región heterogénea, ni siquiera probar que los límites de dicha región constituyen una curva de coexistencia. En su defecto, es necesario determinar dicha curva a partir de la condición de equilibrio termodinámico⁽³²⁾ (igualdad de presión y de potencial químico para ambas fases) o, equivalentemente, aplicando la regla de Maxwell si se admite la interpolación de las ecuaciones integrales en la región "inestable"⁽³³⁾. El punto crítico puede definirse entonces como el punto de contacto entre la isoterma "completa" más baja y la frontera de la región "inestable". Si se admite que la isoterma crítica presenta un punto de inflexión de tangente horizontal en el punto de contacto, puede calcularse el punto crítico mediante las condiciones termodinámicas expresadas en las ecs. (2.1) y (2.2)⁽³²⁾. Otro camino equivalente sería utilizar la función de correlación directa $c(r)$ obtenida a partir de la ecuación integral. En este caso el punto crítico corresponde⁽³⁴⁾ a la mayor temperatura a la cual se verifica (2.63). Algunos de los resultados publicados no indican el método utilizado para calcular las constantes críticas T_c , ρ_c , p_c . Esto no sería relevante en el caso de que se tratase de un

cálculo exacto, pero veremos que hasta la fecha los resultados corresponden a aproximaciones más o menos justificadas. Por ello, sería deseable disponer en todos los casos de la información exacta del método utilizado.

Es importante recordar en conexión con lo anterior que al ser las ecuaciones integrales únicamente aproximaciones del sistema real, sus soluciones llevan a distintos resultados según que se utilice la ecuación de estado de la presión, ec. (1.4), de la compresibilidad, ec. (1.5) o ec. (1.11), o de la energía, ec. (1.6). Así, pueden obtenerse distintos valores para el punto crítico e incluso comportamientos cualitativamente diferentes en sus proximidades. Sucede, por ejemplo, que la ecuación de estado de compresibilidad en las aproximaciones PY y HNC muestra una isoterma crítica con un punto de inflexión de tangente horizontal en el punto crítico, mientras que la ecuación de estado de la presión en estas aproximaciones no satisface las condiciones termodinámicas (2.1) y (2.2) en el punto crítico^(12,35).

Una tabla de los valores (algunos de ellos claramente discrepantes entre sí) obtenidos por varios autores para las constantes críticas a partir de las principales ecuaciones integrales puede encontrarse en la ref. 3, p. 535. No obstante, ha sido muy recientemente cuando se ha despertado un gran interés por conocer el comportamiento detallado de las ecuaciones integrales en la región crítica^(20,36,37); concretamente, los valores de los exponentes críticos y las amplitudes críticas.

En este capítulo veremos, sin seguir necesariamente un orden cronológico, los resultados más interesantes en este sentido, distinguiendo claramente entre resultados numéricos y resultados analíticos.

3.2 Ecuación YBG.

Cálculos analíticos recientes⁽³⁶⁻³⁸⁾ acerca de las correlaciones críticas en la aproximación YBG, parecen indicar que no existe un punto crítico en esta aproximación para una dimensionalidad del sistema $d \leq 4$. Este resultado contradecía cálculos anteriores^(39,40). Sin embargo, análisis numéricos más cuidadosos^(41,42) han confirmado las previsiones teóricas.

En los estudios analíticos citados, la idea central consiste en introducir un procedimiento de desarrollo sistemático⁽³⁶⁾ que permita aproximar la ecuación integral YBG para distancias $r \gtrsim 2R_0$ (siendo R_0 el alcance del potencial) por una ecuación diferencial no lineal, mucho más fácil de estudiar que la ecuación integral completa. El método es independiente de los detalles del potencial intermolecular $u(r)$ (siempre que se anule para $r > R_0$), puede aplicarse para cualquier dimensionalidad d y es tanto más preciso cuanto mayor es la compresibilidad.

Consideremos la ecuación YBG (1.15). Al ser R_0 el alcance del potencial $u(r)$, el término $u'(s)$ en el segundo miembro se anula para $s > R_0$ y el rango de la integración es $|s| \leq R_0$. En la región crítica, para valores de la longitud de correlación ξ mayores que R_0 , es de esperar que la función de distribución de pares $g(r)$ sea de largo alcance y además varíe suavemente sobre la escala establecida por R_0 , para valores de r mayores que R_0 . Estos supuestos justifican un desarrollo de la transformada integral que aparece en el segundo miembro de la ec. (1.15) en momentos. Los parámetros del desarrollo serán s/r (pequeño para $r > R_0$) y $s \partial/\partial r$ (pequeño para $\xi > R_0$). Comencemos desarrollando $h(17-31)$ en serie de Taylor:

$$\begin{aligned}
h(|\vec{r}-\vec{z}|) &= h(r) - s \nabla^i h(r) \hat{S}_i + \frac{1}{2} s^2 \nabla^i \nabla^j h(r) \hat{S}_j \hat{S}_i \\
&\quad - \frac{1}{6} s^3 \nabla^i \nabla^j \nabla^k h(r) \hat{S}_k \hat{S}_j \hat{S}_i + O(s^4 \nabla^4) \\
&= h(r) - s h'(r) \hat{r} \cdot \hat{S} + \frac{1}{2} \left[s^2 h''(r) - \frac{s}{r} s h'(r) \right] (\hat{r} \cdot \hat{S})^2 \\
&\quad + \frac{1}{2} \frac{s}{r} s h'(r) - \frac{1}{6} \left[s^3 h'''(r) - 3 \frac{s}{r} s^2 h''(r) + 3 \frac{s^2}{r^2} s h'(r) \right] (\hat{r} \cdot \hat{S})^3 \\
&\quad - \frac{1}{2} \left[\frac{s}{r} s^2 h''(r) - \frac{s^2}{r^2} s h'(r) \right] \hat{r} \cdot \hat{S} + O\left(\left(\frac{s}{r}\right)^m \left(\frac{s}{\partial r}\right)^n, m+n \geq 4\right), \quad (3.1)
\end{aligned}$$

donde $\nabla^i \equiv \partial/\partial r_i$, $\hat{S}_i \equiv S_i/S$ y utilizamos el convenio de suma respecto de los índices repetidos.

Si en este desarrollo retenemos sólo los términos de orden $(s/r)^m (s\partial/\partial r)^n$ con $m+n \leq 3$ y sustituímos en la ec. (1.15), resulta

$$\begin{aligned}
-\frac{d}{dr} \ln g(r) &= \frac{\rho}{k_B T} \int_0^{R_0} ds s^{d-1} u'(s) g(s) \left\{ I_2 \left[-s h'(r) - \frac{1}{2} \frac{s^3}{r} h''(r) + \frac{1}{2} \frac{s^3}{r^2} h'(r) \right] \right. \\
&\quad \left. - \frac{I_4}{6} \left[s^3 h'''(r) - 3 \frac{s^3}{r} h''(r) + 3 \frac{s^3}{r^2} h'(r) \right] \right\}, \quad (3.2)
\end{aligned}$$

donde hemos llamado (ver Apéndice B):

$$I_n(d) \equiv \int d\hat{S} (\hat{r} \cdot \hat{S})^n = \begin{cases} 2 \pi^{(d-1)/2} \frac{\Gamma(\frac{n+1}{2})}{\Gamma(\frac{n+d}{2})} & \text{si } n \text{ es par,} \\ 0 & \text{si } n \text{ es impar.} \end{cases} \quad (3.3)$$

Recordemos que la ec. (3.2) sólo es equivalente a la ec. (1.15) para distancias grandes comparadas con R_0 . Introducimos los momentos $u_n(\rho, T)$ definidos por

$$u_n(\rho, T) = \frac{I_{n-2}}{(n+1)!} \frac{\rho}{k_B T} \int_0^{R_0} dr r^{d+n} u'(r) g(r), \quad (3.4)$$

en función de los cuales la ec. (3.2) puede escribirse como

$$\frac{d}{dr} \ln g(r) = u_0 h'(r) + u_2 \left[(d-1) \frac{h''(r)}{r} - (d-1) \frac{h'(r)}{r^2} + h'''(r) \right], \quad (3.5)$$

donde hemos tenido en cuenta que $I_2 = I_4 (d+2)/3$.
 Conviene destacar que los momentos u_n dependen de los valores de $g(r)$ para $r \leq R_0$, los cuales deben hallarse resolviendo la ecuación YBG completa, ec. (1.15). La ec. (3.5) puede integrarse una vez respecto de r e imponer la condición de contorno $h(r) \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow \infty$, resultando

$$\ln [1+h(r)] = u_0 h(r) + u_2 \left[h''(r) + \frac{d-1}{r} h'(r) \right], \quad (3.6)$$

válida para valores de r suficientemente grandes. Ahora bien, cuando r es grande los valores de $|h(r)|$ son pequeños, incluso en la región crítica, por lo que podemos desarrollar $\ln(1+h)$ en potencias de h . Conservando hasta el término cuadrático, encontramos que la forma de la ecuación YBG para grandes distancias es

$$h''(r) + \frac{d-1}{r} h'(r) = \xi^{-2} h(r) - \lambda [h(r)]^2, \quad (3.7)$$

donde

$$\xi^{-2}(\rho, T) = [1 - u_0(\rho, T)] / u_2(\rho, T), \quad (3.8)$$

$$\lambda(\rho, T) = 1/2 u_2(\rho, T). \quad (3.9)$$

La ecuación diferencial no lineal (3.7) debe resolverse con la condición de contorno $h(r) \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow \infty$. Con el objeto de interpretar físicamente la magnitud ξ introducida, consideremos una condiciones termodinámicas en las que ξ es muy grande, pero finito. Para valores de r suficientemente grandes, de modo que $|\xi^{-2}h| \gg |\lambda h^2|$, podemos despreciar el término cuadrático en la ec. (3.7), convirtiéndose entonces en una ecuación lineal con soluciones de la forma

$$h(r) \propto \frac{e^{-r/\xi}}{r^{(d-1)/2}} \quad \text{para } r/\xi \gg 1. \quad (3.10)$$

Este resultado permite identificar $\xi(\rho, T)$ como la longitud de correlación. Así, mientras que es de esperar que $\lambda(\rho, T)$ sea una función definida positiva que varíe suavemente, incluso en la región crítica, la longitud de correlación ξ debe diverger en el punto crítico, caso de que éste exista. Nótese que la ec. (3.10) no es válida justo en el punto crítico, ya que entonces $\xi^{-1} = 0$ y no puede despreciarse el término cuadrático frente al lineal. Por tanto, la ec. (3.10) no informa acerca del exponente crítico η . Es de señalar que aunque estos argumentos son muy cualitativos y poco rigurosos, un estudio numérico de la ecuación (3.7) lleva a las mismas conclusiones⁽³⁶⁾.

En el punto crítico ($\xi^{-1} = 0$), la ec. (3.9) debe considerarse con su término no lineal, siendo entonces una ecuación diferencial no lineal de segundo orden. Si sólo imponemos la condición de contorno $h(r) \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow \infty$, existirá toda una familia de soluciones, entre las cuales debe encontrarse presumiblemente la solución correspondiente al punto crítico. Para caracterizar el comportamiento asintótico de dicha solución, sustituyamos en la ecuación $h(r) = D_0 r^{-n}$. El resultado es

$$n(n+2-d)r^{-2} = -\lambda D_0 r^{-n}. \quad (3.11)$$

Esto sólo es posible si $\eta=2$ y

$$D_0 = 2(d-4)/\lambda. \quad (3.12)$$

Según estos resultados, si $d < 4$, las correlaciones críticas decaen con un exponente crítico $\eta = 4-d$, pero tomando valores negativos, lo cual carece de sentido físico. Si $d > 4$, la función $h(r)$ es positiva, pero entonces el exponente crítico η toma valores negativos ($\eta = 4-d$).

Un análisis más cuidadoso de la ec. (3.7) ha sido realizado por Fisher y Fishman⁽³⁷⁾. Estos autores no introducen el límite $\xi \rightarrow \infty$ hasta el final de los cálculos y, además de la condición de contorno $h(r) \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow \infty$, consideran una segunda condición de contorno (condición de distancias pequeñas), que es $h(a) = h_a(\rho, T)$, donde $a \sim R_0$ es una distancia fija. El conocimiento del valor preciso de h_a requiere resolver la ecuación YBG para distancias cortas, pero en el análisis efectuado por Fisher y Fishman es suficiente con tener en cuenta que h_a es finito.

La ec. (3.7) puede escribirse en la siguiente forma escalada⁽³⁷⁾

$$\frac{d^2 Z}{dw^2} + (d-6) \frac{dZ}{dw} + \frac{1}{2}(4\varepsilon + Z) Z = x^2 Z, \quad (3.13)$$

donde

$$x \equiv e^w = r/\xi,$$

$$Z(x; \xi) = 2\lambda(\rho, T) r^2 h(r),$$

$$\varepsilon = 4-d.$$

Las condiciones de contorno de la ec. (3.13) son: (a) $Z/x^2 \rightarrow 0$ cuando $x \rightarrow \infty$, y (b) $Z(a/\xi; \xi) \rightarrow Z_a \equiv 2\lambda a^2 h_a$.

cuando $\xi \rightarrow \infty$. Esta última condición es la que justifica la dependencia de Z respecto de ξ . La ecuación diferencial de segundo orden (3.13) es equivalente a un sistema de dos ecuaciones diferenciales acopladas de primer orden para las funciones Z y $Y \equiv dZ/dw$. La condición de contorno (b) implica que puede prescindirse del segundo miembro de la ec. (3.13), la cual se convierte en una ecuación autónoma (es decir, sin dependencia explícita de la variable x). En consecuencia, las soluciones de la ec. (3.13) definen trayectorias fijas en el plano fásico (Y, Z) . Si $[Y(x), Z(x)]$ es una solución, también lo es $[Y(x+x_0), Z(x+x_0)]$ y cada trayectoria corresponde a una clase homóloga de soluciones.

La aplicación de la teoría de ecuaciones autónomas de dos variables a la ec. (3.13), con las condiciones de contorno dichas, lleva a los siguientes conclusiones^(36,37):

- (I) Para $d > 4$ la función de correlación neta en la región crítica es asintóticamente de la forma clásica de Ornstein-Zernike, ec. (2.69), es decir, $\eta = 0$. Este resultado, que contradice el presentado a continuación de (3.12), concuerda con el que se obtiene utilizando las técnicas del grupo de renormalización⁽¹⁸⁾. Además, $\xi \propto \chi^{1/2}$, lo que equivale a la relación de escala (2.72). No obstante, no es posible establecer analíticamente el valor que toma γ .
- (II) Para $d \leq 4$ sólo existen dos posibilidades: (1) la longitud de correlación ξ diverge en el punto crítico y las correlaciones en la región crítica obedecen la relación asintótica (2.18) con $\eta = 4 - d$, pero siendo $h(r)$ negativo para distancias grandes e intermedias ó (2) la ecuación YBG no presenta punto crítico en el sentido de que la compresibilidad isoterma K_T permanece uniformemente acotada. Más aún, esta última posibilidad es la única matemáticamente posible para $d \leq d_0 \approx 2.2$ (considerando la dimensionalidad del sistema como un parámetro continuo).

En consecuencia, el análisis de Jones, Kozak, Lee, Fishman y Fisher^(36,37) revela que, aunque la ecuación YBG presenta un comportamiento crítico clásico para $d > 4$, su carácter analítico para $d \leq 4$ deja mucho que desear. No obstante, Alexanian⁽³⁸⁾ ha sugerido recientemente la posibilidad de que para $d \leq 4$ la función de correlación neta en el punto crítico se anule exponencialmente cuando $r \rightarrow \infty$, es decir, más rápidamente que cualquier potencia de r (que es el tipo de decaimiento considerado en las refs. 36 y 37). De esta forma, sería compatible la existencia de punto crítico en la ecuación YBG para $d \leq 4$ con valores positivos de la función $h(r)$ para r grande.

Fishman ha analizado en el espacio de Fourier las correlaciones críticas implicadas por la ecuación YBG para potenciales no truncados que decaen como r^{-d-n} . La dimensionalidad frontera a partir de la cual las soluciones son de la forma Ornstein-Zernike es de nuevo $d_s = 4$ para $n \geq 2$, pero es $d_s = 2n$ para $n < 2$, lo que está de acuerdo con los resultados del grupo de renormalización. Para un número de dimensiones inferior a la dimensionalidad frontera, Fishman ha mostrado que, en caso de existir punto crítico, la función de correlación neta tomaría valores asintóticos negativos, lo que implica que en el punto crítico la compresibilidad divergería a $-\infty$. Por otra parte, las correcciones a la aproximación de superposición en orden a truncar la jerarquía BBGKY a un nivel superior al de la función de correlación de tres partículas no mejoraría necesariamente el comportamiento crítico de la aproximación YBG, sino que incluso podría empeorarlo⁽⁴³⁾.

En cuanto a los resultados numéricos relativos al comportamiento crítico de la ecuación YBG, los estudios más completos hasta la fecha han sido los llevados a cabo por Luks, Kozak y sus colaboradores⁽³⁹⁻⁴²⁾. Estos autores consideran el potencial de pozo cuadrado:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq \sigma, \\ -\epsilon & \text{si } \sigma < r \leq R_0, \\ 0 & \text{si } r > R_0. \end{cases} \quad (3.14)$$

Este es el potencial más simple que tiene en cuenta tanto al carácter atractivo como al repulsivo de las interacciones moleculares. Con objeto de simular el Argon, toman el valor $R_0/\sigma = 1.85$.

Aunque también estudian las ecuaciones de estado de la presión y la energía⁽³⁹⁾, los cálculos más precisos los realizan con la ecuación de estado de la compresibilidad⁽⁴⁰⁻⁴²⁾, que es además la que se utiliza en los análisis teóricos de las refs. 36-38. Dado que en la ecuación YBG (1.15) no interviene la función de correlación directa $c(r)$, es en principio más cómodo utilizar la ecuación de la compresibilidad en la forma (1.5) que en la forma (1.11). Pero en la región crítica, donde $h(r)$ tiene un largo alcance, el cálculo numérico de la integral que aparece en la ec. (1.5) puede estar afectado de errores importantes si no se conoce bien la forma de $h(r)$ para valores grandes de r . Esto llevó en la ref. 40 a calcular los valores de $h(r)$ hasta distancias de, aproximadamente, 50σ . Haciendo esto y extrapolando a partir de los datos de la compresibilidad isoterma, Green et al.⁽⁴⁰⁾ estimaron la posición del punto crítico para un fluido tridimensional de moléculas "pozo-cuadrado" en la aproximación YBG:

$$T_c \simeq 2.673 \epsilon/k_B, \quad (3.15)$$

$$\rho_c \simeq 0.364 \sigma^{-3}, \quad (3.16)$$

así como los siguientes valores para los exponentes críticos:

$$\gamma \simeq 1.23, \quad (3.17)$$

$$\delta \simeq 4.4, \quad (3.18)$$

$$\beta \simeq 0.330, \quad (3.19)$$

$$\alpha \simeq 0.30. \quad (3.20)$$

(Hay que señalar que el valor del exponente β está calculado a lo largo de la curva espinodal y no de la curva de coexistencia). Estos valores no clásicos de los exponentes críticos son sorprendentemente próximos no sólo a los experimentales sino también a los del modelo de Ising tridimensional, lo que parecía sugerir que la aproximación YBG ofrecía una descripción de la región crítica muy cercana a la realidad⁽⁴⁰⁾. Ahora bien, los valores de la función de correlación neta $h(r)$ determinados en la ref. 40 se mantenían positivos para distancias intermedias y grandes. De acuerdo con los estudios analíticos a que nos hemos referido antes, esto indicaría la ausencia de un verdadero punto crítico, en el sentido de que la compresibilidad isoterma se mantendría acotada. En consecuencia, no tendría sentido hablar de exponentes críticos y los valores (3.17-3.19) carecerían de significado.

Para aclarar la situación se han realizado recientemente⁽⁴¹⁾ cálculos numéricos más detallados en las proximidades del punto crítico supuesto, ecs. (3.15) y (3.16), considerando valores de $h(r)$ hasta 450σ . Estos cálculos parecen mostrar que la ecuación YBG para un fluido tridimensional no tiene un punto crítico. Esta conclusión la basan los autores en las siguientes observaciones que deducen de sus resultados: (1) las soluciones numéricas de $h(r)$ no son asintóticamente negativas; (2) la inversa de la compresibilidad isoterma no tiende a cero a lo largo de ninguna isócora en la vecindad del punto crítico supuesto, y (3) la inversa de la longitud de correlación no tiende a cero en la vecindad del punto crítico supuesto, sino que toma un mínimo positivo, más concretamente $\xi_{\max} \simeq 12.5\sigma$.

Sin embargo, en la región próxima al punto caracterizado por (3.15) y (3.16) puede en alguna forma decirse que el comportamiento crítico empieza a desarrollarse pero no se realiza de forma completa. En esta región "cuasi-crítica" el comportamiento termodinámico obedece con cierta precisión las formas algebraicas características del comportamiento crítico de los sistemas reales, de modo que los valores de los exponentes son muy parecidos a los reales⁽⁴⁰⁾. Estos resultados numéricos descartan la posibilidad apuntada por Alexanian⁽³⁸⁾.

En lo que se refiere a sistemas de más de 4 dimensiones, Jonas, Lee y Kozak⁽⁴²⁾ han resuelto recientemente de forma numérica la ecuación YBG para un fluido de dimensión $d=6$ constituido por moléculas que interaccionan de acuerdo con el potencial pozo cuadrado, ec. (3.14). En concordancia con las predicciones analíticas, estos autores hallaron la existencia de un punto crítico,

$$T_c \approx 21.80170 \epsilon/k_B, \quad (3.21)$$

$$\rho_c \approx 78.70 \sigma^{-6}, \quad (3.22)$$

y un comportamiento puramente clásico alrededor de él. En particular, obtuvieron los valores clásicos de los exponentes $\gamma (=1)$, $\delta (=3)$, $\beta_s (= \frac{1}{2}$; este exponente corresponde a la curva espinodal), $\nu (= \frac{1}{2})$ y $\eta (=0)$, la relación de simetría $W_- = W_+$ y el valor

$$f_+ \approx 4.01 \times 10^{-3} \sigma \quad (3.23)$$

para la amplitud definida en (2.19). También estudiaron el caso $d=5$, obteniendo un comportamiento clásico.

En resumen, la combinación de estudios analíticos^(36,37,43) y cuidadosos resultados numéricos^(41,42) llevados a cabo

en los últimos meses ha permitido conocer en detalle el comportamiento crítico predicho por la aproximación YBG: para $d \leq 4$ no existe región crítica, aunque sí una región en la que $h(r)$ tiene un alcance grande pero finito; por otra parte, para $d > 4$ existe un punto crítico en torno al cual el comportamiento, tanto de las magnitudes termodinámicas como de las correlaciones espaciales, es enteramente clásico. Así, la ecuación YBG exhibe una dimensionalidad frontera en $d_c = 4$ que coincide con lo predicho por el grupo de renormalización.

3.3. Ecuación PY

Respecto a las predicciones de la aproximación PY en la región crítica, la situación, hasta el momento de emprender el trabajo objeto de esta memoria, no era tan clara como en el caso de la aproximación YBG. La propiedad más característica de la aproximación PY es que en ella la función de correlación directa $c(r)$ posee un alcance delimitado por el del potencial, incluso en el propio punto crítico. En consecuencia, las correlaciones críticas son de la forma Ornstein-Zernike, ec. (2.69), es decir $\eta = 0$ ⁽³⁷⁾, tanto si se trata de un potencial truncado como de un potencial que decaiga más rápidamente que $r^{-(d+2)}$. Hay que señalar que estas condiciones son verificadas por todos los potenciales realísticos conocidos, al menos para moléculas neutras. En lo que se refiere a los exponentes críticos macroscópicos, los resultados analíticos conocidos ^(11,12,20) corresponden a potenciales muy especiales y los cálculos numéricos o no son suficientemente precisos ⁽⁴⁴⁾ o son incompletos ^(45,46). Uno de los objetivos principales del presente trabajo era precisamente llevar a cabo cálculos numéricos más exhaustivos ^(47,48) y exactos. En esta sección describiremos las aportaciones más importantes relativas al comportamiento crítico de la ecuación PY realizadas con anterioridad al presente trabajo.

Baxter demostró ⁽¹¹⁾ que si la función de correlación directa $c(r)$ se anula a partir de una distancia R_0 , entonces la relación OZ, ec. (1.7), puede escribirse (en el caso de espacio tridimensional) en la siguiente forma alternativa:

$$\begin{aligned}
 h(r) = & c(r) + \frac{2\pi\rho}{r} \int_0^r ds \int_0^s dt \ t(s-t) h(t) h(s-t) \\
 & + \frac{4\pi\rho}{r} \int_0^{R_0} ds \ s c(s) \left[\int_0^s dt \ t h(t) - \int_0^{|r-s|} dt \ t h(t) \right] \\
 & + \frac{4\pi^2\rho^2}{r} \int_0^{R_0} ds \ s c(s) \int_0^r dt \ W(s,t),
 \end{aligned}
 \tag{3.24}$$

para $r < R_0$ y donde

$$W(s,t) = -W(t,s) = \int_0^s du u h(u) \int_{|s-t-u|}^{s-t-u} dv v h(v), \quad s > t \quad (3.25)$$

La ec. (3.24) tiene la ventaja sobre la ec. (1.7) de que relaciona las funciones $c(r)$ y $h(r)$ dentro del intervalo $(0, R_0)$, a pesar de que $h(r) \neq 0$ para $r > R_0$. Si el potencial de interacción $u(r)$ tiene un alcance finito R_0 , la condición $c(r) = 0$ para $r > R_0$ es satisfecha automáticamente por la aproximación PY, ec. (1.16). Sin embargo, en la aproximación HNC, ec. (1.17), $c(r) = h(r) - \ln [1 + h(r)] \approx \frac{1}{2} [h(r)]^2$ para $r > R_0$, por lo que la forma (3.24) de la relación OZ sólo puede utilizarse en conexión con la ecuación HNC como una aproximación adicional.

Como un ejemplo de aplicación de la ec. (3.24) a la resolución de la ecuación PY, Baxter consideró el siguiente potencial de interacción⁽¹²⁾:

$$u(r) = k_B T \lim_{a \rightarrow 0} \begin{cases} \infty & , r \leq \sigma \\ \ln(12\tau a/\sigma) & , \sigma < r \leq \sigma + a \\ 0 & , \sigma + a \leq r, \end{cases} \quad (3.26)$$

donde τ es una medida adimensional de la temperatura que es cero para $T = 0$ y grande para altas temperaturas. El potencial (3.26) es de la forma pozo cuadrado, ec. (3.14), en el límite en que la anchura del pozo tiende a cero al mismo tiempo que su profundidad lo hace a infinito. Este modelo de interacción puede interpretarse como el correspondiente a esferas duras con una superficie adhesiva, por lo que se conoce como modelo de "esferas duras adhesivas" ("sticky hard spheres"). Observéese que, además, el potencial (3.26) depende de la temperatura lo cual parece difícil de justificar físicamente. Sin embargo, desde un punto de vista matemático, esa forma del potencial simplifica grandemente los cálculos.

Mediante un elegante análisis, Baxter⁽¹²⁾ resolvió analíticamente la ecuación PY para este potencial. Su resultado para las funciones $h(r)$ y $c(r)$ es

$$\begin{aligned} h(r) &= -1, & 0 < r < \sigma, \\ &= \frac{\lambda}{12} \frac{\sigma}{a} + O(a^0), & \sigma < r < \sigma + a, \end{aligned} \quad (3.26)$$

$$\begin{aligned} h(r) - c(r) + 1 &= \alpha + \beta (r/\sigma) + \frac{1}{2} \alpha \eta (r/\sigma)^3 \\ &+ \frac{1}{12} \eta \lambda^2 (\sigma/r) [1 - \Psi(r)], & 0 < r < \sigma + a, \end{aligned} \quad (3.27)$$

donde

$$\eta = \frac{1}{6} \pi \rho \sigma^3, \quad (3.28)$$

$$\lambda = \frac{6}{\eta} \left\{ \tau + \frac{\eta}{1-\eta} - \left[\tau^2 + 2\tau \frac{\eta}{1-\eta} + \frac{(5\eta-2)\eta}{6(1-\eta)^2} \right]^{1/2} \right\}, \quad (3.29)$$

$$\alpha = \frac{[1 + 2\eta - \lambda \eta (1-\eta)]^2}{(1-\eta)^4}, \quad (3.30)$$

$$\beta = \frac{-3\eta(2+\eta)^2 + 2\lambda\eta(1-\eta)(1+7\eta+\eta^2) - \lambda^2\eta^2(1-\eta)^2(2+\eta)}{2(1-\eta)^4}, \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned} \Psi(r) &= (1 - r/a)^2, & 0 < r < a, \\ &= 0, & a < r < \sigma + a. \end{aligned} \quad (3.32)$$

La expresión de $h(r)$ para $r > \sigma + a$, que también es dada por Baxter, no será necesaria para el análisis que sigue.

La característica más importante de esta solución es la dependencia del parámetro λ respecto de la densidad η y la "temperatura" τ , ec. (3.29). Si τ es mayor que el valor

$$\tau_c = (2 - \sqrt{2})/6 \simeq 0.09763, \quad (3.33)$$

entonces λ es real para todo valor de η . Sin embargo, para cada $\tau < \tau_c$ existe un intervalo de densidades para las cuales λ toma valores no reales. En el límite $\tau \rightarrow \tau_c^-$ ese intervalo se reduce a una única densidad:

$$\eta_c = (3\sqrt{2} - 4)/2 \simeq 0.1213. \quad (3.34)$$

Sustituyendo la expresión de la función $c(r)$ en la ecuación de estado de la compresibilidad, ec. (1.11), se obtiene

$$\chi \equiv k_B T \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = \frac{(1-\eta)^4}{[1+2\eta - \lambda\eta(1-\eta)]^2}. \quad (3.35)$$

Y, por integración,

$$\frac{\tau}{\rho k_B T} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \lambda\eta(1-\eta)(1 + \eta/2) + \lambda^3 \eta^2 (1-\eta)^3 / 36}{(1-\eta)^3}. \quad (3.36)$$

Al introducir los valores de las constantes τ_c y η_c dados por (3.33) y (3.34) se ve que en ese punto $(\partial \rho / \partial p)_T = (\partial^2 \rho / \partial p^2)_T = 0$. Es, por tanto, inmediato interpretar el punto (η_c, τ_c) como un punto crítico. La

presión crítica se obtiene sustituyendo en la ec. (3.36):

$$\frac{P_c}{\beta_c k_B T_c} = (2+\sqrt{2})/9 \simeq 0.37936. \quad (3.37)$$

Pasemos a continuación a exponer el comportamiento en la región crítica del modelo de Baxter para la ecuación PY, comportamiento que se describe mediante los exponentes y amplitudes críticas introducidas en la sección (2.1).

En general, la susceptibilidad χ puede escribirse en forma "escalada" en las proximidades del punto crítico como ⁽²⁰⁾

$$\chi \approx C^+ \frac{\mathcal{C}(z)}{|t|^\gamma}, \quad (3.38)$$

donde

$$z = x/c |t|^\beta. \quad (3.39)$$

Aquí, t y x son las variables reducidas (2.5) y (2.6), γ y β son exponentes críticos, C^+ es una amplitud crítica, z es la variable termodinámica escalada (siendo c una amplitud de normalización convenientemente elegida) y $\mathcal{C}(z)$ es una función de escala. En la teoría de van der Waals, ec. (2.36), $\beta = 1/2$, $\gamma = 1$ y

$$\mathcal{C}^{vdW}(z) = (z^2 \pm 1)^{-1}, \quad (3.40)$$

donde el signo $+$ se refiere a $t > 0$ y el signo $-$ a $t < 0$.

La ecuación de la compresibilidad del modelo de Baxter (3.35), en las proximidades del punto crítico, se reduce a ⁽²⁰⁾

$$\chi \approx \frac{C^+ c^2}{[(c^2 t + 2x^2)^{1/2} - x]^2} \quad \text{para } x \rightarrow \infty, t \rightarrow 0, \quad (3.41)$$

donde, en este caso, $t = (T - T_c) / T_c$ y las amplitudes C^+ y c toman los valores

$$C^+ = 9(\sqrt{2} - 1) / 8 \approx 0.46599, \quad (3.42)$$

$$c = [18(\sqrt{2} - 1)]^{1/2} \approx 2.7305. \quad (3.43)$$

La ec. (3.41) puede escribirse en la forma escalada (3.38) con los valores clásicos 1 y $1/2$ para los exponentes críticos γ y β , respectivamente. Sin embargo, la función de escala $\mathcal{G}(z)$ no tiene la forma clásica (3.40), sino que

$$\mathcal{G}(z) = [(2z^2 \pm 1)^{1/2} - z]^{-2}. \quad (3.44)$$

La principal diferencia entre las funciones de escala (3.40) y (3.44) radica en que la última no presenta la simetría clásica gas-líquido, asociada a un cambio de signo en x (o en z). Además, la solución (3.41) sólo presenta línea espinodal (definida por $\chi^{-1} = 0$) en la región líquida o de mayor densidad de la transición, donde

$$\chi_s \approx c |t|^{1/2} \quad \text{para } t \rightarrow 0^-. \quad (3.45)$$

La asimetría en torno al punto crítico puede cuantificarse examinando la isoterma crítica $t = 0$. Sobre ella, la ec. (3.41) da

$$\chi \approx \frac{C^+ c^2}{(\sqrt{2} + 1)^2} x^{-2} \quad \text{para } x \rightarrow 0^{\pm}, \quad (3.46)$$

lo cual corresponde a un cociente de amplitudes críticas

$$W_- / W_+ = (\sqrt{2} + 1)^4 \approx 33.9706. \quad (3.47)$$

Es decir, aunque, de acuerdo con la ec. (3.46), el exponente δ toma su valor clásico 3, la isoterma crítica no es clásica en el sentido de que presenta una asimetría alrededor del punto crítico. Por otra parte, sobre la isócora crítica se tiene

$$\chi \approx C^+ t^{-1} \quad \text{para } t \rightarrow 0^+, x=0, \quad (3.48)$$

lo que confirma el resultado clásico $\gamma=1$.

La ecuación de estado en las proximidades del punto crítico puede obtenerse a partir de la ec. (3.36) o integrando la ec. (3.41). El resultado es

$$\begin{aligned} (k_b \rho_c)^{-1} (p/T - \rho_c/T_c) \approx \frac{c |t|^{3/2}}{C^+} \left[\pm z + z^3 - \frac{1}{3} (2z^2 \pm 1)^{3/2} \right] \\ + 2 \frac{T_c}{\rho_c} t \quad \text{para } x \rightarrow 0, t \rightarrow 0^{\pm}, \end{aligned} \quad (3.49)$$

que puede escribirse en forma escalada como

$$\begin{aligned} y \equiv \frac{C^+}{c |t|^{3/2}} \left[\frac{p - p_c}{\rho_c k_b T_c} - m' t \right] \approx z + z^3 - \frac{1}{3} (2z^2 \pm 1)^{3/2} \\ \text{para } x \rightarrow 0, t \rightarrow 0^{\pm}, \end{aligned} \quad (3.50)$$

donde

$$m' = T_c \left[\frac{z}{\eta_c} + \frac{p_c}{\rho_c k_B T_c} \frac{f'(T_c)}{f(T_c)} \right], \quad (3.51)$$

siendo $T = f(\tau)$ la función que relaciona la temperatura T con el parámetro τ . La ec. (3.50) indica que la presión es una función analítica de x y t para $t < 0$ sólo si $z^2 > 1/2$, es decir, si $x^2 > |t| c^2/2$.

Para determinar la curva de coexistencia es necesario conocer la energía libre de Helmholtz $F(\rho, T)$, que está relacionada con la presión mediante la ec. (2.53). La presión del sistema de esferas duras adhesivas está definido explícitamente para todas las densidades si $T \geq T_c$. Sin embargo, si $T < T_c$, sólo podemos integrar p/ρ^2 hasta el límite en el que $p(\rho, T)$ deja de estar definida, donde, presumiblemente, se ha sobrepasado la rama gaseosa $\rho_-(T)$ de la curva de coexistencia.

No obstante, puesto que la energía libre debe ser una función analítica tanto de ρ como de T en toda la región fluida estable (excepto en el punto crítico y, posiblemente, sobre la curva de coexistencia), Fishman y Fisher⁽²⁰⁾ sugieren continuar analíticamente la función obtenida en la región $T > T_c$ y $\rho > \rho_c$ a lo largo de la isócara correspondiente, hasta alcanzar la región líquida ($T < T_c$ con $\rho > \rho_c$). De esta forma, tendríamos la energía libre, al menos en toda la región estable del plano ρ - T y, mediante la construcción de la doble tangente (ver. fig. 2.4), podríamos determinar la curva de coexistencia sin ninguna ambigüedad. Evidentemente, al no estar definida la presión en el interior de la curva de coexistencia, no puede hacerse uso de la regla de Maxwell.

Para obtener F en las proximidades del punto crítico se integra la ecuación de estado (3.50) a lo largo de varias isothermas partiendo de una misma densidad de referencia ρ_0 .

para todas las temperaturas, que es ligeramente inferior a ρ_c . La densidad ρ_0 se escoge de manera que pueda admitirse que $F(\rho_0, T)$ es una función analítica de T para valores de t "no demasiado negativos". Haciendo esto, el incremento de energía libre $F(\rho, T) - F(\rho_0, T)$ resulta ser proporcional a ⁽²⁰⁾

$$\begin{aligned} \Phi(\rho, T) = & t^2 \left\{ \pm \frac{1}{2} (z^2 - z_0^2) + \frac{1}{4} (z^4 - z_0^4) \right. \\ & - \frac{1}{12} \left[z (2z^2 \pm 1)^{3/2} - z_0 (2z_0^2 \pm 1)^{3/2} \right] \\ & \mp \frac{1}{8} \left[z (2z^2 \pm 1)^{1/2} - z_0 (2z_0^2 \pm 1)^{1/2} \right] \\ & \left. - 2^{-9/2} L(x, t) \right\}, \end{aligned} \quad (3.52)$$

donde

$$L(x, t) = 2 \ln \frac{x_0}{x} + \frac{1}{4} (x_0^{-2} - x^{-2}) c^2 t + O(t^2), \quad \text{si } x < 0, \quad (3.53)$$

$$= \ln \left(\frac{8x x_0}{c^2 t} \right)^2 + \frac{1}{4} (x_0^{-2} - x^{-2}) c^2 t + O(t^2), \quad \text{si } x > 0, \quad (3.54)$$

siendo $x_0 \equiv (\rho_0 - \rho_c) / \rho_c$ y $z_0 \equiv x_0 / c |t|^{1/2}$. La ec. (3.53) muestra que la energía libre es, como cabía esperar, analítica en t para $\rho < \rho_c$. Sin embargo, de acuerdo con la ec. (3.54), la energía libre posee un término aditivo singular de la forma $-A_0 t^2 \ln |t|^{-1}$ (con A_0 positivo) para cualquier densidad $\rho > \rho_c$. Puesto que el calor específico a volumen constante c_v viene dado por la ec. (2.56), concluimos entonces que c_v presenta una divergencia positiva de la forma $2 A_0 \ln |t|^{-1}$ al cruzar la isoterma crítica a lo largo de una isócora $\rho > \rho_c$. Es decir, la parte de la isoterma crítica correspondiente a $\rho > \rho_c$ representa una línea de singularidades termodinámicas, lo cual constituye un resultado claramente no físico. Obsérvese que, en rigor esto lo hemos visto para densidades mayores que la crítica

pero próximas a ella. Sin embargo, no hay razón para esperar que deje de ser cierto al alejarnos de la densidad crítica.

Para terminar con el estudio de la energía libre, analicemos el comportamiento del calor específico sobre la isócora crítica $x=0$. Para este caso y para $t>0$ tenemos

$$L(0, t) = \ln \frac{8x_0^2}{c^2 t} + \frac{1}{4} x_0^{-2} c^2 t + O(t^2). \quad (3.55)$$

Por consiguiente, la energía libre para $\beta = \beta_c$ contiene un término aditivo de la forma $-\frac{1}{2} A_0 t^2 \ln |t|^{-1}$. El calor específico $c_v(\beta_c, T)$ diverge entonces como $A_0 \ln |t|^{-1}$ cuando $T \rightarrow T_c^+$, siendo A_0 el mismo valor positivo de antes. En consecuencia, el exponente crítico α toma el valor clásico 0, aunque en este caso corresponde a una divergencia logarítmica y no a un salto finito, como sucede en la teoría de van der Waals (ecs. (2.57) y (2.61)).

Si se admite la validez de la ec. (3.52) para $T < T_c$ y $\beta > \beta_c$ ⁽²⁰⁾, puede determinarse la curva de coexistencia mediante la construcción de la doble tangente. La solución numérica es ⁽²⁰⁾

$$y_\sigma \equiv y(p_\sigma, t) \simeq -0.119660, \quad z_+ \simeq 2.11770, \quad z_- \simeq -0.941536. \quad (3.56)$$

La presión de vapor viene dada por

$$\frac{p_\sigma - p_c}{\beta_c k_B T_c} = m't - \frac{c}{c^+} |y_\sigma| |t|^{3/2} + O(t^2). \quad (3.57)$$

La potencia 3/2 en el segundo término del segundo miembro es de nuevo un reflejo de la asimetría no física de la ecuación de estado PY para el modelo de Baxter (comparéense las ecs. (2.49) y (3.57)). La curva de coexistencia está descrita por

$$x_{\pm} \approx \pm B_{\pm} |t|^{1/2} \quad \text{para } t \rightarrow 0^-, \quad (3.58)$$

siendo $B_{\pm} = c |z_{\pm}|$. Como ya adelantamos, $\beta = 1/2$, pero la curva de coexistencia es fuertemente asimétrica:

$$B_+ / B_- = z_+ / |z_-| \simeq 2.2492. \quad (3.59)$$

Por otro lado se tiene

$$\frac{1}{2} (x_- + x_+) \approx B_0 |t|^{1/2} \quad \text{para } t \rightarrow 0^-, \quad (3.60)$$

donde la amplitud $B_0 \simeq 0.2777 B_+ \simeq 1.6058$. Este resultado viola la ley del diámetro rectilíneo, ec. (2.12), obedecida tanto clásica como experimentalmente.

Introduciendo la ec. (3.58) en la ec. (3.41) resulta

$$\chi \approx C_{\pm}^- |t|^{-1} \quad \text{para } t \rightarrow 0^-, \quad x = x_{\pm}(t), \quad (3.61)$$

de manera que se obtiene el valor clásico $\gamma' = 1$, pero las amplitudes son

$$C_{\pm}^- = C^+ / [(2z_{\pm}^2 - 1)^{1/2} - z_{\pm}]^2, \quad (3.62)$$

de modo que

$$C_+^- / C^+ \simeq 2.0103, \quad (3.63)$$

$$C_-^- / C^+ \simeq 6.6642, \quad (3.64)$$

relaciones que son de nuevo no clásicas. Existen otras discrepancias, más allá de los valores de los exponentes críticos, entre los resultados clásicos y los predichos por la aproximación PY para el modelo de Baxter. Así, por ejemplo, las cantidades ⁽²⁰⁾ $Q_{\pm} \equiv (\rho_c/\rho_c k_B T_c) (W_{\pm} B_{\pm}^{\delta-1} C^{\pm})$, que toman clásicamente el valor 1, en este caso resultan ser $Q_{+} = [Z_{+} (\sqrt{2} + 1)^2]$, es decir, $Q_{+} \approx 0.76944$ y $Q_{-} \approx 5.1668$.

Resumamos lo que hemos visto hasta ahora en esta sección. La solución analítica para el modelo de esferas duras adhesivas de la ecuación de estado de la compresibilidad en la aproximación PY predice la existencia de un punto crítico. Ahora bien, mientras que los exponentes críticos toman los valores clásicos, las amplitudes críticas verifican relaciones de asimetría no clásicas ($W_{-}/W_{+} \approx 34$, $C_{+}/C_{-} \approx 6.7$, $C_{-}/C^{+} \approx 2.0$ y $B_{+}/B_{-} \approx 2.2$). Además no existe rama en la región $\beta < \beta_c$ de la curva espinodal y el calor específico diverge logarítmicamente no sólo sobre la isócara crítica (a lo que se debe el valor $\alpha = 0$) sino a lo largo de cualquier isócara $\beta > \beta_c$ al cruzar la isoterma crítica. Como han mostrado Fishman y Fisher ⁽²⁰⁾ estas anomalías tienen su origen en el carácter no clásico de las funciones de escala de la solución obtenida. Obviamente, la cuestión que se plantea ahora es si este comportamiento no clásico lo presenta sólo el potencial límite considerado o si, por el contrario, está presente en la ecuación PY para potenciales generales, aunque los exponentes críticos sean clásicos. Para responder a esta cuestión es necesario resolver la ecuación PY para otros potenciales más reales, lo que requiere el uso de métodos numéricos.

Henderson y Murphy ⁽⁴⁴⁾ resolvieron numéricamente la ecuación PY en las proximidades del punto crítico para un potencial de Lennard-Jones (LJ)

$$u(r) = 4\epsilon \left[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \right] \tag{3.65}$$

truncado en $r=6\sigma$. El potencial LJ es uno de los potenciales "reales" más utilizados. Posee dos parámetros, ϵ (que mide la profundidad del pozo del potencial) y σ (distancia a la que se anula el potencial), que se utilizan para definir las unidades de energía y longitud, respectivamente. El truncamiento del potencial permitió a estos autores utilizar la forma de Baxter de la relación $OZ^{(11)}$, ec. (3.24), y resolver numéricamente la ecuación PY mediante el algoritmo de Watts⁽³⁵⁾ .

A partir de la curva espinodal correspondiente a la ecuación de estado de la compresibilidad (lugar geométrico de puntos para los que $\chi^{-1} = 0$), Henderson y Murphy obtuvieron los siguientes valores de las constantes críticas⁽⁴⁴⁾ :

$$T_c = 1.311 \epsilon/k_B, \quad (3.66)$$

$$\rho_c = 0.278 \sigma^{-3}. \quad (3.67)$$

Examinando el comportamiento de la ecuación de estado de la compresibilidad en las proximidades de este punto crítico, estos autores encontraron los valores clásicos $\gamma=1$ y $\delta=3$. Por otra parte, observaron que el calor específico c_v , obtenido a partir de la ecuación de estado de la energía, era finito en el punto crítico. Esto corresponde a $\alpha=0$ y $\beta=1/2$, también valores clásicos.

Posteriormente, Brey, Santos y Rull^(45,46) resolvieron la ecuación PY para el potencial LJ sin truncar, pero admitiendo una forma asintótica (para $r>5\sigma$) de la función $c(r)$. Esto obligó a utilizar un método numérico iterativo en lugar del algoritmo de Watts⁽³⁵⁾ . Los resultados numéricos obtenidos por estos autores a partir de la ecuación de estado de la compresibilidad, confirmaron los valores clásicos $\gamma=1$ y $\delta=3$.

Sin embargo, en ninguno de estos trabajos se abordaba explícitamente la cuestión que hemos planteado antes, esto es,

si el comportamiento crítico anómalo presente en la solución de Baxter⁽¹²⁾ de la ecuación PY para el potencial de esferas duras adhesivas (concretado en las relaciones de asimetría entre las amplitudes críticas) es una consecuencia general de la aproximación PY. Este problema ha sido reavivado recientemente por Fishman y Fisher⁽²⁹⁾, quienes han estimado un cociente $W_- / W_+ \approx 1.6$ a partir de la fig. 4 de la ref. 44. Dado que el sentido de la asimetría es el mismo que el encontrado por Baxter ($W_- > W_+$ en ambos casos), uno podría inclinarse a concluir que la ecuación PY predice un comportamiento crítico no clásico para potenciales generales. No obstante, Fishman y Fisher⁽²⁰⁾ ya hicieron notar que los datos de Henderson y Murphy⁽⁴⁴⁾ utilizados no están suficientemente cerca del punto crítico y que, además, el procedimiento numérico utilizado podría no ser adecuado en las proximidades del punto crítico. En consecuencia, reclaman la necesidad de llevar a cabo cálculos numéricos más extensos y precisos en la aproximación PY para potenciales reales. La respuesta a este problema es uno de los objetivos del trabajo presentado en esta memoria.

3.4. Ecuación HNC

Esta es, sin duda, la ecuación integral cuyo comportamiento crítico es menos conocido y donde los cálculos numéricos presentan mayores dificultades.

Desde el punto de vista analítico, el estudio más importante es el realizado por Green⁽⁴⁹⁾ sobre las correlaciones críticas en la aproximación HNC. Notemos en primer lugar que si en la ecuación HNC, ec. (1,17), consideramos valores de r grandes tales que $h(r) \equiv g(r) - 1 \ll 1$, tenemos

$$c(r) \simeq -u(r)/k_B T + \frac{1}{2} [h(r)]^2 \quad (3.68)$$

para r suficientemente grande. Esta ecuación muestra que la función de correlación directa $c(r)$ en el punto crítico (caso de existir tal punto crítico) posee un largo alcance, inducido por el (largo) alcance de la función de correlación neta $h(r)$. Esto implica una contradicción entre la ecuación HNC y la teoría de Ornstein-Zernike, descrita al final de la sección 2.2. Para simplificar el análisis consideraremos un potencial $u(r)$ truncado en R_0 , o sea que es idénticamente nulo para $r > R_0$, de modo que el segundo miembro de la ec. (3.68) se reduce a su segundo término.

Aunque el análisis original de Green⁽⁴⁹⁾ se refiere a la ecuación HNC para un sistema tridimensional, en la exposición que sigue consideraremos un sistema de d dimensiones con $d > 2$ y no particularizaremos a ninguna ecuación integral concreta hasta el final. Introduzcamos la función $\tau(k)$, definida en el espacio de Fourier como

$$\tau(k) \equiv 1 - \rho \tilde{c}(k). \quad (3.69)$$

De acuerdo con la ec. (2.64), $\tau(0) = 0$ en el punto crítico. Parece entonces plausible admitir que $\tau(k)$ es pequeño para valores pequeños de k . Admitido esto, la

relación OZ, ec. (1.8), puede escribirse para valores pequeños de k como

$$\tilde{h}_c(k) \simeq [\rho_c \tau_c(k)]^{-1}, \quad (3.70)$$

donde el subíndice c indica que nos referimos al punto crítico. Las formas asintóticas de las correlaciones críticas vienen descritas por

$$h_c(r) \simeq \alpha r^{-(d+2-\eta)}, \quad (3.71)$$

$$c_c(r) \simeq \beta r^{-\eta}, \quad (3.72)$$

para valores grandes de r .

Nos proponemos encontrar la relación que implica la ec. (3.70) entre los exponentes η y $\eta_{\tilde{h}_c}$. En el límite $k \rightarrow 0$, la transformada de Fourier $\tilde{h}_c(k)$ es, para valores de k pequeños, (ver Apéndice A)

$$\tilde{h}_c(k) \simeq \alpha \Omega_d I(\eta) k^{\eta-2}, \quad (3.73)$$

donde hemos llamado⁽⁵⁰⁾

$$I(\eta) \equiv \int_0^\infty dx x^{-\eta} \sin x = \frac{\pi}{2\Gamma(\eta) \sin \frac{\eta\pi}{2}} = \Gamma(1-\eta) \cos \frac{\eta\pi}{2}, \quad (3.74)$$

integral que está definida para $0 \leq \eta < 2$. Por otra parte,

$$\tau(k) - \tau(0) = \rho \Omega_d \int_0^\infty dr \left(1 - \frac{\sin kr}{kr}\right) r^{d-1} c(r). \quad (3.75)$$

En el límite $k \rightarrow 0$ y en el punto crítico podemos sustituir la ec. (3.72) con un error despreciable. El resultado es

$$\tau_c(k) \simeq \beta \beta_c \Omega_d J(n-d) k^{n-d}, \quad (3.76)$$

donde (ver Apéndice C)

$$J(p) \equiv \int_0^\infty dx x^{-p-1} \left(1 - \frac{\sin x}{x}\right) = \frac{I(p)}{p(p+1)}. \quad (3.77)$$

Identificando la ec. (3.73) con la que resulta de sustituir la ec. (3.76) en la ec. (3.79), obtenemos

$$\eta = d+2 - \eta, \quad (3.78)$$

$$\alpha \beta = \frac{2(3-\eta)(2-\eta)(1-\eta) \operatorname{tg} \eta \frac{\pi}{2}}{\beta_c^2 \pi \Omega_d^2}. \quad (3.79)$$

Observéase que, de acuerdo con la ec. (3.78), las integrales $J(n-d)$ y $I(\eta)$ existen solamente si $0 < n-d = 2-\eta < 2$.

Para determinar el valor de η es necesario cerrar la ec. (3.78) con otra ecuación. La relación de cierre la proporciona precisamente la ecuación integral que se este considerando. Supongamos que dicha ecuación es tal que para r grande

$$c_c(r) \propto [h_c(r)]^\varepsilon, \quad (3.80)$$

siendo $\varepsilon > 1$. En ese caso, $\eta = \varepsilon(d-2+\eta)$ y podemos despejar η :

$$\eta = 2 - d \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1}. \quad (3.81)$$

Ahora bien, todo nuestro razonamiento se ha basado en que η está comprendido entre 0 y 2, lo que impone sobre la dimensionalidad d la condición

$$d < d_s = 2 \frac{\varepsilon + 1}{\varepsilon - 1}. \quad (3.82)$$

Si $d > d_s$, la integral que aparece en el segundo miembro de la ec. (3.76) diverge, es decir, $n - d > 2$. En ese caso, como discutimos al final de la secc. 2.2, existe el cuadrado de la longitud de persistencia λ , por lo que podemos escribir:

$$\tau_c(k) \simeq \lambda^2 k^2 \quad \text{para } k \rightarrow 0. \quad (3.83)$$

Así pues, si $d > d_s$, el exponente η toma el valor clásico $\eta = 0$.

Nótese que si en la ec. (3.81) hacemos ε igual al exponente crítico δ obtenemos la ley de escala (2.78). Igualando ε al valor clásico $\delta = 3$ en la ec. (3.82), obtenemos $d_s = 4$.

Concretando ahora para la aproximación HNC, vemos de la ec. (3.68) que $\varepsilon = 2$, de donde se deduce que, en esta aproximación^(20,37,49)

$$\begin{aligned} \eta &= (6-d)/3 & \text{si } d < d_s = 6, \\ &= 0 & \text{si } d \geq d_s = 6. \end{aligned} \quad (3.84)$$

En particular, para $d=3$ será $\eta=1$ y $\alpha = (\rho_c \pi^2)^{-2/3}$. El valor de la dimensionalidad frontera es ahora $d_s = 6$ y no $d_s = 4$, como vimos sucede con la ecuación YBG^(36,37) y prevén las ideas del grupo de renormalización⁽¹⁸⁾.

En lo que se refiere a resultados numéricos relativos al comportamiento crítico de la aproximación HNC, la bibliografía es escasa y poco concluyente. Los trabajos más importantes son los de las refs. 7,34,35 (punto crítico), 51 y 52 (exponentes críticos), aunque en ninguno de ellos se tiene en cuenta la contribución a las magnitudes termodinámicas de los comportamientos asintóticos descritos por la ec. (3.68). Estas contribuciones asintóticas es de esperar que tengan una influencia importante, no sólo en las coordenadas del punto crítico, sino también sobre la forma de la ecuación de estado en las cercanías del punto crítico, esto es, sobre los exponentes críticos macroscópicos.

Mediante un método iterativo análogo al que será descrito en la secc. 4.2, Klein y Green⁽³⁴⁾ resolvieron la ecuación HNC para un potencial LJ y determinaron el punto crítico mediante la curva espinodal obtenida a partir de la ecuación de estado de la compresibilidad. Su resultado fué

$$T_c \approx 1.39 \epsilon/k_B, \quad (3.85)$$

$$\rho_c \approx 0.3 \sigma^{-3} \quad (3.86)$$

Al calcular la compresibilidad, estos autores hicieron $c(r)=0$ para $r > 12.5 \sigma$, por lo que despreciaron el largo alcance que presenta en el punto crítico la función de correlación directa de la aproximación HNC ($c(r) \propto r^{-4}$ para un fluido tridimensional).

La misma limitación presenta la solución de Watts⁽³⁵⁾. Este autor considera un potencial LJ truncado y utiliza la forma propuesta por Baxter⁽¹¹⁾ para la relación OZ, descrita al comienzo de la sección 3.3. Recordemos que la ecuación de Baxter, ec. (3.24), sólo es equivalente a la relación OZ si $c(r)=0$ a partir de una cierta distancia, condición que no satisface la ecuación HNC ni siquiera si el potencial de interacción es nulo a partir de dicha distancia. Una particularidad de la ecuación de Baxter es que,

cuando es cerrada con las ecuaciones PY o HNC, da lugar a dos soluciones, de las cuales sólo es físicamente aceptable la que corresponde a $c(r=0) = -1$ en el límite de bajas densidades ya que éste es un resultado exacto. La aparición de dos soluciones puede ser debida al hecho de que la relación OZ, ec. (1.7), es lineal en $h(r)$, mientras que la ecuación de Baxter, ec. (3.24), es cuadrática en dicha función. Pues bien, Watts⁽³⁵⁾ determina el punto crítico del siguiente modo. Para temperaturas superiores a T_c existen dos funciones $h(r)$ para cada densidad. Sin embargo, para cada temperatura inferior a T_c , existe un intervalo de densidades para las cuales la ecuación HNC (o PY) carece de solución. Fuera de esta región, aparecen de nuevo dos funciones $h(r)$.

La posición del punto crítico, especialmente el valor de T_c , depende de la distancia de truncamiento del potencial. En el caso de truncar el potencial en $r = 6\sigma$, el punto crítico es⁽³⁵⁾

$$T_c = 1.405 \quad \varepsilon/k_B, \quad (3.87)$$

$$\rho_c = 0.276 \quad \sigma^{-3}. \quad (3.88)$$

Sin embargo, la compresibilidad isoterma, contrariamente a lo que sucede con la ecuación PY, no diverge en el punto crítico, sino que toma un valor finito⁽³⁵⁾. En consecuencia, no puede hablarse de un verdadero punto crítico desde el punto de vista termodinámico. Aunque este resultado no puede considerarse definitivo (debido a los errores inherentes a un cálculo numérico y en particular al hecho de despreciar el largo alcance de la función de correlación directa), ha sido considerado por muchos autores como un indicio de que la aproximación HNC presenta un comportamiento crítico peculiar.

Posteriormente, Guerrero, Saville y Rowlinson⁽⁵¹⁾ resolvieron numéricamente la ecuación HNC para un potencial LJ

a y b). Foiles y Ashcroft toman $a = 14.7 \sigma^{-1}$ y $b = 2.69 \sigma^{-1}$ (lo que implica $A = 2.03 \sigma$) al objeto de que la forma del potencial (3.91) se asemeje lo más posible a la del potencial LJ. En el algoritmo numérico utilizado se desprecia la contribución de la función de correlación directa para $r > 20 \sigma$.

El punto crítico obtenido utilizando la ecuación de estado de la compresibilidad es

$$T_c = 1.4045 \quad \varepsilon/k_B, \quad (3.92)$$

$$\rho_c = 0.274 \quad \sigma^{-3} . \quad (3.93)$$

Analizando la dependencia con la temperatura de la compresibilidad isoterma medida a lo largo de la isócora crítica, Foiles y Ashcroft no observan ninguna ley potencial de la forma dada por la ec. (2.8), lo cual implicaría la no existencia de un valor definido para el exponente γ . Análogamente, sus resultados tampoco se ajustan a una divergencia logarítmica de la compresibilidad isoterma en el punto crítico (lo cual correspondería a $\gamma = 0$)

Conviene destacar que, aparte del error introducido al despreciar la contribución de $c(r)$ para $r > 20 \sigma$, Foiles y Ashcroft consideran pocas temperaturas verdaderamente próximas a la crítica, por lo que sus conclusiones no pueden tomarse como definitivas. Además, estos autores no tienen en cuenta la influencia del error en la determinación del punto crítico. Realizaremos un análisis detallado de esta influencia más adelante.

4. RESULTADOS

4.1. Breve exposición de los problemas abordados en esta memoria

En el capítulo anterior hemos realizado una revisión crítica de los principales resultados que existían hasta el planteamiento de esta memoria, acerca del comportamiento en la región crítica predicho por las ecuaciones integrales aproximadas. Con respecto a la ecuación YBG vimos que tanto los resultados analíticos^(36,37,43) como los numéricos⁽³⁹⁻⁴²⁾ indican que para una dimensionalidad inferior a $d_c = 4$, la ecuación YBG no predice un verdadero punto crítico, esto es, un punto de compresibilidad infinita. Sin embargo, para $d \geq 4$, existe un punto crítico con un comportamiento puramente clásico. En la aproximación PY no se ha puesto de manifiesto la existencia de una dimensionalidad frontera. Lógicamente, los análisis más importantes realizados corresponden a $d = 3$. La solución de Baxter⁽¹²⁾ para el modelo de esferas duras adhesivas es el resultado más destacable desde un punto de vista analítico, pues dicha solución prevé la existencia de un punto crítico. Ahora bien, mientras que la ley de escala para las variables termodinámicas es clásica (exponentes críticos clásicos), la función escalada que proporciona la ecuación de estado no es clásica, lo que se traduce en acusadas asimetrías en las amplitudes críticas, así como en una divergencia logarítmica no física del calor específico a volumen constante para $T = T_c$ y $\rho \geq \rho_c$ ⁽²⁰⁾. Los resultados numéricos existentes para potenciales "reales" parecen confirmar el carácter clásico de los exponentes críticos^(44,45,51), pero no aportan ninguna conclusión definitiva acerca de la forma de la ecuación de estado en la región crítica. Por último, en lo que se refiere a la aproximación HNC, la generalización que hemos desarrollado del análisis de Green⁽⁴⁹⁾ muestra que las correlaciones críticas decaen con un exponente excesivamente grande ($\eta = 2 - d/3$) para $d < d_c = 6$, alcanzándose el valor clásico $\eta = 0$ sólo para $d \geq 6$. Desde el punto de vista numérico, los cálculos existentes para potenciales "reales" presentan la limitación de despreciar com-

pletamente la contribución a la compresibilidad isoterma que proviene del largo alcance de la función de correlación directa. Esta puede ser la causa de que diversos autores hayan llegado a conclusiones diferentes: según Watts⁽³⁵⁾,

K_T no diverge, mientras que Guerrero, Saville y Rowlinson⁽⁵¹⁾ se inclinan por una divergencia muy lenta ($\gamma \ll 1$); finalmente, Foiles y Ashcroft⁽⁵²⁾ aseguran que no existe una ley potencial, lo que no permite asignar ningún valor concreto al exponente γ .

Admitiendo que el comportamiento de la ecuación YBG en la región crítica está suficientemente bien establecido, el objetivo principal de nuestra investigación fue clarificar la situación en lo que se refiere a las aproximaciones PY y HNC. En concreto, nos hemos propuesto:

- (i) Resolver numéricamente la ecuación PY para un potencial LJ en las proximidades del punto crítico. El método debe ser tal que tenga la suficiente precisión como para poder extraer conclusiones definitivas acerca de la forma de la ecuación de estado y, en particular de las amplitudes críticas. Además, si se introducen aproximaciones, se debe tener el suficiente control de las mismas como para delimitar la validez de los resultados.
- (ii) Resolver numéricamente la ecuación HNC para un potencial LJ en la región crítica. A fin de comparar con análisis anteriores, en una primera etapa despreciaremos a priori parte de las contribuciones que previenen del comportamiento asintótico de la función $c(r)$.
- (iii) Estudiar las correlaciones críticas de las funciones PY y HNC, analizando en qué medida afectan a las conclusiones obtenidas de (i) y (ii).

Conviene señalar que, dadas las dificultades que veremos presenta el cálculo numérico en la aproximación HNC, las conclusiones referidas a esta ecuación a que llegaremos ten-

drán en gran parte un carácter cualitativo. Un estudio numérico más detallado es una tarea de gran envergadura, en los límites de las posibilidades actuales de cálculo en ordenador y que en todo caso requerirá años de duro esfuerzo. Este es uno de los objetivos de la investigación que se desarrolla en la actualidad por nuestro grupo.

4.2. Descripción del método de cálculo

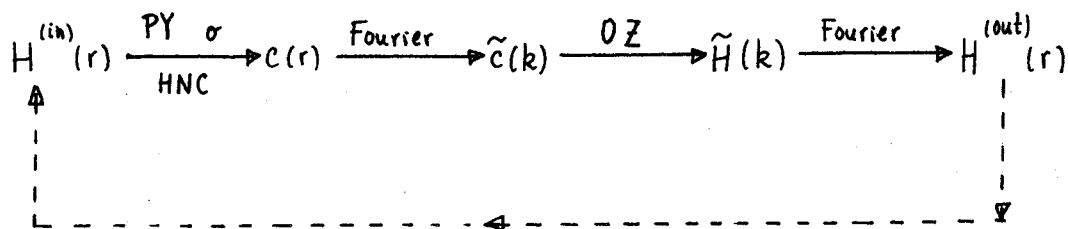
Nuestro objetivo es resolver el sistema constituido por la relación OZ, ecs. (1.7) ó (1.8), y, o bien la ecuación PY, ec. (1.16), o bien la ecuación HNC, ec. (1.17). Puesto que vamos a utilizar un procedimiento numérico de resolución, es conveniente introducir una función auxiliar de variación más suave que $g(r)$. Escogeremos como tal función $H(r) \equiv h(r) - c(r)$, esto es, la parte "no directa" de la función de correlación neta $h(r)$. En términos de H y c , las ecs. (1.8), (1.16) y (1.17) quedan, respectivamente,

$$\tilde{H}(k) = \int \frac{[\tilde{c}(k)]^2}{1 - \rho \tilde{c}(k)}, \quad (4.1)$$

$$c(r) = [H(r) + 1] [e^{-u(r)/k_B T} - 1], \quad (4.2)$$

$$c(r) = \exp [H(r) - u(r)/k_B T] - H(r) - 1. \quad (4.3)$$

El método de resolución se basa en el siguiente esquema iterativo:



Este esquema tiene la ventaja^(51,52) de que las integrales para cada transformada se realizan sobre la función de menor alcance tanto en el espacio real (función $c(r)$) como en el espacio de Fourier (función $\tilde{H}(k)$). Las transformadas directa e inversa de Fourier se realizan numéricamente.

mediante el algoritmo de Lado⁽⁵³⁾:

$$\tilde{c}(k_j) = \frac{4\pi}{k_j} \sum_{i=1}^{N-1} \Delta r \, r_i \, \text{sen}(k_j r_i) \, c(r_i), \quad (4.4)$$

$$H(r_i) = \frac{1}{4\pi^2 r_i} \sum_{j=1}^{N-1} \Delta k \, k_j \, \text{sen}(k_j r_i) \, \tilde{H}(k_j), \quad (4.5)$$

donde

$$\Delta r = R_0/N, \quad \Delta k = \pi/R_0, \quad r_i = i \Delta r, \quad k_j = j \Delta k, \quad (4.6)$$

siendo R_0 una distancia tal que para $r > R_0$, $c(r) \approx 0$ y para $k > N\pi/R_0$, $\tilde{H}(k) \approx 0$; N es el número de puntos considerados en el intervalo $(0, R_0)$. Las magnitudes termodinámicas (1.4) y (1.11) se calculan numéricamente a partir de las expresiones:

$$z \equiv p/\rho k_B T = 1 - \frac{2}{3} \pi \frac{\rho}{k_B T} \left[\sum_{j=1}^N \Delta r \, r_j^3 \, u'(r_j) \, g(r_j) + \int_{R_0}^{\infty} dr \, r^3 \, u'(r) \right], \quad (4.7)$$

$$\chi^{-1} \equiv \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial p}{\partial r} \right)_T = 1 - 4\pi \rho \left[\sum_{j=1}^N \Delta r \, r_j^2 \, c(r_j) - (k_B T)^{-1} \int_{R_0}^{\infty} dr \, r^2 \, u(r) \right], \quad (4.8)$$

donde hemos admitido los comportamientos asintóticos

$$g(r) \approx 1 \quad \text{para } r > R_0, \quad (4.9)$$

$$c(r) \approx -u(r)/k_B T \quad \text{para } r > R_0. \quad (4.10)$$

Como función $H^{(in)}(r)$ de entrada para la primera iteración se toma generalmente la función $H(r)$ aceptada como válida para unas condiciones termodinámicas de densidad y temperatura próximas a las consideradas. Las iteraciones son entonces continuadas de acuerdo con el esquema descrito anteriormente hasta que se satisfacen simultáneamente las cuatro condiciones de convergencia siguientes:

$$\left\{ N^{-1} \sum_{j=1}^N r_j^2 \left[H^{(out)}(r_j) - H^{(in)}(r_j) \right]^2 \right\}^{1/2} < 10^{-3}, \quad (4.11)$$

$$\max_j \left\{ r_j \left| H^{(out)}(r_j) - H^{(in)}(r_j) \right| \right\} < 10^{-3}, \quad (4.12)$$

$$\left| 1 - z_n / z_{n+1} \right| < 10^{-3}, \quad (4.13)$$

$$\left| 1 - \chi_n^{-1} / \chi_{n+1}^{-1} \right| < 10^{-3}. \quad (4.14)$$

donde z_n y χ_n son, respectivamente, los valores del factor de compresibilidad y de la susceptibilidad después de la n -ésima iteración. Generalmente, estas cuatro condiciones son redundantes, satisfaciéndose con un número de iteraciones próximo a 10. Sin embargo, cerca del punto crítico, donde $\chi^{-1} \approx 0$, la condición (4.14) es mucho más restrictiva que las anteriores. Concretamente, la condición (4.14) fuerza valores para los primeros miembros de (4.11-13) del orden de 10^{-9} , siendo necesario por ello realizar varias decenas de iteraciones.

Por razones de consistencia, puesto que describiremos el sistema mediante la ecuación de estado de la compresibilidad, obtendremos los valores de la presión mediante integración numérica a partir de la ec. (4.8) y usando la fórmula de los trapecios:

$$z(p, T) \equiv \frac{p}{\rho k_B T} = M^{-1} \left\{ \sum_{i=1}^M \chi^{-1}(\rho_i, T) + \frac{1}{2} [1 - \chi^{-1}(\rho, T)] \right\}, \quad (4.15)$$

donde $\rho_i = i \rho / M$, siendo M el número de puntos en que se divide el intervalo $(0, \rho)$. Evidentemente, ya que se está resolviendo una ecuación aproximada (PY o HNC), las ecs. (4.7) y (4.15) no son equivalentes.

Una descripción más detallada del método, incluyendo los diagramas de flujo e incluso el listado del programa en lenguaje FORTRAN, así como la comparación con otros métodos numéricos, puede encontrarse en la ref. 46. Los resultados presentados en las secciones siguientes corresponden al potencial LJ, ec. (3.66), tomando, mientras no se diga lo contrario, $R_0 = 5\sigma$, $N = 200$ y $M = 100$.

4.3. Ecuación PY

Mediante el método numérico descrito en la sección anterior, puede determinarse la función de correlación directa que, una vez insertada en la ec. (4.8), proporciona el valor de la inversa de la susceptibilidad χ^{-1} en las condiciones termodinámicas consideradas. Los resultados obtenidos muestran que, para temperaturas superiores pero próximas a una temperatura dada, χ^{-1} es positiva y toma un valor mínimo para una cierta densidad. Sin embargo, si la temperatura es inferior a esa temperatura dada, existe un intervalo de densidades para las que χ^{-1} toma valores negativos presentando un mínimo para una cierta densidad en dicho intervalo. Es inmediato entonces interpretar esa temperatura por debajo de la cual la compresibilidad isoterma puede tomar valores negativos como temperatura crítica. La densidad crítica es aquélla para la que χ^{-1} toma un valor mínimo (igual a cero) a lo largo de la isoterma crítica.

De acuerdo con esto, la temperatura crítica T_c puede formalmente acotarse tanto como se quiera. En la fig. 4.1 se representa χ^{-1} frente a ρ para dos isothermas supercríticas ($T > T_c$) y dos isothermas subcríticas ($T < T_c$). A la vista de esta gráfica, podemos asignar el siguiente valor a la temperatura crítica:

$$k_B T_c / \varepsilon = 1.311\ 679 \pm 0.000\ 001. \quad (4.16)$$

En la tabla 4.1 se muestran los valores de χ^{-1} en la región próxima a los mínimos de las dos isothermas que acotan a T_c . Se observa en esta tabla que la densidad para la que χ^{-1} toma el valor mínimo es la misma en ambas isothermas. Es lógico entonces tomar esta densidad precisamente como densidad crítica:

$$\rho_c \sigma^3 = 0.28800 \pm 0.00001. \quad (4.17)$$

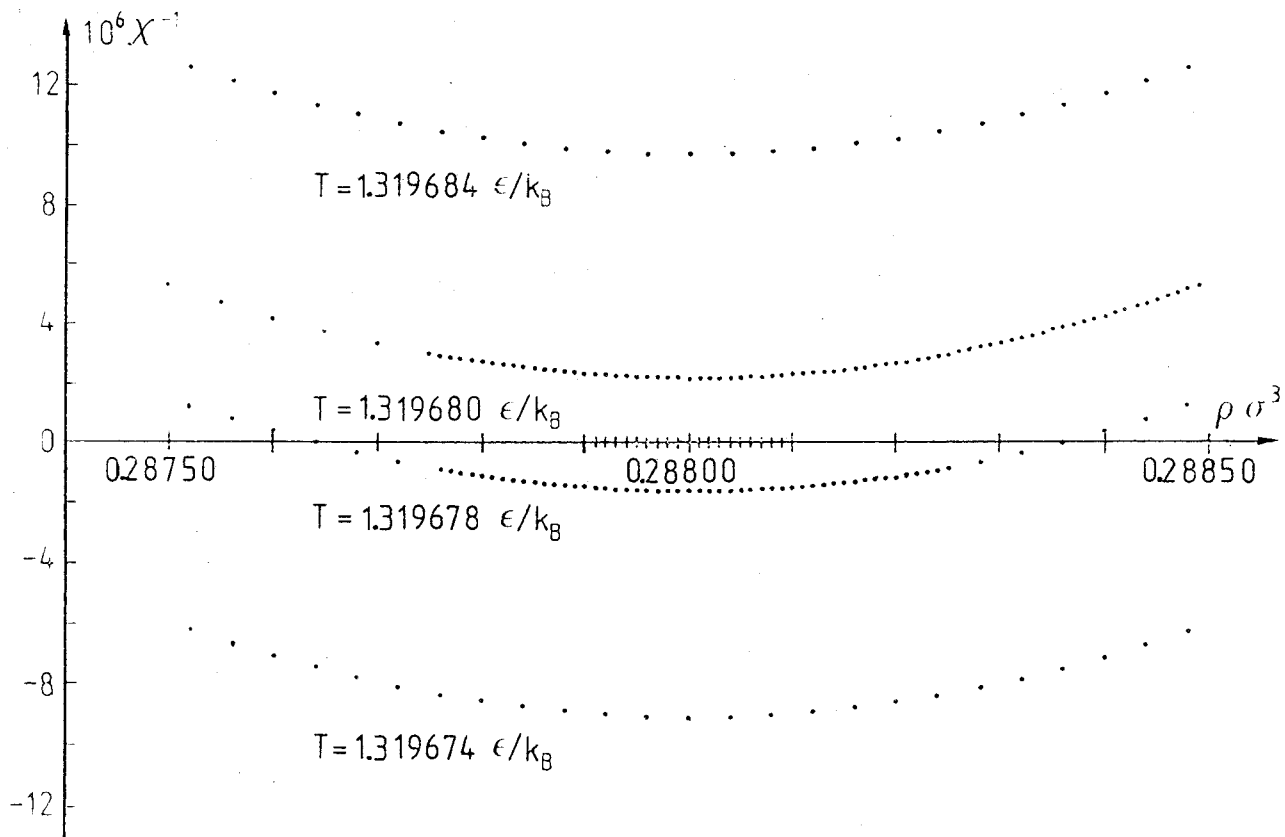


Fig. 4.1.- Inversa de la susceptibilidad, $\chi^{-1} \equiv (k_B T)^{-1} (\partial p / \partial \rho)_T$, frente a la densidad para varias temperaturas, según los resultados numéricos de la ecuación de P Y para un potencial de LJ. La temperatura crítica, T_c , se obtiene por acotaciones sucesivas, y la densidad crítica, ρ_c , corresponde al mínimo de la isoterma crítica.

$k_B T / \epsilon$ $\rho \sigma^3$	1.319680	1.319678
0.28795	2.2553×10^6	-1.4952×10^6
0.28796	2.2437	-1.5067
0.28797	2.2346	-1.5158
0.28798	2.2282	-1.5225
0.28799	2.2242	-1.5267
0.28800	2.2222	-1.5284
0.28801	2.2232	-1.5277
0.28802	2.2262	-1.5244
0.28803	2.2321	-1.5188
0.28804	2.2401	-1.5108
0.28805	2.2507	-1.5002

Tabla 4.1. Valores de χ^{-1} en las proximidades del punto crítico.

La presión crítica, obtenida mediante la ec. (4.15) es

$$p_c / \rho_c k_B T_c = 0.3402 \pm 0.0003. \quad (4.18)$$

Los valores negativos de la compresibilidad isoterma en un cierto rango de densidades para $T < T_c$ carecen de significado físico. Corresponden, por tanto, a soluciones no físicas de la ecuación PY. La situación es similar a la que presenta la ecuación de van der Waals (ver secc. 2.2) y la trataremos de forma análoga, es decir, aplicando la construcción de Maxwell.

Conviene señalar que las indeterminaciones en las constantes críticas expresadas en las ecs. (4.16)–(4.18) no deben entenderse en sentido estricto. Esas son las indeterminaciones si se despreciaran los errores asociados con

el método numérico utilizado. En otras palabras, si fuéramos capaces de resolver de forma exacta la ecuación PY para un fluido LJ, los valores de las constantes críticas obtenidas a partir de la ecuación de estado de la compresibilidad no coincidirían con los dados en las ecs. (4.16)-(4.18) (aunque, por supuesto, serían muy próximas), de tal modo que la separación entre los valores exactos y los aproximados podría ser superior a la indeterminación con que se expresan (4.16)-(4.18). Ahora bien, lo que realmente nos interesa no es la posición exacta del punto crítico, sino el comportamiento de las magnitudes termodinámicas alrededor de ese punto, el cual viene caracterizado por los exponentes críticos y las amplitudes críticas. Es de esperar entonces que las leyes de dicho comportamiento sean insensibles a la mayor o menor exactitud con que se determine numéricamente el punto crítico, al menos si el método de cálculo es suficientemente bueno. Lo que sí es importante es determinar el punto crítico con una gran precisión y considerar una región muy próxima a él. Estas ideas aparecerán más claramente al discutir algunos de los resultados obtenidos.

Una vez hechas todas estas consideraciones, pasemos a estudiar en detalle el comportamiento crítico de nuestra solución de la ecuación PY. En la fig. 4.2 se representa $\chi^{-1/2}$ frente a $(\beta - \beta_c)$ para $T = 1.319680 \epsilon/k_B$ y para densidades muy próximas a la del punto crítico. Puede observarse que $\chi^{-1/2} \propto (\beta - \beta_c)$, excepto en el entorno inmediato de la isócora crítica, concretamente para $|\beta - \beta_c| \lesssim 10^{-3} \sigma^{-3}$. La razón de este comportamiento es que la isoterma que estamos considerando no es exactamente la crítica.

Para $|\beta - \beta_c| > 10^{-3} \sigma^{-3}$ la diferencia entre la temperatura considerada y la crítica no es relevante, mientras que sí lo es en la zona no lineal de la figura. Más adelante expondremos más cuantitativamente estos razonamientos. En

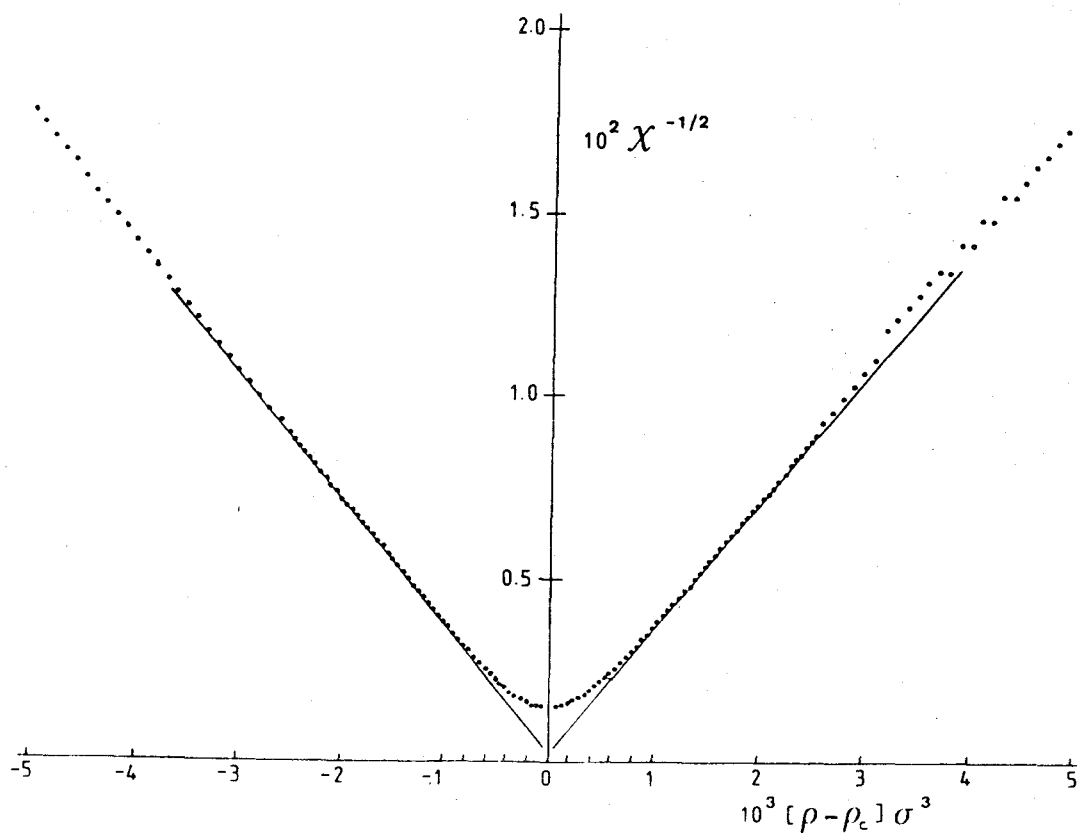


Fig. 4.2.- $\chi^{-1/2}$ frente a $(\rho - \rho_c)$ a lo largo de la isoterma $T = 1.319680 \text{ } \epsilon/k_B$. Los puntos corresponden a los resultados obtenidos y las líneas rectas son un ajuste lineal.

todo caso, extrapolando el comportamiento lineal observado en la fig. 4.2 al caso $T=T_c$, podemos escribir

$$\hat{\chi}^{-1} \approx b x^2 \quad \text{para } \rho \rightarrow \rho_c, T = T_c^+, \quad (4.19)$$

siendo b un coeficiente, de momento indeterminado. Integrando (4.19) respecto a la densidad y comparando con la ec. (2.7), vemos que el exponente crítico δ toma el valor clásico ($\delta=3$), de acuerdo con los resultados obtenidos para el modelo de esferas duras adhesivas⁽¹²⁾ y para los potenciales LJ truncados⁽⁴⁴⁾ y sin truncar⁽⁴⁵⁾. Sin embargo, la clara simetría de la fig. (4.2) respecto de la isócora crítica, implica que $W_- = W_+ = W = (b/3)(\rho_c k_B T_c / \rho_c)$, lo que contrasta con los resultados analíticos para esferas duras adhesivas^(12,20), así como con la estimación que hicieron Fishman y Fisher⁽²⁰⁾ a partir de los resultados numéricos de Henderson y Murphy⁽⁴⁴⁾. La igualdad de las pendientes a la izquierda y a la derecha del origen en la fig. 4.2 se pone también de manifiesto en la fig. 4.3, donde se representa el producto $(\rho/\rho_c - 1)^2 \chi$ frente a $(\rho/\rho_c - 1)$ nuevamente para $T = 1.319680 \epsilon/k_B$, pero con un rango de densidades unas 10 veces mayor que en la fig. 4.2. Efectivamente, si prescindimos de los puntos que decaen bruscamente a ambos lados de la isócora crítica, observamos que la extrapolación de las regiones lineales de la curva coincide a izquierda y derecha.

El decaimiento de los puntos próximos al eje vertical de la fig. 4.3 es debido no sólo al hecho de que la temperatura considerada no es exactamente la crítica, sino principalmente a la indeterminación con que conocemos la densidad crítica. En la fig. 4.2 la zona central no lineal de la curva se debe exclusivamente a que $T \neq T_c$, ya que la indeterminación en ρ_c sólo afecta a una simple traslación del eje vertical. Sin embargo, en la fig. 4.3 esta indeterminación se manifiesta además en valores incorrectos de $(\rho/\rho_c - 1)^2 \chi$ cuando no se cumple que $|\rho - \rho_c| \gg \Delta \rho_c$, siendo $\Delta \rho_c$ la inde-

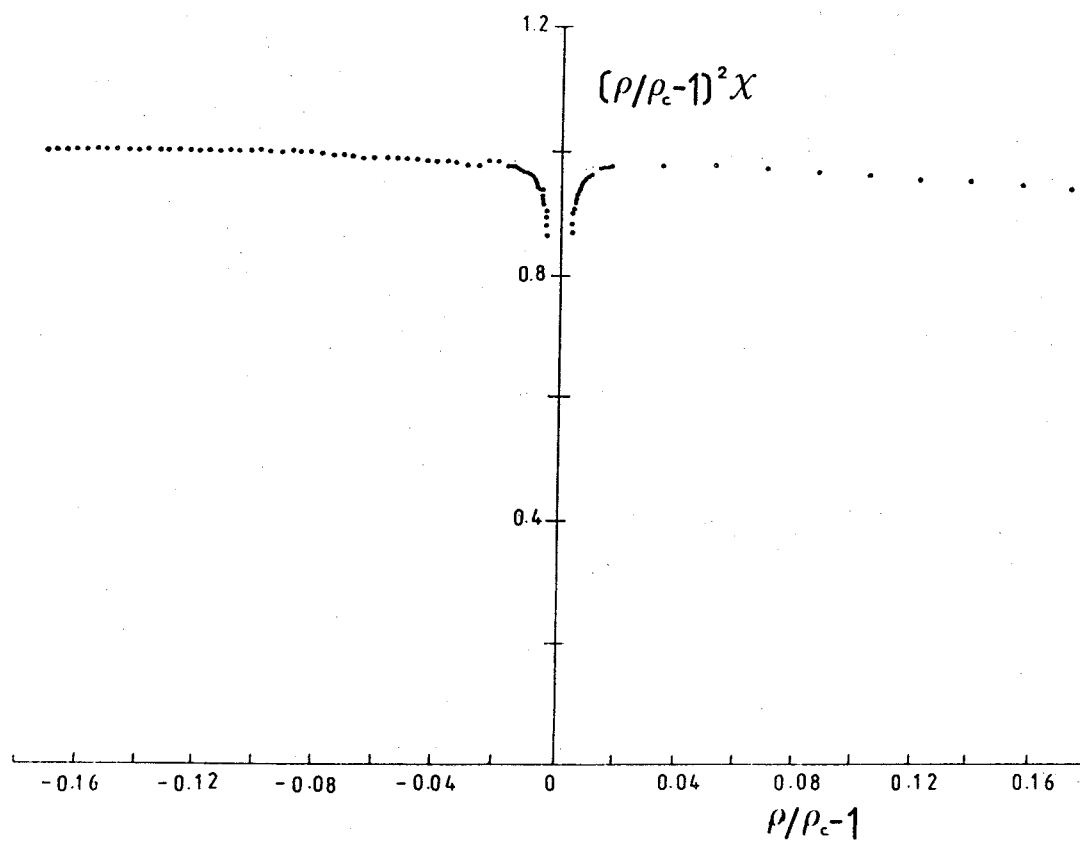


Fig. 4.3.- $(\rho/\rho_c - 1)^2 \chi$ frente a $(\rho/\rho_c - 1)$ a lo largo de la isoterma $T = 1.319680 \text{ } \epsilon/k_B$.

terminación de la densidad crítica. No es entonces de extrañar que todo el rango de densidades de la fig. 4.2 esté contenido en la zona de decaimiento brusco en la fig. 4.3. Para ser más explícitos, supongamos que conociésemos con exactitud T_c . En ese caso, la magnitud

$$A(\rho) \equiv (\rho/\rho_c - 1)^2 \chi(\rho, T_c) \quad (4.20)$$

sería independiente de ρ (en el límite $\rho \rightarrow \rho_c$) si ρ_c fuera la densidad crítica exacta. Ahora bien, si utilizamos un valor aproximado $\rho_c^* = \rho_c + \Delta\rho_c$ para la densidad crítica, entonces la magnitud

$$A^*(\rho) \equiv (\rho/\rho_c^* - 1)^2 \chi(\rho, T_c) \quad (4.21)$$

no tiene por qué ser constante en el límite $\rho \rightarrow \rho_c^*$. Si consideramos valores de $x \equiv \rho/\rho_c - 1 \gg \Delta\rho_c/\rho_c$, podemos aproximar

$$\begin{aligned} A^*(\rho) &= \left(\frac{x - \Delta\rho_c/\rho_c}{1 + \Delta\rho_c/\rho_c} \right)^2 \chi(\rho, T_c) \\ &\simeq x^2 [1 - 2(1 + x^{-1})\Delta\rho_c/\rho_c] \chi(\rho, T_c), \end{aligned} \quad (4.22)$$

y, en consecuencia,

$$\frac{\Delta A(\rho)}{A(\rho)} \equiv \frac{A^*(\rho) - A(\rho)}{A(\rho)} \simeq -2 \left(1 + \frac{1}{x}\right) \frac{\Delta\rho_c}{\rho_c}. \quad (4.23)$$

En nuestro caso, $\Delta\rho_c/\rho_c \simeq 3.47 \times 10^{-4}$ y $x \lesssim 0.02$. La ec. (4.23) explica cualitativa y cuantitativamente la distorsión de $A^*(\rho)$ observada en la fig. 4.3 a ambos lados del eje vertical.

Una vez que hemos confirmado la forma clásica de la iso-

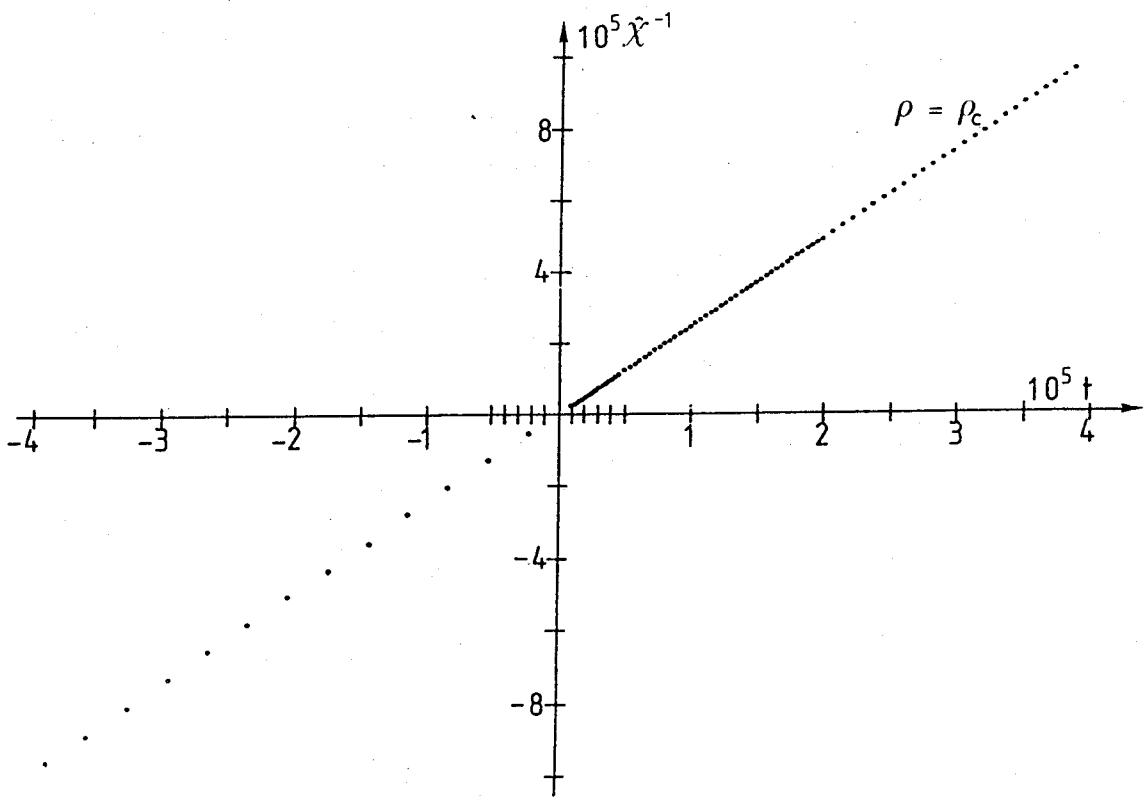


Fig. 4.4.- Dependencia de $\hat{\chi}^{-1} \equiv (k_B T_c)^{-1} (\partial P / \partial \rho)_T$ respecto de $t \equiv T/T_c - 1$ a lo largo de la isócora crítica para temperaturas muy próximas a la crítica.

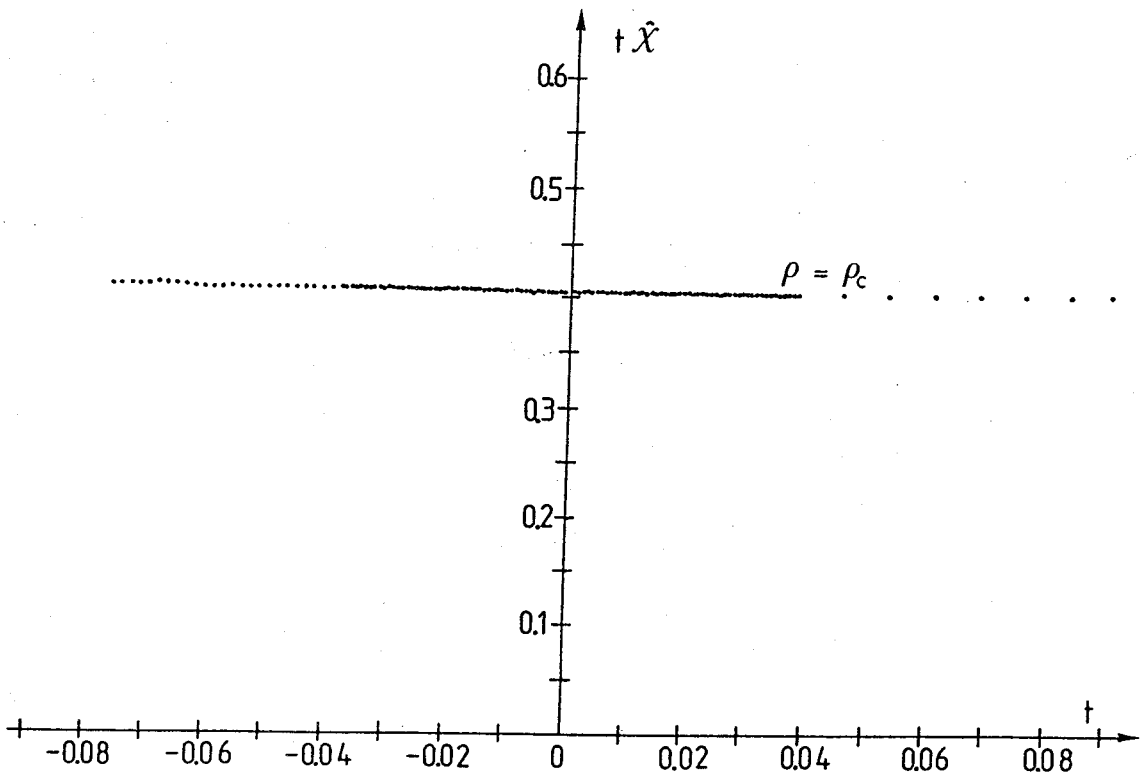


Fig. 4.5.- Representación del producto $t\hat{\chi}$ frente a t a lo largo de la isócora crítica para temperaturas cercanas a T_c .

terma crítica ($\delta=3$) y su simetría respecto al punto crítico en la aproximación PY para el potencial LJ, pasemos a estudiar el comportamiento de la compresibilidad isoterma a lo largo de la isócora crítica. En la fig. 4.4 se representa $\hat{\chi}^{-1}$ frente a $t \equiv T/T_c - 1$ para $\beta = \beta_c$ y valores de T muy próximos a T_c . En esta gráfica se observa un claro comportamiento lineal, es decir,

$$\hat{\chi}^{-1} \approx at \quad \text{para } T \rightarrow T_c, \beta = \beta_c, \quad (4.24)$$

donde $a \approx 2.474$. La comparación de este resultado con la ec. (2.8) nos permite escribir $C^+ = 1/a$ y $\gamma = 1$. Como ya se dijo al comentar la fig. 4.1, los valores negativos de $\hat{\chi}^{-1}$ para $T < T_c$ corresponden a soluciones no físicas de la ecuación PY, por lo que, en rigor, al asignar al exponente crítico γ el valor clásico 1, debe considerarse la ec. (4.24) solamente para $T > T_c$.

La ley lineal (4.24) se ve confirmada en la fig. 4.5, donde se ha representado el producto $t \hat{\chi}$ frente a t de nuevo para $\beta = \beta_c$. De nuevo se podría poner de manifiesto una desviación anómala del comportamiento lineal similar a la que aparece en la fig. 4.3, y que estará causada por la influencia de la indeterminación del punto crítico. Nótese, sin embargo, que en la fig. 4.5 se ha considerado una escala de temperaturas mucho más amplia que en la fig. 4.4, lo que impide apreciar este efecto.

En la fig. 4.6 se representa nuevamente el producto $t \hat{\chi}$ frente a t para $\beta = \beta_c$, aunque ahora se toman sólo valores positivos de t . Esta figura muestra que el comportamiento lineal dado por la ec. (4.24) parece extenderse incluso a temperaturas muy alejadas de la crítica. Recordemos que esta es una propiedad exacta de la ecuación de van der Waals, como ya se mencionó al comentar la ec. (2.38).

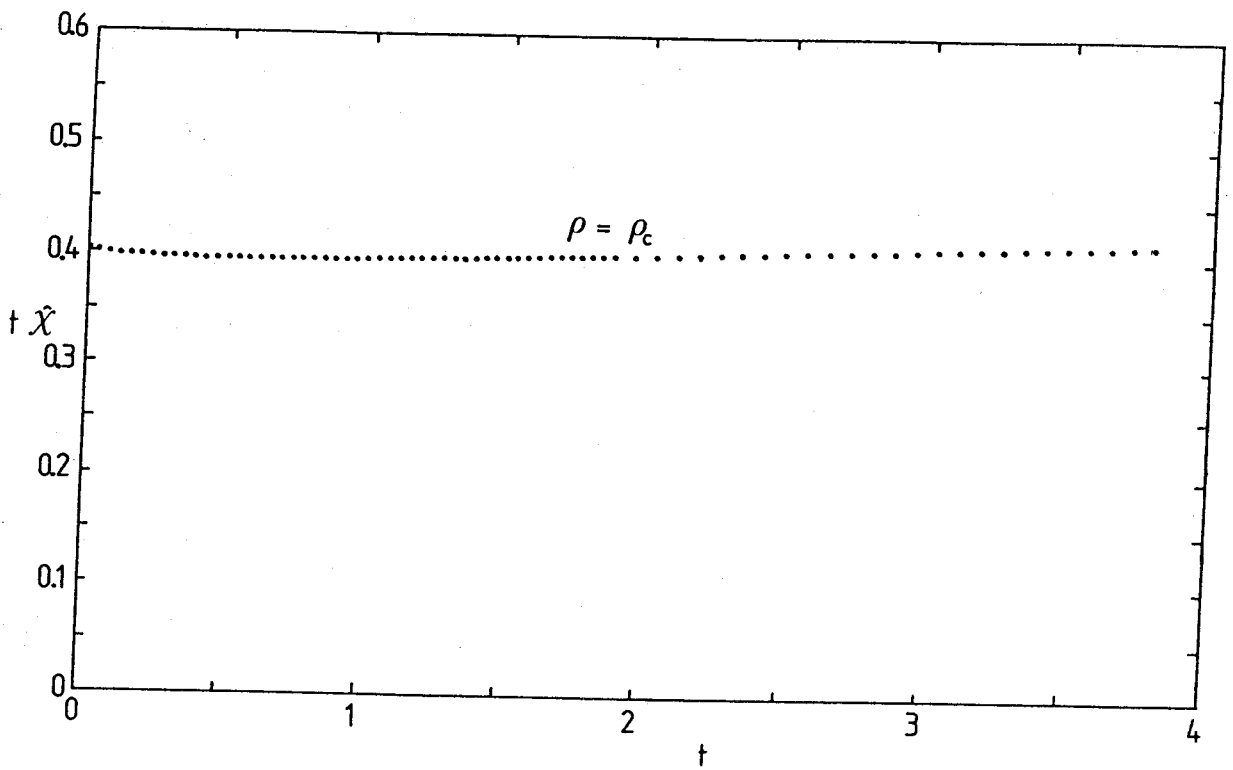


Fig. 4.6.- Representación de $t\hat{\chi}$ frente a t a lo largo de la isócora crítica para un amplio intervalo de temperaturas superiores a T_c .

Con el fin de mostrar simultáneamente la dependencia de la susceptibilidad isoterma $\hat{\chi}$ respecto de la densidad y de la temperatura en las proximidades del punto crítico, hemos representado en la fig. (4.7) $\hat{\chi}^{-1}$ frente a χ^2 para varias isothermas próximas a la crítica. Los puntos de la parte derecha de la gráfica corresponden a $\rho > \rho_c$, mientras que los de la izquierda corresponden a $\rho < \rho_c$. La isoterma más baja se refiere a $k_B T / \epsilon = 1.319670$; la diferencia de temperaturas entre dos isothermas sucesivas es $\Delta T = 2 \times 10^{-6} \epsilon / k_B$, de modo que la isoterma más alta entre las representadas corresponde a $T = 1.319684 \epsilon / k_B$. Esta gráfica posee toda la información contenida en las figs. (4.2) y (4.4). Observamos en primer lugar que las isothermas son perfectamente simétricas respecto a la isócora crítica ($\chi = 0$). Además, los puntos de cada isoterma se alinean sobre rectas de pendiente constante, tanto para $T > T_c$ como para $T < T_c$. Por último, se observa que las ordenadas en el origen de las isothermas dependen linealmente de la temperatura. Todo esto puede expresarse mediante la ecuación

$$\hat{\chi}^{-1} \approx b \chi^2 + a t \quad \text{para } \rho \rightarrow \rho_c, T \rightarrow T_c. \quad (4.25)$$

Los puntos representados en la fig. 4.7 corresponden a valores de χ^2 y t del orden de 10^{-6} , de modo que los términos siguientes a los que aparecen en la ec. (4.25), esto es, términos de la forma χ^3 y χt , serían del orden de 10^{-9} . Un ajuste por mínimos cuadrados de los puntos representados en la fig. 4.7 permite obtener $b \approx 1.019$. Este ajuste confirma para la constante a el valor obtenido a partir de la fig. 4.4, permitiendo de camino obtener para T_c un valor aún más preciso que el dado por la ec. (4.16). Concretamente, se obtiene $T_c \approx 1.3196788 \epsilon / k_B$. No obstante, el valor (4.16) es suficientemente preciso para nuestros propósitos y será el utilizado en nuestros cálculos.

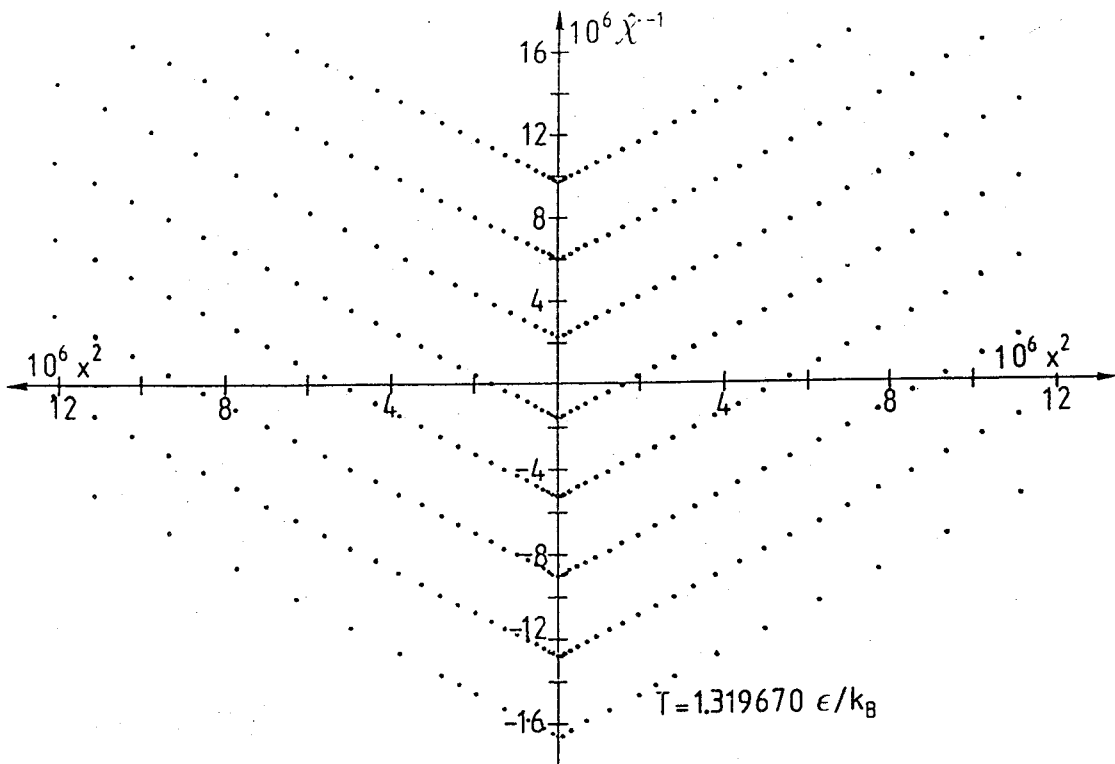


Fig. 4.7.- Dependencia de $\hat{\chi}^{-1}$ respecto de $x^2 \equiv (\rho/\rho_c - 1)^2$ para varias temperaturas próximas a la crítica. La parte derecha de la gráfica corresponde a $\rho > \rho_c$ y la parte izquierda corresponde a $\rho < \rho_c$. La diferencia de temperatura entre dos isoterma sucesivas es $\Delta T = 2 \times 10^{-6} \epsilon/k_B$.

La forma de la curva espinodal (sobre la cual $(\partial p / \partial \rho)_T = 0$) se obtiene a partir de la ec. (4.25) haciendo $\hat{\chi}^{-1} = 0$:

$$\chi_s^{\pm} \equiv \frac{\rho_s^{\pm}(T) - \rho_c}{\rho_c} \approx \pm (a/b)^{1/2} (-t)^{1/2} \text{ para } T - T_c \rightarrow 0^- \quad (4.26)$$

De la expresión (4.25) sólo puede extraerse una información parcial acerca del comportamiento de la presión cerca del punto crítico. Es decir, integrando ambos miembros de la ec. (4.25) respecto de la densidad, se obtiene

$$p \approx \rho_c k_B T_c \left(\frac{b}{3} \chi^3 + a \chi t \right) + \Psi(t) \text{ para } \rho \rightarrow \rho_c, T \rightarrow T_c. \quad (4.27)$$

La función $\Psi(t)$ permanece indeterminada por el momento. Haciendo $\chi=0$ en la ec. (4.27) vemos que $\Psi(t)$ no es sino la presión a lo largo de la isócora crítica expresada como función de la temperatura.

En la fig. 4.8 se representa $p/p_c - 1$ frente a t cerca del punto crítico para $\rho = \rho_c$. Los valores de p han sido obtenidos por integración numérica de la susceptibilidad según la ec. (4.15). Los puntos se ajustan con gran precisión a una línea recta, lo que nos permite escribir

$$p/p_c - 1 \approx m t \text{ para } T \rightarrow T_c, \rho = \rho_c, \quad (4.28)$$

donde $m \approx 5.38$. En la fig. 4.8 hemos considerado valores de $|t|$ suficientemente pequeños como para poder extrapolar a $T \rightarrow T_c$ pero al mismo tiempo suficientemente grandes como para que la diferencia $p - p_c$ sea mucho mayor que el error introducido en los valores de la presión dados por la ec. (4.15). No obstante, el comportamiento lineal descrito por la ec. (4.28) se extiende incluso para temperaturas alejadas de la crítica, tal como muestra la fig. 4.9. Este mantenimiento de la ley lineal lejos del límite $T \rightarrow T_c$ es similar al que presentaba la ec. (4.24) y, al igual que entonces, es una propiedad exacta de la ecuación de van der Waals.

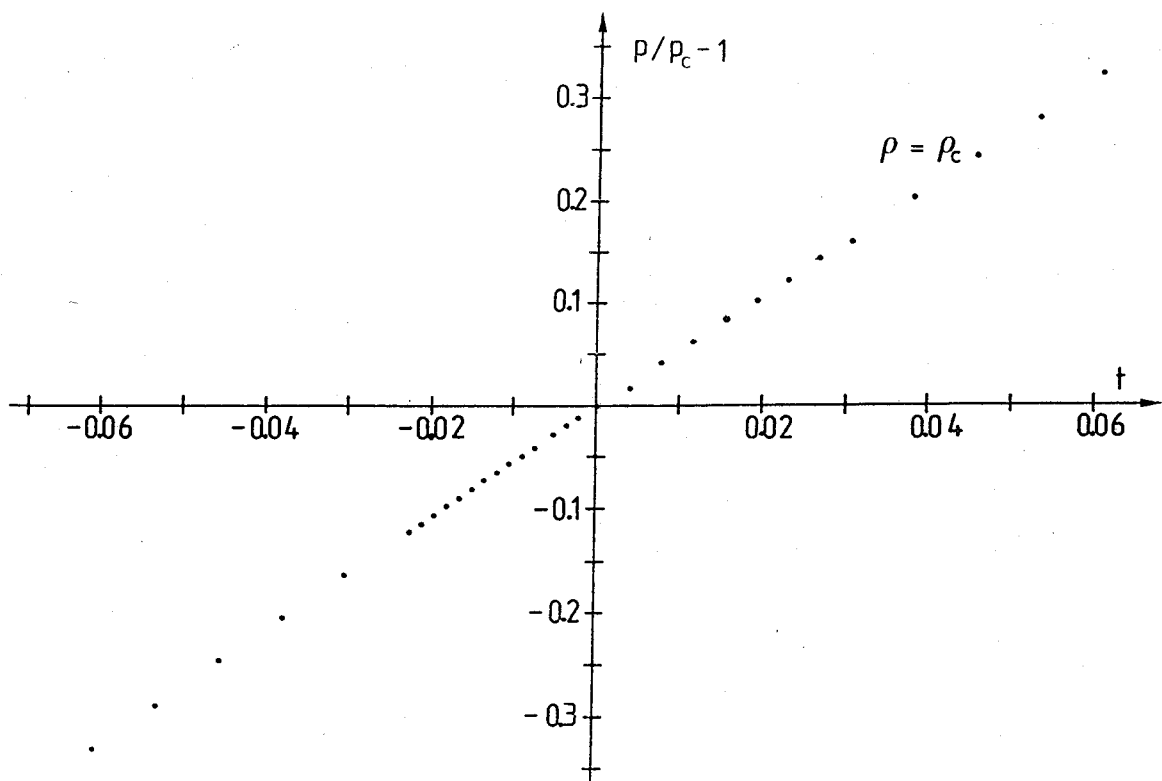


Fig. 4.8.- Representación de $P/P_c - 1$ frente a t a lo largo de la isócora crítica para temperaturas próximas a T_c .

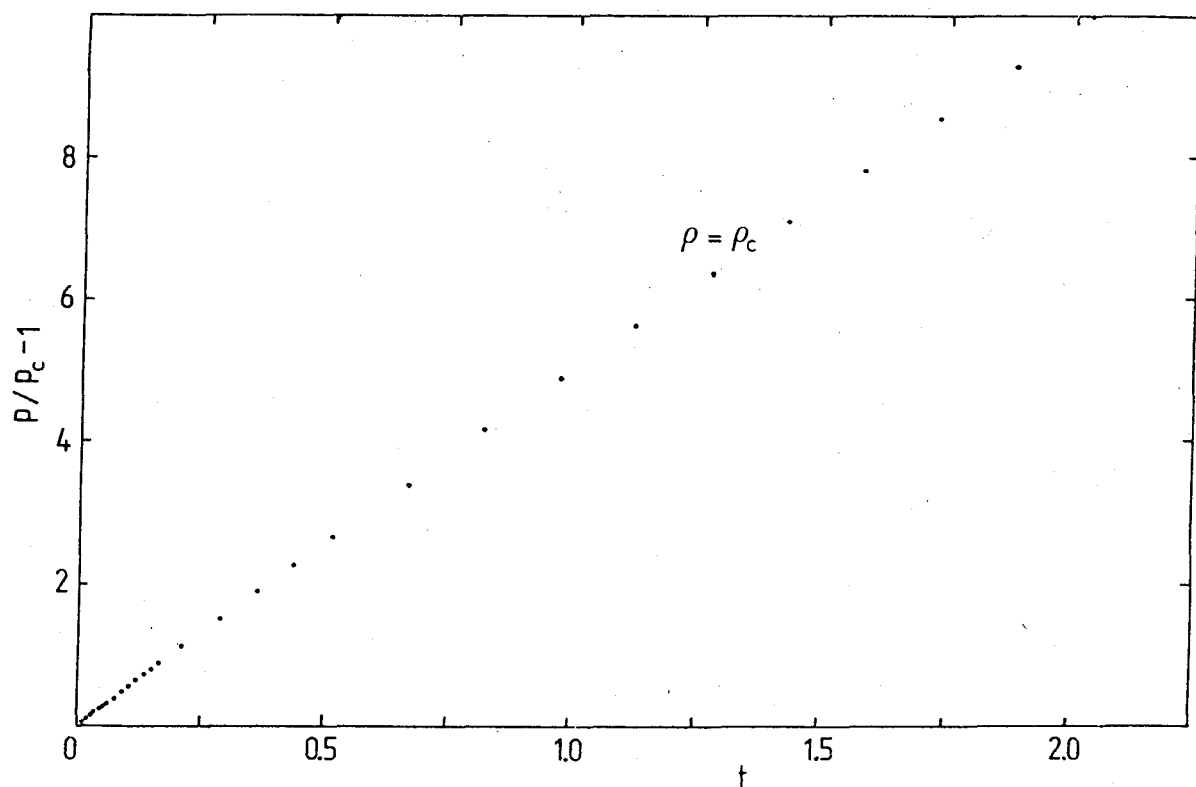


Fig. 4.9.- Representación de $p/p_c - 1$ frente a t a lo largo de la isócora crítica para un amplio intervalo de temperaturas superiores a T_c .

Una vez determinada la función $\psi(t)$, la ec. (4.27) se convierte en

$$p/p_c - 1 \approx W/x^3 + a'xt + mt \quad \text{para } p \rightarrow p_c, T \rightarrow T_c, \quad (4.29)$$

donde $a' \equiv a (p_c k_B T_c / p_c)$. La ec. (4.29) es el resultado más importante de esta sección y engloba los resultados obtenidos hasta ahora. De hecho, es la forma que adopta en la región crítica la ecuación de estado para un fluido LJ, cuando se utiliza la ecuación de estado de la compresibilidad en la aproximación PY. Desde luego esto debe entenderse después de admitido nuestro método de resolución. Comparando la ec. (4.29) con los términos dominantes de la ec. (2.31), vemos que la ecuación de van der Waals posee exactamente la misma forma asintótica, aunque con valores diferentes para las amplitudes críticas.

Como ya hemos dicho reiteradamente, nuestra solución, presenta, al igual que la ecuación de van der Waals, un intervalo de densidades para temperaturas subcríticas para las que se obtienen valores negativos, no físicos, de la compresibilidad isoterma. Para interpretar físicamente esta región, aplicaremos la construcción de Maxwell, ec. (2.26). Siguiendo exactamente los mismos pasos que para la ecuación de van der Waals, puede obtenerse

$$x_{\pm} \equiv \frac{\rho_{\pm} - \rho_c}{\rho_c} \approx \pm (3a/b)^{1/2} (-t)^{1/2} \quad \text{para } T - T_c \rightarrow 0^-. \quad (4.30)$$

Sustituyendo en la ec. (4.29), obtenemos la ley asintótica para la presión de vapor p_v :

$$p_v/p_c - 1 \approx mt \quad \text{para } T - T_c \rightarrow 0^-. \quad (4.31)$$

La expresión (4.30) muestra que el exponente crítico β toma el valor clásico $1/2$ y que la curva de coexistencia es simétrica en torno al punto crítico, es decir, $B_+ =$

$$B_+ = B_- = (3a/b)^{1/2}.$$

Sustituyendo la ec. (4.30) en la ec. (4.25) se obtiene

$$\hat{\chi}^{-1} \approx 2a|t| \quad \text{para } T - T_c \rightarrow 0^-, \quad \rho = \rho_{\pm}(T), \quad (4.32)$$

lo que corresponde a los resultados clásicos $\gamma' = 1$ y $C_- = C_+ = C^+/2$.

La ecuación de estado (4.29) se complementa con la regla de Maxwell, de modo que

$$p/p_c - 1 \approx mt \quad \text{para } t \rightarrow 0^-, \quad |x| < |x_{\pm}(t)|. \quad (4.33)$$

Esta es una ecuación de estado térmica y no permite obtener directamente una magnitud energética como el calor específico a volumen constante C_v . Esta dificultad también aparecía en la ecuación de van der Waals, como vimos en la secc. 2.2, y fue resuelta imponiendo a la función de energía libre la condición de que en el límite de bajas densidades se redujera a la función F de un gas ideal. Aquí no podemos aplicar el mismo criterio, ya que no disponemos de una forma explícita de la ecuación de estado fuera de la región crítica y, en particular, en el límite de densidades pequeñas. No obstante, veamos qué información podemos extraer acerca del calor específico en la región crítica partiendo de las ecs. (4.29) y (4.33) y aplicando las ecs. (2.53) y (2.56).

Tomaremos como densidad de referencia una densidad fija ρ_0 próxima a la densidad crítica pero inferior a la densidad $\rho_{\pm}(T)$ correspondiente a cualquier temperatura inferior a T_c para la que sean válidas las ecs. (4.29) y (4.33). En la fig. 4.10 se muestra la posición de la isócora de referencia $\rho = \rho_0$, así como el camino PQ a lo largo del cual integraremos p/p^2 para cada isoterma. En términos de las variables x , t , las ecs. (2.53) y (2.56) se escriben como

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_t = (1+x)^{-2} p/p_c, \quad (4.34)$$

$$c_v/k_B = - \frac{P_c}{\beta_c k_B T_c} (1+t) \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} \right)_x, \quad (4.35)$$

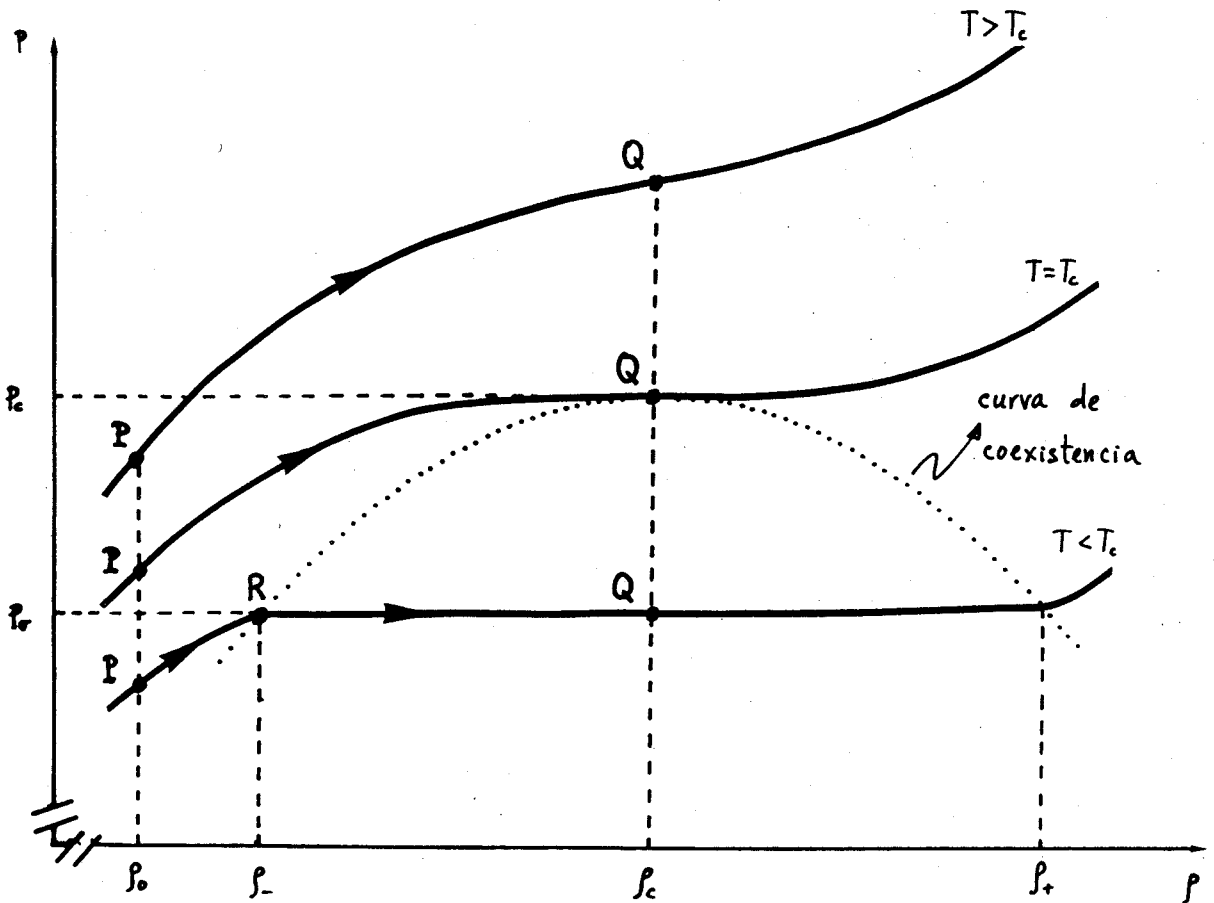


Fig. 4.10.- Diagrama presión-densidad mostrando la isócora de referencia β_0 . La diferencia de energías libres $F(\beta_c, T) - F(\beta_0, T)$ se calcula, para cada isoterma, por integración de la ecuación de estado a lo largo del camino PQ.

donde $\Phi \equiv (\beta_c/\beta_0) F$. Sustituyendo la ec. (4.29) en la ec. (4.34) para $t > 0$ e integrando entre $x = x_0 \equiv \beta_0/\beta_c - 1$ y $x = 0$, tenemos

$$\begin{aligned} \Phi(0, t) - \Phi(x_0, t) &\approx \int_{x_0}^0 dx [1 - 2x + 3x^2 + (W-4)x^3 + (a'-2m)xt + mt] \\ &= -x_0 + x_0^2 - x_0^3 - \frac{(W-1)}{4} x_0^4 - \left(\frac{a'}{2} - m\right) x_0^2 t - m x_0 t. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Aplicando la ec. (4.35), resulta

$$c_v(p_c, T) \approx c_v(p_0, T) \quad \text{para} \quad T - T_c \rightarrow 0^+ \quad (4.37)$$

Hagamos lo mismo para $t < 0$. En ese caso descompondremos el camino PQ en PR y RQ. Tenemos entonces

$$\begin{aligned} \Phi(0, t) - \Phi(x_0, t) &\approx \int_{x_0}^{x_-} dx [1 - 2x + 3x^2 + (W-4)x^3 + (a' - 2m)xt + mt] \\ &\quad + \int_{x_-}^0 dx [1 - 2x + 3x^2 - 4x^3 - 2mxt + mt] \\ &= -x_0 + x_0^2 - x_0^3 - \left(\frac{W}{4} - 1\right)x_0^4 - \left(\frac{a'}{2} - m\right)x_0^2 t - mx_0 t \\ &\quad + \frac{W}{4} x_-^4 + \frac{a'}{2} x_-^2 t. \end{aligned} \quad (4.38)$$

Sustituyendo la ec. (4.30) y aplicando nuevamente la ec. (4.35), obtenemos

$$c_v(p_c, T) \approx c_v(p_0, T) + \frac{3}{2} k_B \frac{a^2}{b} \quad \text{para} \quad T - T_c \rightarrow 0^-, \quad (4.39)$$

donde hemos recordado que $W \equiv (p_c k_B T_c / p_e) b/3$ y $a' \equiv (p_c k_B T_c / p_e) a$. Las ecs. (4.37) y (4.39) son consecuencia de las ecuaciones (4.29) y (4.33). Para completar la información acerca del comportamiento de c_v en las proximidades del punto crítico, necesitamos hacer uso de una hipótesis. Admitiremos que el calor específico medido a lo largo de la isócara $p = p_0$ es una función continua de la temperatura en $T = T_c$. Más explícitamente, admitiremos que

$$\lim_{T \rightarrow T_c^+} c_v(p_0, T) = \lim_{T \rightarrow T_c^-} c_v(p_0, T). \quad (4.40)$$

Hay que tener en cuenta que en el límite de densidades en que basta con el tercer término en el desarrollo del virial de la presión, la ecuación PY es exacta. En esa región (alejada aún del límite de gas ideal) el calor específico es una función continua tanto de la densidad como de la temperatura. Por tanto, negar la hipótesis (4.40) equivale a admitir que existe una cierta densidad, inferior a ρ_c , a partir de la cual el calor específico presenta una discontinuidad sobre la isoterma crítica. La existencia de esa segunda "densidad crítica" sería una propiedad no física de la aproximación PY. Como esta propiedad no se presenta en las soluciones exactas de la ecuación PY para esferas duras⁽¹⁾ y para esferas duras adhesivas⁽¹¹⁾, no hay razón para esperar que se presente para un potencial real como el LJ.

Una vez aceptada la ec. (4.40), a partir de las ecs. (4.37) y (4.39) se obtiene que

$$\lim_{T \rightarrow T_c^-} c_v(\rho_c, T) - \lim_{T \rightarrow T_c^+} c_v(\rho_c, T) = \frac{3}{2} k_B a^2/b. \quad (4.41)$$

Vemos entonces que, al igual que la ecuación de van der Waals, la ecuación de estado de la compresibilidad en la aproximación PY precide un salto finito del calor específico a volumen constante en el punto crítico, lo que corresponde a $\alpha = \alpha' = 0$.

En esta sección hemos visto que nuestro método de resolución de la aproximación PY con un potencial LJ da lugar a un comportamiento puramente clásico, tanto en los exponentes críticos como en las amplitudes críticas. Nuestros resultados numéricos nos han permitido escribir la ec. (4.29), que es la forma que adopta la ecuación de estado de la compresibilidad en la región crítica. Esta ecuación es formalmente equivalente a la ecuación de van der Waals en las proximidades del punto crítico, ec. (2.31). Así, no sólo la variable termodinámica escalada z , definida en la ecuación (3.39), es clásica, sino que también lo es la función

escalada $\mathcal{C}(z)$, que viene dada entonces por la ec. (3.40). Esto último diferencia claramente el comportamiento crítico de nuestra solución de la ecuación PY para un potencial real, como el LJ, del que presenta para un modelo de interacción altamente idealizado, como es el de esferas duras adhesivas. Por supuesto, sería de gran interés poder determinar la clase de potenciales especiales para los que la ecuación PY da lugar a comportamientos no clásicos de las amplitudes críticas. Así mismo, es importante conocer hasta qué punto nuestro método de solución puede considerarse el más exacto posible, sobre todo en lo que se refiere a admitir el comportamiento dado por la ec. (4.10) para el potencial sin truncar. Conviene destacar la consistencia interna del método aquí seguido para obtener los exponentes críticos y las amplitudes críticas, en el sentido de que hemos descrito el sistema únicamente mediante la ecuación de estado de la compresibilidad. Henderson y Murphy⁽⁴⁴⁾ obtuvieron los valores clásicos de los exponentes γ y δ a partir de la ecuación de estado de la compresibilidad y los de los exponentes α y β a partir de la ecuación de estado de la energía. La obtención de estos dos últimos exponentes a partir de sus resultados numéricos de la compresibilidad isoterma hubiera necesitado de diferenciaciones e integraciones numéricas, lo que habría introducido errores significativos. Sin embargo, nuestros resultados numéricos nos han permitido escribir la ecuación de estado tanto para temperaturas superiores a la crítica como inferiores a ella y, aplicando la regla de Maxwell, hemos obtenido los valores de α y β mediante sencillos cálculos analíticos.

4.4 Una solución "naïf" de la ecuación HNC.-

Como ya se dijo en la secc. 4.1, otro de los objetivos de este trabajo es la resolución numérica de la ecuación HNC en la región crítica para un potencial L J. El problema es mucho más complicado que en el caso de la ecuación PY, ya que la función de correlación directa $c(r)$ en la aproximación HNC presenta un alcance infinito en el punto crítico, incluso aunque el potencial se anule a partir de una cierta distancia. A pesar de ello, todos los autores (7,34,35,51,52) que hasta la fecha se han ocupado de la resolución numérica de la ecuación HNC cerca del punto crítico introducen la aproximación de que $c(r)$ se anula a partir de un cierto r . El que este procedimiento lleve a resultados correctos no está claro, ni siquiera desde un punto de vista cualitativo.

En una primera etapa, nosotros hemos resuelto la ecuación HNC para el potencial LJ sustituyendo el comportamiento asintótico correcto de la función de correlación directa dado por (3.68) por el descrito por la ec. (4.10) (con $R_0 = 5\sigma$). El método numérico empleado ha sido el ya descrito en la secc. 4.2. Hay que señalar que los problemas de convergencia de las iteraciones son mucho más importantes que en el caso de la ecuación PY, dificultando enormemente la obtención de puntos significativos.

La fig. 4.11 muestra χ^{-1} frente a ρ para dos isothermas superiores a la crítica y dos inferiores a la crítica. Esta gráfica es similar a la de la fig. 4.1 en la aproximación PY. Trasladando aquí los razonamientos que hicimos entonces, podemos estimar los siguientes valores de las constantes críticas:

$$k_B T_c / \epsilon = 1.357771 \pm 0.000001, \quad (4.42)$$

$$\rho_c \sigma^3 = 0.29962 \pm 0.00001. \quad (4.43)$$

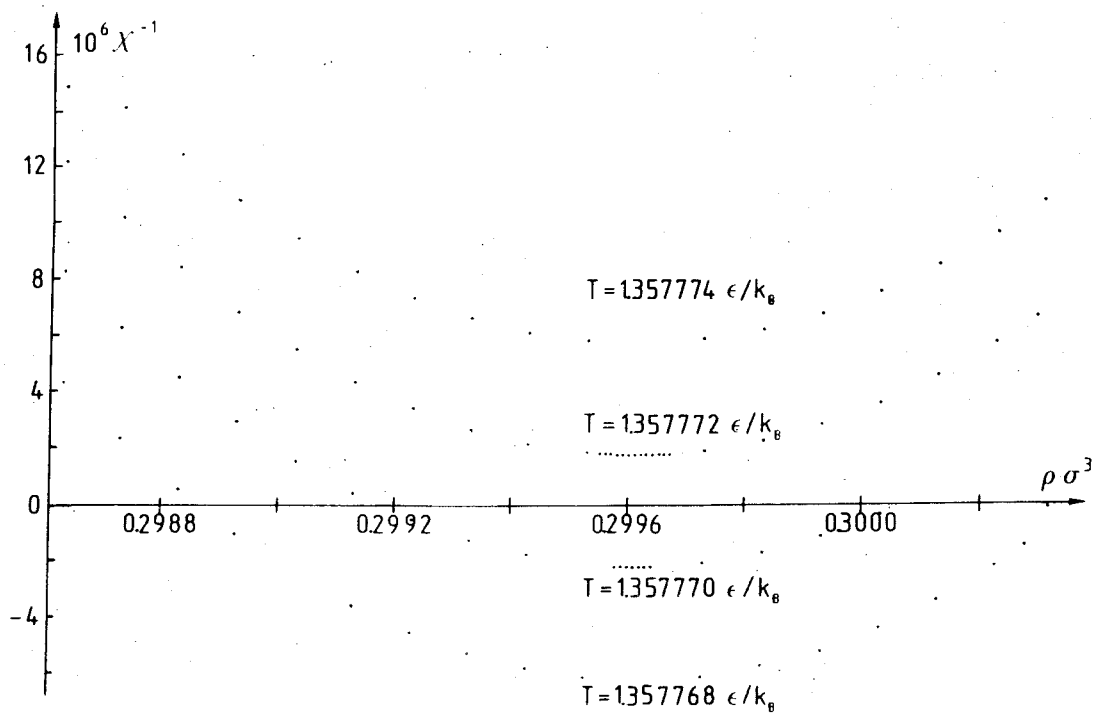


Fig. 4.11.- Inversa de la susceptibilidad, $\chi^{-1} \equiv (k_B T)^{-1} (\partial p / \partial \rho)_T$, frente a la densidad para varias temperaturas, según los resultados numéricos de la ecuación HNC para un potencial LJ.

Una vez determinado el valor del punto crítico, el análisis de los valores de la susceptibilidad isoterma χ en sus proximidades permite obtener los valores de los exponentes críticos δ y γ .

En la fig. 4.12 se representa $\hat{\chi}^{-1}$ frente a $x^2 \equiv (\rho/\rho_c - 1)^2$ para algunas isothermas cercanas a la crítica. A la vista de esta gráfica podemos escribir

$$\hat{\chi}^{-1} \approx b x^2 + a t \quad \text{para } \rho \rightarrow \rho_c, T \rightarrow T_c. \quad (4.44)$$

Así pues, se obtiene un comportamiento crítico clásico, semejante al de la ecuación PY. Por ajuste de todos los puntos de la fig. 4.12 se obtiene $a \approx 2.72$ y $b \approx 0.970$, valores que son próximos a los dados en la ecuación anterior para la aproximación PY.

Puede observarse que en la fig. 4.12 no se han determinado un gran número de puntos. La razón principal es que no hemos considerado que valiera la pena, debido a la fuerte crítica a que está sujeto este método, crítica que expondremos más adelante.

Pero, ¿hemos resuelto realmente, por el procedimiento descrito, la ecuación HNC? Dedicaremos el resto de esta sección a intentar responder esta pregunta.

El desarrollo del virial (1.14) puede ser formalmente resumado, llevando a la ecuación exacta^(2,49,52,54,55)

$$g(r) = \exp [H(r) + E(r) - u(r)/k_B T], \quad (4.45)$$

donde $H(r) \equiv h(r) - c(r)$ y $E(r)$ es la llamada función puente ("bridge function"), que puede interpretarse como un potencial repulsivo efectivo de corto alcance⁽⁵⁴⁾. La ec. (4.45) puede también escribirse como

$$c(r) = -u(r)/k_B T + \rho(r), \quad (4.46)$$

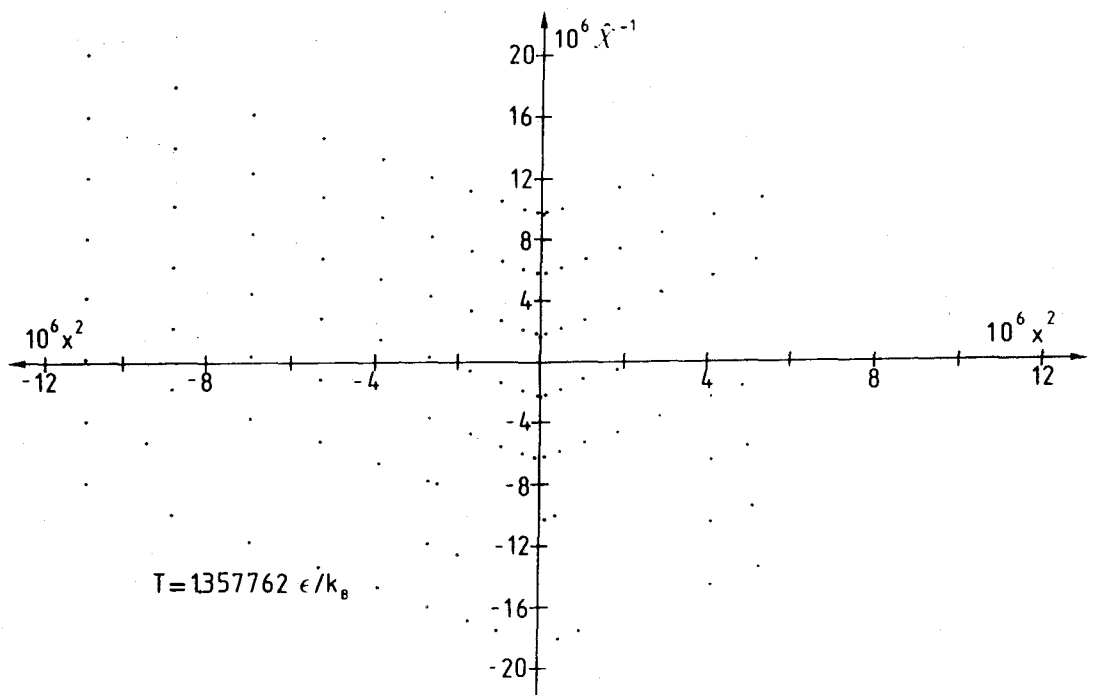


Fig. 4.12.- Representación de $\hat{\chi}^{-1} \equiv (k_B T_c)^{-1} (\partial P / \partial \rho)_T$ frente a $x^2 \equiv (\rho/\rho_c - 1)^2$ para varias temperaturas próximas a la crítica. La parte derecha de la gráfica corresponde a $\rho > \rho_c$ y la parte izquierda corresponde a $\rho < \rho_c$. La diferencia de temperatura entre dos isothermas sucesivas es $\Delta T = 2 \times 10^{-6} \epsilon/k_B$.

siendo

$$c(r) = E(r) + h(r) - \ln g(r). \quad (4.47)$$

Por consiguiente, la función $c(r)$ representa la corrección a la forma asintótica supuesta en la teoría de Ornstein-Zernike para la función de correlación directa. La función $c(r)$ viene definida por correlaciones en las que intervienen, como mínimo, tres partículas, lo que sugiere⁽⁵²⁾ que debe tener en el punto crítico un menor alcance que la función $E(r)$. Es decir, en el punto crítico

$$E_c(r) \approx -\frac{1}{2} [h_c(r)]^2 \quad (4.48)$$

para valores de r grandes. Según esto, una ecuación integral físicamente coherente debe ser compatible con la ec. (4.48).

De acuerdo con la ec. (1.16), la aproximación PY consiste en hacer

$$c_{PY}(r) = g(r) \left[1 - e^{u(r)/k_B T} \right] + u(r)/k_B T, \quad (4.49)$$

mientras que, en la aproximación HNC, ec. (1.17),

$$c_{HNC}(r) = h(r) - \ln g(r), \quad (4.50)$$

es decir,

$$E_{HNC}(r) = 0. \quad (4.51)$$

De (4.49) y (4.50) obtenemos, para valores grandes de r ,

$$c_{PY}(r) \approx -h(r)u(r)/k_B T - \frac{1}{2} [u(r)/k_B T]^2, \quad (4.52)$$

$$c_{HNC}(r) \approx \frac{1}{2} [h(r)]^2. \quad (4.53)$$

En el punto crítico, donde la función de correlación neta $h(r)$ tiene un mayor alcance que el potencial, $|c_{PY}| \ll |E_{PY}|$,

por lo que en esta aproximación se satisface la condición (4.48). Sin embargo, esto no es así en la aproximación HNC. Al despreciarse totalmente la función puente $E(r)$, su comportamiento asintótico se traslada a la función $\mathcal{C}(r)$ y, de ésta, a la función de correlación directa $c(r)$. Esto se traduce, como vimos en la secc. 3.4, en valores irrealísticamente altos para el exponente η .

La ecuación integral que hemos resuelto y cuyos resultados hemos presentado en esta sección no es en rigor la HNC, sino la descrita por la aproximación

$$c(r) = \begin{cases} c_{\text{HNC}}(r) & \text{si } r < R_0, \\ 0 & \text{si } r > R_0. \end{cases} \quad (4.54)$$

Esta aproximación es compatible con la ec. (4.48) y, además, prevé para la función de correlación directa el comportamiento asintótico $c(r) = -u(r)/k_B T$, lo que justifica que los resultados obtenidos sean clásicos y equivalentes a los de la aproximación PY.

Resolver la verdadera ecuación HNC implica tener en cuenta la contribución (4.53) sobre la función de correlación directa, contribución que es la dominante en el punto crítico, ya que $h_c(r) \propto r^{-2}$ (para un fluido tridimensional), mientras que el potencial LJ decae como r^{-6} . La inversa de la susceptibilidad puede escribirse suficientemente cerca del punto crítico en la aproximación HNC como

$$\chi^{-1} = 1 - 4\pi\rho \int_0^{\infty} dr r^2 c(r) = \chi_1^{-1} + \chi_2^{-1}, \quad (4.55)$$

con

$$\chi_1^{-1} = 1 - 4\pi\rho \left\{ \int_0^{R_0} dr r^2 c(r) - \int_{R_0}^{\infty} dr r^2 u(r)/k_B T \right\}, \quad (4.56)$$

$$\chi_2^{-1} = -2\pi\rho \int_{R_0}^{\infty} dr r^2 [h(r)]^2, \quad (4.57)$$

siendo R_0 una distancia de corte, lo suficientemente grande como para que $\rho(r)$ pueda aproximarse por la forma asintótica (4.53). En realidad, nosotros hemos calculado $\chi^{-1} = \chi_1^{-1}$ con $R_0 = 5\sigma$. Dos problemas aparecen en nuestro cálculo: (a) ¿es realmente 5σ un buen valor para R_0 ?; (b) admitiendo que lo es, ¿son despreciables las contribuciones que provienen de (4.57)? La respuesta a ambas cuestiones es negativa. Es de esperar que, cerca del punto crítico, el comportamiento de χ^{-1} venga regido por el del término χ_2^{-1} , el cual no tiene por qué ser clásico. Si admitimos esto y aceptamos que el comportamiento de χ_1^{-1} es clásico, podemos concluir que, en la aproximación HNC,

$$\gamma < 1, \quad (4.58)$$

$$\delta < 3. \quad (4.59)$$

(Nótese que, de acuerdo con la ley de escala (2.76), δ debe valer 2 para un sistema tridimensional si $\eta = 1$). Ahora bien, estos razonamientos son muy cualitativos. Para conseguir valores definidos de los exponentes críticos es necesario evaluar exactamente la ec. (4.57). Esto es imposible desde el punto de vista numérico, ya que, como vimos en la secc. 4.2, la función $h(r)$ sólo puede conocerse mediante métodos numéricos hasta una cierta distancia. Este problema sólo puede ser soslayado si se es capaz de estimar el comportamiento asintótico de la función $h(r)$ a partir de los datos numéricos y extrapolar dicho comportamiento hasta el infinito, lo cual permitiría evaluar el término χ_2^{-1} analíticamente. De esta posibilidad nos ocuparemos en la próxima sección.

Una vez realizada la anterior crítica, debemos insistir en que es aplicable a todos los cálculos numéricos que conocemos acerca del comportamiento de la ecuación HNC en las proximidades del punto crítico. Con ello, ponemos de manifiesto el hecho de que muy poco, o quizás nada, se conoce aún de dicho comportamiento.

4.5. ¿Sabemos realmente algo del comportamiento en la región crítica de las aproximaciones PY y HNC?

No queremos concluir esta memoria sin referirnos a las limitaciones inherentes al método numérico que hemos empleado en la resolución de las ecuaciones PY y HNC, analizando en qué medida afectan a las conclusiones presentadas en las secciones anteriores.

Las aproximaciones más importantes contenidas en el procedimiento numérico descrito en la secc. 4.2 son:

- (a) Sustitución del límite superior que aparece en la integral de la transformada de Fourier, que es infinito, por un valor R_0 finito.
- (b) Cálculo de la integral de 0 a R_0 en la transformada de Fourier mediante el método de los incrementos finitos.
- (c) Aproximación en la ecuación de estado de la compresibilidad de $c(r)$ para $r > R_0$ por un cierto comportamiento asintótico.
- (d) Cálculo de la integral de 0 a R_0 en la ecuación de estado de la compresibilidad mediante incrementos finitos.
- (e) Utilización de un método iterativo para la resolución de la ecuación integral. Las iteraciones se cortan cuando se satisfacen ciertas condiciones de convergencia.

De todas estas aproximaciones las que introducen un mayor error en el método son, sin duda, la (a) y la (c). Las discretizaciones (b) y (d) no afectan prácticamente a los resultados, como hemos comprobado aumentando el número de intervalos N . También puede aceptarse el proceso iterativo (e) si el criterio de convergencia es suficientemente restrictivo. De hecho, creemos que el nuestro es el mejor de los utilizados hasta la fecha para el estudio de la región crítica.

Sin embargo, el algoritmo⁽⁵³⁾ descrito por las ecs. (4.4) y (4.5), utilizado para realizar numéricamente las transformadas de Fourier, introduce errores no despreciables. Este algoritmo admite implícitamente que $c(r) = 0$ para $r > R_0$ y que $\tilde{H}(k) = 0$ para $k > N\pi/R_0$, por lo que es de esperar que sea tanto mejor cuanto mayores sean R_0 y N . Un test para evaluar la bondad de una cierta distancia de corte R_0 consistiría en comparar las funciones de correlación obtenidas con las correspondientes a otra distancia de corte $R'_0 > R_0$. Si el valor de R_0 es aceptable, no debería observarse ninguna diferencia importante. Ninguno de los autores citados en esta memoria que han considerado potenciales sin truncar parece haber sido consciente de este punto.

Nosotros hemos realizado este test tanto para la ecuación PY como para la HNC. En lo que se refiere a la ecuación PY, en la fig. 4.13 se representa $\ln[rh(r)]$ frente a r para unas condiciones termodinámicas próximas a las del punto crítico, ecs. (4.16) y (4.17), y considerando varios pares de valores (R_0, N) . Esta representación es la más adecuada, no sólo para confirmar el comportamiento asintótico dado por la ec. (2.69) con $d=3$, sino también para acusar las diferencias entre las distintas funciones $h(r)$. De hecho, en el ángulo superior derecho de la fig. 4.13 hemos representado $h(r)$ frente a r para $R_0 = 5\sigma$ y $R_0 = 30\sigma$, siendo menos aparente la diferencia entre ambas curvas que en la otra representación. Debido a la brusca pared repulsiva del potencial LJ, $h(r) \approx 0$ para $r < \sigma$, por lo que en la fig. 4.13 hemos considerado distancias superiores a σ . A partir de ahora, cuando citemos la fig. 4.13 nos estaremos refiriendo a la representación de $\ln[rh(r)]$ frente a r .

Lo primero que conviene destacar de la fig. 4.13 es el decaimiento brusco de $h(r)$ a partir de $r \approx \frac{4}{5} R_0$. Evidentemente, este decaimiento no es físico, sino que se debe al método de cálculo, el cual hace que $H(r) \equiv h(r) - c(r)$ tienda a cero cuando r tiende a R_0 , como puede verse fácilmente a partir de las ecs. (4.5) y (4.6). Pero lo más desta-

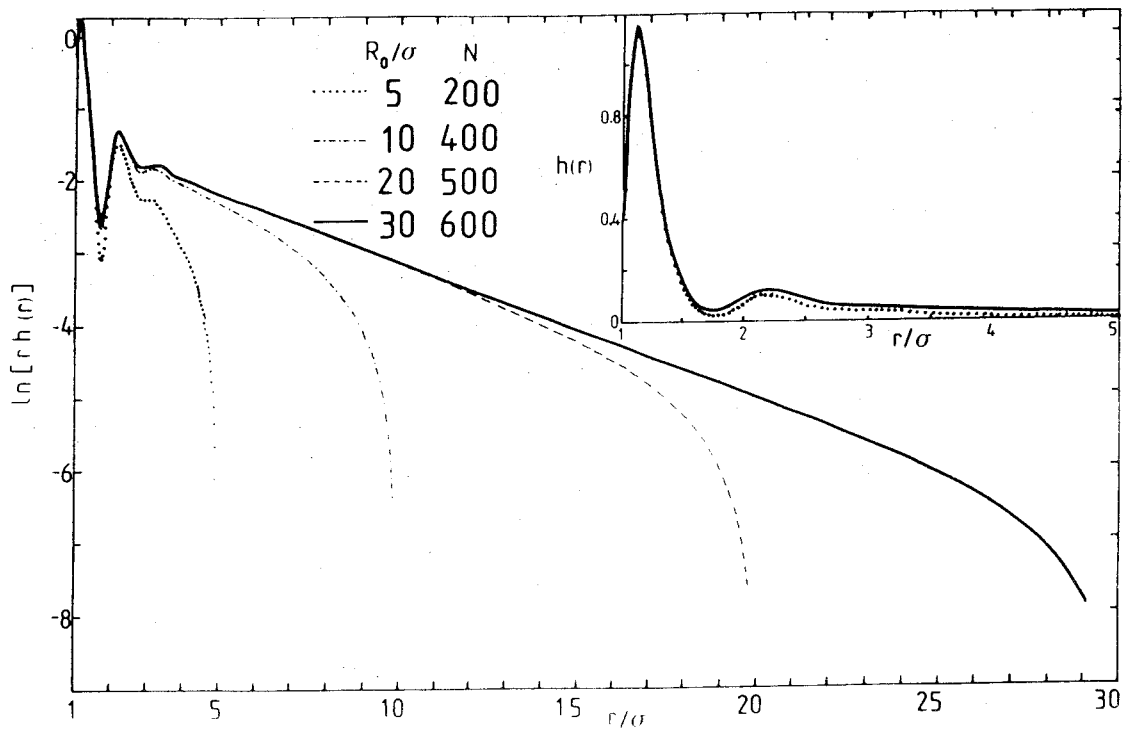


Fig. 4.13.- Representación de $\ln [rh(r)]$ frente a r para $T = 1.3195 \epsilon/k_B$ y $\rho = 0.225 \sigma^{-3}$. Las distintas curvas corresponden a las soluciones numéricas de la ecuación PY para distintos pares de valores (R_0, N) . En el ángulo superior derecho se representa $h(r)$ frente a r .

cable de la fig. 4.13 es el hecho de que el error del método afecta incluso a distancias menores de $\frac{4}{5} R_0$, dando lugar a valores para la función $h(r)$ inferiores a los que debería tener la solución exacta (la cual puede estimarse por extrapolación a $R_0 \rightarrow \infty$). Así, $R_0 = 5\sigma$ no parece ser una buena distancia de corte, ya que la correspondiente función $h(r)$ está muy alejada -en la representación escogida en la fig. 4.13- de las funciones asociadas a valores de R_0 mayores. La situación no mejora apreciablemente con $R_0 = 10\sigma$. Sin embargo, los valores obtenidos con $R_0 = 20\sigma$ parecen fiables hasta $r \approx 10\sigma$, puesto que son prácticamente indistinguibles de los obtenidos con $R_0 = 30\sigma$. No olvidemos que el decaimiento anómalo para $r > \frac{4}{5} R_0$ es consecuencia directa del algoritmo de cálculo y, por tanto, es de suponer que esté presente aunque se siga aumentando el valor de R_0 .

Podría pensarse que al aumentar R_0 debería aumentarse proporcionalmente el valor de N , para de este modo mantener fijo el intervalo $\Delta r = R_0/N$. Sin embargo, hemos comprobado que la influencia del valor de N es muy pequeña. En concreto, las curvas correspondientes a $R_0 = 10\sigma$ con $N = 200$ y $R_0 = 20\sigma$ con $N = 400$ se superponen prácticamente a las representadas en la fig. 4.13 para $R_0 = 10\sigma$ y $R_0 = 20\sigma$, respectivamente. Esto confirma que, en efecto, los errores numéricos debidos a las aproximaciones (b) y (d) son despreciables frente a los introducidos por (a) y (c).

En la fig. 4.13 observamos también que las distintas curvas presentan una región de comportamiento lineal a partir de $r \approx 4\sigma$ y que se extiende hasta valores próximos a R_0 , en que aparece el decaimiento antes discutido. Parece lógico admitir que en un cálculo exacto ($R_0 \rightarrow \infty$) la zona lineal se extendería indefinidamente. En otras palabras, extrapolando a $R_0 \rightarrow \infty$ podemos aceptar el siguiente comportamiento asintótico en la ecuación PY:

$$h(r) \rightarrow A \frac{e^{-r/5}}{r}, \quad (4.60)$$

siendo ξ la longitud de correlación. Una gráfica análoga a la de la fig. 4.13 puede obtenerse modificando las condiciones de temperatura y densidad, observándose entonces una disminución del valor absoluto de la pendiente (ξ^{-1}) de la zona lineal a medida que nos acercamos al punto crítico. Así, podemos esperar que en el punto crítico, $\xi^{-1} = 0$ y $h_c \sim r^{-1}$, como corresponde al valor clásico $\eta = 0$.

Ahora bien, más que la función de correlación neta $h(r)$, lo que interesa determinar bien es la función de correlación directa $c(r)$, pues es la que hemos utilizado en la ecuación de estado de la compresibilidad. ¿Cómo afectan los errores numéricos anteriores a la función $c(r)$? Para responder a esta pregunta hemos representado en la fig. 4.14 $-k_B T c(r)/u(r)$ frente a r en las mismas condiciones termodinámicas y para los mismos pares de valores (R_0, N) que en la fig. 4.13. Hemos considerado distancias superiores a 3σ porque estamos interesados en la forma en que la función $c(r)$ calculada tiende a su comportamiento asintótico teórico $-u(r)/k_B T$. Además, esta representación tiene la ventaja de poner de manifiesto las diferencias existentes entre las distintas curvas. En el ángulo superior derecho de la fig. 4.14 se ha representado $c(r)$ frente a r hasta 3σ para $R_0 = 5\sigma$. Valores mayores de R_0 dan lugar a curvas que se superponen perfectamente sobre la correspondiente a $R_0 = 5\sigma$, en la escala utilizada.

Análogamente a lo que sucede con la función $h(r)$, vemos en la fig. 4.14 que los valores obtenidos de la función $c(r)$ dependen fuertemente de R_0 , si R_0 no es muy grande. La diferencia con el comportamiento intuído para $R_0 \rightarrow \infty$ es importante en el caso $R_0 = 5\sigma$ e incluso en el $R_0 = 10\sigma$, pero parece haber desaparecido prácticamente para $R_0 = 20\sigma$. Al provocar nuestro algoritmo que $H(r)$ tienda (anómalamente) a 0 cuando $r \rightarrow R_0$, la función $c(r)$ -obtenida a partir de $H(r)$ mediante la ec. (4.2)- se ve forzada a tender a su comportamiento asintótico $-u(r)/k_B T$ cuando r se acerca a R_0 . Este hecho carece de importancia si R_0 es suficientemente grande (como parece ser $R_0 = 20\sigma$), pues entonces realmente $c(r) \simeq -u(r)/k_B T$ para $r > R_0$.

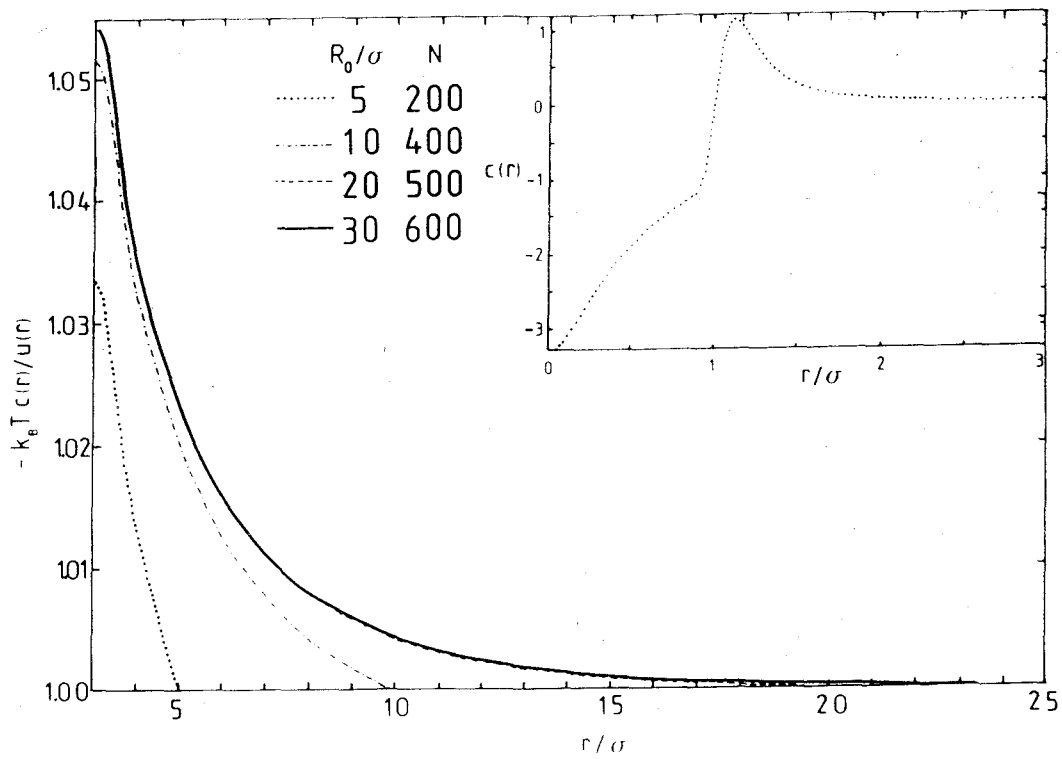


Fig. 4.14.- Representación de $-k_B T c(r)/u(r)$ frente a r para $T=1.3195 \epsilon/k_B$ y $\rho=0.225 \sigma^{-3}$. Las distintas curvas corresponden a las soluciones numéricas de la ecuación PY para distintos pares de valores (R_0, N) . En el ángulo superior derecha se representa $c(r)$ frente a r .

Ahora bien, la resolución numérica de la ecuación PY cuyos resultados hemos presentado en la secc. 4.3 ha sido llevada a cabo con $R_0 = 5\sigma$, valor que, como estamos viendo, está sujeto a una severa crítica. ¿Afecta esto a las conclusiones expuestas en la secc. 4.3 acerca de la clasicidad del comportamiento crítico de la ecuación PY? La información de que disponemos hasta este momento parece indicar que la respuesta es negativa. La característica principal de la ecuación PY es que la función $c(r)$ posee la forma asintótica $-u(r)/k_B T$ incluso en el punto crítico, aunque entonces se manifieste para distancias mayores. Al hacer $R_0 = 5\sigma$ en nuestros cálculos hemos precipitado ese comportamiento asintótico, aceptándolo como válido para $r > R_0$ al evaluar la ecuación de estado de la compresibilidad. Pero si la forma de dicha ecuación de estado en las proximidades del punto crítico viene regida esencialmente por la cola de la función $c(r)$, podemos aventurar que el error cometido al tomar como distancia de corte $R_0 = 5\sigma$ ha afectado tan sólo a la posición del punto crítico y, si acaso, a los valores de las amplitudes críticas. En este caso, nuestros resultados relativos a los valores clásicos de los exponentes críticos y las relaciones de simetría clásicas entre las amplitudes críticas seguirían siendo válidos.

Por supuesto, aportar una respuesta más definitiva a esta cuestión implica resolver la ecuación PY en la región crítica mediante un método numérico más detallado (por ejemplo, haciendo $R_0 = 20\sigma$). Pero esto supondría un formidable esfuerzo de cálculo en ordenador. No sólo el tiempo de máquina se alarga considerablemente en cada iteración, sino que la convergencia de las iteraciones se hace mucho más lenta. Además, en las condiciones más cercanas al punto crítico en que se ha logrado satisfacer las condiciones de convergencia con $R_0 = 20\sigma$, la susceptibilidad χ no supera el valor 10^2 , el cual es insuficiente para poder extrapolar las leyes obtenidas hasta la vecindad inmediata del punto crítico. Por otra parte, si fuéramos capaces de aproximarnos suficientemente al punto crítico, es posible que entonces $R_0 = 20\sigma$ no fuera una buena distancia de corte, sino que

el valor de R_0 debería aumentarse a medida que nos acercáramos al punto crítico. No obstante, nuestro grupo de trabajo espera solventar estas dificultades.

Estos problemas de cálculo no aparecen si se está interesado en resolver la ecuación PY para un potencial truncado. En este caso, al anularse la función $c(r)$ a partir de la distancia de truncamiento del potencial, la relación OZ puede escribirse en la forma propuesta por Baxter⁽¹¹⁾ (3.24) y la función $c(r)$ puede obtenerse sin necesidad de conocer los valores de $h(r)$ para distancias superiores a la de truncamiento del potencial. De este modo, Henderson y Murphy⁽⁴⁴⁾ estudiaron el comportamiento crítico para un potencial LJ truncado en $r=6\sigma$. Sin embargo, los potenciales que tienen mayor interés son los de alcance infinito, no sólo porque éstos son los que tienen significado físico, sino también porque la forma de la cola atractiva del potencial parece jugar un papel importante en la región crítica⁽⁵⁶⁾. A fin de establecer claramente la situación actual del problema, no queremos dejar de señalar que incluso para potenciales truncados sería deseable disponer de soluciones más precisas que las de la ref. 44. Algunas cuestiones acerca del comportamiento clásico de la ecuación PY para potenciales truncados no pueden contestarse tampoco definitivamente a partir de los resultados de que se dispone en la actualidad⁽²⁰⁾.

Los comentarios que acabamos de hacer acerca del método numérico centrándonos en la ecuación PY pueden extenderse a la ecuación HNC. En la fig. 4.15 se representa $\ln[rh(r)]$ frente a r para un estado termodinámico de temperatura próxima al valor que hemos tomado como crítico (4.42). Al igual que en la fig. 4.13, las curvas corresponden a los resultados obtenidos mediante el método numérico descrito en la secc. 4.2 para distintos pares de valores (R_0, N) . Sin embargo, al objeto de estudiar el comportamiento asintótico de la función $c(r)$ definida en la ec. (4.46), ahora hemos truncado en todos los casos el potencial LJ en $r=5\sigma$ (lo cual

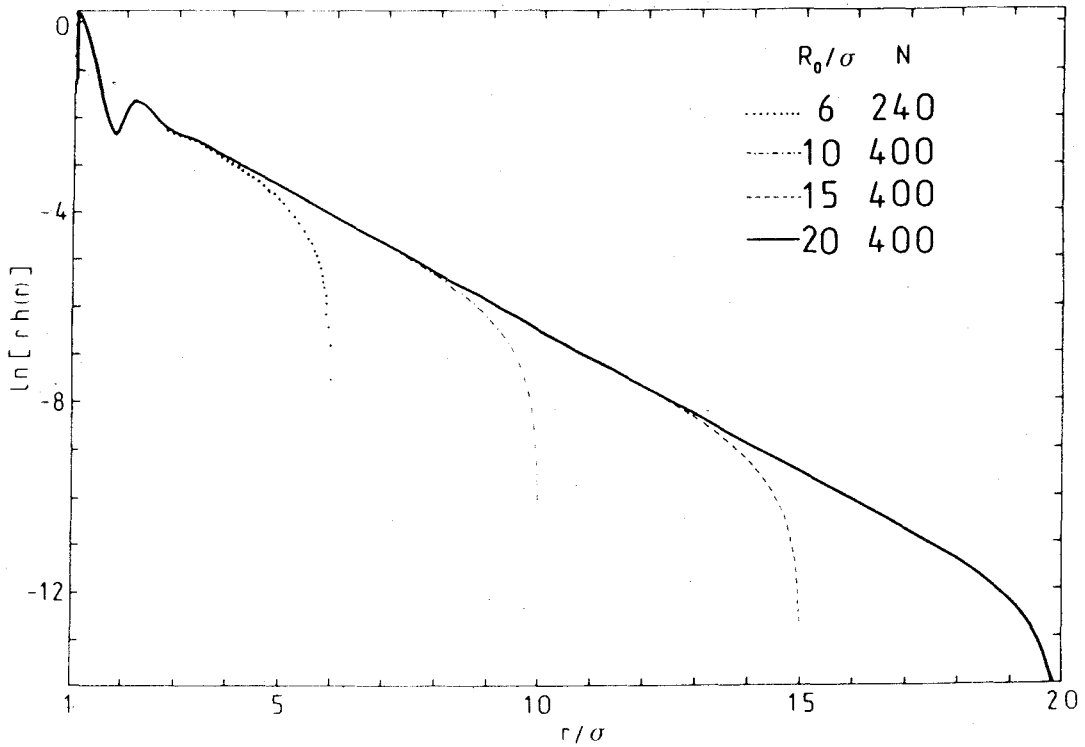


Fig. 4.15.- Gráfica de $\ln[rh(r)]$ frente a r para $T = 1.357772 E/k_B$ y $\rho = 0.152 \sigma^{-3}$. Las curvas corresponden a las soluciones numéricas de la ecuación HNC, para un potencial LJ truncado en $r = 5\sigma$, utilizando distintos pares de valores (R_0, N) .

no supone poder utilizar la ecuación de Baxter (3.24), ya que, en la aproximación HNC, $c(r) \neq 0$ para $r > 5\sigma$).

En la fig. 4.15 se observa el decaimiento artificial, introducido por el método numérico, de $h(r)$ para r próximo a R_0 . Sin embargo, fuera de esa zona, las diferencias entre las distintas curvas es mucho menos apreciable que en el caso de la fig. 4.13. Esto puede ser debido a que la densidad considerada en la fig. 4.15 está más alejada de la crítica que la de la fig. 4.13. La discontinuidad del potencial en $r = 5\sigma$ da lugar a una discontinuidad de la función $h(r)$ en ese punto, ya que $g(r) e^{u(r)/k_B T}$ es una función continua. En nuestro caso concreto, es fácil ver que $h(5\sigma^-) - h(5\sigma^+) \simeq -u(5\sigma^-)/k_B T$, diferencia que es mucho menor que $h(5\sigma)$, por lo que no es apreciable en la fig. 4.15. El hecho más destacable de la fig. 4.15 es el buen ajuste lineal de la curva correspondiente a $R_0 = 20\sigma$ para $r > 4\sigma$. Como no hay razón para esperar que esa ley lineal desaparezca cuando $R_0 \rightarrow \infty$, podemos concluir que el comportamiento asintótico de la función $h(r)$ en la aproximación HNC también viene dado por la ec. (4.60).

Este es un resultado que no hemos encontrado citado en la literatura científica especializada y que aparentemente contradice el análisis de Green⁽⁴⁹⁾, generalizado en la secc. 3.4, según el cual $\eta = 1$ para un fluido tridimensional descrito por la aproximación HNC. Sin embargo, recordemos que ese análisis afirma tan sólo que, en el punto crítico, $h_c(r) \propto r^{-2}$, lo que no implica que, cerca del punto crítico, $h(r) \propto r^{-2} e^{-r/\xi}$. Probablemente, la situación es semejante a la que aparece en los análisis teóricos^(36,37) de la ecuación YBG, (véase el comentario que sigue a la ec. (3.10)) y en los basados en la utilización de la jerarquía BBGKY⁽⁵⁷⁾. Es decir, cerca del punto crítico, la función $h(r)$ en la ecuación HNC es de la forma (4.60) para $r > \xi$. A medida que nos aproximamos al hipotético punto crítico, aumenta el valor de la longitud de correlación ξ y la ley (4.60) es cierta sólo a partir de distancias cada vez mayores, hasta que, justo en el punto crítico, es sustituida por $h_c(r) \propto r^{-2}$. El comportamiento observado en la

fig. 4.15 es compatible con esta interpretación, ya que, por ajuste lineal, se obtiene $\xi \simeq 1.66\sigma$. Por supuesto, otra posible interpretación es la ausencia de punto crítico en la aproximación HNC para un fluido tridimensional.

En la fig. 4.16 hemos representado $\ln [r^2 c(r)]$ frente a r para las mismas condiciones termodinámicas que en la fig. 4.15. Como era de esperar, se manifiesta de nuevo el error introducido por el algoritmo para valores de r ligeramente inferiores a R_0 . Se observa, además, el salto finito que experimenta la función $c(r)$ en $r=5\sigma$ debido al truncamiento del potencial: $c(5\sigma^-) - c(5\sigma^+) \simeq -u(5\sigma^-)/k_B T$. De acuerdo con la ec. (4.53), $c(r) = \mathcal{C}(r) = \frac{1}{2} [h(r)]^2$ para $r > 5\sigma$. Por tanto, admitido el comportamiento asintótico (4.60) en la aproximación HNC, tenemos que

$$c(r) \longrightarrow \frac{1}{2} A \frac{e^{-2r/\xi}}{r^2}, \quad (4.61)$$

ley que se ve confirmada por la zona lineal para $r > 5\sigma$ de las curvas de la fig. 4.16. De no truncarse el potencial, el comportamiento (4.61) se hubiera visto enmascarado por el término $-u(r)/k_B T$ salvo, probablemente, en el propio punto crítico.

La resolución numérica de la ecuación HNC en la región crítica con valores suficientemente grandes de R_0 presenta dificultades análogas a las que ya hemos comentado en relación a la ecuación PY: lenta convergencia de las iteraciones, dificultad de alcanzar la vecindad inmediata del punto crítico y posible necesidad de considerar valores crecientes de R_0 al acercarnos al punto crítico. En relación a este último punto, recordemos que los comportamientos asintóticos (4.60) y (4.61), en la aproximación HNC, es de esperar que sean válidos a partir de distancias cada vez mayores a medida que aumenta la proximidad al punto crítico. No obstante, creemos que la ec. (4.60) constituye la clave para evaluar la contribución (4.57) a la ecuación

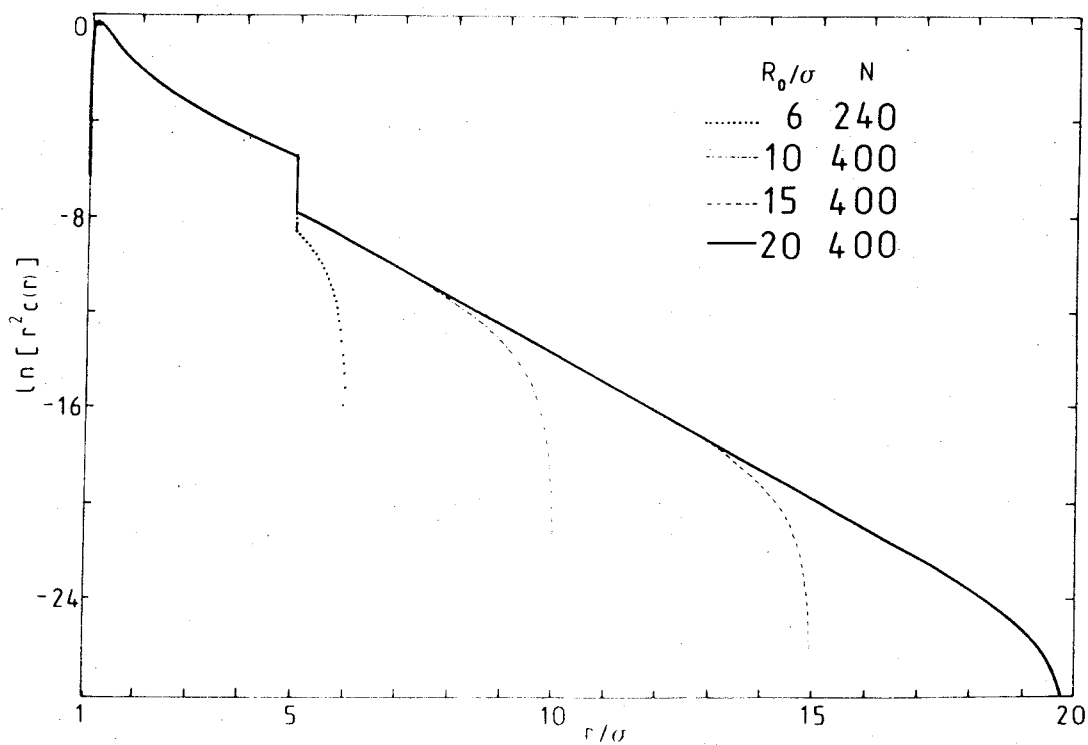


Fig. 4.16.- Gráfica de $\ln[r^2 c(r)]$ frente a r para $T = 1.357772 \epsilon/k_B$ y $\rho = 0.152 \sigma^{-3}$. Las curvas corresponden a las soluciones numéricas de la ecuación HNC, para un potencial LJ truncado en $r = 5\sigma$, con distintos pares de valores (R_0, N) .

de estado de la compresibilidad. De este modo, sería posible confirmar las desigualdades (4.58) y (4.59), asignando valores concretos a los exponentes δ y γ .

Aunque la resolución numérica detallada de la ecuación HNC presenta, probablemente, mayores dificultades que la de la PY, creemos que aquélla ofrece actualmente mayor interés que ésta. Los resultados exactos de la ecuación PY para el potencial de esferas duras adhesivas^(12,20), los resultados numéricos para un potencial LJ truncado⁽⁴⁴⁾, e incluso nuestros resultados numéricos (con $R_0 = 5\sigma$) para el potencial LJ^(45,47,48) parecen dejar pocas dudas acerca del comportamiento crítico clásico de la aproximación PY. Sin embargo, prácticamente nada concreto se conoce aún de la aproximación HNC en la región crítica. Los autores que más a fondo han tratado este problema^(51,52) no han estudiado el comportamiento asintótico de $h(r)$ y sólo han obtenido conclusiones cualitativas muy vagas. Creemos que los análisis presentados en esta sección y los estudios que a partir de ellos se han seguido pueden aportar luz sobre el modo de obtener información acerca de la aproximación HNC en la región crítica.

CONCLUSIONES

- 1) Se ha llevado a cabo una revisión crítica de los resultados más importantes, tanto analíticos como numéricos, obtenidos hasta la fecha acerca del comportamiento de las principales ecuaciones integrales (YBG, PY y HNC) en la región crítica.
- 2) Se ha puesto a punto un método para resolver numéricamente las ecuaciones PY y HNC mediante un procedimiento iterativo. Se han considerado condiciones de convergencia originales, que son especialmente apropiadas en las cercanías del punto crítico.
- 3) Se ha resuelto numéricamente la ecuación PY para un potencial LJ. Al objeto de dar cuenta del alcance infinito del potencial, se han admitido ciertos comportamientos asintóticos de las funciones de correlación.
- 4) En dicha aproximación, se ha mostrado la existencia de un punto crítico, que ha sido determinado con gran precisión.
- 5) Estudiando el comportamiento de la ecuación de estado de la compresibilidad, se han obtenido los valores de todos los exponentes críticos macroscópicos, así como de las amplitudes críticas.
- 6) Estos resultados han llevado a concluir que la ecuación de estado de la compresibilidad en la aproximación PY para un fluido LJ presenta un comportamiento puramente clásico, análogo al de la ecuación fenomenológica de van der Waals. Naturalmente, esta conclusión es sólo definitiva en la aproximación numérica considerada por nosotros.
- 7) Se ha resuelto numéricamente una versión de la ecuación HNC en la que se ha omitido parte del comportamiento asintótico de la función de correlación directa.

- 8) Mediante un proceso análogo al seguido en la ecuación PY, se ha obtenido un punto crítico de esta versión de la ecuación HNC, observándose en torno al mismo un comportamiento clásico semejante al ya descrito para la aproximación PY.
- 9) Se ha analizado la influencia que tiene el comportamiento asintótico de la función de correlación directa, que se ha despreciado en nuestra solución numérica y también en todos los estudios que conocemos, sobre el comportamiento crítico. Estos análisis permiten estimar valores inferiores a los clásicos para los exponentes críticos en la "verdadera" aproximación HNC.
- 10) Se ha realizado una crítica detallada del método numérico empleado en la resolución de la ecuación PY, estudiándose la influencia del mismo sobre la determinación correcta de los comportamientos asintóticos de las funciones de correlación.
- 11) Se ha mostrado que una mayor exactitud del método numérico no modificaría, presumiblemente, las conclusiones expuestas en el punto 6.
- 12) Se ha llevado a cabo una crítica semejante referida a la ecuación HNC. Al objeto de analizar el comportamiento asintótico de la parte de la función de correlación directa no ligada al potencial de interacción, se ha considerado un potencial LJ truncado a partir de una distancia dada.
- 13) Se ha observado que las funciones de correlación en la aproximación HNC cerca del punto crítico siguen leyes asintóticas distintas de las que uno podría intuir a partir de los resultados teóricos para el propio punto crítico.

- 14) Se ha concluído entonces que, o bien los comportamientos asintóticos observados se presentan solamente para distancias superiores a la longitud de correlación, no alcanzándose los comportamientos teóricos asintóticos sino hasta acceder al mismo punto crítico, o bien la aproximación HNC no predice la existencia de un punto crítico para un fluido tridimensional.

- 15) Por último, se proponen algunas mejoras del método numérico utilizado que permitan confirmar la clasicidad de la aproximación PY y aclaren el aún oscuro comportamiento crítico de la aproximación HNC.

APENDICES

A. Transformada de Fourier en un espacio d -dimensional de una función $f(|\vec{r}|)$ y su comportamiento asintótico.

Definimos la transformada de Fourier $\tilde{f}(\vec{k})$ de una función $f(\vec{r})$ como

$$\tilde{f}(\vec{k}) = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} f(\vec{r}). \quad (\text{A.1})$$

Si la función $f(\vec{r})$ sólo depende del módulo $r = |\vec{r}|$, tenemos

$$\begin{aligned} \tilde{f}(k) &= \int d\vec{r} \cos(\vec{k}\cdot\vec{r}) f(r) = \int d\vec{r} \cos(kr \cos \theta) f(r) \\ &= \frac{\Omega_d}{2} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \int_0^\infty dr r^{d-1} \cos(kr \cos \theta) f(r) \\ &= \frac{\Omega_d}{2} \int_0^\infty dr r^{d-1} f(r) \left[\frac{\text{sen}(kru)}{kr} \right]_{u=-1}^{u=+1} \\ &= \Omega_d \int_0^\infty dr r^{d-1} \frac{\text{sen } kr}{kr} f(r), \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

donde Ω_d ha sido definido en la tercera igualdad.

Para identificar el coeficiente Ω_d , hagamos $k=0$:

$$\tilde{f}(0) = \Omega_d \int_0^\infty dr r^{d-1} f(r). \quad (\text{A.3})$$

Por otra parte, haciendo directamente $k=0$ en (A.1),

$$\tilde{f}(0) = \int d\vec{r} \int_0^\infty dr r^{d-1} f(r) = I_0(d) \int_0^\infty dr r^{d-1} f(r), \quad (\text{A.4})$$

donde $I_0(d)$ se calcula en el apéndice B. Comparando (A.3) y (A.4), tenemos

$$\Omega_d = I_0(d) = 2 \pi^{d/2} / \Gamma(d/2). \quad (\text{A.5})$$

Veamos ahora una expresión que proporciona el comportamiento asintótico en el límite $k \rightarrow 0$ de la transformada $\tilde{f}(k)$ de una función $f(r)$ que posee un comportamiento asintótico

$$f(r) \simeq f_a(r) \quad \text{para } r > R_0. \quad (\text{A.6})$$

Si en la ec. (A.2) hacemos el cambio de variable $x = kr$, tenemos

$$\tilde{f}(k) = \Omega_d k^{-d} \int_0^{\infty} dx x^{d-2} \text{sen } x f(x/k). \quad (\text{A.7})$$

Consideremos ahora valores de k menores que un cierto k_0 mucho menor que R_0^{-1} . Podemos escribir

$$\tilde{f}(k) = \Omega_d k^{-d} \left\{ \int_0^{x_0} dx x^{d-2} \text{sen } x f(x/k) + \int_{x_0}^{\infty} dx x^{d-2} \text{sen } x f_a(x/k) \right\}, \quad (\text{A.8})$$

donde hemos llamado $x_0 = k_0 R_0 \ll 1$ y hemos utilizado la ec. (A.6) para $x > x_0$. Puesto que $x_0 \ll 1$, la primera integral que aparece en el segundo miembro de la ec. (A.8) puede despreciarse frente a la segunda. Resulta, por tanto,

$$\tilde{f}(k) \simeq \Omega_d k^{-d} \int_0^{\infty} dx x^{d-2} \text{sen } x f_a(x/k) \quad \text{para } k \ll R_0^{-1}. \quad (\text{A.9})$$

Como aplicación de este resultado, consideremos el comportamiento asintótico de la transformada de Fourier de la función de correlación neta $h(r)$. Según la definición de la longitud de correlación ξ y del exponente crítico η , ec. (2.18),

$$h_a(r) = A \frac{e^{-r/\xi}}{r^{d-2+\eta}}. \quad (\text{A.10})$$

Sustituyendo en la ec. (A.9), tenemos

$$\begin{aligned}\tilde{h}(k) &\simeq A \Omega_d k^{\eta-2} \int_0^\infty dx x^{-\eta} \sin x e^{-x/k\xi} \\ &= A \Omega_d k^{\eta-2} \Gamma(1-\eta) (1+k^{-2}\xi^{-2})^{-(1-\eta)/2} \sin[(1-\eta)\arctg(k\xi)].\end{aligned}\quad (\text{A.11})$$

(Ver ref. 50, p. 490 para el último paso). Ahora bien, si $k\xi \ll 1$, podemos aproximar

$$\sin[(1-\eta)\arctg(k\xi)] \simeq (1-\eta)(1+k^{-2}\xi^{-2})^{-1/2},\quad (\text{A.12})$$

con lo que la ec. (A.11) queda

$$\tilde{h}(k) \simeq A \Omega_d \Gamma(2-\eta) (k^2 + \xi^{-2})^{-(1-\eta/2)}.\quad (\text{A.13})$$

B. Cálculo de $I_n(d) \equiv \int d\vec{s} (\hat{r} \cdot \vec{s})^n$

Consideremos la integral

$$\begin{aligned} \int d\vec{s} e^{-s^2} (\hat{r} \cdot \vec{s})^n &= \int_0^\infty ds e^{-s^2} s^{d-1} s^n \int d\vec{s} (\hat{r} \cdot \vec{s})^n \\ &= \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n+d}{2}\right) I_n(d). \end{aligned}$$

(B.1)

Por otra parte, esta integral puede determinarse de forma sencilla sin más que tomar la dirección d -ésima paralela al vector \hat{r} :

$$\int d\vec{s} e^{-s^2} (\hat{r} \cdot \vec{s})^n = \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} ds_1 e^{-s_1^2} \right\}^{d-1} \int_{-\infty}^{\infty} ds_d e^{-s_d^2} s_d^n$$

$$= \pi^{(d-1)/2} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \quad \text{si } n \text{ es par} \quad (\text{B.2a})$$

$$= 0 \quad \text{si } n \text{ es impar} \quad (\text{B.2b})$$

Comparando con (B.1) obtenemos finalmente

$$I_n(d) = 2 \pi^{(d-1)/2} \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+d}{2}\right)} \quad (\text{n par}) \quad (\text{B.3a})$$

$$= 0 \quad (\text{n impar}) \quad (\text{B.3b})$$

En particular, $I_0(d) = 2 \pi^{d/2} / \Gamma(d/2)$ es el área de una hiperesfera de radio unidad en el espacio de d dimensiones.

c. Cálculo de $J(p) \equiv \int_0^{\infty} dx \cdot x^{-p-1} (1 - \operatorname{sen} x/x)$

Admitiremos que $0 < p < 2$. La integral $J(p)$ puede escribirse como

$$J(p) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} [J_1(p, \varepsilon) - J_2(p, \varepsilon)], \quad (\text{C.1})$$

donde

$$J_1(p, \varepsilon) \equiv \int_{\varepsilon}^{\infty} dx \cdot x^{-p-1} = \frac{\varepsilon^{-p}}{p}, \quad (\text{C.2})$$

$$J_2(p, \varepsilon) \equiv \int_{\varepsilon}^{\infty} dx \cdot x^{-p-2} \operatorname{sen} x. \quad (\text{C.3})$$

Integrando por parte dos veces en J_2 , obtenemos

$$\begin{aligned} J_2(p, \varepsilon) &= \frac{\varepsilon^{-p}}{p(p+1)} \left[\cos \varepsilon + p \frac{\operatorname{sen} \varepsilon}{\varepsilon} \right] \\ &\quad - \frac{1}{p(p+1)} \int_{\varepsilon}^{\infty} dx \cdot x^{-p} \operatorname{sen} x. \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Sustituyendo en (C.1) tenemos finalmente

$$J(p) = \frac{I(p)}{p(p+1)} \quad (\text{C.5})$$

donde

$$I(p) \equiv \int_0^{\infty} dx \cdot x^{-p} \operatorname{sen} x. \quad (\text{C.6})$$

BIBLIOGRAFIA

- (1) R. Balescu, Equilibrium and Non-Equilibrium Statistical Mechanics (Wiley, New York, 1975).
- (2) J.A. Barker y D. Henderson, Rev. Mod. Phys. 48, 587 (1976).
- (3) A. Münster, Statistical Thermodynamics, Vol. 1 y 2 (Springer-Academic Press, Berlin-New York, 1969,1975).
- (4) J. Yvon, La Théorie Statistique des Fluides et l'Equation d'Etat (Art. scient. et ind. 203, Hermann, Paris, 1935).
- (5) J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. 3, 300 (1935).
- (6) M. Born y H.S. Green, Proc. Roy. Soc. (London) A188, 10 (1946).
- (7) D. Levesque, Physica 32, 1985 (1966).
- (8) J.K. Percus y G.J. Yevick, Phys. Rev. 110, 1 (1958).
- (9) T. Morita, Progr. Theor. Phys. 20, 920 (1958); T. Morita y K. Hiroike, ibid. 23, 1003 (1960); J.M.J. van Leeuwen, J. Groeneveld y J. de Boer, Physica 25, 792 (1959); E. Meeron, J. Math. Phys. 1, 192 (1960); G.S. Rushbrooke, Physica 26, 259 (1960); L. Verlet, Nuovo Cimento 18, 77 (1960)
- (10) M.S. Wertheim, Phys. Rev. Lett. 10, 321 (1963); J. Math. Phys. 5, 643; E. Thiele, J. Chem. Phys. 39, 474 (1963).
- (11) R.J. Baxter, Phys, Rev. 154, 170 (1967).
- (12) R.J. Baxter, J. Chem. Phys. 49, 2770 (1968).
- (13) J.L. Lebowitz y J.K. Percus, J. Math. Phys. 4, 116 (1963).
- (14) L. Verlet, Physica 31, 959 (1965); L. Verlet y D. Levesque, Physica 36, 254 (1967).
- (15) E. Lux y E. Münster, Z. Physik 213, 46 (1968).
- (16) H.E. Stanley, Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena (Oxford University Press, Oxford, 1971).
- (17) R.B. Griffiths, J. Chem. Phys. 43, 1958 (1965).

- (18) M.E. Fisher, Rep. Progr. 30, 615 (1967); Rev. Mod. Phys. 46, 597 (1974)
- (19) P. Heller, Phys. Rev. 146, 403 (1966).
- (20) S. Fishman y M.E. Fisher, Physica 108A, 1 (1981)
- (21) P.A. Egelstaff y J.W. Ring, en Physics of Simple Liquids, editado por H.N.V. Temperley, J.S. Rowlinson y G.S. Rushbrooke (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1968), cap. 7.
- (22) G. S. Rushbrooke, J. Chem. Phys. 39, 842 (1963).
- (23) D.A. Liberman, J. Chem. Phys. 44, 419 (1966).
- (24) J.V. Sengers y J.M.H. Levelt Sengers, en Progress in Liquid Physics, editado por C. Croxton (Wiley, New York, 1978). p. 129.
- (25) G.S. Rushbrooke, en Physics of Simple Liquids, editado por H.N.V. Temperley, J.S. Rowlinson y G.S. Rushbrooke (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1968), cap. 2.
- (26) A.V. Voronel, en Phase Transitions and Critical Phenomena, editado por C. Domb y M.S. Green (Academic Press, London, 1976), Vol. 5B, cap. 5.
- (27) M. Kac, G.E. Uhlenbeck y P.C. Hemmer, J. Math. Phys. 4, 216 (1963).
- (28) N.G. van Kampen, Phys. Rev. 135 A362 (1964).
- (29) J.L. Lebowitz y O. Penrose, J. Math. Phys. 6, 1282 (1966).
- (30) M. Vicentini-Missoni, en Phase Transitions and Critical Phenomena, editado por C. Domb y M.S. Green (Academic Press, London, 1972), Vol. 2, cap. 2; L.P. Kadanoff, ibid., Vol. 5A, cap. 1.
- (31) G. Stell, en Phase Transitions and Critical Phenomena, editado por C. Domb y M.S. Green (Academic Press, London, 1976), Vol 5 B, cap. 3.
- (32) J.G. Kirkwood, V.A. Lewinson y B. J. Alder, J. Chem. Phys. 20, 929 (1952).

- (33) L. Verlet y D. Levesque, *Physica* 28, 1124 (1962).
- (34) M. Klein y M.S. Green, *J. Chem. Phys.* 39, 1367 (1963).
- (35) R.O. Watts, *J. Chem. Phys.* 48, 50 (1968); 50, 984,1358 (1969).
- (36) G.L. Jones, J.J. Kozak, E. Lee, S. Fishman y M.E. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* 46, 795 (1981).
- (37) M.E. Fisher y S. Fishman, *Phys. Rev. Lett.* 47, 421 (1981).
- (38) M. Alexanian *Phys. Rev. A* 25, 572 (1982).
- (39) I.B. Schrodtt y K.D. Luks, *J. Chem. Phys.* 57, 200 (1972); J.J. Kozak, I.B. Schrodtt y K.D. Luks, *ibid.* 57,206 (1972), W.W. Lincoln, Y. Tago y K.D. Luks, *ibid.* 61,4129 (1974); W.W. Lincoln, J.J. Kozak y K.D. Luks, *ibid.* 62, 1116 (1975); W.W. Lincoln, J.J. Kozak y K.D. Luks, *ibid.* 62,2171 (1975); K.U. Co, J.J. Kozak y K.D. Luks, *ibid.* 64, 2197 (1976).
- (40) K.A. Green, K.D. Luks y J.J. Kozak, *Phys. Rev. Lett.* 42, 985 (1979); K.A. Green, K.D. Luks, E. Lee y J.J. Kozak, *Phys. Rev. A* 21, 356 (1980); K.A. Green, K.D. Luks y J.J. Kozak, *Phys. Rev. A* 24, 2093 (1981).
- (41) K.A. Green, K.D. Luks, G.L. Jones, E. Lee y J.J. Kozak, *Phys. Rev. A* 25, 1060 (1982).
- (42) G.L. Jones, E.K. Lee y J.J. Kozak, *Phys. Rev. Lett.* 48, 447 (1982).
- (43) S. Fishman, *Physica* 109A, 382 (1981).
- (44) D. Hernderson y R.D. Murphy, *Phys. Rev. A* 6, 1224 (1972).
- (45) J.J. Brey, A. Santos y L.F. Rull, *Phys. Lett.* 67A, 383 (1978).
- (46) A. Santos, Resolución Numérica de la Ecuación de Percus-Yevick para el Potencial de Lennard-Jones. Aplicación al Estudio del Punto Crítico, Memoria de Licenciatura (Universidad de Sevilla, 1979).
- (47) J.J. Brey, A. Santos y L.F. Rull, *Phys. Rev. A* 26, 2993 (1982).

- (48) J.J. Brey, A. Santos y F. Romero, J. Chem. Phys. 77, 5058 (1982).
- (49) M.S. Green, J. Chem. Phys. 33, 1403 (1960)
- (50) I.S. Gradshteyn y I.M. Ryzhik, Table of Integrals, Series and Products (Academic Press, New York, 1980), p. 420.
- (51) M.I. Guerrero, G. Saville y J.S. Rowlinson, Mol. Phys. 29, 1941 (1975).
- (52) S.M. Foiles y N.W. Ashcroft, Phys. Rev. A 24, 424 (1981)
- (53) F. Lado, J. Comput. Phys. 8, 417 (1971).
- (54) Y. Rosenfeld y N.W. Ashcroft, Phys. Rev. A 20, 1208 (1979).
- (55) A. Weyland, Physica 113A, 77 (1982).
- (56) G. Stell, comunicación privada.
- (57) R.F. Kayser y H.J. Raveché, Phys. Rev. A 26, 2123 (1982)



UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
D. Andrés de Santos Reyes
titulada "Estudio de la región crítica a par-
tir de las ecuaciones integrales de fluido."

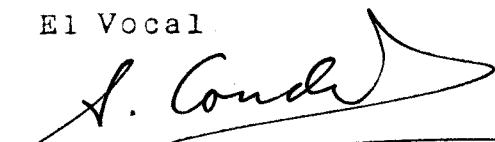
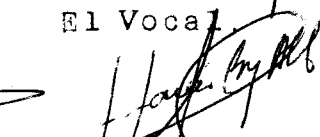
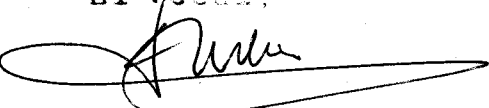
acordó otorgarle la calificación de Sobresaliente C.L.

Sevilla, 26 de mayo 1.983

El Vocal,

El Vocal

El Vocal



El Presidente,

El Secretario,

El Doctorado,

