

Tesis Doctoral

Adsorción de fluidos sobre sustratos sólidos, estudiada en el marco de funcionales de la densidad

Sartarelli, Salvador Andres

2012

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Sartarelli, Salvador Andres. (2012). Adsorción de fluidos sobre sustratos sólidos, estudiada en el marco de funcionales de la densidad. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Sartarelli, Salvador Andres. "Adsorción de fluidos sobre sustratos sólidos, estudiada en el marco de funcionales de la densidad". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2012.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Adsorción de fluidos sobre sustratos sólidos,
estudiada en el marco de funcionales de la densidad**

Tesis presentada para optar por el título de Doctor
de la Universidad de Buenos Aires en Ciencias Físicas

Salvador Andres Sartarelli

Director de Tesis: Dr. Leszek Szybisz

Consejero de Estudios: Dr. Martin Ruiz de Azua

Lugar de Trabajo:

- Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica. Buenos Aires
- Universidad Nacional de General Sarmiento. Buenos Aires

Buenos aires 2012

Adsorción de fluidos sobre sustratos sólidos, estudiada en el marco de funcionales de la densidad

Resumen

La adsorción de gases nobles clásicos (Ne, Ar, y Xe) sobre sustratos sólidos de metales alcalinos (Cs, Rb, K, Na, y Li) y algunos otros compuestos es investigada en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad. Estudiamos tanto la adsorción sobre una sola pared plana como el llenado de ranuras planas simétricas. En primer lugar, proponemos una forma para la interacción de pares del fluido que pueda utilizarse en todo el rango de temperaturas, T , entre el punto triple y el crítico ($T_t \leq T \leq T_c$). Verificamos que la predicción para la tensión superficial de la interfase líquido-vapor del Ne, del Ar, y del Xe es correcta. Calculamos isotermas de adsorción y perfiles de la densidad. Analizamos líneas de pre-mojado y determinamos temperaturas de mojado, T_w , y críticas de pre-mojado, T_{cpw} . En el llenado de ranuras simétricas encontramos que bajo ciertas condiciones los estados fundamentales tienen perfiles de densidad que violan la simetría del potencial ejercido por las paredes. Hay una correlación entre la aparición de estos perfiles asimétricos y la existencia de líneas de pre-mojado. Resolvimos los sistemas aplicando las estadísticas correspondientes a los Ensamblés Canónico (sistema cerrado) y Gran Canónico (sistema abierto). Mostramos que para sistemas abiertos también se obtiene soluciones asimétricas. Todos los temas están discutidos en detalle.

Palabras claves: Adsorción de fluidos; Crecimiento de películas; Interfases y fenómenos de mojado; Ruptura espontánea de simetría.

Adsorption of fluids on solid substrates studied in the frame of the density functionals

Abstract

The adsorption of noble classical gases (Ne, Ar, y Xe) on solid substrates of alkali metals and other composites are analyzed in the frame of the Density Functional Theory. We investigated both the adsorption on a single wall and the filling of symmetric pore slits. In a first step, we propose an analytical form for pair interaction between fluid atoms can be used over the entire range of temperatures, T , between triple point and the critical one ($T_t \leq T \leq T_c$). We verified that predictions for the surface tension of the liquid-vapor interface of Ne, Ar, and Xe are correct. We calculated adsorption isotherms and density profiles. We analyzed the prewetting lines and determined wetting temperatures, T_w , and critical prewetting ones, T_{cpw} . We found that under certain conditions there are ground states with density profiles that break the symmetry of the potential exerted by the walls. There is a correlation between the occurrence of asymmetric profiles and the existence of prewetting lines. For solving the equations we applied both the Canonical (closed system) and Grand Canonical (open system) Ensembles. We show that for open system one also gets asymmetric solutions.

Keywords: Adsorption of fluids; Growth of films; Interfaces and wetting phenomena; Spontaneous symmetry breaking.

Agradecimientos

Quiero agradecer a todas las personas que de una manera u otra me ayudaron a concretar este sueño.

*Al Dr. Leszek Szybisz, no solo por haberme aceptado para trabajar junto a él, sino también por el esfuerzo que puso para que todo llegue a buen puerto, por su disposición y por todo lo que gracias a su excelencia profesional aprendí Y también por su paciencia.

*Agradezco también a las excelentes personas que tengo como compañeros de trabajo: Rodolfo Echarri, Ernesto Cyrulies y Sergio Vera quienes en más de una oportunidad trabajaron más de la cuenta para que yo pudiera dedicar más tiempo a esta Tesis.

*Gracias Rafael Gonzáles por prestarme tu veloz computadora y también por los momentos de distensión..

*Especialmente gracias a mi familia por todo el apoyo y el aguante.

*Quiero también agradecer muy especialmente a dos seres humanos excepcionales: Gracias Luciano y Esteban por todo lo que ayudaron y porque me siguen ayudando.

*Gracias a Candela y Nehuen por toda la felicidad que estas personitas saben entregar.

Dedicado a

Los seres que he querido mucho

y que ya no están....

Índice general

1. Desarrollo de la Tesis	15
2. Introducción general	17
2.1. Fluidos Simples	17
2.2. La Teoría del funcional de la densidad (DFT)	18
2.2.1. Breve introducción histórica	18
2.2.2. La teoría aplicada a fluidos: aspectos científicos y tecnológicos	19
2.3. Otras herramientas teóricas	20
2.3.1. Métodos de Simulación	21
2.3.2. Teorías de ecuaciones integrales	21
2.3.3. Teorías de perturbaciones	22
3. Teoría del Funcional de la densidad	23
3.1. Introducción al formalismo	23
3.1.1. Fluidos homogéneos	24
3.1.1.1. Función de partición correspondiente a gas ideal	25
3.1.1.2. Función de partición asociada con las interacciones:	26
3.2. Funciones de correlación	29
3.3. Fluidos no homogéneos: Teorías locales y no locales	29
3.3.1. Formalismo de Tarazona-Evans-Henderson	31
3.3.2. Teoría de las Medidas Fundamentales (FMT)	33
3.3.2.1. Aspectos formales de la teoría	34
4. Optimización del Funcional propuesto en esta Tesis	39
4.1. Introducción	39
4.2. Nuestra propuesta	44
4.2.1. Ajuste del funcional	45
4.3. Resultados obtenidos	46
4.3.1. Ajuste de los parámetros correspondientes al Neón	47
4.3.1.1. Variación del diámetro molecular y de la intensidad del potencial de pares	47

4.3.1.2.	Variación del coeficiente de gas ideal y potencial de pares en función de la distancia	47
4.3.1.3.	Curvas de coexistencia líquido-vapor del Neón	49
4.3.2.	Cálculos correspondientes al Argón	49
4.3.2.1.	Variación del diámetro molecular y de la intensidad del potencial de pares	49
4.3.2.2.	Variación del coeficiente de gas ideal y potencial de pares en función de la distancia	49
4.3.2.3.	Curvas de coexistencia líquido-vapor	51
4.3.3.	Cálculos correspondientes al Xenón	51
4.3.3.1.	Diámetro molecular y variación de la profundidad del potencial de pares.	51
4.3.3.2.	Variación del coeficiente de gas ideal y potencial de pares en función de la distancia.	51
4.3.3.3.	Curvas de coexistencia líquido-vapor	53
5.	Tensión superficial	55
5.1.	Breve introducción	55
5.2.	Tensión superficial y potencial termodinámico	56
5.2.1.	Tensión superficial de la interfase líquido-vapor del Neón	58
5.2.2.	Tensión superficial de la interfase líquido-vapor del Argón	59
5.2.3.	Tensión superficial de la interfase líquido-vapor del Xenón	62
6.	Adsorción sobre sustratos planos	65
6.1.	Síntesis introductoria	65
6.2.	Ecuaciones de Euler-Lagrange	66
6.3.	Potenciales de adsorción	67
6.3.1.	Potencial 9-3	68
6.3.2.	Potencial S10-4	69
6.3.3.	Potencial CCZ	69
6.4.	Mojado y línea de pre-mojado	70
6.4.1.	Modelo simple para la transición de mojado	75
6.5.	Resultados propios sobre adsorción	77
6.5.1.	Adsorción de Neón - Ensamble Canónico	77
6.5.1.1.	Adsorción de Ne sobre Cs, Rb, y K	78
6.5.1.2.	Adsorción de Ne sobre Na y Li	82
6.5.1.3.	Adsorción de Ne sobre Mg	84
6.5.2.	Adsorción de Argón - Ensamble Canónico	84
6.5.2.1.	Adsorción de Ar sobre metales alcalinos	85
6.5.2.2.	Adsorción de Ar sobre Mg y CO ₂	89
6.5.2.3.	Adsorción de Ar sobre Au	91
6.5.3.	Adsorción de Xenón - Ensamble Canónico	91

6.5.3.1.	Adsorción de Xe sobre Na y K	92
6.5.3.2.	Adsorción de Xe sobre Li y Mg	94
6.5.4.	Adsorción de Xenón - Ensamble Gran Canónico	96
6.5.4.1.	Construcción de Maxwell de las tangentes	98
6.5.5.	Resumen sobre la adsorción	100
6.5.5.1.	Adsorción del Ne	100
6.5.5.2.	Adsorción del Ar	101
6.5.5.3.	Adsorción del Xe	101
7.	Llenado de ranuras planas	103
7.1.	Resumen de antecedentes	103
7.2.	Investigaciones propias	106
7.2.1.	Confinamiento de Argón en ranuras planas cerradas	106
7.2.1.1.	Ar en ranuras de Anhídrido Carbónico	106
7.2.1.2.	Ar en ranuras de Metales Alcalinos	115
7.2.1.3.	Temperatura límite de ruptura de simetría	119
7.2.2.	Confinamiento de Xenón	121
7.2.2.1.	Xe en ranuras cerradas de Metales Alcalinos	121
7.2.2.2.	Xe en ranuras cerradas de Magnesio	125
7.2.2.3.	Xe en ranuras abiertas de Sodio	126
7.2.3.	Confinamiento de Neón	131
7.2.3.1.	Soluciones con perfiles simétricos de Neón	132
7.2.3.2.	Soluciones con perfiles asimétricos de Neón	134
7.2.4.	Análisis de la adsorción sobre Sodio	137
7.3.	Resumen	139
8.	Apéndice A	143
8.1.	Potencial WCA	143
9.	Conclusiones	151

Capítulo 1

Desarrollo de la Tesis

Durante los últimos años ha ido creciendo el interés, tanto de parte de la física como de la química, por el estudio de las propiedades termodinámicas y la estructura microscópica de fluidos adsorbidos sobre sustratos sólidos.

Las investigaciones desarrolladas en la esta Tesis están relacionas con un tema que despertó nuestra curiosidad cuando examinábamos propiedades del llenado de ranuras con fluidos simples.

Hace ya más de dos décadas, van Leeuwen y sus colaboradores al estudiar el llenado de ranuras planas simétricas mediante la técnica de la Dinámica Molecular encontraron que, bajo ciertas condiciones, los perfiles de densidad no tienen la simetría del potencial que ejerce el par de paredes idénticas sobre el fluido [1, 2]. Se supone invariancia en el plano x - y de las paredes de la ranura y que el perfil de densidad es función de la coordenada z perpendicular a las paredes. De esta manera, aparecía el fenómeno de ruptura espontánea de simetría (SSB). Este efecto aparece cuando la interacción entre el sustrato y una partícula del fluido no es mucho más fuerte que la interacción entre partículas del fluido. El interés por el tema se incremento en los últimos años. Recientemente, Berim y Ruckenstein [3] analizaron el llenado de ranuras de CO_2 con Ar aplicando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) encontrando que para ciertas temperaturas aparece el efecto SSB, o sea, que perfiles asimétricos tienen menor energía libre que los simétricos. Aquellos cálculos fueron realizados manteniendo fijos la temperatura, T , y el número de partículas por unidad de área de una pared, $n = N/A$. Esto es se consideraron ranuras cerradas que corresponden al Ensamble Canónico (CE).

Revisando los cálculos de Berim y Ruckenstein constatamos que estos autores debilitaron la interacción entre el fluido y las paredes apantallándolas. Mostramos que eliminando el apantallamiento desaparecen los perfiles asimétricos [4].

Estos últimos resultados nos indujeron a buscar los sistemas más propicios para una posible realización de la SSB. Encontramos que los gases nobles (Ne, Ar, Kr y Xe) adsorbidos sobre sustratos de metales alcalinos (Cs, Rb, K, Na, y Li) son los sistemas más adecuados. Encaramos el estudio de estos sistemas utilizando una versión de la DFT propuesta por Ancilotto y colaboradores [5, 6] y los potenciales de adsorción realistas propuestos por Chizmeshya, Cole, y Zaremba [7]. Sin embargo, encontramos que esta formulación tiene problemas en el rango de temperaturas cercano a la triple T_t (por ejemplo, imposibilidad de calcular la tensión superficial del Ne para $T_t \leq T < 32$ K [6], erróneo resultado para la isoterma de 85 K en el sistema Ar/ CO_2 [8]). Identificamos que el inconveniente lo provocaba el potencial de interacción entre partículas del fluido. Propusimos otra forma para esa interacción de pares y verificamos que obtienen soluciones en todo el rango de temperaturas entre el punto triple y el crítico

($T_t \leq T \leq T_c$), en particular, predecimos correctamente las tensiones superficiales del Ne y del Ar [9, 10, 11].

Antes de analizar el llenado de ranuras estudiamos la adsorción de gases nobles sobre una sola pared plana de metales alcalinos y algunos otros sustratos [9, 10, 11, 12, 13]. Calculamos isotermas de adsorción y perfiles de densidad para esos sistemas. En los casos donde había rulos de van der Waals hicimos las construcciones de Maxwell pertinentes y obtuvimos líneas de pre-mojado. A lo largo de estas líneas, que comienzan a la temperatura de mojado, T_w , coexisten una película “fina” con otra “gruesa” que a medida que T aumenta se parecen cada vez más hasta hacerse iguales a la crítica de pre-mojado, T_{cpw} . La existencia de estas líneas de pre-mojado indica que hay transiciones de fase de primer orden, analizándolas determinamos T_w y T_{cpw} . La comparación con datos experimentales y perfiles de densidad calculados con simulaciones de Monte Carlo es exitosa.

A continuación, analizamos el llenado de ranuras de paredes idénticas, que como ya lo habíamos señalado anteriormente producen sobre el fluido un potencial simétrico respecto del plano paralelo a las paredes que pasa por el centro de la ranura. Encontramos que las soluciones que dan estados fundamentales con perfiles de densidad asimétricos aparecen en sistemas que exhiben líneas de pre-mojado [10, 12, 14, 15, 16]. El efecto SSB ocurre dentro de un determinado rango de n y desaparece por completo cuando la T supera un valor crítico T_{sb} . Un análisis detallado muestra que el efecto SSB continúa para $T > T_w$ hasta alcanzar T_{sb} , que resulta ser igual a la T_{cpw} correspondiente a la combinación sustrato-fluido estudiada. De esta manera, determinamos que hay una correspondencia entre líneas de pre-mojado y perfiles fundamentales asimétricos. En un reservorio cerrado estos estados asimétricos, en principio, podrían estabilizarse.

Sin embargo, los experimentos generalmente se realizan en contacto con un reservorio que permite un irrestricto intercambio de partículas fijando la presión o su equivalente el potencial químico, μ . En estas condiciones, T y μ constantes, hay que estudiar el sistema en el marco del Ensemble Gran Canónico (GCE). Resolvimos las ecuaciones en esta estadística y obtuvimos isotermas de adsorción con los mismos estados estables y metaestables que con el CE. En el esquema del GCE los estados fundamentales son aquellos que tienen mínimo el gran potencial (no la energía libre). Al exigir esta condición queda un solo estado asimétrico estable, aquel que tiene adosada a una pared la película “fina” y adosada a la otra pared la película “gruesa” que coexisten en el caso de la adsorción sobre una sola pared. Este estado tiene el mismo gran potencial que los perfiles simétricos donde hay una película “fina” adosada a cada una de las paredes, o bien, hay una película “gruesa” adosada a cada una de las paredes [14, 16]. El análisis de sistemas realistas llevado a cabo en el marco del GCE es totalmente original.

Capítulo 2

Introducción general

2.1. Fluidos Simples

Los Fluidos simples, son aquellos constituidos por partículas (átomos o moléculas) suficientemente simétricas como para que sus únicos grados de libertad sean los traslacionales. Un ejemplo de ello, son los fluidos constituidos por gases nobles. Estos están conformados por átomos apolares (sin momento dipolar permanente), donde las fuerzas de interacción son debidas a la aparición de momentos dipolares transitorios. Los momentos transitorios surgen como resultado de las fluctuaciones en las distribuciones de los electrones que conforman las nubes electrónicas de los átomos (o moléculas). Como consecuencia de esta fluctuación, en uno de los átomos puede aparecer un momento dipolar transitorio que induce otro momento dipolar en el átomo vecino (fenómeno conocido como interacción de dispersión o de London). Una revisión muy detallada acerca de esta temática puede consultarse en la Ref. [17].

Las fluctuaciones en el momento dipolar son tales que en promedio dan un valor nulo. Sin embargo, sea cual fuera la orientación dipolar que se genere, la interacción que se establece con el átomo (molécula) vecino, cuando se considera que participan no más de dos átomos (moléculas), es siempre atractiva.

La polarizabilidad depende del tipo de sustancia, pero una estimación de las energías involucradas en estas interacciones las limita a un valor no superior a la decena de kJ/mol en la mayoría de los casos. Por ejemplo, para el caso del Ar en su fase líquida, a temperaturas entre la triple y la crítica, la energía de interacción entre dos dipolos inducidos es de 2 kJ/mol, vale decir una diez veces inferior a las energías involucradas en puentes de hidrogeno como los que se generan en el caso del agua y unas cien veces menor a las de los iones en sólidos cristalinos.

Por otro lado, cuando los constituyentes de estas sustancias se ubican de tal manera que su distancia es relativamente pequeña, las fuerzas repulsivas que aparecen entre sus respectivas nubes electrónicas y entre los núcleos, predominan por sobre las atractivas y la energía involucrada crece en varios órdenes de magnitud.

El cálculo de la magnitud de potenciales repulsivos es muy complejo y requiere resolver el problema correspondiente a la estructura electrónica del sistema. Cuando se produce el solapamiento entre átomos o moléculas se debe tener en cuenta el carácter fermiónico de los electrones, factor que agrega complejidad al problema. Sin embargo, para muchos propósitos, basta saber que la repulsión aumenta rápidamente al disminuir la distancia y que para su descripción pueden emplearse expresiones tales como $Bexp(-\alpha r)$, donde r es la “distancia” entre átomos (o moléculas) y los parámetros B y α dependen, entre otras cosas, del tipo de sustancia. Esta expresión, surgida en la mecánica cuántica [18] puede reducirse a B/r^n , donde de acuerdo con los datos experimentales n , puede tomar un valor entre 8 y 12. Para interacciones entre átomos que componen los gases nobles, $n = 12$ es el exponente que mejor predice los datos empíricos.

A densidades relativamente altas, como las que aparecen en una fase líquida en condiciones normales, son las fuerzas

repulsivas las que determinan la estructura del fluido. De esta manera, si se conoce la estructura y la termodinámica de un fluido puramente repulsivo, las fuerzas atractivas pueden tratarse como un término genuinamente perturbativo del problema.

Así, en este contexto, un modelo adecuado para estudiar fluidos simples consiste en considerarlos como un conjunto de partículas a modo de esferas duras, con interacciones atractivas.

2.2. La Teoría del funcional de la densidad (DFT)

2.2.1. Breve introducción histórica

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), constituye una herramienta valiosa para estudiar el comportamiento de los fluidos. Si bien se desarrolló en 1920, como procedimiento alternativo a la resolución de la ecuación de Schrödinger, aparece por primera vez de manera muy preliminar, en uno de los trabajos de van der Waals de 1894 [19], relacionado a problemas de interfases no homogéneas en sistemas gas-líquido.

El trabajo van der Waals no tuvo mayor trascendencia y hubo que esperar hasta la década del 20, donde el abordaje definitivo de las primeras nociones de una teoría del funcional de la densidad fueron desarrolladas, en 1927 por Thomas y Fermi. Estos autores crearon una primera versión de la teoría del funcional de la densidad en el contexto de la física atómica, cuando estudiaban el problema de calcular la energía de un átomo representando su energía cinética como una función de la densidad electrónica y combinando esto con las expresiones clásicas de las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón (que también se pueden representar en términos de la densidad electrónica). Un año más tarde el modelo de Thomas-Fermi fue mejorado por Dirac, quien añadió un funcional correspondiente a la energía de intercambio.

Pese a los logros alcanzados en ese momento, la teoría de Thomas-Fermi-Dirac no resultaba suficientemente precisa para la mayoría de las aplicaciones. Esta falta de precisión estaba ligada con la manera poco adecuada de representar el término correspondiente a la energía cinética, como un funcional de la densidad electrónica.

La base teórica para la DFT actual fue dada recién en 1964 por Hohenberg y Kohn, quienes demostraron que la energía podía expresarse como un funcional de la densidad y que además la densidad verdadera del sistema es la que minimiza este funcional. El teorema de Hohenberg y Kohn [20], es válido tanto para bosones como para fermiones.

La aplicación más importante de la teoría apareció al año siguiente, cuando Kohn y Sham mostraron que a partir de ella es posible escribir una ecuación para orbitales de una partícula, de los cuales se obtiene la densidad electrónica.

Esta formulación nace entonces como una teoría del funcional de la densidad electrónica, sin embargo no fue hasta mediados de los años 1960 cuando las contribuciones de Hohenberg, Kohn y Sham establecieron el formalismo teórico en el que se basa el método usado actualmente.

En 1998 Kohn recibió el premio Nóbel de Química por sus aportes al desarrollo de la DFT.

Más tarde, lo que originalmente se desarrolló en el marco de la teoría cuántica no relativista ligada con átomos estacionarios, se extendió al dominio de la mecánica cuántica dependiente del tiempo y al estudio de la materia condensada. En 1984 Runge y Gross publicaron la generalización del teorema de Hohenberg y Kohn para el caso de problemas dependientes del tiempo bajo condiciones suficientemente generales, lo que sentó las bases para la denominada “Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo” o TDDFT (en sus siglas en inglés) y hoy día ya se habla inclusive de la aplicación de este formalismo en el dominio relativista.

En la actualidad los métodos de cálculo derivados de la Teoría del Funcional de la Densidad son los más utilizados tanto en problemas relacionados con la estructura electrónica de la materia, como en la física de la materia condensada en general y en la química cuántica.

Si bien la resolución de la ecuación de Schrödinger permite describir de forma exacta el comportamiento de sistemas microscópicos, su capacidad de predicción se ve limitada por el hecho de que sus ecuaciones son demasiado complejas de resolver numéricamente o menos aún analíticamente. Con la DFT se pudo abordar este problema reformulándolo, para ser capaz de obtener, por ejemplo, la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, prescindiendo de la función de onda del sistema. Una ventaja esencial a la hora del cálculo, radica en que la densidad de un sistema de N partículas, es una magnitud mucho más simple que la función de onda pues en principio, a diferencia de aquella, depende solo de 3 variables (las coordenadas del punto).

Una desventaja es que salvo en los casos más simples, no se conoce de manera exacta el funcional que relaciona la densidad con la energía del sistema.

A partir de los años '70 el formalismo de la DFT fue ampliamente utilizado para cálculos de física del estado sólido, sin embargo se consideraba que no era lo bastante preciso en cálculos utilizados en el contexto de la química cuántica.

También en esos años esta formulación se aplicó al caso de fluidos homogéneos considerados como un conjunto de esferas duras (HS) con interacciones de tipo atractivas. Con respecto a la contribución de las HS se habían propuesto varias expresiones cerradas para representar la suma de los términos de la expansión correspondiente a la energía libre, como por ejemplo, la forma casi exacta de Carnahan y Starling [21].

Hacia fines de la década del 70, se comenzó a estudiar sistemas no homogéneos como los que aparecen cuando un fluido se adsorbe sobre la superficie de un sólido.

En las décadas de los 80 y los 90 se introdujeron mejoras en la expresión del exceso de energía libre de las HS, componente esencial de la teoría. Primero se supuso que ese término debía depender de una densidad promediada sobre una esfera de diámetro igual al de las esferas duras que componían el fluido. Este procedimiento que está publicado en un trabajo de Tarazona [22], contenía parámetros que se ajustaban para reproducir la función de correlación de dos cuerpos.

En 1989 se propuso otra expresión para el exceso de energía libre de las HS, que no contenía parámetros libres además del correspondiente al diámetro de las esferas duras que representaban a átomos o moléculas del fluido. Esta aproximación propuesta por Rosenfeld [24] y reformulada por Kierlik y Rosinberg [25] se conoce como “Teoría de las Medidas Fundamentales” (FMT).

2.2.2. La teoría aplicada a fluidos: aspectos científicos y tecnológicos

Desde el punto de vista científico, el estudio del estado líquido plantea nuevos desafíos siendo el estado de la materia que presenta mayor dificultad para su comprensión. Mientras que existen buenos modelos teóricos para sólidos y gases, aun no es posible obtener buenos modelos para el carácter intermedio entre estos dos estados de la materia. Durante este siglo se han determinado experimentalmente, con buena precisión, las propiedades termodinámicas de un gran número de líquidos, lo que permite validar los diversos modelos desarrollados, contrastando los resultados que predicen estos modelos con los datos empíricos.

El estudio del estado líquido también resulta de gran importancia desde un punto de vista tecnológico, pues basta recordar que la mayor parte de los procesos industriales tienen lugar en estado líquido. La Ingeniería Química moderna se enfrenta a diario a problemas que requieren el conocimiento de la ecuación de estado de un líquido puro o de una mezcla líquida, de la entalpía de vaporización, de la capacidad calorífica etc. Para determinar estas propiedades se utilizan generalmente ecuaciones de estado empíricas.

Las ecuaciones de estado cúbicas, constituyen sin duda las más populares debido a su simplicidad. van der Waals fue el primero en proponer este tipo de ecuaciones. Desde entonces han aparecido otras, sin duda superiores, como

son la ecuación de Redlich-Kwon-Soave y la de Peng-Robbinson. Todas estas ecuaciones, concebidas en un principio para sustancias puras, han sido extendidas a mezclas, utilizando las denominadas “reglas de mezcla”. Desde el punto de vista tecnológico las virtudes de este tipo de expresiones se relacionan no solo con su sencillez, sino además con la rapidez con la que permiten llevar a cabo los cálculos, características especialmente deseables cuando el cálculo de propiedades termodinámicas debe ocupar solo una pequeña parte del tiempo empleado en el diseño del proceso industrial. Por otro lado, debido fundamentalmente a su génesis, las posibilidades de mejorar las predicciones que se extraen de ellas son muy limitadas. Las desviaciones respecto a los resultados experimentales, que se obtienen a partir de estas ecuaciones, muestran un comportamiento errático que debido al carácter empírico de las mismas hace imposible la tarea de determinar con precisión el origen de tales deficiencias.

En el caso de las mezclas, el carácter predictivo de las ecuaciones de estado cúbicas empíricas, es muy limitado.

Pese a que la utilización de expresiones empíricas sigue ocupando un rol importante, en la actualidad resulta evidente que una mejora sustancial en la precisión de los resultados obtenidos, tanto para sustancias puras como para mezclas, sólo se conseguirá atendiendo a la naturaleza molecular de las interacciones entre partículas y utilizando métodos que se apoyen sobre la base firme creada por la Mecánica Estadística.

Por otro lado, en estos últimos años, debido en parte al desarrollo de la nanotecnología, el formalismo DFT cobró un nuevo impulso en su aplicación a sistemas constituidos por fluidos adsorbidos sobre sustratos sólidos. La capacidad actual de manipulación de la materia en la escala molecular y atómica permite el diseño y fabricación de los más diversos dispositivos que controlan el almacenamiento, circulación y reacción de diversos fluidos entre sí y con materiales sólidos y blandos, contando con canales, válvulas y compuertas en escalas que van desde micrómetros hasta nanómetros. Un panorama de los distintos tipos de aplicaciones posibles, desde dispositivos industriales hasta aparatos a ser utilizados en biología y medicina, está resumido en un trabajo de Squires y Quake (Ref. [26]).

Otra aplicación tecnológica de suma importancia esta relacionada con la utilización de hidrógeno como fuente de energía. En particular, el almacenamiento de hidrógeno molecular confinado en grapheno está tratado en la Ref. [27].

Por todo lo dicho antes se hace conveniente comprender los fenómenos ligados con la adsorción de fluidos sobre superficies. La estructura del fluido adsorbido en un sólido queda determinada por un balance de las interacciones sólido-fluido y fluido-fluido. El fluido adsorbido puede presentarse como líquido o vapor o inclusive en fase sólida, dependiendo de la densidad local. Generalmente el fluido más cercano al sustrato está en fase líquida o inclusive sólida, mientras que el más alejado se encuentra en fase gaseosa. Estos sistemas adsorbidos presentan interfases líquido-vapor cuyas propiedades estructurales y termodinámicas son profusamente analizadas en forma teórica.

2.3. Otras herramientas teóricas

En general los tratamientos de interfases son intrínsecamente dificultosos porque presentan perfiles de la densidad que dependen de la posición, donde además los gradientes pueden ser muy intensos. Para resolver esta clase de sistemas se pueden aplicar, además de la teoría del Funcional de la Densidad, métodos basados en simulaciones de Monte Carlo o algoritmos de cálculo que utilizan el formalismo de la Dinámica Molecular, entre otros. En varios libros de reciente publicación se pueden encontrar resúmenes generales de la evolución de estas formulaciones (ver por ejemplo las referencias [28, 29]).

Comenzaremos este apartado con un breve resumen acerca de estas otras herramientas.

Las teorías modernas del estado líquido, que comenzaron como un intento de describir el comportamiento termodinámico de líquidos simples, como los constituidos por gases nobles en estado líquido [30], pueden agruparse en tres grandes familias:

- 1-Métodos de Simulación.

2-Teorías de ecuaciones integrales.

3-Teorías de perturbaciones.

2.3.1. Métodos de Simulación

Gracias al enorme avance logrado en el desarrollo de los sistemas de cómputo, se ha echo posible determinar las propiedades termodinámicas de diversos fluidos, mediante simulaciones computacionales, utilizando los desarrollos teóricos que se desprenden de la Mecánica Estadística (ver por ejemplo la Ref. [30]).

Las técnicas de simulación computacional comenzaron a desarrollarse a partir de los años 80 con el advenimiento de modernas y poderosas computadoras.

Las simulaciones computacionales requieren como información de entrada el potencial intermolecular. Por otro lado la determinación del potencial de interacción entre átomos o moléculas, es un problema no del todo resuelto, que cae de lleno en el ámbito de la Mecánica Cuántica. Los potenciales intermoleculares, obtenidos a través de cálculos mecánico-cuánticos son todavía poco precisos o directamente inexistentes. A esto se añade la dificultad relacionada con la interacción entre tres o mas cuerpos, que de alguna manera se subsana utilizando potenciales efectivos. Para determinar las propiedades termodinámicas del estado líquido, puede ser necesario un conocimiento del potencial que se origina entre más de dos cuerpos, pues en este estado, átomos o moléculas pueden interactuar no solo de a pares. En la actualidad se conoce muy poco en referencia a potenciales de interacción que involucren a más de dos cuerpos. Por esta razón, todos los métodos de simulación actuales, basados en la Termodinámica Estadística, utilizan como punto de partida potenciales de pares empíricos o semi-empíricos, que pueden considerarse como potenciales de pares efectivos, que dan cuenta entonces de la presencia de este tipo de interacciones.

Las técnicas de simulación habitualmente utilizadas son básicamente dos: la simulación de Monte Carlo (MC) [31] y la Dinámica Molecular [32]. En ambas se trabaja con unos pocos miles de moléculas para evitar un alto costo computacional. La posición y velocidad de estas moléculas evolucionan acorde a determinadas ecuaciones de movimiento.

En el caso de la simulación de Monte Carlo, se busca que las diferentes configuraciones que se van generando, resulten proporcionales al factor de Boltzmann. Este tipo de simulaciones proporcionan solo propiedades de equilibrio del sistema.

En el caso de la Dinámica Molecular se resuelven, para cada configuración generada, las ecuaciones de movimiento del conjunto de átomos o moléculas, teniendo en cuenta las fuerzas y los torques ejercidos sobre esas partículas. En este último caso se obtienen también propiedades dinámicas del sistema en cuestión.

Para ambas técnicas los tiempos de cómputo son generalmente grandes y aumentan rápidamente con el número de partículas involucradas.

2.3.2. Teorías de ecuaciones integrales

Las teorías sobre ecuaciones integrales nacieron a principios de este siglo, merced a los trabajos de Ornatein y Zerntke, que condujeron a la denominada “Ecuación de Ornstein-Zernike” (OZ) [30]. Esta ecuación es en realidad una ecuación integral que relaciona la función de correlación total, con la denominada función de correlación directa. El problema fundamental de las ecuaciones integrales es encontrar una segunda relación entre estas funciones, denominada relación de cierre. Esta relación permite resolver el correspondiente sistema de ecuaciones derivado del formalismo. Las aproximaciones de la teoría están pues contenidas en la relación de cierre. Existen básicamente las siguientes relaciones de cierre:

i-La relación de cierre formulada por Percus y Yevick (PY) [33].

ii-La relación de cierre de cadena hiperconectada (HNC).

iii-La relación de cierre de cadena hiperconectada de referencia (RHNC) [34].

En un trabajo de revisión de Evans, se puede encontrar una derivación de la ecuación de OZ y de algunas de sus relaciones de cierre deducidas a partir de la teoría del funcional de la densidad [35].

Todas estas ecuaciones integrales se han aplicado al estudio de líquidos con diferentes potenciales de pares, donde estos potenciales de interacción generalmente poseen simetría esférica..

En la mayor parte de los casos es necesaria una resolución numérica de la ecuación integral y en muy pocos casos la solución es analítica.

Para el modelo de esferas duras Wertheim [36] encontró una solución analítica de la ecuación de OZ, utilizando la relación de cierre de PY. Esto permitió obtener valores analíticos de la función de distribución radial.

Posteriormente Verlet y Weiss [37] corrigieron empíricamente la solución de la ecuación de OZ con la relación de cierre PY y proporcionaron fórmulas analíticas más precisas para la determinación de la estructura de un fluido de esferas duras.

2.3.3. Teorías de perturbaciones

Las teorías de perturbaciones nacen en los años 50 y se aplican con buenos resultados durante la década de los 60. Se basan en el hecho de que la energía libre de Helmholtz de un líquido que interacciona según un potencial U , puede desarrollarse en torno a la de un “sistema de referencia” que consiste en un modelo de fluido cuyas moléculas interactúan según un potencial U_0 , denominado potencial de referencia en sentido que $U = U_0 + \delta U$, siendo $\|\delta U\| \ll \|U_0\|$.

Los términos del desarrollo en serie, denominados términos perturbativos, implican promedios y fluctuaciones del potencial de perturbación del fluido de referencia.

La elección del sistema de referencia debe satisfacer dos requisitos fundamentales:

i-Garantizar una rápida convergencia del desarrollo de perturbaciones.

ii-Permitir que la estructura y las propiedades termodinámicas del sistema de referencia sean fácilmente determinables.

Así para líquidos simples, encontramos la división del potencial de referencia y perturbación dada por Barker y Henderson (BH) [38] y la dada por Weeks, Chandler y Andersen (WCA) (Ref. [39] y apéndice A).

La primera divide al potencial según su signo y la segunda según el signo de su primera derivada, esto es, el de las fuerzas intermoleculares o interatómicas.

La serie perturbativa converge con mayor rapidez cuando se utiliza la división del potencial según el criterio WCA que cuando se utiliza la división BR. Como bien han puesto de manifiesto los estudios de simulación, son las fuerzas repulsivas las que determinan, a altas densidades, la estructura del fluido [40] provocando una rápida convergencia del desarrollo perturbativo cuando se incluyen totalmente en el sistema de referencia.

El sistema de referencia WCA puede relacionarse fácilmente con un fluido de esferas duras, para el que se dispone de una ecuación de estado, tal como la de Carnahan-Starling [21] y una parametrización muy precisa de la función de distribución radial [37].

Así pues, la utilización del potencial WCA dentro de los esquemas perturbativos permite predecir resultados que están en buen acuerdo con los experimentales, con la ventaja operativa de reducir los tiempos de computo en relación a los empleados en la resolución de las ecuaciones integrales o las simulaciones numéricas

Por lo tanto podemos afirmar que a partir de los años 60 y primera mitad de los 70 se pudieron calcular varias propiedades termodinámicas a partir de un potencial dado [30].

Capítulo 3

Teoría del Funcional de la densidad

3.1. Introducción al formalismo

Un modelo de fluido simple consiste en un sistema de N partículas de masa m , que interactúan entre si en principio de a pares mediante un potencial U . Consideramos también que cada una de estas partículas, ubicadas en las posiciones “ \mathbf{r}_i ”, pueden estar sometidas a un potencial externo U_{ext} . Podemos describir a este sistema mediante un hamiltoniano de la forma:

$$H_T = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i,j} U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + U_{ext}(\mathbf{r}). \quad (3.1)$$

Las características físicas del sistema están contenidas en la función de estado ψ , solución de la ecuación de Schrödinger:

$$H_T \psi = E \psi. \quad (3.2)$$

(E representa a la energía) El estado ψ será una función dependiente, a priori, de $N+1$ variables: $\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$. Luego, la densidad (función de un cuerpo) puede ser obtenida a partir de la expresión:

$$\rho(r_1) = N \frac{\int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \psi^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}{\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \psi^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}. \quad (3.3)$$

Existe más de un esquema de aproximaciones para abordar este problema de muchos cuerpos.

Un posible camino para su tratamiento proviene justamente del teorema de Hohenberg, Kohn [20] y Mermin [41], que demuestra la existencia de una relación bi-unívoca entre la densidad ρ y el potencial externo aplicado al sistema (U_{ext}):

$$U_{ext}(\mathbf{r}) \iff \rho(\mathbf{r}). \quad (3.4)$$

Para nuestro sistema de N partículas con interacciones, sometido a un potencial externo, podemos construir el gran potencial “ Ω ”, como un funcional de la densidad del sistema:

$$\Omega[\rho, U_{ext}] = F_{int}[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) U_{ext}(\mathbf{r}) - \mu N. \quad (3.5)$$

En esta expresión μ es el potencial químico y F_{int} representa la energía libre intrínseca de Helmholtz. Esta se define como la energía libre del sistema de N partículas cuando no interactúa con ningún medio externo.

El número de partículas se puede expresar en función de la densidad, a través de la expresión:

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.6)$$

Mediante el gran potencial se puede obtener la densidad, resolviendo el siguiente problema variacional:

$$\frac{\delta \Omega[\rho, U_{ext}]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0, \quad (3.7)$$

o equivalentemente:

$$\frac{\delta F_{int}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mu - U_{ext}(\mathbf{r}). \quad (3.8)$$

La energía libre intrínseca de Helmholtz del sistema se puede construir a partir de la función de partición canónica $Q_N(V, T)$:

$$F_{int}(V, T) = -k_B T \ln Q_N(V, T). \quad (3.9)$$

Esta energía se puede escribir como suma de una energía que corresponde a un gas ideal (F_{id}), adicionada a una energía debida a las interacciones entre las partículas, donde a su vez, para nuestro modelo, esta última se puede pensar compuesta por dos términos: uno ligado con la de un sistema de esferas rígidas con interacciones puramente repulsivas F_{HS} y el otro asociado a las interacciones atractivas de un conjunto de moléculas perfectamente esféricas F_{att} . O sea:

$$F_{int} = F_{id} + F_{HS} + F_{att}. \quad (3.10)$$

3.1.1. Fluidos homogéneos

Los fluidos homogéneos son aquellos donde la densidad constituye un campo escalar uniforme.

La función de partición canónica [42] contiene al hamiltoniano escrito en términos de un potencial de interacción de pares $U(\mathbf{r}_{ij})$, donde $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ y de la energía cinética de las N partículas $p_i^2/2m$:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N U(\mathbf{r}_{i,j}). \quad (3.11)$$

Luego, en el caso clásico:

$$\begin{aligned} Q_N(V, T) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int \exp \left[-\beta \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N U(\mathbf{r}_{i,j}) \right) \right] dp_1 \dots dp_N = \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int \exp \left[-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \right] dp_1 \dots dp_N. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \int \dots \int \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N U(\mathbf{r}_{i,j}) \right] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \\
& = \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{3N} \int \dots \int \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N U(\mathbf{r}_{i,j}) \right] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \\
& = \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{3N} Z_N(V, T). \tag{3.12}
\end{aligned}$$

En esta expresión $\beta = 1/k_B T$ y k_B es la constante de Boltzmann.

En la Ec (3.12), las interacciones entre las partículas están contenidas en la denominada integral de configuración representada por:

$$Z_N(V, T) = \int \dots \int \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N U(\mathbf{r}_{i,j}) \right] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N. \tag{3.13}$$

El resto de esta expresión se puede identificar con la energía cinética de un sistema de N partículas donde se pueden despreciar los efectos cuánticos.

La función de partición canónica se factoriza entonces en términos que expresan el comportamiento ideal del sistema y otros términos que dan cuenta de las interacciones entre las partículas. Es decir:

$$Q_{N-int}(V, T) = Q_{N-id}(V, T) \frac{Z_N(V, T)}{V^N} = Q_{N-id} Q_{N-inter}. \tag{3.14}$$

Seguidamente expresamos cada uno de estos factores para luego escribir las correspondientes energías libres asociadas con ellos

3.1.1.1. Función de partición correspondiente a gas ideal

A-Gas ideal clásico:

El factor asociado al gas ideal se obtiene considerando que los términos relacionados con las interacciones (U_{ij}) son idénticamente nulos. De esta manera la función de partición se escribe como:

$$Q_{N-id}(V, T) = \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{1/2} \right]^{3N} Z_N^0(V, T) = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} Z_N^0(V, T) = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}}, \tag{3.15}$$

donde Λ es la longitud de onda de D'Broglie definida por:

$$\Lambda = h/(2\pi m k_B T)^{1/2}. \tag{3.16}$$

En equilibrio termodinámico la energía libre intrínseca de Helmholtz de gas ideal se relaciona con la función de partición canónica mediante la Ec. (3.9), de esta manera:

$$F_{N,id}(V, T) = -k_B T \left[N \ln \left(\frac{\Lambda^3}{V} \right) + N \ln N - N \right] = k_B T N \left[\ln \left(\frac{\Lambda^3 N}{V} \right) - 1 \right], \tag{3.17}$$

así, la energía libre por unidad de volumen se expresa como:

$$\frac{F_{N,id}(V,T)}{V} = k_B T \rho [\ln(\Lambda^3 \rho) - 1], \quad (3.18)$$

donde:

$$\rho = \frac{N}{V}, \quad (3.19)$$

representa la densidad en el caso de un fluido homogéneo.

B-Gas ideal cuántico:

La energía libre para un gas de bosones se puede escribir como:

$$\frac{F_{N,id}(V,T)}{V} = k_B T \rho \left[\ln(\Lambda^3 \rho) - \frac{1}{\Lambda^3 \rho} g_{5/2}(\Lambda^3 \rho) \right], \quad (3.20)$$

donde la función:

$$g_{5/2}(\rho \Lambda^3) = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(\rho \Lambda^3)^s}{s^{5/2}}. \quad (3.21)$$

Nótese que si $\rho \Lambda^3 \ll 1$, o sea si las moléculas están muy distanciadas en comparación con la longitud de onda de D'Broglie que tienen asociadas, se recupera la expresión clásica de la energía libre.

3.1.1.2. Función de partición asociada con las interacciones:

La función de partición asociada a un sistema de N partículas que interactúan entre sí y que aquí hemos denotado por $Q_{N,inter}$, se escribe en función de la integral de configuración:

$$Q_{N,inter}(V,T) = \frac{Z_N(V,T)}{V^N}. \quad (3.22)$$

A partir de esta última expresión se puede obtener la energía libre de Helmholtz asociada a las interacciones entre las partículas que constituyen al fluido:

$$\begin{aligned} F_{N,inter}(V,T) &= -K_B T \ln [Q_{N,inter}(V,T)] = \\ &= -K_B T \ln \left[\frac{Z_N(V,T)}{V^N} \right]. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Luego la energía libre, por unidad de volumen, se escribe como:

$$\frac{F_{N,inter}(V,T)}{V} = -K_B T \frac{1}{V} \ln \left(\frac{Z_N(V,T)}{V^N} \right). \quad (3.24)$$

Por otro lado, podemos expandir la exponencial que compone a $Z_N(V,T)$. Considerando que las interacciones se suceden mayormente de a pares, el integrando se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N U(r_{i,j}) \right] = \prod_{\text{pares}} \exp[-\beta U(r_{i,j})]. \quad (3.25)$$

Si luego consideramos que el potencial de interacción entre dos partículas depende solo de la distancia que separa a dichas partículas.

O sea si:

$$U(\mathbf{r}_{i,j}) = U(\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|) = U(r_{ij}) \quad (3.26)$$

(aproximación valida en un modelo de fluido donde se considera que las moléculas que lo componen son perfectamente esféricas) podemos escribir todo en términos de la denominadas funciones de Mayer (f_{ij}) [45].

$$\exp[-\beta U(r_{i,j})] = 1 - \beta U(r_{i,j}) + \frac{1}{2}\beta^2 U^2(r_{i,j}) + \dots = 1 + f_{ij}. \quad (3.27)$$

Salvo en caso en que las partículas estén muy cercas, como ocurre para fluidos muy densos, f_{ij} es pequeña y entonces el siguiente desarrollo, donde se retienen solamente los términos que corresponden a diagramas irreducibles [46], reproduce adecuadamente al integrando:

$$\begin{aligned} \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N U(r_{i,j})\right] &= \prod_{\text{pares}} \exp[-\beta U(r_{i,j})] = \prod_{\text{pares}} [1 + f_{ij}] = \\ &= \sum_{ij} f_{ij} + \sum_{ijk} f_{ij} f_{jk} f_{ki} + \dots, \end{aligned} \quad (3.28)$$

luego:

$$\begin{aligned} \frac{Z_N(V,T)}{V^N} &= \frac{1}{V^N} \int \dots \int \left[\sum_{ij} f_{ij} + \sum_{ijk} f_{ij} f_{jk} f_{ki} + \dots \right] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = \\ &= 1 + \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{V^2} \int \int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{N(N-1)(N-2)}{6} \frac{1}{V^3} \int \int \int f_{12} f_{13} f_{23} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \dots \end{aligned} \quad (3.29)$$

y en el límite termodinámico:

$$\frac{N}{V} \simeq \frac{N-1}{V} \simeq \frac{N-2}{V} \simeq \dots \simeq \rho. \quad (3.30)$$

Si se tiene en cuenta además, que los términos integrales son términos de corrección, por ende pequeños, entonces se puede aplicar la aproximación: $\ln(1+x) \simeq x$.

Luego:

$$\begin{aligned} \frac{F_{N,inter}(V,T)}{V} &= -K_B T \frac{1}{V} \ln\left(\frac{Z_N(V,T)}{V^N}\right) = \\ &= -k_B T \frac{1}{V} \ln\left[1 + \frac{1}{2}\rho^2 \int \int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{6}\rho^3 \int \int \int f_{12} f_{13} f_{23} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \dots\right] = \\ &= -k_B T \frac{1}{V} \left[\frac{1}{2}\rho^2 \int \int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{6}\rho^3 \int \int \int f_{12} f_{13} f_{23} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \dots \right]. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Esto último constituye un desarrollo en potencias de la densidad (desarrollo virial).

Análisis de las correspondientes contribuciones a la energía:

Antes de escribir las contribuciones a la energía libre de Helmholtz intrínseca que se derivan del desarrollo de la integral de configuración, hacemos algunas consideraciones respecto del potencial de interacción de las partículas que constituyen al fluido. Para lo que sigue asumiremos que:

1-Este potencial se puede descomponer como la suma de un potencial repulsivo U_{rep} , que actúa hasta una distancia r_0 y otro atractivo U_{att} que actúa para distancias mayores a r_0 . Vale decir:

$$U = \begin{cases} U_{rep} & r < r_0 \\ U_{att} & r \geq r_0 \end{cases}. \quad (3.32)$$

2-Se considera que el sistema consta de N esferas duras de radio r_0 , luego:

$$U_{rep} \equiv \infty \quad r < r_0. \quad (3.33)$$

Teniendo en cuenta todo esto se pueden calcular las contribuciones a diferentes órdenes.

A-contribución a orden cuadrático:

$$\begin{aligned} \frac{F_{N,inter}^{(2)}(V, T)}{V} &= -k_B T \frac{1}{2V} \rho^2 \int \int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = -k_B T \frac{1}{2} \rho^2 4\pi \int_0^\infty f_{12}(r) r^2 dr = \\ &= -2\pi k_B T \rho^2 \left[\int_0^{r_0} (-1) r^2 dr + \int_0^\infty \left[\exp\left(\frac{U_{att}(r)}{k_B T}\right) - 1 \right] r^2 dr \right] \Rightarrow \\ \frac{F_{N,inter}^{(2)}(V, T)}{V} &= \frac{2\pi}{3} k_B T r_0^3 \rho^2 + 2\pi \rho^2 \int_{r_0}^\infty U_{att}(r) r^2 dr. \end{aligned} \quad (3.34)$$

El primer término de la derecha en la última expresión, está relacionado con la energía libre de un sistema de esferas duras, mientras que el segundo está ligado a un sistema de N partículas con interacciones de tipo atractivas.

B-contribución a órdenes superiores:

En las contribuciones a mayor orden en la densidad, solo se retiene el potencial repulsivo de esferas duras. Así, por ejemplo a tercer orden, la corrección se escribe como:

$$\frac{F_{N,inter}^{(3)}(V, T)}{V} = -k_B T \frac{1}{6V} \rho^3 \int \int \int f_{12} f_{13} f_{23} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 = k_B T \frac{5}{16} \left(\frac{2\pi}{3} r_0^3 \right)^2 \rho^3. \quad (3.35)$$

donde:

$$\eta = \frac{\pi}{6} r_0^3 \rho, \quad (3.36)$$

es la fracción de volumen ocupado por las esferas duras (fracción de empaquetamiento).

Luego, la corrección a tercer orden se puede escribir como:

$$\frac{F_{N,inter}^{(3)}(V, T)}{V} = k_B T \rho 4\eta. \quad (3.37)$$

Análogamente es posible expresar las correcciones a cuarto y quinto orden:

$$\frac{F_{N,inter}^{(4)}(V, T)}{V} = k_B T \rho 5\eta^2, \quad (3.38)$$

$$\frac{F_{N,inter}^{(5)}(V, T)}{V} = k_B T \rho \frac{3673}{600} \eta^3. \quad (3.39)$$

Algunos de estos términos fueron calculados por Ree y Hoover [47].

De esta forma la expresión de la energía libre intrínseca queda escrita como:

$$\begin{aligned} \frac{F_{int}(V, T)}{V} = k_B T \rho \left[\ln(\Lambda^3 \rho) - 1 \right] + k_B T \rho \left[4\eta + 5\eta^2 + \frac{3673}{600}\eta^3 + \dots \right] + \\ + 2\pi\rho^2 \int_{r_0}^{\infty} U_{att}(r)r^2 dr. \end{aligned} \quad (3.40)$$

La suma de términos, correspondientes a la contribución de esferas duras, para un número infinito de términos, fue evaluada de manera aproximada por Carnahan y Starling [21], el resultado es:

$$4\eta + 5\eta^2 + \frac{3673}{600}\eta^3 + \dots \simeq \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} = \Delta f_{HS}[\rho] \quad (3.41)$$

El término $\Delta f_{HS}[\rho]$ es la densidad de exceso de energía libre para un gas de esferas rígidas.

Luego, atendiendo a como se escribe el término correspondiente al gas ideal, podemos distinguir dos situaciones:

1-Caso clásico:

$$\frac{F_{N,int}(V, T)}{V} = k_B T \rho \left[\ln(\Lambda^3 \rho) - 1 \right] + k_B T \rho \Delta f_{HS}[\rho] + 2\pi\rho^2 \int_{r_0}^{\infty} U_{att}(r)r^2 dr. \quad (3.42)$$

2-Caso cuántico:

$$\frac{F_{N,int}(V, T)}{V} = k_B T \rho \left[\ln(\Lambda^3 \rho) - \frac{1}{\Lambda^3 \rho} g_{5/2}(\Lambda^3 \rho) \right] + k_B T \rho \Delta f_{HS}[\rho] + 2\pi\rho^2 \int_{r_0}^{\infty} U_{att}(r)r^2 dr. \quad (3.43)$$

3.2. Funciones de correlación

Las funciones de correlación de uno y dos cuerpos, se pueden obtener, a partir del exceso de energía libre F_{exc} [Ec.(3.51)]. En el caso en que el fluido interactúe con campos externos, este término contiene además de la energía debida a interacciones internas, la que corresponde a los campos externos. Estas funciones se obtienen entonces mediante derivación funcional del exceso de energía libre (Ecs. 20 y 22 de la Ref [35]).

$$c^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{\delta \left(\frac{1}{k_B T} F_{exc}[\rho] \right)}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (3.44)$$

$$c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{\delta^2 \left(\frac{1}{k_B T} F_{exc}[\rho] \right)}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')}. \quad (3.45)$$

3.3. Fluidos no homogéneos: Teorías locales y no locales

Las primeras teorías desarrolladas en el contexto del funcional de la densidad fueron las denominadas teorías de aproximación local de la densidad (LDA).

La LDA se basa en la termodinámica de un fluido uniforme, $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0$, para el cual:

$$F[\rho] = N f(\rho_0), \quad (3.46)$$

siendo $f(\rho_0)$ la energía libre de Helmholtz por partícula.

De esta manera la formulación LDA consiste simplemente en una generalización de la Ec. (3.46) para el caso no uniforme. Teniendo en cuenta la expresión para el número de partículas [Ec. (3.6)]:

$$F_{LDA} = \int \rho(\mathbf{r})f(\rho_r)d\mathbf{r}. \quad (3.47)$$

Esta aproximación se puede justificar si consideramos un fluido que presenta variaciones espaciales muy suaves de la densidad. De alguna manera es como tratar al fluido no homogéneo como trozos independientes de fluido homogéneo.

Su validez en sistemas clásicos es muy limitada (no así en sistemas cuánticos, donde el menor alcance de las correlaciones la convierte en una aproximación razonablemente buena en muchas situaciones).

La formulación LDA es exacta para el gas ideal, de hecho es el único sistema que se describe adecuadamente con esta aproximación. Para corroborar esto basta con introducir la Ec. (3.47) en la Ec. (3.45). El resultado es:

$$c^{(2)}(\mathbf{r}) \approx \delta(\mathbf{r}). \quad (3.48)$$

Es decir esta aproximación no tiene en cuenta las interacciones en un entorno del punto, despreciando por lo tanto los efectos de las correlaciones.

El modelo LDA se puede mejorar con un desarrollo en gradientes de la densidad (formalismo denominado “SGA”) Reescribiendo la Ec. (3.47) en términos de la energía libre por unidad de volumen:

$$f(\rho(r)) = \rho(r)\psi(\rho(r)), \quad (3.49)$$

y truncando este desarrollo en el segundo término de la expansión [35]. Resulta entonces:

$$F_{SGA}[\rho] = \int dr [f(\rho(r)) + f_2(\rho(r))(\nabla\rho(r))^2 + \dots], \quad (3.50)$$

donde $f(\rho(r))$, corresponde a la energía libre del sistema uniforme y el termino $f_2(\rho(r))$ (y los sucesivos términos, en caso de continuar la expansión) tiene en cuenta las variaciones espaciales de la densidad.

Para obtener la expresión de $f_2(\rho(r))$ tenemos que imponer alguna condición adicional a nuestro funcional, como por ejemplo que reproduzca la respuesta lineal esperada cuando perturbamos el sistema. La aproximación SGA es válida incluso en situaciones donde la densidad varía fuertemente, pero con la estricta restricción de que dicho cambio ha de producirse a lo largo de una distancia muy grande en comparación al rango de variación del potencial intermolecular. En la práctica esta restricción limita mucho el uso de SGA, si bien se ha usado con éxito para describir las características de la interfase líquido-vapor cerca de un punto crítico, problemas con interfases líquido-líquido en mezclas, problemas de mojado, etc.

Las teorías no locales del funcional de la densidad (NLDF), a diferencia de las locales, tienen en cuenta las correlaciones moleculares de corto rango y entonces proveen una herramienta imprescindible para estudiar sistemas inhomogéneos con fuertes variaciones en el perfil de la densidad. Estos problemas aparecen por ejemplo en el estudio de la adsorción de fluidos simples sobre sustratos sólidos. Los métodos derivados de NLDF describen apropiadamente fenómenos tales como transiciones de fase, condensación capilar, fenómenos de mojado etc.

Los formalismos no locales dan cuenta también de las oscilaciones que aparecen en el perfil de la densidad cuando el fluido se adsorbe sobre una pared, resultado evidenciado tanto en simulaciones de Montecarlo como de Dinámica Molecular, que esta ausente en los cálculos llevados adelante mediante los formalismos locales.

En el caso de NLDF se destacan dos formulaciones: una de ellas debida a Tarazona, Evans y Henderson, la que hemos denominado “SDA” (smoothed density approximation) utiliza un campo de densidades promediado con

ciertos factores de peso que constituyen parámetros libres de la teoría .

El otro formalismo, denominado Teoría de las Medidas Fundamentales (FMT) desarrollado por Rosenfeld, Kierlik y Rosinberg, no contiene parámetros libres.

Otras consideraciones referidas a los formalismos LDA y SDA son las siguientes [23]:

i-Cuando se estudian transiciones de mojado (wetting), las teorías locales a diferencia de la SDA, sobreestiman el ángulo de contacto entre la pared y el fluido en una situación de mojado parcial.

ii-En contraste con las predicciones de LDA este formalismo describe adecuadamente la coexistencia líquido-gas, en sistemas fluidos bidimensionales confinados en poros muy estrechos a temperaturas inferiores a la crítica.

iii-Para otro lado, cuando se estudia la transición capilar de fluidos confinados entre paredes, transición donde se pasa de un líquido denso a un gas diluido a presiones mayores a la de saturación, las líneas de coexistencia capilar calculadas mediante LDA no difieren demasiado de las obtenidas mediante cálculo de SDA. Esto sugiere que las correlaciones de corto alcance no son , en este caso, importantes.

iv-Para una situación de mojado parcial, la presión de condensación obtenida mediante SDA esta en buen acuerdo con las predicciones que hace la ley de Laplace o Kelvin para adsorción en poros estrechos (con radios superiores a los cinco diámetros moleculares) o paredes distanciadas en unos pocos diámetros moleculares.

En este trabajo utilizamos fundamentalmente el modelo FMT aunque presentamos una breve descripción de ambos formalismos.

3.3.1. Formalismo de Tarazona-Evans-Henderson

El tratamiento de sistemas no homogéneos conlleva, con los anteriores métodos, la evaluación de $f(\rho_r)$ [Ec. (3.49)] en situaciones donde ρ toma valores muy altos. En tales circunstancias el comportamiento de un sistema uniforme será presumiblemente muy diferente al que presentara el sistema real. Un ejemplo de esto último lo constituye el caso de un fluido de esferas duras. En este caso no podríamos tratar situaciones en donde la densidad local supere el límite de empaquetamiento máximo.

Los funcionales capaces de tratar dichos sistemas se desarrollaron principalmente en la década de los 80 (Refs. [48, 22, 50]). Se utilizaron para ello técnicas como el desarrollo del exceso de la energía libre ($F_{exc}[\rho]$) alrededor de la densidad del fluido uniforme, el desarrollo perturbativo alrededor de un fluido de referencia bien conocido etc. Siguiendo las ideas de Nordholm [51], Tarazona propuso introducir correcciones no locales al funcional mediante el uso de una distribución de densidad pesada (coarse grained) $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ que es una función no local de $\rho(\mathbf{r})$, en cada punto \mathbf{r} del sistema fluido. Se puede imaginar a $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ como si fuera una especie de densidad promediada en un volumen relacionado con el alcance de las interacciones. Los picos en la densidad local, son suavizados en $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ y no se corre el riesgo de evaluar la energía libre en puntos donde el empaquetamiento alcanza valores carentes de sentido físico. En esta aproximación la energía libre de exceso, ligada con las esferas duras, se escribe como:

$$F_{exc-HS}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \Delta f_{HS}[\bar{\rho}(\mathbf{r})], \quad (3.51)$$

donde Δf_{HS} es la densidad de exceso de energía libre por partícula que corresponde al sistema uniforme. Para el sistema de esferas duras de diámetro σ podemos usar la ecuación de estado de Carnahan-Starling [21].

Para poder operar con la Ec. (3.51) es necesaria una descripción de $\bar{\rho}(\mathbf{r})$. Una posibilidad es (Refs. [49, 52]).

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \int d^3r' \rho(\mathbf{r}') w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \quad (3.52)$$

donde $w(r)$ es una función peso.

Para determinar las funciones de peso se imponen dos condiciones:

i-La función de peso debe estar normalizada

ii-El funcional debe recuperarse, de forma razonable, el límite correspondiente a un fluido uniforme.

Es decir, en la manera de lo posible, la función de correlación directa que resulta de la diferenciación funcional [Ec. 3.45] ha de estar en buen acuerdo con la aproximación de Percus-Yevick [33], que constituye una aproximación referente en la teoría de líquidos homogéneos.

La elección más sencilla posible para $w(r)$ es la función escalón:

$$w(r) = \begin{cases} \frac{3}{4\pi}\sigma^{-3} & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} . \quad (3.53)$$

Esta elección reproduce una característica importante de la función de correlación directa, como la discontinuidad en $r = \sigma$, pero sobrestima el alcance de la misma. Aun así, se obtiene un funcional que proporciona resultados cualitativamente buenos en problemas donde se estudian interfases entre fluidos de esferas duras y una pared dura o transiciones fluido-sólido [49, 52].

Tarazona [22], propuso una función de peso con una dependencia en la densidad para mejorar la descripción de la función de correlación directa $c(r)$ que se desprende del funcional. Con esta nueva función la densidad pesada resulta:

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \int d^3r' \rho(\mathbf{r}') w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \bar{\rho}(\mathbf{r})) . \quad (3.54)$$

Esta nueva definición introduce, al hacer la derivada funcional, nuevos términos en $c(r)$ y por tanto se puede obtener un peso que reproduzca mejor las correlaciones de volumen.

Se asume que $w(\mathbf{r}, \rho)$ se puede desarrollar en una serie de potencias de la densidad:

$$w(\mathbf{r}; \rho) = w_0(\mathbf{r}) + w_1(\mathbf{r})\rho + w_2(\mathbf{r})\rho^2 + \dots . \quad (3.55)$$

La condición de normalización sobre $w(\mathbf{r}, \rho)$ implica necesariamente:

$$\int d\mathbf{r} w_i(r) = \begin{cases} 1 & i = 0 \\ 0 & i = 1, 2, \dots \end{cases} . \quad (3.56)$$

Usando el desarrollo en potencias de la densidad de $w(r)$ dado por la Ec. (3.55) y diferenciando el funcional según la Ec. (3.45) se obtiene un desarrollo en potencias de la densidad de la función de correlación directa. Podemos comparar dicho desarrollo con el que se obtiene de una expansión del virial de $c(r)$ y de esa forma recabar la información necesaria para calcular las funciones de peso w_i .

De esta manera $w_0(r)$ es de nuevo la función escalón dada por la Ec. (3.53) y para $w_1(r)$ se obtiene una ecuación integral que ha de resolverse numéricamente.

Para el resto de coeficientes w_i , $i \geq 2$ se necesitan también los términos del desarrollo de $\Delta f_{HS}(\rho)$.

Nótese que en este punto hay una pequeña inconsistencia: por un lado se utiliza la ecuación de estado de Carnahan-Starling y por otro se pretende recuperar las correlaciones de la aproximación de Percus-Yevick. Sin embargo, las correlaciones y la energía de exceso por partícula, están relacionadas por medio de la integral de volumen de la $c(r)$. Debido a esta inconsistencia no es posible la identificación término a término de w_i para $i \geq 2$. Una alternativa para lograr consistencia, es truncar el desarrollo de la Ec. (3.55) en $i = 2$, realizando un ajuste de la función de

peso $w_2(r)$, para que se obtenga una buena descripción de $c(r)$ en todo el rango de densidades (si se trunca el desarrollo en $i = 1$ únicamente se reproduce el comportamiento de $c(r)$ en un rango de densidades pequeño). Sin seguir incursionando en el desarrollo del método, transcribimos a continuación los resultados que se obtienen para las funciones de peso

$$w_0(r) = \begin{cases} \frac{3}{4\pi\sigma^3} & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}, \quad (3.57)$$

$$w_1(r) = \begin{cases} 0,475 - 0,648 \left(\frac{r}{\sigma}\right) + 0,113 \left(\frac{r}{\sigma}\right)^2 & r < \sigma \\ 0,288 \left(\frac{\sigma}{r}\right) - 0,924 + 0,764 \left(\frac{r}{\sigma}\right) - 0,187 \left(\frac{r}{\sigma}\right)^2 & \sigma < r < 2\sigma \\ 0 & r > 2\sigma \end{cases}, \quad (3.58)$$

$$w_2(r) = \begin{cases} \frac{5\pi\sigma^3}{144} (6 - 12) \left(\frac{r}{\sigma}\right) + 0,113 \left(\frac{r}{\sigma}\right)^2 & r < \sigma \\ 0,288 \left(\frac{\sigma}{r}\right) - 0,924 + 0,764 \left(\frac{r}{\sigma}\right) - 0,187 \left(\frac{r}{\sigma}\right)^2 & \sigma < r < 2\sigma \\ 0 & r > 2\sigma \end{cases}. \quad (3.59)$$

Luego, con la $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ así construida, se recupera la $c(r)$ de Percus-Yevick en un rango de densidades muy amplio. El funcional que se obtiene en la aproximación SDA, construido de esta manera, es capaz de describir satisfactoriamente situaciones espacialmente muy inhomogéneas como las que aparecen en problemas de sólidos de esferas duras o de interfases entre esferas duras y paredes duras [22].

Existen otras teorías donde se trabaja con densidades promediadas, podemos citar al respecto la teoría de Curtin y Ashcroft [53]. En esta formulación en lugar de hacer una expansión en densidad para calcular las funciones de peso, estas se calculan numéricamente para que el funcional recupere la correlación de Percus-Yevick en todo el rango de densidades. En este último caso el costo computacional es mucho mayor.

También merecen una mención las teorías SDA basadas en un peso que es independiente de la posición, por ejemplo la MSDA (o MWDA) de Denton y Ashcroft [54], o la GELA de Lutsko y Baus [55].

La implementación de estas aproximaciones es más sencilla a costa de una descripción más rudimentaria del sistema.

3.3.2. Teoría de las Medidas Fundamentales (FMT)

En la última década del siglo XX, Rosenfeld propuso lo que denomino “Teoría de las Medidas Fundamentales” (FMT) y en base a ella obtuvo un nuevo tipo de funcionales [24, 56, 25]. Estos funcionales son específicos para cuerpos duros (discos, esferas, cilindros etc) y tienen una estructura completamente diferente a los derivados de la aproximación SDA, basada en la geometría molecular en lugar del volumen excluido entre dos partículas. Esta teoría fue desarrollada en principio para tratar problemas de mezclas de fluidos.

En su formulación original, la energía de exceso para una mezcla de esferas duras se puede escribir como:

$$\frac{F_{exc-HS}[\rho_i(\mathbf{r})]}{k_B T} = \int d\mathbf{r}' \Delta f_{HS} [n_\alpha(\mathbf{r}')], \quad (3.60)$$

donde ρ_i es la densidad de la especie i y Δf_{HS} se escribe como función de las n_α , que constituyen promedios de las medidas fundamentales de las partículas (radio, sección, volumen etc):

$$n_\alpha(\mathbf{r}') = \sum_i \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}) \omega_i^{(\alpha)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (3.61)$$

Las funciones peso $\omega_i^{(\alpha)}$ están relacionadas con la geometría de las partículas que constituyen el fluido (átomos o moléculas) y son el punto clave en la teoría. El valor de α esta ligado con la dimensionalidad del espacio, a la que denominaremos D ($0 < \alpha < D$). Estos pesos se obtienen llevando a cabo una descomposición de la función de Mayer [45], en términos de sumas de convoluciones de funciones peso. En el caso de esferas duras existe una única descomposición de este tipo que involucra 6 funciones $\omega_i^{(\alpha)}$. En el caso particular en que la dimensión del espacio es 3, dos funciones de peso son escalares y representan el volumen y la superficie de la esfera y una tercera es un vector de superficie (las restantes son proporcionales a estas tres). Haciendo un análisis dimensional y teniendo en cuenta las relaciones que se obtienen de la teoría de partícula escalada [57, 58], (en particular que abrir en un fluido uniforme una cavidad esférica de radio $R \rightarrow \infty$ supone un trabajo que vale: PV , donde P es la presión y V el volumen de dicha cavidad) se obtiene fácilmente una expresión para la energía de exceso. El funcional así construido, predice adecuadamente los resultados que aparecen en problemas con campos de densidad altamente no uniformes (problemas donde se estudia la adsorción de esferas duras sobre una pared dura).

Otras ventajas importantes de la FMT están relacionadas con el echo de que las funciones de correlación se obtienen rápidamente a partir de los pesos. Al aplicarla a un fluido uniforme monocomponente, el funcional de Rosenfeld recupera la ecuación de estado y la correlación de Percus-Yevick (nótese la diferencia con las teorías SDA, construidas explícitamente para que se obtenga este comportamiento).

A pesar de estas ventajas, el funcional presenta ciertos problemas en el estudio del sólido de esferas duras, pues predice que es siempre inestable frente al líquido. En una fase sólida cada partícula está confinada en una cavidad cuasi-0D donde, en promedio la ocupación varía entre 0 y 1. Cuando se estudia el límite 0D con el funcional de Rosenfeld, se obtiene una divergencia en la energía libre, que en esencia es el origen del fallo de la teoría. Esta interpretación propició el desarrollo de funcionales basados en FMT desde otro punto de vista, conocido como reducción dimensional (dimensional crossover). En este caso, se le impone al funcional que recupere el límite exacto en cavidades cuasi-0D [59, 60]. El resultado son funcionales que al aplicarlos en otras dimensiones, recuperan la solución exacta de Percus-Yevick en 1D [61] y en 2D, la solución que arroja la teoría de partícula escalada.

En tres dimensiones sin embargo, se obtiene una ecuación de estado que no produce resultados aceptables. Para resolver este inconveniente, Tarazona [62], propuso una modificación en uno de los términos del funcional de Rosenfeld incorporando un peso tensorial. Dicho funcional no tiene divergencias en el límite 0D, recupera el resultado exacto en 1D y reproduce la función de correlación y la ecuación de estado de Percus-Yevick para el fluido uniforme. Respecto a la fase sólida, describe adecuadamente la estructura aunque falla en la predicción de densidades de coexistencia debido a que el fluido se describe con la ecuación de estado de Percus-Yevick. Se pueden mejorar las predicciones para la coexistencia si se modifica el funcional de forma que se obtenga la ecuación de estado de Carnahan-Starling [63], pero entonces empeora la descripción del sólido.

3.3.2.1. Aspectos formales de la teoría

Como se expreso antes, la formulación FMT está inspirada en la existencia de analogías entre las teorías de partícula escalada y la de Percus-Yevick para esferas rígidas. La teoría de partícula escalada, en este contexto, solo aporta la termodinámica del problema.

La derivación de la teoría FMT [30, 64], parte de una observación inferida de la expresión de Percus-Yevick, relacionada con la función de correlación directa de dos partículas, correspondiente a un fluido de esferas duras. Podemos expresar la función de correlación como:

$$c(x) = \begin{cases} -\lambda_1 - 6\eta\lambda_2x - \frac{1}{2}\eta\lambda_1x^3 & x < 1 \\ 0 & x > 1 \end{cases}, \quad (3.62)$$

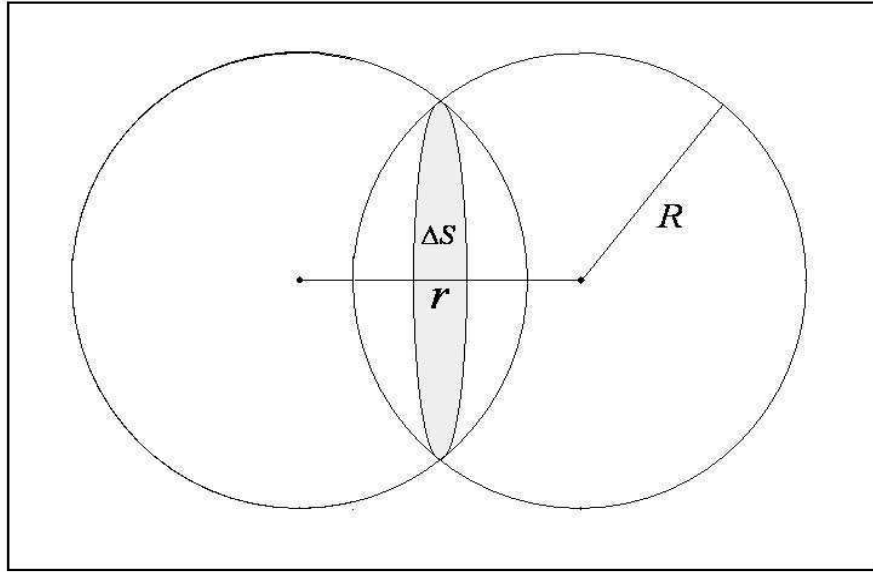


Figura 3.1:

Geometría de dos esferas rígidas que se intersecan. La teoría FMT se basa en el contenido geométrico de la función de correlación correspondiente, en este caso, a dos esferas rígidas que se intersecan. En la figura, R corresponde al radio de las esferas y r es la distancia entre sus centros. El sector ΔS marca el área transversal de intersección.

donde: $x = r/d$, η es la fracción de empaquetamiento y:

$$\lambda_1 = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4}, \quad (3.63)$$

$$\lambda_2 = \frac{-(2 + \eta)^2}{4(1 - \eta)^4}. \quad (3.64)$$

La Ec. (3.61) puede ser rescrita en función de ciertas cantidades que caracterizan la geometría de dos esferas que se intersecan. Estas esferas tienen radio “ R ” y están separadas una distancia “ r ”, donde:

$$r < 2R$$

En la Fig. 3.1 se puede observar un esquema de la situación.

Las cantidades mencionadas son: el volumen de intersección “ ΔV ”, la sección transversal de la intersección “ $\Delta S(r)$ ” y el radio de la misma: $\Delta R(r) = 2R - \bar{R}$ donde: $\bar{R} = R + r/4$.

Expresada en función de estas cantidades puramente geométricas, la función de correlación se escribe como:

$$-c(r) = \chi^{(3)}\Delta V(r) + \chi^{(2)}\Delta S(r) + \chi^{(1)}\Delta R(r) + \chi^{(0)}\Theta(|r| - 2R), \quad (3.65)$$

donde:

$$\chi^{(0)} = \frac{1}{1 - \xi_3}, \quad (3.66)$$

$$\chi^{(1)} = \frac{\xi_2}{(1 - \xi_3)^2}, \quad (3.67)$$

$$\chi^{(2)} = \frac{\xi_1}{(1 - \xi_3)^2} + \frac{\xi_2^2}{4\pi(1 - \xi_3)^3}, \quad (3.68)$$

$$\chi^{(3)} = \frac{\xi_0}{(1 - \xi_3)^2} + \frac{2\xi_1\xi_2}{(1 - \xi_3)^3} + \frac{\xi_2^3}{4\pi(1 - \xi_3)^4}, \quad (3.69)$$

con:

$$\xi_\alpha = \rho R^{(\alpha)}. \quad (3.70)$$

Aquí, las $R^{(\alpha)}$ constituyen las magnitudes geométricas fundamentales del problema de la intersección:

$$R^{(0)} = 1, \quad (3.71)$$

$$R^{(1)} = R, \quad (3.72)$$

$$R^{(2)} = 4\pi R^2, \quad (3.73)$$

$$R^{(3)} = \frac{4}{3}\pi R^3, \quad (3.74)$$

En el caso de un fluido homogéneo, estas cantidades coinciden con los factores de peso que aparecen en la teoría de partícula escalada [30].

Las cantidades relacionadas al overlap (volumen, área y radio) pueden ser expresadas en términos de convoluciones de funciones, con las que después se van a “pesar” las densidades, asociadas con la geometría de las esferas. Definimos entonces las siguientes funciones de peso escalares que solo involucran a cantidades geométricas fundamentales:

$$\omega^{(3)}(r) = \Theta(|\mathbf{r}| - R), \quad (3.75)$$

$$\omega^{(2)}(r) = \delta(|\mathbf{r}| - R), \quad (3.76)$$

$$\omega^{(1)}(r) = \frac{\omega^{(2)}(r)}{4\pi R}, \quad (3.77)$$

$$\omega^{(0)}(r) = \frac{\omega^{(2)}(r)}{4\pi R^2}, \quad (3.78)$$

Por otro lado tenemos las siguientes funciones de peso vectoriales:

$$\omega^{(V2)}(r) = -\nabla\omega^{(3)}(r) = \frac{r}{R}\delta(|\mathbf{r}| - R), \quad (3.79)$$

$$\omega^{(V1)}(r) = \frac{\omega^{(V2)}(r)}{4\pi R}, \quad (3.80)$$

Recientemente fueron propuestas otras cantidades tensoriales para conseguir aproximaciones más precisas. Estas cantidades no serán tenidas en cuenta en el presente trabajo.

Mediante el empleo de estas funciones de peso, podemos expresar el volumen y el área de intersección como:

$$\begin{aligned}\Delta V(r) &= \omega^{(3)} \otimes \omega^{(3)} = \int \Theta(|\mathbf{r}'| - R)\Theta(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| - R)d\mathbf{r}' = \\ &= \frac{2}{3}\pi (2R^3 - 3R^2r + r^3) \Theta(|\mathbf{r}'| - 2R),\end{aligned}\quad (3.81)$$

$$\begin{aligned}\Delta S(r) &= 2\omega^{(3)} \otimes \omega^{(2)} = 2 \int \Theta(|\mathbf{r}'| - R)\delta(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| - R)d\mathbf{r}' = \\ &= 4\pi R^2\Theta(|\mathbf{r}'| - 2R) \left(1 - \frac{r}{2R}\right),\end{aligned}\quad (3.82)$$

$$\Delta R(r) = \frac{\Delta S(r)}{8\pi R} + \frac{1}{2}R\Theta(|\mathbf{r}| - 2R) = \left(R - \frac{r}{4}\right) \Theta(|\mathbf{r}| - 2R),\quad (3.83)$$

Por otro lado, el exceso de energía libre del fluido de esferas rígidas se puede expresar como se indica en la Ec. (3.60), donde $n_\alpha(\mathbf{r})$ correspondía a la densidad promediada, que en el caso de un fluido con densidad uniforme, coincide con las variables de una teoría de partícula escalada:

$$n_0 = \rho, \quad (3.84)$$

$$n_1 = R\rho, \quad (3.85)$$

$$n_2 = 4\pi R^2\rho, \quad (3.86)$$

$$n_3 = \frac{4}{3}\pi R^3\rho, \quad (3.87)$$

La densidad promediada, para una única especie de partículas, se expresa como:

$$n_\alpha(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}')\omega^{(\alpha)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (3.88)$$

La función de correlación directa de una partícula se puede calcular a través de la derivación funcional de la energía libre:

$$c^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{k_B T} \frac{\delta F_{HS}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r}' \sum_\alpha \frac{\partial \Delta f_{HS}}{\partial n_\alpha} \omega^{(\alpha)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (3.89)$$

y la densidad de energía libre se puede relacionar con las densidades promediadas mediante la expresión:

$$\Delta f_{HS} = n_0 \ln(1 - n_3) + \frac{n_1 n_2 - \mathbf{n}\mathbf{v}_1 \circ \mathbf{n}\mathbf{v}_2}{1 - n_3} + \frac{1/3n_2^3 - n_2(\mathbf{n}\mathbf{v}_2 \circ \mathbf{n}\mathbf{v}_2)}{8\pi(1 - n_3)^2}. \quad (3.90)$$

Aquí, $\mathbf{n}\mathbf{v}_1$ y $\mathbf{n}\mathbf{v}_2$ son vectores.

De esta manera, en el límite de fluidos con densidad uniforme, se reencuentra la expresión de Perkus-Yevick para la energía libre correspondiente al fluido de esferas duras:

$$\Delta f_{HS}[\rho] = -\ln(1 - \eta) + \frac{1}{2} \frac{6\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}. \quad (3.91)$$

Capítulo 4

Optimización del Funcional propuesto en esta Tesis

En este Capítulo presentamos una nueva propuesta para optimizar el funcional de la densidad de un fluido adsorbido. El funcional así optimizado fue validado tras que permitió reproducir con adecuada precisión la tensión superficial, propiedades relacionadas con de mojado de superficies (temperaturas de mojado y pre-mojado) y otras propiedades ligadas con la adsorción en paredes y ranuras estrechas, tales como fenómenos de ruptura de simetría en los perfiles de densidad, que pueden aparecer cuando el fluido se adsorbe en una ranura plana de paredes idénticas.

4.1. Introducción

Una teoría molecular de fluidos, debe ser capaz de predecir adecuadamente las propiedades de equilibrio tal como la coexistencia de las fases líquido-vapor, cuando el fluido no se encuentra sometido a ningún potencial externo.

En los cálculos efectuados para fluidos conformados por gases nobles, dentro del esquema tanto de la Dinámica Molecular (MD) como de los métodos de simulación (Monte Carlo o Gran Canónico Monte Carlo “GCMC”) y de la DFT, se asume que la interacción entre moléculas apolares (como las que conforman a esta clase de sustancias), se puede representar mediante un potencial Φ , de tipo Lennard-Jones 12-6 (L-J 12-6) o algún otro potencial que herede algunas de sus características esenciales [65]. La expresión para este potencial es:

$$\Phi(r) = \Phi_{LJ}(r) = 4\varepsilon_{ff} \left[\left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^6 \right], \quad (4.1)$$

donde ε_{ff} es la intensidad del potencial con el que interactúan las partículas (átomos o moléculas), σ_{ff} es su diámetro y r es la distancia entre ellas.

Los parámetros ε_{ff} y σ_{ff} dependen del tipo de sustancia (ver Cuadro 4.2). En este estudio nosotros trabajamos con fluidos que se encuentran a presiones que no son extremas, en este caso la mayor contribución a la interacción intermolecular o interatómica, proviene de moléculas o átomos que interactúan de a pares (por debajo de los 20 Kbar las interacciones de a dos cuerpos son las dominantes [65]).

Mediante simulaciones numéricas, a partir de MD o GCMC, se logra reproducir con buena precisión la curva de coexistencia experimental (cuando se emplea en este potencial valores típicos para ε_{ff} y σ_{ff} .)

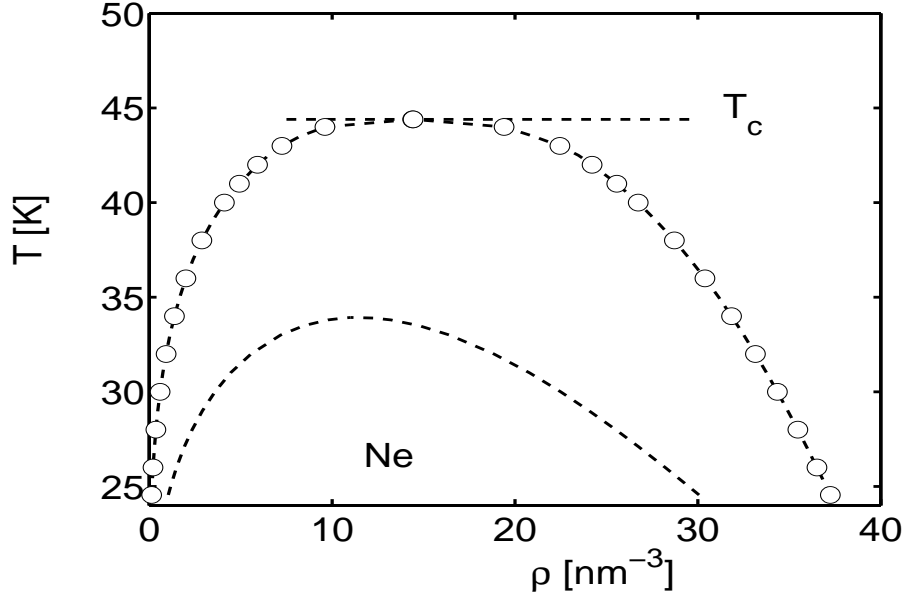


Figura 4.1:

Curvas de coexistencia de fases líquido-vapor para el Ne. Los círculos corresponden a valores experimentales y la curva inferior a los valores calculados cuando se utiliza como potencial de pares el L-J 12-6. El valor T_c hace referencia a la temperatura crítica.

En el formalismo DFT, generalmente para la función de distribución de dos cuerpos ($\rho^{(2)}$) se toma en cuenta la siguiente aproximación:

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(r, r')\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') \sim \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') , \quad (4.2)$$

vale decir que se desprecia la estructura contenida en g (función de correlación de pares). En esta aproximación utilizando los valores de ε_{ff} y σ_{ff} en el potencial L-J 12-6 que permiten reproducir adecuadamente el diagrama de fase en las simulaciones numéricas, no se logra reproducir de manera óptima la curva de coexistencia líquido-vapor. En la Fig. 4.1 se pueden observar los resultados que se obtienen mediante la DFT, cuando se utiliza como potencial de pares el L-J 12-6, para un fluido como el Ne. Para el resto de los fluidos que aquí estudiamos no se logran mejores ajustes (ver las Figs. 4.7, 4.10 y 4.13).

Mejores resultados se pueden conseguir si se trabaja con el potencial desarrollado por Weeks, Chandler y Andersen o “WCA” (ver Ref. [39] y apéndice A) cuya expresión es:

$$\Phi_{WCA} = \begin{cases} 4\varepsilon_{ff} \left[\left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^6 \right] & \text{si } r \geq 2^{1/6}\sigma_{ff} \\ -\varepsilon_{ff} & \text{si } r \leq 2^{1/6}\sigma_{ff} \end{cases} . \quad (4.3)$$

Su gráfico puede observarse en la Fig. 4.2 donde se lo compara con un L-J 12-6. En este caso se ha considerado que el diámetro de la esfera rígida es igual al parámetro σ_{ff} del L-J 12-6. El WCA preserva el comportamiento para largo rango del potencial de L-J, ligado con el término atractivo del mismo (es decir con el término correspondiente a r^{-6}), algo que es relevante para el estudio de fenómenos de adsorción.

En la Fig. 4.3 (que corresponde a la Fig. 2a de la Ref. [64]) se puede observar la curva de coexistencia líquido-vapor para un fluido de Lennard-Jones calculada mediante este tipo de potenciales teniendo en cuenta determinadas aproximaciones. En este gráfico los triángulos se derivan de la ecuación de estado propuesta por Johnson y colabora-

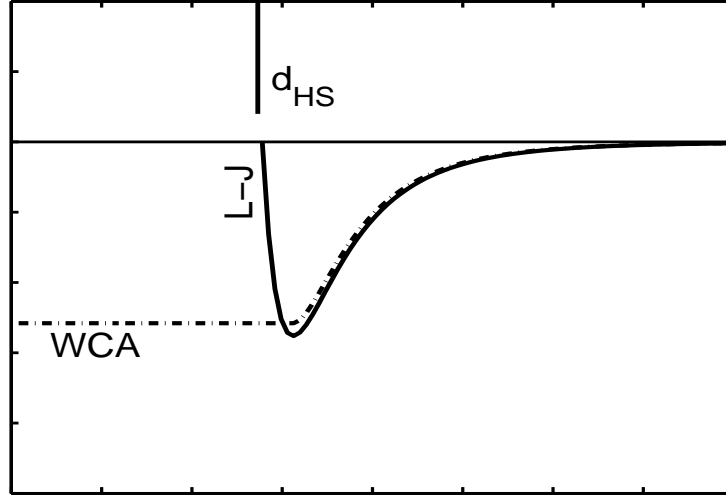


Figura 4.2:

Potencial de pares en función de la distancia intermolecular, en unidades arbitrarias. La curva de puntos y rayas corresponde al potencial WCA. La curva de trazo sólido representa al potencial de L-J 12-6. En este caso se ha considerado que $d_{HS} = \sigma_{ff}$

dores [66] que ajusta perfectamente a los valores experimentales. Los cuadrados corresponden a cálculos realizados mediante DFT, usando como potencial de pares el correspondiente a esferas duras con interacciones atractivas representadas por el potencial WCA, donde el diámetro molecular “ d_{HS} ” de las esferas es tomado de la expresión de Barker-Henderson [38].

La línea de puntos corresponde a cálculos realizados también mediante DFT y con potencial de pares WCA pero donde se utilizó el modelo de Lu y colaboradores (Ec. 26 de la Ref. [67]) en el cual el diámetro molecular depende de la temperatura. En el caso de la línea sólida se ha considerado al diámetro molecular como una constante igual al σ_{ff} .

Para mejorar las predicciones relacionadas a la coexistencia de fases, Bruno, Caccamo y Tarazona (BCT) (en estudios sobre adsorción de Ar en CO_2) han ensayado otros procedimientos incluyendo en sus cálculos expresiones derivadas de formulaciones no locales de la DFT como por ejemplo la SDA (ver Capítulo 2). Siguiendo el correlato de la referencia [68], la coexistencia de fases puede ser determinada usando para el potencial químico y la presión, expresiones que derivan de la energía libre de Helmholtz:

$$F[\rho(r)] = F_{HS}[\rho(r)] + \frac{1}{2} \int dr \int dr' \rho(r) \rho(r') \Phi_{att}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \quad (4.4)$$

donde F_{HS} corresponde a la energía libre de Helmholtz de un gas de esferas duras y Φ_{att} es la parte atractiva del potencial intermolecular.

Para el caso de un fluido homogéneo de densidad ρ , de la Ec. 4.4 se desprenden las ecuaciones de estado generalizadas de van der Waals:

$$P = P_{HS}^{CS} + \frac{1}{2} b \rho^2, \quad (4.5)$$

$$\mu = \mu_{HS}^{CS} + b \rho, \quad (4.6)$$

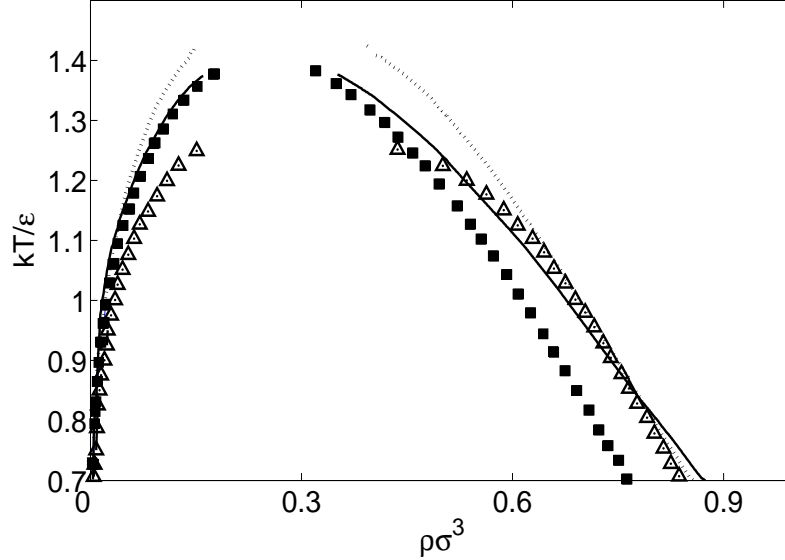


Figura 4.3:

Diagrama de coexistencia de fases líquido-vapor, correspondiente a un fluido L-J (este gráfico corresponde a la Fig. 2a de la Ref. [64]). Los triángulos se obtienen de la ecuación de estado de Johnson [66]. Los cuadrados, la línea de puntos y la línea llena corresponden a cálculos realizados mediante DFT, usando como potencial de pares al WCA, donde se han utilizado tres aproximaciones distintas para el diámetro que se asigna a las moléculas (ver texto).

donde:

$$b = \int d\mathbf{r} \Phi_{att}(\mathbf{r}), \quad (4.7)$$

siendo P_{HS}^{CS} y μ_{HS}^{CS} la presión y el potencial químico respectivamente, correspondientes a la ecuación de estado de Carnahan-Starling para un gas de esferas duras [69].

De estas ecuaciones se deriva la temperatura crítica T_c . Para el caso del Ar :

$$k_B T_c = \frac{-0,09010}{d_{HS}^3} b. \quad (4.8)$$

En trabajos previos de Evans y Tarazona [52, 70] (donde se analiza el Ar) se considera como potencial atractivo Φ_{att} a toda la parte negativa del potencial L-J. La temperatura crítica que se deriva de estos modelos, esta significativamente por debajo de la temperatura crítica medida y de la calculada a través de ecuaciones integrales o desde simulaciones de Monte Carlo.

La razón de esto es que el potencial que participa en el funcional de energía libre de Helmholtz, representa el potencial de interacción real, pesado con la función de correlación de pares, la cual posee un primer pico muy pronunciado alrededor del mínimo del potencial. Vale decir, de esta manera se incrementa el rol de las interacciones atractivas, pero en este modelo de campo medio se esta considerando que $g = 1$ en todo punto del fluido, luego para introducir de alguna manera los efectos de g , sin perder de vista que debe cumplirse:

$$\Phi_{att}(r) = \Phi_{L-J}(r \rightarrow \infty) = -4\varepsilon \left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^6, \quad (4.9)$$

(para predecir correctamente las propiedades de mojado) los citados autores agregan un parámetro λ en el término repulsivo del L-J y así adoptan el siguiente potencial de interacción de pares:

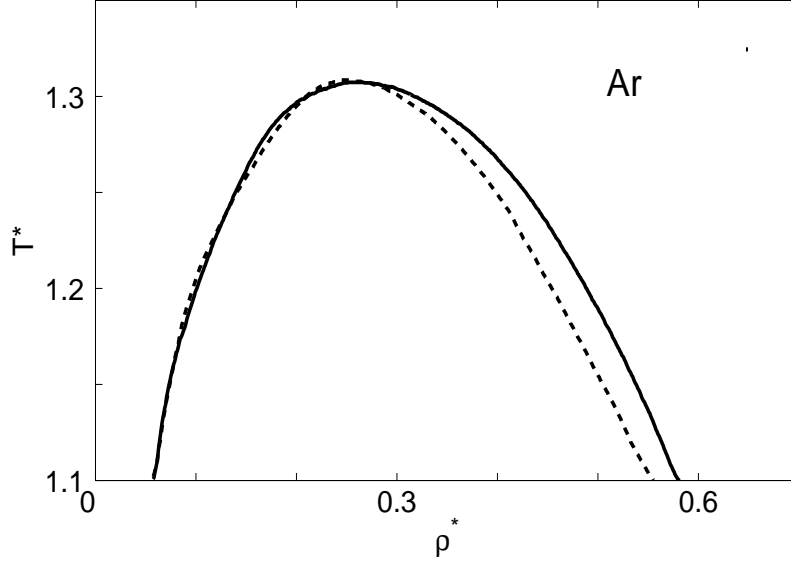


Figura 4.4:

Diagrama de coexistencia de fases correspondiente al Ar (esta figura corresponde a la Fig. 3 de la referencia [68]). En el gráfico se comparan las curvas obtenidas mediante MHNC, utilizando 32 puntos (línea sólida) frente al que obtienen los autores (línea rayada), mediante el formalismo de DFT.

$$\Phi_{BCT} = \begin{cases} 4\varepsilon_{ff} \left[\lambda \left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^6 \right] & \text{si } r > \lambda^{1/6} \sigma_{ff} \\ 0 & \text{si } r \leq \lambda^{1/6} \sigma_{ff} \end{cases} \quad (4.10)$$

ajustando el valor del parámetro λ de manera tal de obtener, para la temperatura crítica, el mismo valor que se obtiene mediante el formalismo de cadenas hiperconectadas modificado (MHNC), que proporciona un muy buen ajuste de los datos experimentales.

En la Fig. 4.4 se muestra la curva de coexistencia derivada a través de la implementación de este procedimiento de ajuste y se la compara con la obtenida desde MHNC utilizando 32 puntos (esta figura corresponde a la Fig. 3 de la Ref. [68]). Nótese que se obtiene un ajuste relativamente aceptable solo para la fase de vapor.

Posteriormente Ancilotto y Toigo (AT) [5], en el contexto de una teoría de campo medio (MFA), partiendo de la propuesta de BCT, consideran que el tamaño efectivo para el diámetro molecular ($\tilde{\sigma}_{ff}$) depende de la temperatura. Luego el potencial de pares Φ_{BCT-AT} , adoptado por estos autores es idéntico al de BCT con la salvedad que $\tilde{\sigma}_{ff} = \sigma_{ff}(T)$:

$$\Phi_{BCT-AT} = \begin{cases} 4\varepsilon_{ff} \left[\lambda \left(\frac{\tilde{\sigma}_{ff}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\tilde{\sigma}_{ff}}{r} \right)^6 \right] & \text{si } r > \lambda^{1/6} \tilde{\sigma}_{ff} \\ 0 & \text{si } r \leq \lambda^{1/6} \tilde{\sigma}_{ff} \end{cases} \quad (4.11)$$

En este caso los parámetros λ y $\tilde{\sigma}_{ff}(T)$ se ajustan, para cada temperatura, para reproducir adecuadamente las condiciones de coexistencia entre el líquido y su vapor, en equilibrio termodinámico y libre de interacciones externas. O sea:

$$P(\rho_v) = P(\rho_l) = P_{coex}, \quad (4.12)$$

donde ρ_v y ρ_l representan las densidades de vapor y líquido respectivamente y P_{coex} es la presión de coexistencia de ambas fases (los valores experimentales de coexistencia pueden extraerse por ejemplo de la Ref. [71]).

En un análisis posterior, Ancilotto y colaboradores [6] utilizan el mismo potencial pero agregan un parámetro adicional al funcional, al término que corresponde al gas ideal. Estos tres parámetros luego son ajustados simultáneamente para reproducir las condiciones de coexistencia y estabilidad, vale decir:

$$\begin{cases} P(\rho_v) = P(\rho_l) = P_{coex} \\ \mu(\rho_v) = \mu(\rho_l) \end{cases} \quad (4.13)$$

Este modelo presenta problemas cuando se intenta ajustar otra de las importantes propiedades de equilibrio de un fluido, nos referimos a la tensión superficial, aspecto que analizaremos en el Capítulo 5.

4.2. Nuestra propuesta

Nosotros hemos adoptado como punto de partida la aproximación FMT (ver Capítulo 3), donde las funciones de peso, a diferencia de lo que ocurre en la SDA, están basadas en la geometría de las partículas que constituyen al fluido.

En principio utilizaremos una versión del potencial de pares Φ , que contiene un término correspondiente a un potencial de esferas duras y una componente atractiva asociada al potencial WCA (Fig. 4.2).

Trabajando en el contexto de la FMT mediante la utilización de este potencial más elaborado, tampoco se logra conseguir un buen ajuste de los datos experimentales correspondientes a la coexistencia de fases (como puede apreciarse en las Figs. 4.7, 4.10, 4.13).

La propuesta de esta tesis consiste entonces en emplear como punto de partida, un funcional de la densidad con las siguientes características:

1-Como se comento antes la componente atractiva del potencial de pares será el WCA, pero con parámetros $\tilde{\varepsilon}_{ff}(T)$ y $\tilde{\sigma}_{ff}(T)$ ajustados desde ε_{ff} y σ_{ff} , de manera tal de reproducir los valores experimentales de coexistencia líquido-vapor y correspondiente a un fluido en equilibrio termodinámico libre de interacciones externas.

La parte repulsiva de este potencial corresponderá al de esferas duras de diámetro $d_{HS} = \tilde{\sigma}_{ff}(T)$.

Es decir:

$$\Phi = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \tilde{\sigma}_{ff} \\ \Phi_{WCA} & \text{si } r \geq \tilde{\sigma}_{ff} \end{cases} \quad (4.14)$$

2-El término del funcional de la densidad, ligado a la componente de gas ideal, podrá contener otro parámetro adicional que también se ajusta en simultáneo con los dos anteriores para reproducir la curva de coexistencia y la condición de estabilidad.

En el caso del Ne, por ejemplo, la motivación de utilizar un factor de corrección en el término correspondiente al gas ideal, queda avalada por la presencia de efectos cuánticos. Para despreciar estos efectos en el caso de fluidos atómicos debe verificarse que [30] :

$$\Lambda \ll l \quad (4.15)$$

donde Λ es la longitud de onda térmica de de Broglie y l representa el espaciado inter-partícula , vale decir:

$$l \approx (V/N)^{1/3} = \rho^{-1/3} \quad (4.16)$$

Cuadro 4.1:

Se tabulan, para cada una de las sustancias, la temperatura triple (en unidades de la constante de Boltzman) y el factor Λ/l que indica la magnitud de los efectos cuánticos. Cuanto más cercano a uno sea el valor de esta relación, más importantes son los efectos cuánticos.

Líquido	T_t [K]	Λ/l
Hidrogeno (H_2)	14.1	0.97
Neón	24.5	0.26
Argón	84	0.083
Xenón	161.36	$\Lambda = 0,01194 \times 10^{-9} m$

Las densidad de la fase líquida, es la típica que posee la porción fluida a una presión que corresponde a la de coexistencia con su fase de vapor a esa temperatura. En la tabla 4.1 se tabulan los valores de la relación Λ/l a la temperatura triple, para los fluidos con los que tratamos en este trabajo y se comparan con la correspondiente al hidrógeno (donde la relación vale prácticamente la unidad).

De esta manera, un término de corrección al gas ideal clásico se justifica tanto para el caso del Ne, como en menor grado, para el Ar.

Por otra parte para temperaturas cercanas a la crítica, donde las fluctuaciones se vuelven importantes, podría justificarse la presencia de este término debido al apartamiento de la condición de gas ideal como consecuencia de estas fluctuaciones

4.2.1. Ajuste del funcional

Teniendo en cuenta los principios de la termodinámica el diferencial de energía interna se puede expresar en términos del diferencial de energía libre:

$$dE = dF + d(TS) \implies dF = dE - TdS - SdT = -PdV + \mu dN - SdT. \quad (4.17)$$

La presión y también el potencial químico pueden derivarse de la energía libre de Helmholtz:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \rho^2 \frac{\partial f}{\partial \rho}, \quad (4.18)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = f + \rho \frac{\partial f}{\partial \rho}. \quad (4.19)$$

En estas expresiones $f = F/N$ es la energía libre de Helmholtz por partícula.

Esta energía es la que obtendremos de las ecuaciones que surgen de nuestro formalismo FMT y la llamaremos f_{DF} . Para el caso de un fluido homogéneo con interacciones atractivas entre las partículas que lo constituyen, la energía libre se puede expresar como:

$$\begin{aligned} f_{DF} &= f_{id} + \Delta f_{HS} + \frac{1}{2}b\rho + \alpha k_B T [\ln(\Lambda^3 \rho) - 1] = \\ &= f_{HS} + \frac{1}{2}b\rho + \alpha k_B T [\ln(\Lambda^3 \rho) - 1] \end{aligned} \quad (4.20)$$

donde, como antes, se define a $b = \int \Phi_{attr} d\mathbf{r}$. Para el potencial L-J, $b = -(32\pi/9)\varepsilon_{ff}\sigma_{ff}^3$, mientras que para el potencial propuesto será:

$$b = -(32\pi\sqrt{2}/9)\tilde{\varepsilon}_{ff}(T)\tilde{\sigma}_{ff}^3(T) \quad (4.21)$$

Al término que corresponde al gas ideal, le hemos agregado un parámetro adicional que llamamos “ α ”, que corrige la desviación del comportamiento ideal (debido a los efectos cuánticos o para ajustar mejor los valores de coexistencia).

Teniendo en cuenta las Ecs. 4.18 y 4.19:

$$P(T) = P_{HS}(T) + \alpha k_B T \rho - (32\pi\sqrt{2}/18)\tilde{\varepsilon}_{ff}(T)\tilde{\sigma}_{ff}^3(T)\rho^2 \quad (4.22)$$

$$\mu(T) = \mu_{HS}(T) + \alpha k_B T \ln(\Lambda^3 \rho) - (32\pi\sqrt{2}/9)\tilde{\varepsilon}_{ff}(T)\tilde{\sigma}_{ff}^3(T)\rho \quad (4.23)$$

En nuestro contexto de trabajo, tanto para la presión como para el potencial químico del modelo de esferas duras (P_{HS} y μ_{HS}), adoptamos las que corresponden a la formulación de Perkus-Yevick [33], compatible con el formalismo de la FMT.

Es decir:

$$P_{HS}(T) = P_{HS}^{PY} = k_B T \rho \left(\frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3} \right) \quad (4.24)$$

$$\mu_{HS}(T) = \mu_{HS}^{PY} = k_B T \left\{ \frac{\eta}{2} \left(\frac{14 - 13\eta + 5\eta^2}{(1 - \eta)^3} \right) - \ln(1 - \eta) + \ln(\Lambda^3 \rho) \right\} \quad (4.25)$$

donde η es el factor de empaquetamiento:

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho \tilde{\sigma}_{ff}^3(T) \quad (4.26)$$

Luego, teniendo en cuenta lo anterior, para cada temperatura se impone el ajuste de los valores de coexistencia, derivados del cálculo, a los valores experimentales:

$$P(\rho_l) = P(\rho_v) = P_0 \quad (4.27)$$

junto con la condición de estabilidad:

$$\mu(\rho_v) = \mu(\rho_l) \quad (4.28)$$

Esta imposición fija los nuevos valores de ε_{ff} , σ_{ff} (que hemos renombrado con $\tilde{\varepsilon}_{ff}(T)$ y $\tilde{\sigma}_{ff}(T)$) y el valor de α . Se postula que estos valores calculados para una fluido homogéneo son los apropiados para estudiar problemas de fluidos inhomogéneos como los que se presentan cuando estos son adsorbidos sobre sustratos sólidos.

4.3. Resultados obtenidos

A continuación en los diferentes gráficos, se exhiben y se comparan los resultados obtenidos de aplicar el formalismo DFT con el funcional modificado según nuestra propuesta, para el Ne, Ar y Xe, en el rango de temperaturas que

Cuadro 4.2:

En esta tabla se pueden apreciar los valores correspondientes a la intensidad de la interacción fluido-fluido, al diámetro molecular y las temperaturas triples y críticas del Ne, Ar y Xe, junto a las referencias de donde fueron extraídos.

fluido	ε_{ff}/k_B [K]	σ_{ff} [nm]	T_t [K]	T_c [K]	Ref
Ne	33.9	0.2780	24.55	44.4	[5]
Ar	119.8	0.3405	83.81	150.86	[5, 72]
Xe	221.0	0.4100	161.36	289.74	[73, 74]

van desde el punto triple al crítico de cada elemento. En estos gráficos se pueden observar los ajustes de la curva de coexistencia cuando se utilizan potenciales tipo L-J o WCA, tomando para los parámetros σ_{ff} y ε_{ff} los valores de referencia que figuran en la tabla 4.2.

Por otro lado, en relación a la propuesta de esta tesis, se graficaron las desviaciones porcentuales en el valor de los parámetros del WCA (diámetro molecular, intensidad del potencial de pares) y del coeficiente asociado al gas ideal en función de la temperatura, que permite el correcto ajuste a los valores experimentales de coexistencia.

Nótese que las variaciones de los parámetros son máximas al aproximarse a la temperatura crítica, donde la compresibilidad isotérmica χ_T diverge y por ende las fluctuaciones en la densidad son importantes, pues:

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = \rho k_B T \chi_T \quad (4.29)$$

También se muestra como se modifica el potencial de pares en función de la distancia “ r ” entre moléculas

4.3.1. Ajuste de los parámetros correspondientes al Neón

4.3.1.1. Variación del diámetro molecular y de la intensidad del potencial de pares

En los gráficos de la Fig. 4.5 se pueden observar como se modifican los valores de los parámetros para ajustar los datos experimentales de coexistencia en el caso de este fluido. Allí se muestran la variación porcentual del diámetro molecular típico ($\delta\sigma$) y de la intensidad del potencial de pares ($\delta\varepsilon$).

En el caso del diámetro molecular estas desviaciones se mantienen por debajo del 10 % mientras que para el potencial no superan el 15 % para todo el rango de temperaturas entre la triple y la crítica.

4.3.1.2. Variación del coeficiente de gas ideal y potencial de pares en función de la distancia

En los gráficos de la Fig. 4.6 se pueden observar como cambia con la temperatura el término de corrección de gas ideal (parámetro denotado por α) y también como se modifica levemente el potencial para las temperaturas triple y crítica.

El factor que corrige el término de gas ideal se acerca a 0.1 cuando la temperatura esta apartada de la temperatura crítica en menos de un 2 %. Vale decir este factor se mantiene prácticamente pequeño salvo cuando la temperatura se acerca demasiado a la crítica. Aun en esta temperatura α se mantiene por debajo de 0.18.

En el caso del potencial de pares las desviaciones respecto del potencial WCA calculado con parámetros σ y ε fijos no superan el 14 % en todo el rango de temperaturas entre la triple y la crítica.

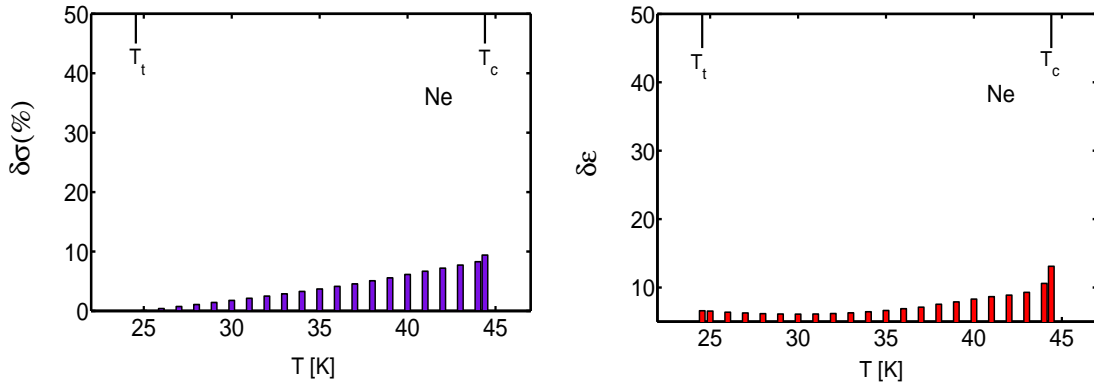


Figura 4.5:

Ambos gráficos muestran como deben modificarse los parámetros del potencial en función de la temperatura, para ajustar la curva de coexistencia líquido-vapor(4.7). En el gráfico de la izquierda se puede observar cómo debe modificarse el diámetro molecular. A la derecha se puede observar el cambio necesario en la intensidad del potencial de pares. Las máximas desviaciones necesarias son para temperaturas cercanas a la crítica.

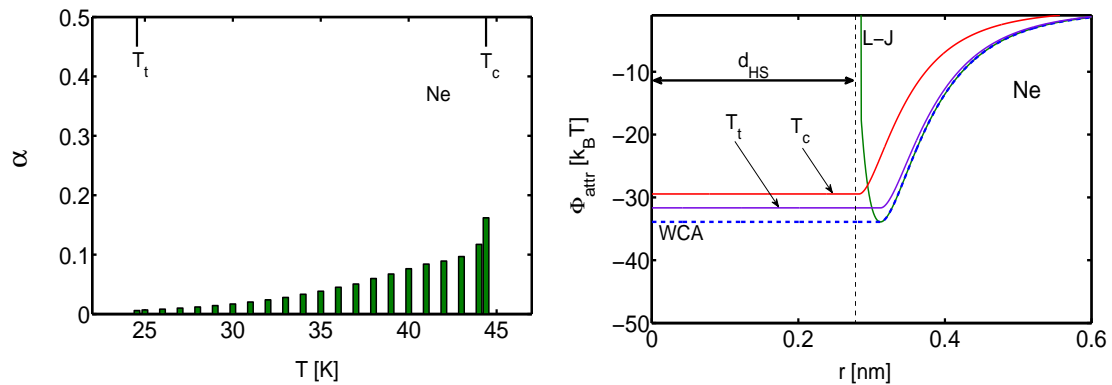


Figura 4.6:

A la izquierda se observa el valor del coeficiente de gas ideal en función de la temperatura (valor porcentual). A la derecha, el potencial de pares calculado para la temperatura crítica (curva marcada con T_c) y triple (curva señalada con T_t), se grafica junto al WCA (curva rayada). La restante curva corresponde a un L-J 12-6.

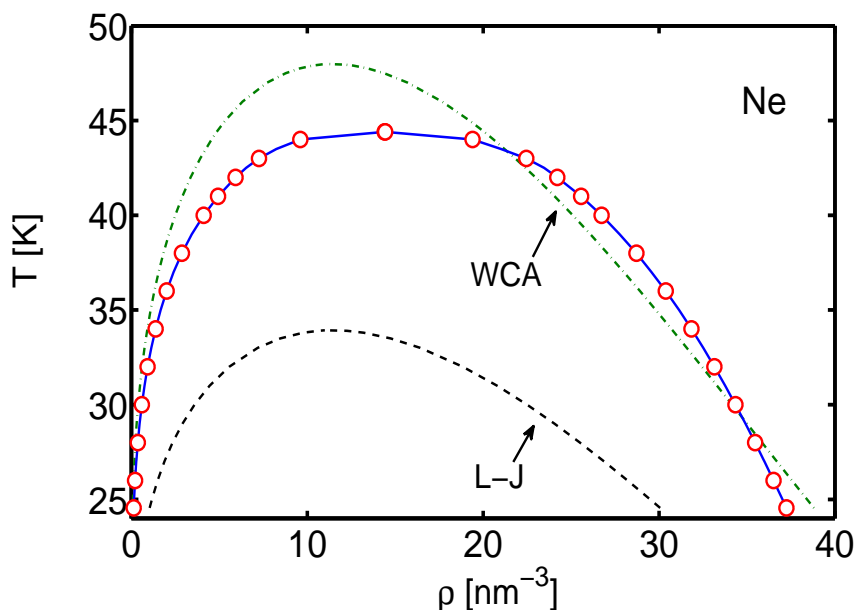


Figura 4.7:

Coexistencia de fases líquido-vapor del Ne. Se observa, en línea llena, la curva de coexistencia correspondiente a datos experimentales. Los círculos engarzados en esa línea, corresponden a los valores calculados utilizando nuestra propuesta. Por debajo, en línea de rayas se muestran los resultados del cálculo mediante el formalismo DFT, en donde como potencial de pares se utilizó un L-J 12-6. En línea de rayas y puntos se muestran los resultados calculados dentro del mismo formalismo, pero utilizando como potencial de pares el WCA.

4.3.1.3. Curvas de coexistencia líquido-vapor del Neón

En la Fig. 4.7 se muestra como algunos modelos de potencial utilizados dentro de un formalismo de DFT, ajustan la curva de coexistencia líquido-vapor. Nótese los magros resultados que se consiguen si se utiliza un potencial L-J. Con un potencial como el WCA, el ajuste es más preciso en un rango no muy amplio de densidades.

4.3.2. Cálculos correspondientes al Argón

4.3.2.1. Variación del diámetro molecular y de la intensidad del potencial de pares

En este caso la variación porcentual del diámetro molecular (Fig. 4.8) se mantiene por debajo del 10% para prácticamente todo el rango de temperatura. La intensidad del potencial de pares se desvía en no más del 17% manteniéndose por debajo de 12% hasta los 140 K, es decir hasta una temperatura correspondiente al 93% de la crítica.

4.3.2.2. Variación del coeficiente de gas ideal y potencial de pares en función de la distancia

El valor del coeficiente α se mantiene por debajo de 0.1 hasta una temperatura correspondiente al 90% de la crítica. El valor máximo que alcanza es 0.2 en la temperatura crítica (Fig. 4.9).

En el caso del potencial de pares las desviaciones respecto del potencial WCA calculado con parámetros σ y ε fijos no superan el 12% en todo el rango de temperaturas entre la triple y la crítica.

4.3.2.3. Curvas de coexistencia líquido-vapor

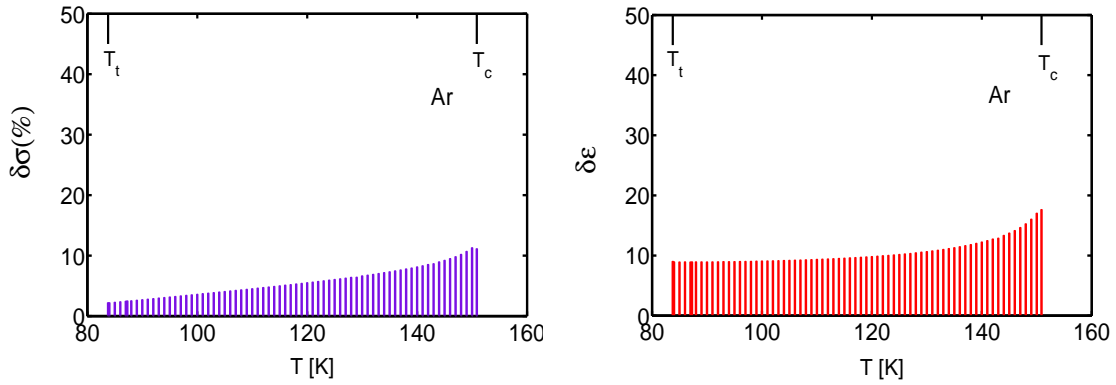


Figura 4.8:

Ambos gráficos muestran como deben modificarse los parámetros del potencial en función de la temperatura, para ajustar la curva de coexistencia líquido-vapor (4.10). En el gráfico de la izquierda se puede observar como debe variarse el diámetro molecular. A la derecha se puede observar el cambio necesario en la intensidad del potencial de pares. Las máximas desviaciones necesarias son para temperaturas cercanas a la crítica.

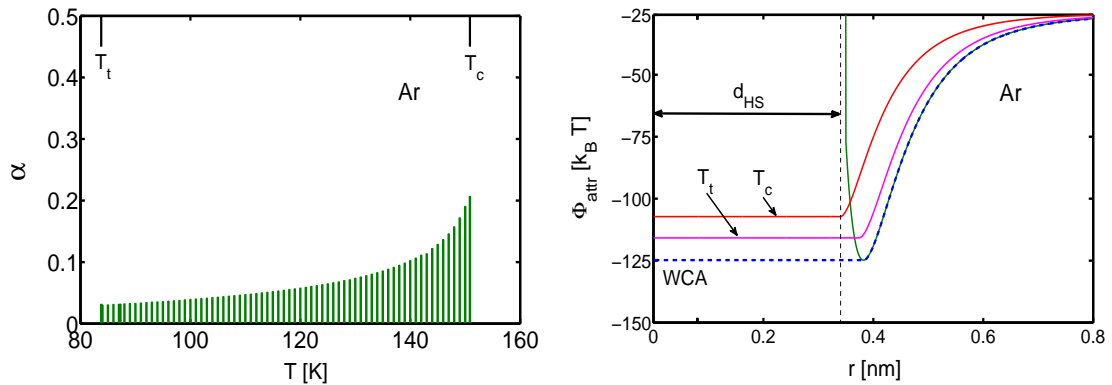


Figura 4.9:

A la izquierda se observa el valor del coeficiente de gas ideal que aparece en nuestro funcional en función de la temperatura. A la derecha, el potencial de pares calculado para la temperatura crítica (línea marcada con T_c) y triple (línea señalada con T_t), se grafica junto al WCA (línea rayada). La restante curva corresponde a un L-J 12-6.

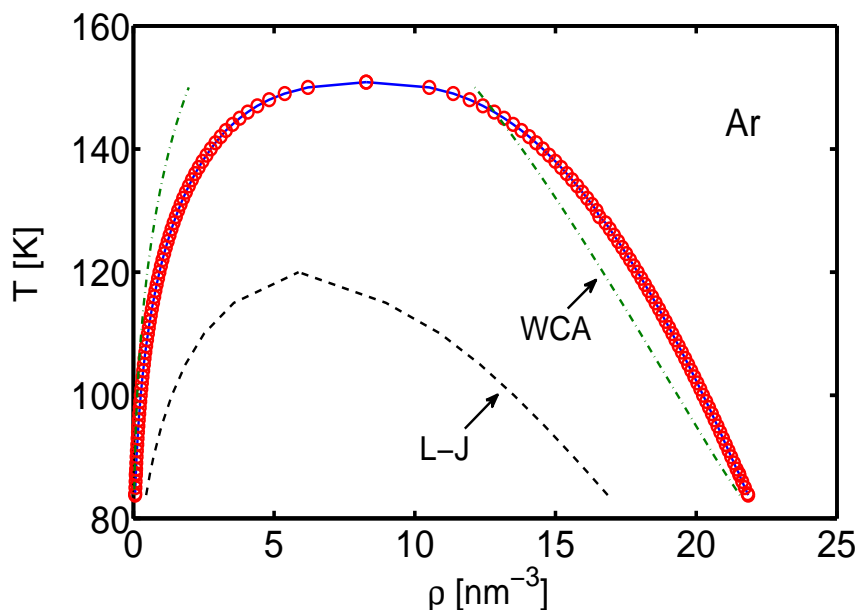


Figura 4.10:

Coexistencia de fases líquido-vapor del Ar. Se observa la curva de coexistencia correspondiente a datos experimentales (línea llena). Los círculos engarzados en esa línea corresponden a los valores ajustados utilizando nuestro funcional de la densidad. Por debajo, en línea de rayas se muestran los resultados del cálculo mediante el formalismo de DFT, en donde como potencial de pares se utilizó un L-J 12-6. En línea de rayas y puntos se muestran los resultados calculados dentro del mismo formalismo pero utilizando como potencial de pares el WCA.

En la Fig. 4.10 se puede observar, la curva de coexistencia líquido-vapor del Ar. Nótese, que al igual que en el caso anterior, no se consiguen buenos resultados cuando se utiliza como potencial de pares un L-J, mientras que el potencial WCA si bien consigue un mejor resultado, la tendencia de la curva da cuenta de un ajuste no uniforme fundamentalmente para el rango de densidad que corresponde a la fase líquida.

4.3.3. Cálculos correspondientes al Xenón

4.3.3.1. Diámetro molecular y variación de la profundidad del potencial de pares.

En los gráficos de la Fig. 4.11 se muestran como deben modificarse el valor estos parámetros para conseguir ajustar la curva de coexistencia líquido-vapor. La variación en el diámetro molecular se mantiene por debajo del 10 % hasta una temperatura correspondiente al 90 % de la crítica. La máxima desviación es de aprox. un 12 % y se alcanza en la temperatura crítica. En cuanto a la intensidad del potencial de interacción su variación se mantiene por debajo del 10 % hasta una temperatura de casi el 95 % de la crítica. En este valor de temperatura esta variación alcanza un máximo del 15 %.

4.3.3.2. Variación del coeficiente de gas ideal y potencial de pares en función de la distancia.

Para el Xe el coeficiente α (Fig. 4.12) se mantiene por debajo de 0.1 hasta aproximadamente una temperatura de 270 K (es decir hasta aprox. el 93 % de la crítica) alcanzando el valor de 0.2 prácticamente en la temperatura crítica. En el caso del potencial de pares las desviaciones respecto del potencial WCA calculado con parámetros σ y ε fijos no superan el 15 % en todo el rango de temperaturas entre la triple y la crítica.

4.3.3.3. Curvas de coexistencia líquido-vapor

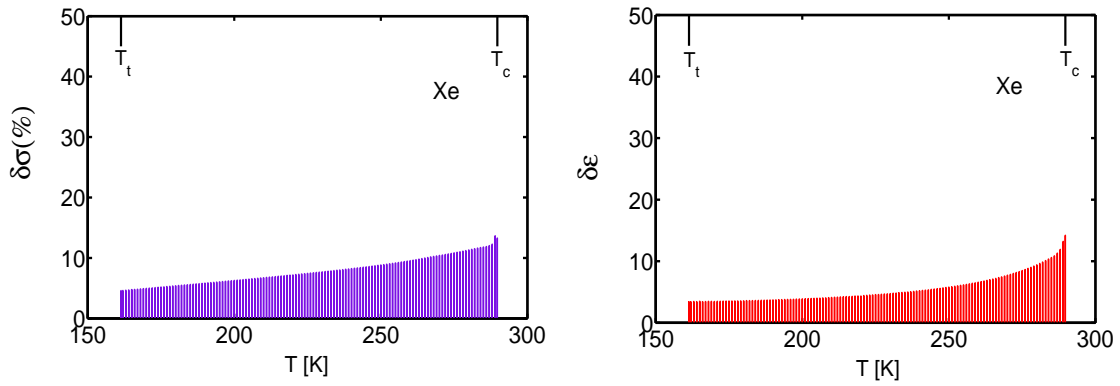


Figura 4.11:

El gráfico de la izquierda muestra cómo debe cambiar el diámetro molecular para conseguir un buen ajuste de la curva de coexistencia líquido-vapor ec(4.13). A la derecha se puede observar el cambio necesario en la intensidad del potencial de pares. Las máximas desviaciones necesarias corresponden a temperaturas cercanas a la crítica

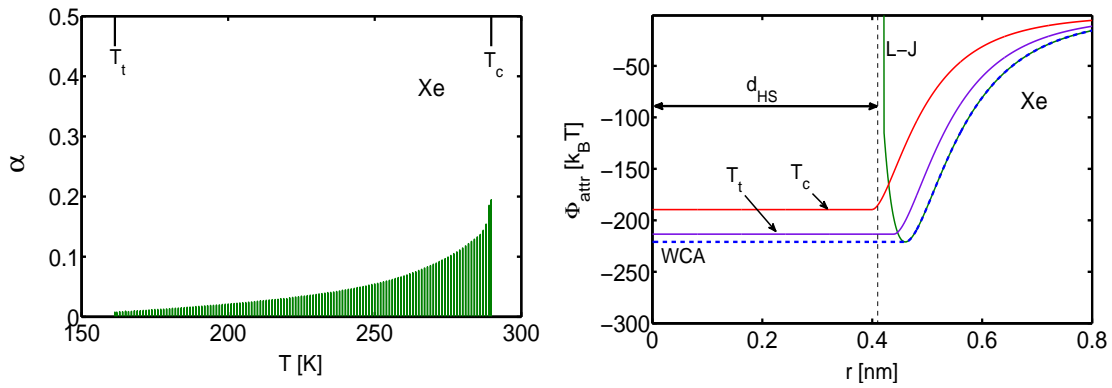


Figura 4.12:

A la izquierda se observa el valor del coeficiente de gas ideal que aparece en nuestro funcional en función de la temperatura. A la derecha, el potencial de pares calculado para la temperatura crítica (línea marcada con T_c) y triple (línea señalada con T_t), se grafica junto al WCA (línea rayada). La restante curva corresponde a un L-J 12-6

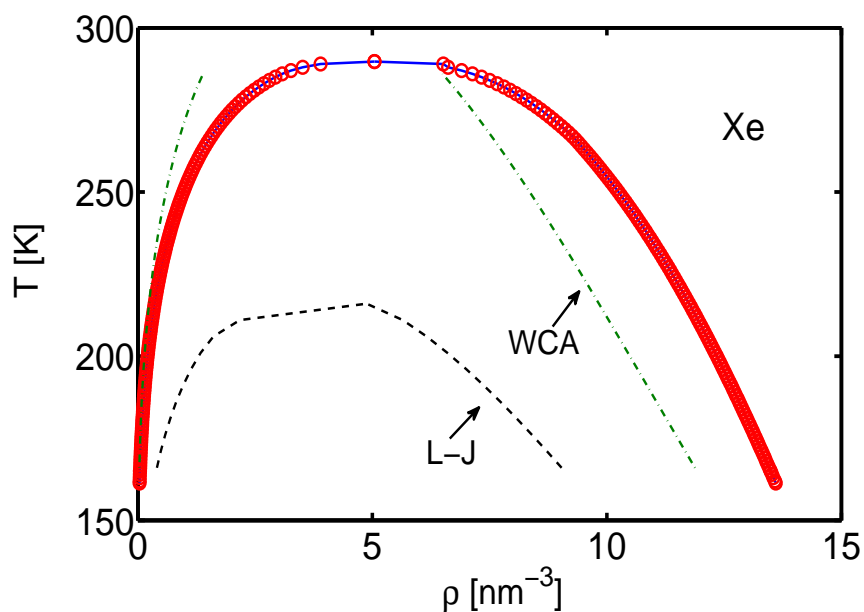


Figura 4.13:

Coexistencia de fases líquido-vapor del Xe. Se observa la curva de coexistencia correspondiente a datos experimentales (línea llena). Los círculos engarzados en esa línea corresponden a los valores ajustados utilizando nuestro funcional de la densidad. Por debajo, en línea de rayas se muestran los resultados del cálculo mediante el formalismo de DFT, en donde como potencial de pares se utilizó un L-J 12-6. En línea de rayas y puntos se muestran los resultados calculados dentro del mismo formalismo pero utilizando como potencial de pares el WCA.

En la Fig. 4.13 se pueden observar los ajustes logrados cuando en la DFT se utilizan como potenciales de pares el L-J o el WCA. El caso del L-J es tan deficitario como para el Ne y el Ar. En cuanto al WCA, en el caso de la fase de vapor se obtiene un ajuste razonable para un 20% aprox. del rango de densidad que corresponde a esa fase.

Capítulo 5

Tensión superficial

Mediante el procedimiento de optimización del funcional propuesto en esta Tesis, se calculó la tensión superficial de la interfase líquido-vapor en función de la temperatura, para el Ne el Ar y el Xe. Los valores experimentales fueron extraídos de la Ref. [76]. El procedimiento propuesto en esta Tesis para optimizar el funcional nos permitió predecir con adecuada precisión los valores de tensión superficial para los fluidos que aquí estudiamos. La desviación respecto de los datos experimentales no supera el 10 % en todo el rango de temperaturas entre la triple y la crítica.

5.1. Breve introducción

La tensión superficial de la interfase líquido-vapor, correspondiente a un fluido en equilibrio termodinámico, es consecuencia del balance de fuerzas intermoleculares o interatómicas y depende de su temperatura.

Esta tensión γ_{lv} puede relacionarse con la temperatura crítica del fluido mediante una expresión surgida de la teoría de fenómenos críticos:

$$\gamma_{lv} = \gamma_{lv}^0 \left[1 - \frac{T}{T_c} \right]^p . \quad (5.1)$$

En esta expresión γ_{lv}^0 depende de las características del fluido y p es un exponente crítico cuyo valor ha sido estimado por diferentes autores bajo diferentes consideraciones [75].

Por ejemplo, Widom [79], lo estimó identificando el “espesor” de la interfase líquido-vapor con la longitud de correlación que proviene de la Teoría de Correlación Molecular desarrollada por Ornstein, Zernike y Debye. De acuerdo al modelo adoptado (gas de sitios o fluido continuo) los valores que obtuvo fueron 1.20 o 1.29.

En un trabajo posterior de Smith y colaboradores [78], se analizó una muestra de Xe de alta pureza (contaminado a lo sumo con 50ppm, en volumen, de nitrógeno y 25 ppm de Kr). Para esta muestra se encontró que los parámetros óptimos valen:

$$\begin{cases} \gamma_{lv}^0 = 54.6 \pm 0.1 \text{ dyn cm}^{-1} \\ p = 1.287 \pm 0.017 \end{cases} . \quad (5.2)$$

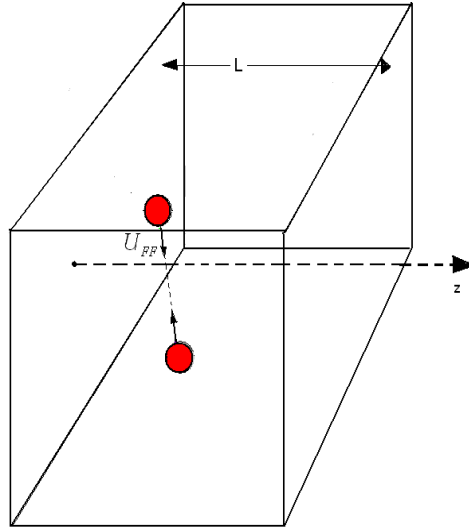


Figura 5.1:

Caja rectangular utilizada para resolver las ecuaciones de E-L en el contexto de la DFT. Las paredes, paralelas entre sí, están separadas una distancia L y no interactúan con el fluido que se encuentra entre ellas. Para el cálculo se considera que la extensión de cada una de estas paredes es infinita. En este esquema z representa la coordenada de posición, tomando como origen de coordenadas a la pared izquierda.

Si bien en todo el rango de temperaturas entre la triple y la crítica, estos valores permiten predecir con adecuada precisión la tensión superficial, en un rango estrecho de temperaturas en torno de la crítica, los valores que predice este modelo (con los anteriores parámetros), se desvían de los experimentales en más de un 50 %. La tensión superficial en este rango estrecho fue medida para el Xe, por Zollweg y colaboradores [80] utilizando técnicas de espectroscopia óptica de mezcla. En esta técnica se analiza el espectro de luz que se difunde inelásticamente en la interfase líquido-vapor, debido a las excitaciones térmicas [81, 82].

5.2. Tensión superficial y potencial termodinámico

La tensión superficial de la interfase líquido-vapor se puede calcular a través del gran potencial Ω :

$$\gamma_w = \frac{1}{2A} [\Omega + P_0V] = \frac{1}{2} [\Omega/A + P_0L] . \quad (5.3)$$

donde:

$$\Omega = F - \mu N . \quad (5.4)$$

En la Ec. (5.3), P_0 representa la presión de saturación de vapor correspondiente a una determinada temperatura, N , es el número de moléculas de fluido y L es el ancho de la caja (ver Fig. 7.3), dentro de la cual se resuelven las ecuaciones de E-L, en el contexto de la DFT, utilizando para ello la propuesta presentada para el funcional [9, 12]. En los cálculos se toma un valor fijo para N (vale decir los cálculos son realizados dentro del formalismo canónico).

Las paredes de la caja no interactúan con las moléculas aunque fijan condiciones de contorno sobre la densidad. Las moléculas de fluido interactúan entre sí mediante un potencial $U_{ff}(r) = \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$.

Si se supone que el problema es unidimensional (caso de considerar que el área de las paredes tiene extensión infinita), definiendo a z como variable de posición, se impone:

$$\rho(z=0) = \rho(z=L) = 0 . \quad (5.5)$$

Para resolver las ecuaciones, con las debidas condiciones de contorno periódicas, se elige a la caja lo suficientemente ancha como para asegurar que el fluido se encuentre en fase líquida, en el centro de la caja, rodeado de su vapor (en las paredes de la misma), es decir:

$$\rho(z \simeq L/2) = \rho_l(T) . \quad (5.6)$$

en nuestros cálculos hemos adoptado anchos de 40 o $60\sigma_{ff}$.

Las ecuaciones de E-L se pueden escribir como:

$$\nu_{id}k_B T \ln [\Lambda^3 \rho(z)] + Q(z) = \mu . \quad (5.7)$$

donde:

$$\begin{aligned} Q(z) = & f_{HS}[\bar{\rho}(z); d_{HS}] + \int_0^L dz' \rho(z') \frac{\delta f_{HS}[\bar{\rho}(z'); d_{HS}]}{\delta \bar{\rho}(z')} \frac{\delta \bar{\rho}(z')}{\delta \rho(z)} \\ & + \int_0^L dz' \rho(z') \Phi_{att}(|z - z'|) + U_{sf}(z) . \end{aligned} \quad (5.8)$$

Como se considera que no existe interacción entre el fluido y las paredes del recipiente que lo contienen: $U_{sf}(z) = 0$.

Para resolver estas ecuaciones es útil reescribirlas de la siguiente manera:

$$\rho(z) = \rho_0 \exp\left(\frac{-Q(z)}{\nu_{id}k_B T}\right) , \quad (5.9)$$

donde:

$$\rho_0 = \frac{1}{\Lambda^3} \exp\left(\frac{\mu}{\nu_{id}k_B T}\right) , \quad (5.10)$$

por otro lado se define el número de partículas por unidad de área:

$$n = \frac{1}{A} \int_0^L \rho(z) dz . \quad (5.11)$$

La relación entre el potencial químico (o el multiplicador de Lagrange, si tenemos en cuenta que trabajamos en el formalismo canónico) y n , que constituye un dato de nuestro problema se obtiene sustituyendo la Ec. (5.9) en la Ec. (5.11). De esta manera

$$\mu = -\nu_{id}k_B T \ln \left[\frac{1}{n\Lambda^3} \int_0^L dz \exp\left(\frac{-Q(z)}{\nu_{id}k_B T}\right) \right] . \quad (5.12)$$

Este sistema se resuelve iterativamente, definiendo como usualmente se hace, variables adimensionales, tales como:

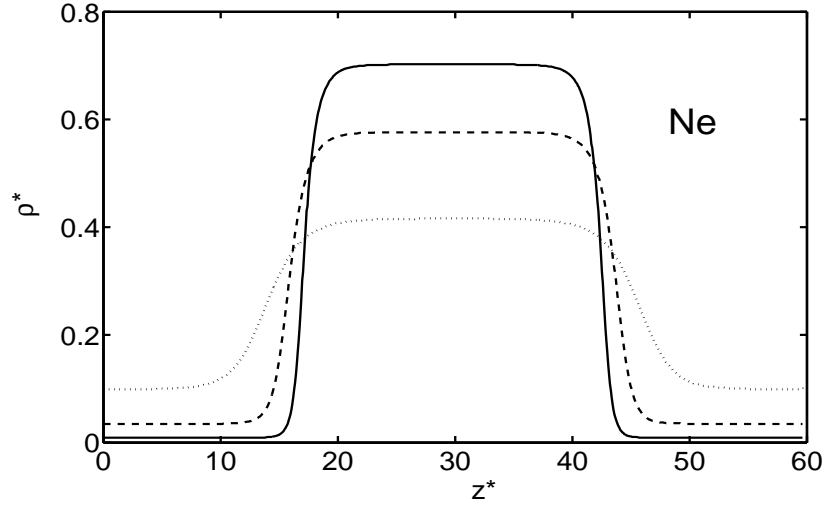


Figura 5.2:

Densidad del Ne, en función de la distancia a una de las paredes para diferentes valores de temperatura. El fluido está confinado en una caja rectangular de un ancho equivalente a $60\sigma_{ff}$. Las temperaturas valen: 42 K (línea de puntos), 36 K (línea de rayas) y 30 K (línea sólida).

$$z^* = \frac{z}{\tilde{\sigma}_{ff}}, \quad (5.13)$$

$$\rho^* = \rho \tilde{\sigma}_{ff}^3, \quad (5.14)$$

$$L^* = \frac{L}{\tilde{\sigma}_{ff}}. \quad (5.15)$$

En la Fig. 5.2 se puede observar, a modo de ejemplo, algunos perfiles de densidad que se obtienen, luego de resolver estas ecuaciones para el caso del Ne, para diferentes valores de temperatura. En este caso se utilizó una caja de $60\sigma_{ff}$ de ancho donde $\sigma_{ff} = 0.278$ nm.

5.2.1. Tensión superficial de la interfase líquido-vapor del Neón

En un trabajo de Ancilotto, Curtarolo, Toigo y Cole (ACTC) [6], se calcula la tensión superficial de este fluido en el contexto de una teoría de campo medio, utilizando para ello un potencial de pares de tipo L-J 12-6 con parámetros dependientes de la temperatura (ver Capítulo 4). Los valores de estos parámetros fueron calculados a partir de una propuesta de Bruno, Caccamo y Tarazona (BCT) [68]. Los citados autores construyen el potencial de manera tal de simular el efecto de la función de correlación de pares $g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$, haciendo más profundo el mínimo que posee el potencial L-J. En la Fig. 5.3 se compara la parte atractiva del potencial LJ con el WCA y con la propuesta ACTC correspondiente.

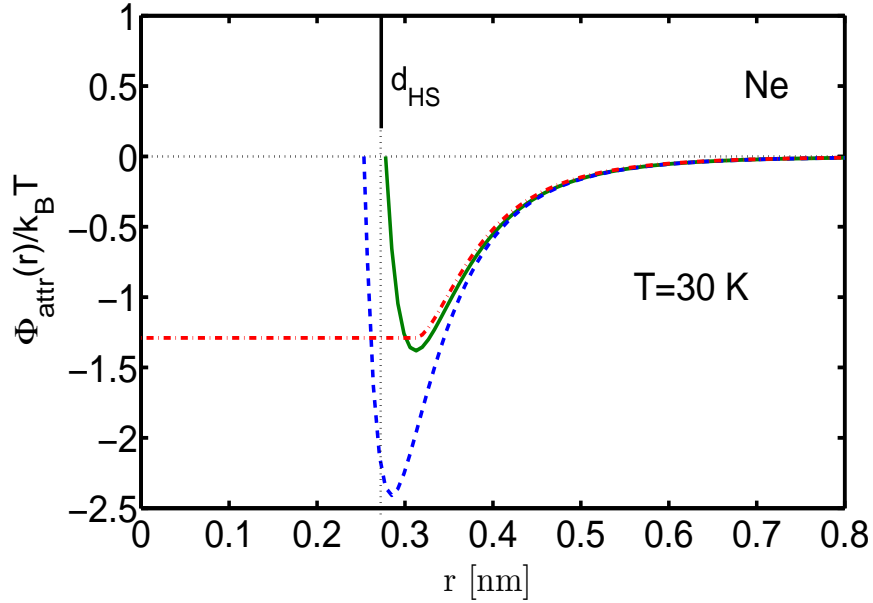


Figura 5.3:

Potencial de pares en función de la distancia interatómica para el Ne. La curva sólida corresponde al potencial L-J 12-6. La curva en línea rayada es el potencial propuesto por Ancilotto, Curtarolo, Toigo y Cole (ACTC) [6], calculado a una temperatura de 30 K. La línea de puntos y rayas corresponde al potencial WCA. El diámetro de las esferas rígidas se indica con d_{HS} .

En la Fig. 5.4 pueden observarse los resultados de los cálculos ACTC junto a los resultados que nosotros hemos calculado empleando nuestra propuesta de ajuste del funcional. En las curvas de ACTC se puede apreciar una tendencia a la divergencia de la tensión superficial cuando la temperatura se aproxima a la triple. Que los autores no muestren el resultado de sus cálculos para esas temperaturas es lamentable, máxime que en ese rango existen datos experimentales para el Ne [77].

En la Fig. 5.5 se exhiben barras que corresponden a las desviaciones porcentuales de los resultados ACTC y se comparan con las desviaciones de los resultados que nosotros hemos obtenido.

5.2.2. Tensión superficial de la interfase líquido-vapor del Argón

En la Fig. 5.6 se exhiben los valores de tensión superficial del Ar que hemos obtenido y también los valores calculados mediante teoría de exponentes críticos y simulaciones que emplean MD, llevadas adelante por Trokhymchuk Alexandre [83]. Para realizar las simulaciones de MD los autores eligen como radio de corte del potencial de L-J, distancias interatómicas superiores a los 4.4 y 5.5 diámetros moleculares (es decir el potencial se toma como nulo, para distancias superiores a estos valores).

En la Fig. 5.7 se han graficado las desviaciones porcentuales entre los valores calculados por los diversos métodos y los datos experimentales.

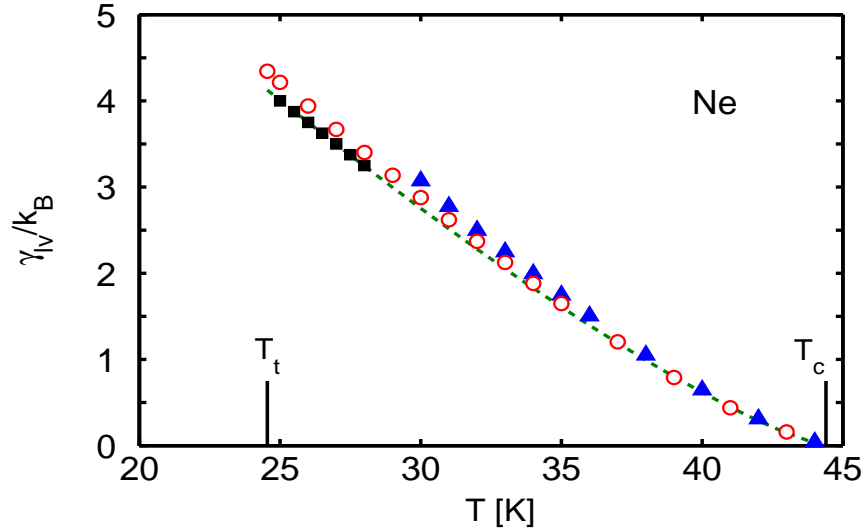


Figura 5.4:

Tensión superficial del Ne en función de la temperatura (Sartarelli, Szybisz y Urrutia [9]). Los cuadrados negros corresponden a datos experimentales. La línea punteada se obtiene mediante teoría de fenómenos críticos (Ec. (5.1) con $\gamma_{lv}^0 = 1135 \text{ K/nm}^2$ y $p = 1.26$). Los triángulos son los valores calculados por Ancilotto, Curtarolo, Toigo y Cole [6]. Nótese que los mencionados autores no exhiben cálculos en la zona donde hay valores experimentales. Los círculos corresponden a nuestros cálculos.

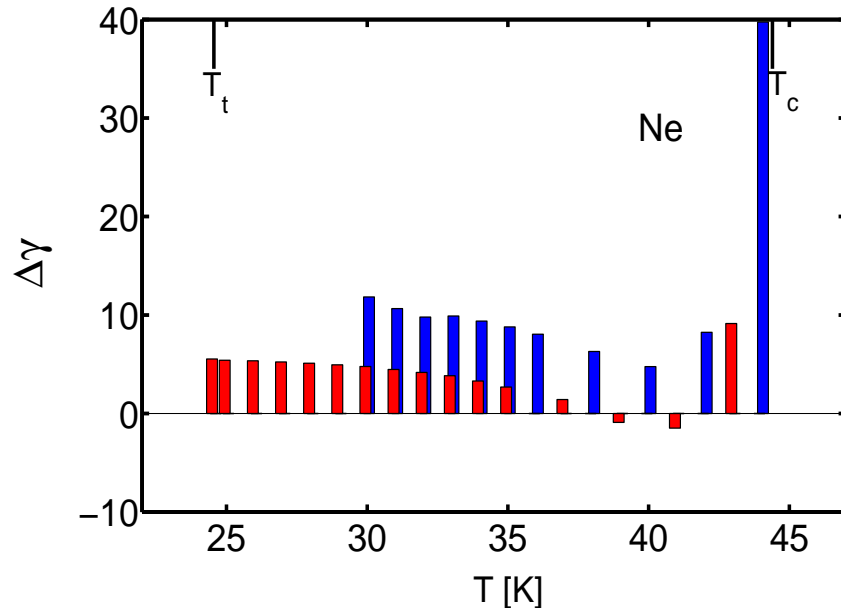


Figura 5.5:

Desviaciones (porcentuales) entre los valores calculados de tensión superficial del Ne y los ajustes de datos experimentales. Las columnas azules corresponden a los cálculos ACTC. Las columnas rojas corresponden a nuestros cálculos. Nótese la tendencia de las desviaciones correspondientes a los cálculos ACTC, cuando la temperatura se acerca a la triple. Por otro lado en las cercanías del punto crítico, nuestras desviaciones se mantienen por debajo del 10 % (y no superan en el amplio rango este valor) mientras que la de los citados autores alcanza el 40 %.

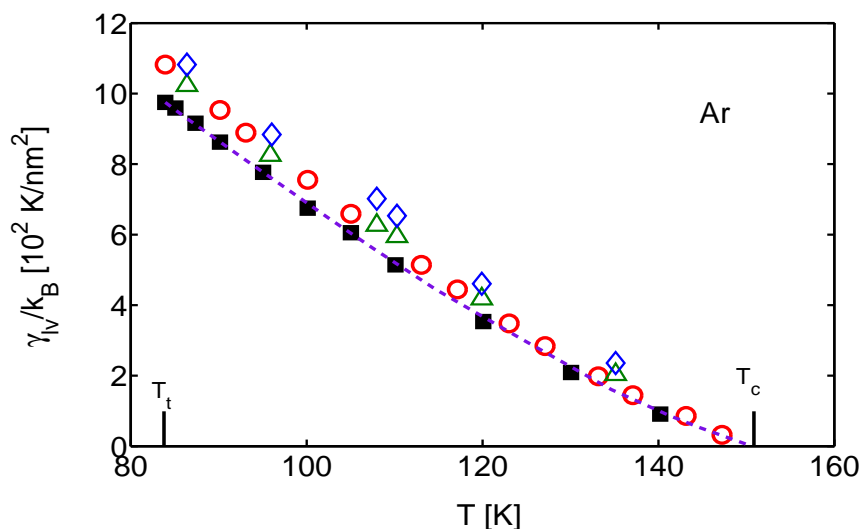


Figura 5.6:

Tensión superficial del Ar en función de la temperatura (Sartarelli y Szybisz [11]). La curva de rayas corresponde a la teoría de fenómenos críticos. Los cuadrados rellenos son datos experimentales [77]. Tanto triángulos como los diamantes corresponden a cálculos de Dinámica Molecular con diferentes radios de corte (cut-off) r_c para el potencial de pares. Los triángulos se asocian a un radio de corte: $r_c = 4.4\sigma_{ff}$, y los diamantes a: $r_c = 5.5\sigma_{ff}$ [83]. Los círculos corresponden a nuestros cálculos.

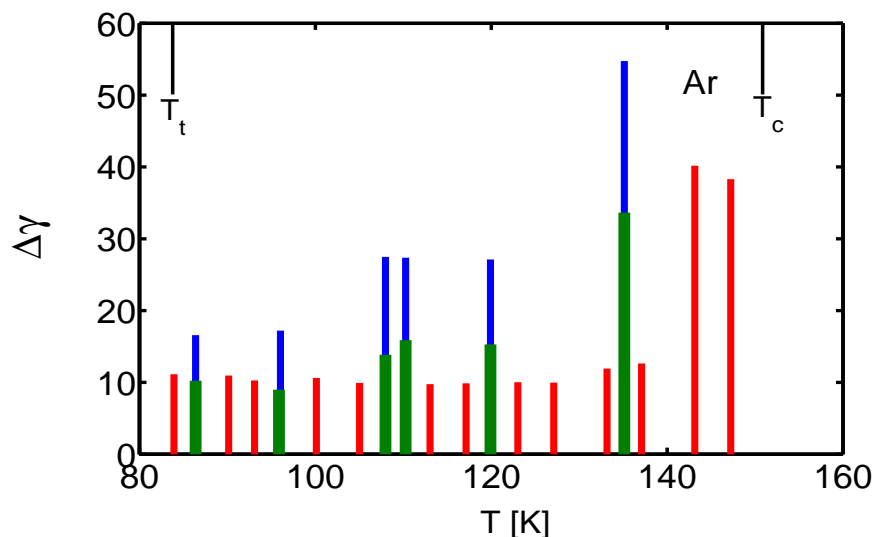


Figura 5.7:

Desviaciones (porcentuales) entre los valores calculados y los datos experimentales, correspondientes a la tensión superficial de la interfase líquido-vapor del Ar. Las columnas azules corresponden a la desviación que proviene de comparar los datos experimentales con los obtenidos mediante simulaciones de Dinámica Molecular para radios de corte de: $r_c = 5.5\sigma_{ff}$ [83]. Las columnas verdes a los cálculos derivados del mismo formalismo pero con $r_c = 4.4\sigma_{ff}$ [83]. Las columnas rojas corresponden a la comparación de valores experimentales con nuestros cálculos.

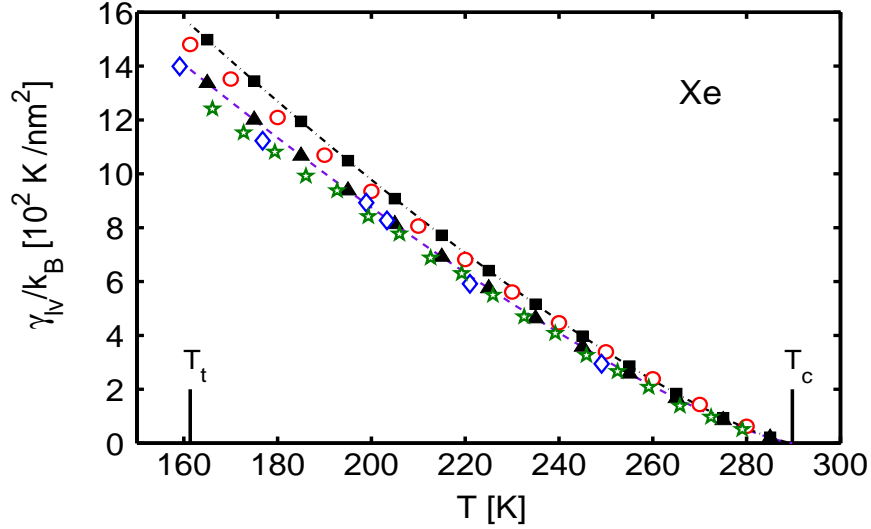


Figura 5.8:

Tensión superficial del Xe como función de la temperatura. Los triángulos rellenos corresponden a datos experimentales [78]. Los cuadrados rellenos corresponden también a datos experimentales, calculados a través de procedimientos más sofisticados como lo constituyen las técnicas de espectroscopia óptica de mezcla [80]. Las curvas rayadas y con rayas y puntos son resultados obtenidos desde una teoría de exponentes críticos [Ec. (5.1)]. Los diamantes y estrellas corresponden a simulaciones de MD, donde se utilizó un potencial de pares con diferentes valores del radio de corte [83, 84]. Los círculos corresponden a nuestros cálculos.

5.2.3. Tensión superficial de la interfase líquido-vapor del Xenón

La Fig. 5.8 muestra la tensión superficial del Xe en función de la temperatura. Allí se volcaron los valores obtenidos usando el funcional nuestro desarrollado en el Capítulo 4, junto a valores experimentales y los evaluados a través de técnicas de espectroscopia óptica de mezcla [80].

Se grafican también valores obtenidos mediante una teoría de exponentes críticos y mediante simulaciones de Dinámica Molecular. En el gráfico las curvas rayadas y con rayas y puntos son resultados obtenidos desde una teoría de exponentes críticos [Ec. (5.1)]. Derivados de estos datos, se obtienen los valores de $\gamma_{lv}^0 = 3950 \text{ K/nm}^2$ y $p = 1.287$ para la curva con rayas y $\gamma_{lv}^0 = 4460 \text{ K/nm}^2$ y $p = 1.295$ para la restante.

En la Fig. 5.9 se puede apreciar el monto de las desviaciones (porcentuales) entre los diferentes valores. En este caso se comparan los valores experimentales con los que se calculan mediante Dinámica Molecular y DFT. Para el caso de la DM se utilizan radios de corte de 2.5 y de $5.5\sigma_{ff}$.

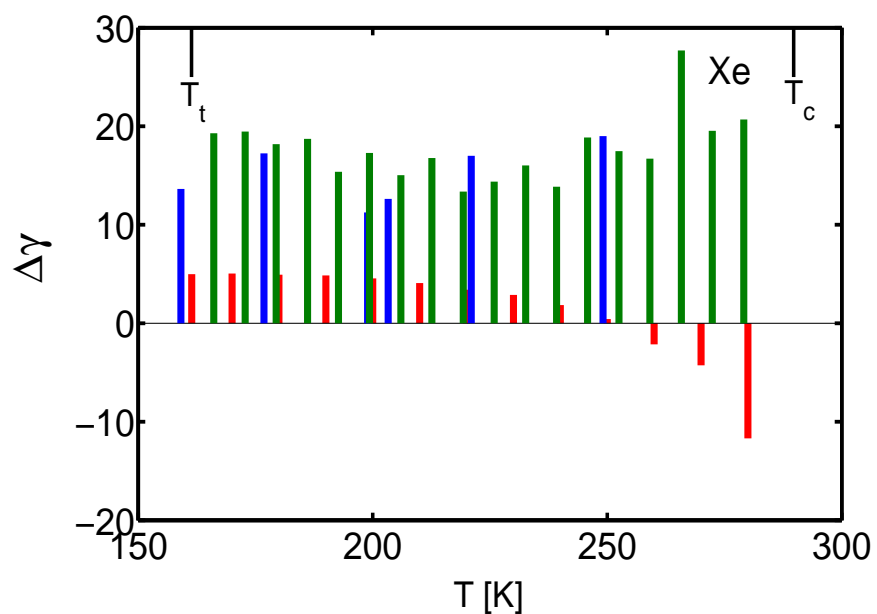


Figura 5.9:

Desviaciones porcentuales en función de la temperatura entre los valores experimentales y los calculados mediante Dinámica molecular y DFT. En verde desviaciones de los valores obtenidos en simulaciones que hacen uso de la Dinámica Molecular para un radio de corte de $2.5\sigma_{ff}$. Igual que para las columnas verdes pero con un radio de corte de $5.5\sigma_{ff}$. En rojo: desviaciones de los valores que predicen los cálculos realizados con nuestro funcional.

Capítulo 6

Adsorción sobre sustratos planos

Se presentan y analizan los resultados obtenidos del estudio de la adsorción de Ne, Ar y Xe sobre sustratos planos conformados por diferentes elementos alcalinos, a saber: Cs, Rb, K, Na, Li y Mg. En cada uno de estos sustratos se manifiestan fenómenos con características propias, debido básicamente a la intensidad del potencial con el que interactúan con el fluido que se adsorbe sobre ellos. Los potenciales utilizados, tanto el potencial de pares como el correspondiente a la interacción sustrato-fluido, son potenciales realistas en sentido que permiten predecir adecuadamente los valores experimentales que toman ciertas magnitudes relevantes tales como: presión de coexistencia, densidad y potencial químico, correspondientes a un fluido en equilibrio termodinámico y otras propiedades relacionadas con el mojado y pre-mojado de las superficies sobre las que se adsorben.

6.1. Síntesis introductoria

En los últimos años ha ido creciendo el interés, tanto por parte de la física como de la química, por el estudio de las propiedades termodinámicas y la estructura microscópica de fluidos adsorbidos sobre sustratos sólidos.

Desde el punto de vista teórico, los problemas de interfaces fluidas son intrínsecamente dificultosos ya que contienen necesariamente, variaciones espaciales en el perfil de la densidad y funciones de correlación anisótropas.

En esta Tesis, las transiciones de fase en interfaces fluidas y en fluidos adsorbidos sobre paredes o confinados en ranuras, las hemos investigado utilizando el formalismo del funcional de la densidad (DF) introducido en los capítulos anteriores.

Los sustratos sólidos sobre los cuales se adsorbe el fluido, son modelados por paredes desprovistas de estructura, que solo aportan al problema un determinado potencial. Siendo éste una función de la distancia perpendicular, z , entre el átomo (o molécula) del fluido y el plano del sustrato.

En las dos últimas décadas, el desarrollo de funcionales ha sido un campo muy activo dentro de la física de la materia condensada. Se obtuvieron sucesivos “refinamientos” sobre las aproximaciones más simples del funcional de la densidad (funcionales de la densidad de un gas de esferas duras) que permitieron importantes avances en la comprensión y descripción de los procesos de absorción de fluidos sobre sólidos: estudios de formación de capas, procesos de adsorción en poros estrechos y en nano-estructuras etc.

Para continuar podemos sintetizar las cuestiones esenciales que se han vertido en el Capítulo 3 y mencionar algunas otras.

Cabe recordar entonces que la descripción del comportamiento de un fluido adsorbido en una pared, que se deriva de las ecuaciones de pared-fluido de Ornstein-Zernike (OZ) presenta algunas dificultades relacionadas con el cálculo, cuando se aplica a situaciones en donde las fuerzas entre moléculas del fluido incluyen tanto a términos atractivos como repulsivos o en casos donde el perfil de densidad es muy inhomogéneo (fluido cercano a una pared) o donde el fluido está muy confinado (fluidos dentro de poros o ranuras estrechas) [23, 85, 86, 87]. En esta última referencia se comparan resultados provenientes de aplicar este tipo de aproximaciones con los obtenidos mediante los métodos de Monte Carlo.

En cuanto a teorías como la DFT, hacemos un breve racconto de lo comentado en el Capítulo 3 para recordar que existen básicamente las siguientes aproximaciones:

- i) La aproximación local de la densidad (LDA), en la cual se omiten las correlaciones moleculares de corto rango.
- ii) Las aproximaciones de carácter no local, como por ejemplo la de “densidad suavizada” (SDA) o la que corresponde a la teoría de las medidas fundamentales (FMT).

En la aproximación SDA (desarrollada a mediados de la década de 1980) [22, 23] se tiene en cuenta este tipo de correlaciones al trabajar con una densidad promedio, pesada con algún tipo de función apropiada. Se trabaja con la fracción de empaquetamiento (relacionada con el tamaño molecular).

En la aproximación FMT (propuesta por Rosenfeld en 1987) [24], el ingrediente crucial son las “medidas fundamentales” geométricas de las moléculas del fluido: su radio, su superficie, y su volumen.

Los formalismos SDA y FMT, a diferencia del LDA, permiten abordar problemas fuertemente inhomogéneos (introduciendo las interacciones de corto alcance). De esta manera los esquemas no locales dan cuenta, entre otras cosas, de las oscilaciones en la escala del diámetro molecular del perfil de la densidad, que aparece en un fluido cuando se adsorbe sobre un sustrato sólido.

En estos últimos años se han propuesto otros refinamientos de estas formulaciones con los que se ha logrado abordar con bastante éxito, problemas de coexistencia de fases líquido-cristalinas, en fluidos de esferas duras o de cilindros rígidos en una dimensión, adsorbidos sobre ciertos sustratos. En la referencia [63], Tarazona realiza un breve racconto del tema.

Por otro lado, en el trabajo de Ravikovitch, Vishnyakov, y Neimark [64], se ponen de relieve similitudes y diferencias en las predicciones que arrojan las aproximaciones SDA y FMT cuando son aplicadas al estudio de en la adsorción de fluidos sobre superficies sólidas planas. En la Fig. 6.1 (que corresponde a la Fig. 1 de la Ref. [64]), se hace una comparación entre los resultados obtenidos mediante SDA, FMT y una simulación de Monte Carlo [88], para el caso de un fluido de esferas duras. Como se puede apreciar en esta figura, las diferencias globales relacionadas con la forma del perfil son mínimas. Además, los autores de la Ref. [64] proveen resultados de la adsorción de N_2 sobre grafito, sistema cuyo potencial de adsorción es más intenso que los utilizados en nuestros cálculos. En la Fig. 8 de la citada referencia se muestra que existe un buen acuerdo entre los perfiles obtenidos para ese sistema con los diversos formalismos.

Nosotros trabajaremos mayormente dentro del formalismo FMT, donde tanto la componente de la presión como la del potencial químico, asociado a esferas duras, se corresponden a la propuesta de Perkus-Yevick [33].

6.2. Ecuaciones de Euler-Lagrange

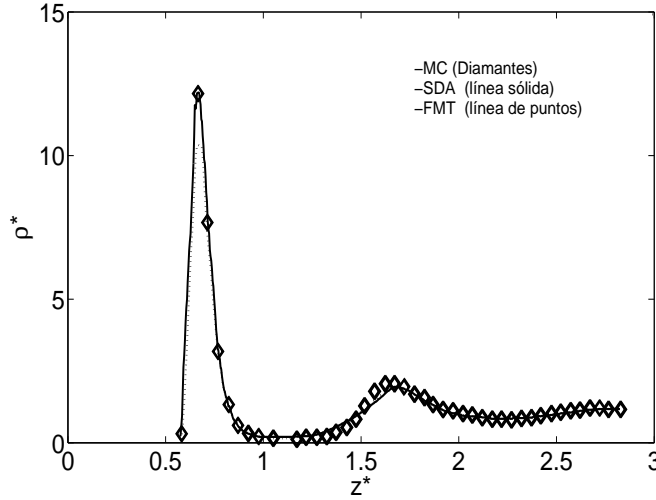


Figura 6.1:

Densidad en función de la distancia a una pared sólida para un fluido de esferas duras con $\eta_{bulk} = 0.244$ y $T = 150$ K (este gráfico corresponde a la Fig. 1 de la Ref. [64]). El potencial que ejerce la pared sobre el fluido es un L-J 9-3. Los diamantes corresponden a simulaciones de Monte Carlo llevadas a cabo por Sokołowski y Fischer [88]. Las líneas sólidas son cálculos hechos utilizando el formalismo no local del funcional de la densidad NLDFT en la aproximación SDA. La línea de puntos corresponde a cálculos realizados con la aproximación FMT.

Para los problemas de adsorción sobre una pared encarados en esta Tesis supondremos que los perfiles de densidad solo dependen de la coordenada z perpendicular al sustrato [$\rho(\mathbf{r}) \equiv \rho(\mathbf{z})$], o sea, que son invariantes en el plano x - y paralelo al sustrato. Resolveremos las ecuaciones de E-L [Capítulo 5, Ecs. (5.7), (5.9) y (5.12) dentro de una caja de determinado ancho con las condiciones de contorno: $\rho(z > L) = \rho(z \rightarrow \infty) = \rho_B$, donde ρ_B es la densidad de equilibrio que posee el fluido (vapor) libre de interacción con la pared. En la expresión de Q dada por la Ec. (5.8) se introducirá el potencial $U_{sf}(z)$ correspondiente.

Estas ecuaciones se resuelven en el contexto del formalismo canónico, así como del gran canónico. Las soluciones que son estables o metastables (para las cuales $\frac{d\mu}{dn} > 0$) que se obtienen usando estos dos formalismos son idénticas, salvo en casos excepcionales. En la Ref. [89] puede encontrarse un análisis teórico relacionado con las predicciones que se desprenden de ambos formalismos, allí se muestra que solo para sistemas muy confinados, con un pequeño número de partículas, pueden existir diferencias si se trabaja con uno u otro esquema.

Fuera del rango de estabilidad (o metastabilidad) la diferencia, desde el punto de vista de las soluciones obtenidas, radica simplemente en que el formalismo gran canónico no permite obtener soluciones inestables. Por otra parte, desde el punto de vista del cálculo, el costo computacional es menor cuando se trabaja con el formalismo canónico, debido a que en cada paso de la iteración la solución obtenida dentro de esta aproximación está normalizada, ya que el número de partículas permanece constante.

Antes de presentar nuestros resultados correspondientes a la adsorción de Ne, Ar, y Xe sobre diferentes sustratos, describiremos los potenciales sustrato-fluido más utilizados y resumiremos los conceptos básicos relacionados con el mojado de superficies.

6.3. Potenciales de adsorción

En la literatura existen varios potenciales propuestos para describir la interacción de un átomo (o molécula) del fluido con un sustrato. Los más simples son el 9-3 y el S10-4, que se obtienen suponiendo que un átomo (o molécula) del fluido interactúa con un átomo (o molécula) del sustrato mediante un potencial de L-J 12-6 isótropo

$$V_{sf}^{pares}(r) = 4\varepsilon_{sf} \left[\left(\frac{\sigma_{sf}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{r} \right)^6 \right]. \quad (6.1)$$

Aquí el subíndice “s” hace referencia al sustrato y el “f” al fluido, ε_{sf} representa el módulo del valor máximo de la interacción entre un átomo del fluido con otro del sustrato y σ_{sf} es el “rango” de esa interacción.

Tanto ε_{sf} como σ_{sf} reciben el nombre de “parámetros de cruce” y en primera aproximación se pueden evaluar usando las reglas de Lorentz-Berthelot:

$$\varepsilon_{sf} = (\varepsilon_{ff} \varepsilon_{ss})^{1/2}, \quad (6.2)$$

$$\sigma_{sf} = \frac{\sigma_{ff} + \sigma_{ss}}{2}. \quad (6.3)$$

El efecto total se determina integrando sobre la totalidad de los átomos (o moléculas) partículas del sustrato. También, hay potenciales más elaborados, por ejemplo, los desarrollados a partir de “primeros principios”. A lo largo de la Tesis usaremos distintos tipos de potencial dependiendo del sustrato. A continuación, procederemos a describirlos con algún detalle.

6.3.1. Potencial 9-3

Este potencial es el más simple (ver, por ejemplo, Ricca [90]) y se obtiene suponiendo que el sustrato es un continuo tridimensional (3D) con una distribución uniforme de átomos (o moléculas) cuya densidad es ρ_s . Si la distancia perpendicular de una partícula al plano del sustrato es z , al integrar el potencial $V_{sf}^{pares}(r)$ bajo estas condiciones se obtiene

$$U_{sf}(z) = \begin{cases} \frac{2\pi}{3} \varepsilon_{eff} \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^3 \right] & \text{si } z > 0 \\ 0 & \text{si } z \leq 0 \end{cases}, \quad (6.4)$$

donde:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{sf} \rho_s \sigma_{sf}^3. \quad (6.5)$$

Este potencial lo usaremos para estudiar la adsorción de Ar sobre un sustrato de CO₂, con ese fin usaremos los valores de los parámetros sugeridos por Ebner y Saam (E-S) [91, 92].

En la literatura, el potencial 9-3 dado por la Ec. (6.4) también aparece escrito para $z > 0$ de una manera alternativa [93]:

$$U_{sf}(z) = \frac{4C_3^3}{27W_{sf}^2} \left(\frac{1}{z} \right)^9 - C_3 \left(\frac{1}{z} \right)^3, \quad (6.6)$$

donde W_{sf} es la profundidad del pozo de potencial y C_3 suele llamarse parámetro de van der Waals. Debemos mencionar, que Zaremba y Kohn [94] calcularon valores de W_{sf} y C_3 mejorando la simple aproximación de Lorentz-Berthelot.

6.3.2. Potencial S10-4

En lugar de considerar que el sustrato es un continuo en 3D se puede suponer que está compuesto por una sucesión de planos paralelos uniformes (Steele [95]). Si la distancia perpendicular de una partícula del fluido un plano del sustrato es z , el proceso de integración de $V_{sf}^{pares}(r)$ sobre ese plano lleva a

$$U_{sf}(z) = 4\pi \varepsilon_{sf} \rho_s \sigma_{sf}^2 \left[\frac{1}{5} \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^{10} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^4 \right], \quad (6.7)$$

donde ρ_s es la densidad superficial de partículas del sustrato. Este potencial es de la forma 10-4.

Si el sustrato no es solamente una monocapa sólida, sino que está constituido por varios planos hay que sumar sobre todos ellos obteniéndose

$$U_{sf}(z) = 4\pi \varepsilon_{sf} \rho_s \sigma_{sf}^2 \sum_{j=0}^{n_p} \left[\frac{1}{5} \left(\frac{\sigma_{sf}}{z + jd} \right)^{10} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{sf}}{z + jd} \right)^4 \right], \quad (6.8)$$

donde d es la distancia entre los planos del sustrato y n_p la cantidad de dichos planos. A este potencial se lo denomina S10-4 (por “*summed*” 10-4). En la Ec. (3) de la Ref. [96] podemos ver este potencial escrito de la siguiente manera

$$U_{sf}(z) = \varepsilon_{1s} \sum_{j=0}^3 \left[\frac{2}{3} \left(\frac{\sigma_{sf}}{z + jd} \right)^{10} - \frac{5}{3} \left(\frac{\sigma_{sf}}{z + jd} \right)^4 \right], \quad (6.9)$$

siendo la profundidad de este potencial $W_{sf}/k_B \simeq 1.2\varepsilon_{1s}/k_B$.

6.3.3. Potencial CCZ

Con posterioridad al trabajo de Zaremba y Kohn [94], varios autores mejoraron el tratamiento del efecto de la nube electrónica de sustrato. A lo largo de esta línea Chizmeshya, Cole y Zaremba [7], desarrollaron desde primeros principios, un potencial de interacción sustrato-fluido cuya expresión es:

$$U_{sf}(z) = V_0 (1 + \alpha z) e^{-\alpha z} - f [(z - z_{vdW})\beta(z - z_{vdW})] \frac{C_{vdW}}{(z - z_{vdW})^3}, \quad (6.10)$$

donde:

$$f(x) = 1 - e^{-x} \left(1 + x + \frac{x^2}{2} \right), \quad (6.11)$$

Cuadro 6.1:

Valores de los parámetros correspondientes al potencial CCZ para Ne, Ar y Xe en interacción con sustratos alcalinos tomados directamente del Cuadro 1 de la Ref. [7]: V_0 (eV), α (a_0^{-1}), $a_0 = 0.529$ Å), C_{vdW} (eV- a_0^3), y z_{vdW} (a_0).

Ne	V_0	α	C_{vdW}	z_{vdW}
Mg	1.774	1.347	2.130	0.624
Li	0.800	1.185	1.628	0.605
Na	0.441	1.106	1.372	0.534
K	0.207	0.987	1.201	0.432
Rb	0.163	0.950	1.183	0.392
Cs	0.130	0.929	1.146	0.356

Ar	V_0	α	C_{vdW}	z_{vdW}
Mg	4.691	1.321	7.701	0.693
Li	1.997	1.163	6.089	0.657
Na	1.056	1.083	5.199	0.586
K	0.463	0.964	4.438	0.482
Rb	0.356	0.928	4.341	0.440
Cs	0.280	0.907	4.188	0.401

Xe	V_0	α	C_{vdW}	z_{vdW}
Mg	6.315	1.267	16.70	0.748
Li	3.745	1.142	13.54	0.701
Na	2.088	1.067	11.44	0.628
K	0.911	0.950	9.872	0.522
Rb	0.695	0.914	9.611	0.481
Cs	0.544	0.893	9.249	0.440

$$\beta(z) = \frac{\alpha^2 z}{(1 + \alpha z)}. \quad (6.12)$$

Los valores de los parámetros V_0 , α , C_{vdW} , y z_{vdW} dependen tanto del fluido como del sustrato. El primer término de esta expresión está relacionado con el término repulsivo de Hartree-Fock y “reemplaza” a la contribución proporcional a $1/z^9$ de la Ec. (6.6). El segundo término constituye la componente atractiva de van der Waals, que para $z \gg z_{vdW}$ tiende a $-C_3/z^3$ de la Ec. (6.6). La función de amortiguamiento $f(x)$ da cuenta del solapamiento de las funciones de onda correspondientes a los átomos del sustrato. La función $\beta(z)$ corrige el problema de divergencia que este potencial posee en $z = z_{vdW}$ y que no se corresponde con ningún hecho físico [94].

Este potencial CCZ lo vamos a utilizar para la mayoría de los sistemas que investigaremos. En el Cuadro 6.1 se muestran los valores que toman los distintos parámetros, correspondientes a los elementos analizados en este trabajo.

6.4. Mojado y línea de pre-mojado

Analizamos algunas cuestiones referentes a las transiciones de mojado y pre-mojado para sistemas líquido-vapor adsorbidos sobre superficies.

Al considerar la adsorción en sustratos planos aparecen fenómenos tales como mojado (wetting) y pre-mojado (pre-wetting) para estudiar estos fenómenos es necesario considerar un problema de adsorción en más de una dimensión.

Las transiciones de wetting fueron estudiadas por primera vez en 1977 en los trabajos independientes de Cahn [97] y de Ebner y Saam [91]. En esta sección vamos a comentar algunos de los aspectos más relevantes. En la literatura se pueden encontrar detalladas revisiones teóricas sobre el tema, como por ejemplo la de de Gennes [98].

Las propiedades de mojado de una superficie dependen básicamente de la temperatura y del cociente entre la

máxima intensidad de la interacción que existe entre el sustrato y el fluido (W_{sf}) y la máxima intensidad de las fuerzas entre moléculas del mismo fluido (ε_{ff})

$$W_{sf}^* = \frac{W_{sf}}{\varepsilon_{ff}} . \quad (6.13)$$

Existen multitud de sistemas que exhiben transiciones de mojado. Nos vamos a ayudar de uno muy sencillo para ver las características generales. Se trata de un sistema constituido por un fluido, en contacto con una superficie (S). Un esquema de esta situación está representado en la Fig. 6.2. En este caso, L representa la fase líquida y V la fase de vapor.

Allí se dibujaron las tensiones superficiales: sustrato-líquido (γ_{sl}), sustrato-vapor (γ_{sv}) y líquido-vapor (γ_{lv}). En el equilibrio debe ocurrir que:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta , \quad (6.14)$$

donde a θ se lo denomina usualmente ángulo de contacto. A esta expresión se la conoce con el nombre de “ecuación de Young” y determina el estado final del sistema. Cuando $\theta = 0$, es decir en una situación de mojado completo, se tiene que:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \quad (6.15)$$

y la situación energéticamente más favorable es interponer una capa macroscópica de líquido entre el sustrato y la fase de vapor. Se dice entonces que existe mojado total o completo (o simplemente mojado). En el lado opuesto se tiene: $\theta = \pi$ (condición de no mojado, si bien es también común referirse a él como wetting completo por la fase de vapor) y por lo tanto:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} \quad (6.16)$$

En este caso una capa macroscópica de vapor crece entre el sustrato y el líquido. El resto de estados intermedios donde $0 < \theta < \pi$, corresponden a situaciones de mojado parcial. En estos estados la capa adsorbida sobre la superficie tiene un espesor microscópico. La Ec. (6.14) se puede escribir como:

$$|\gamma_{sv} - \gamma_{sl}| \leq \gamma_{lv} \quad (6.17)$$

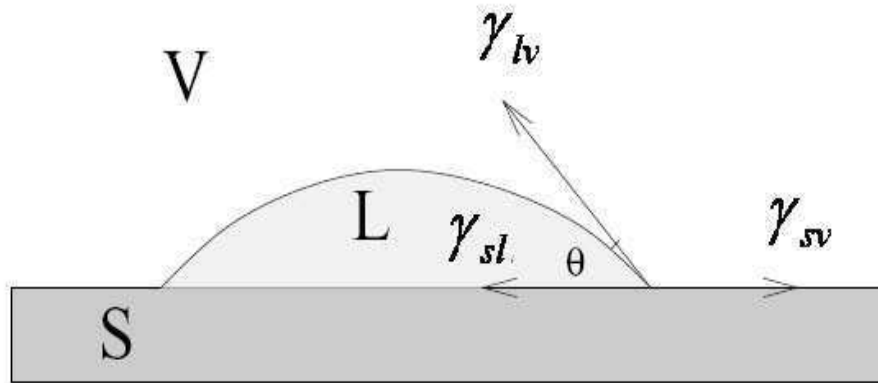
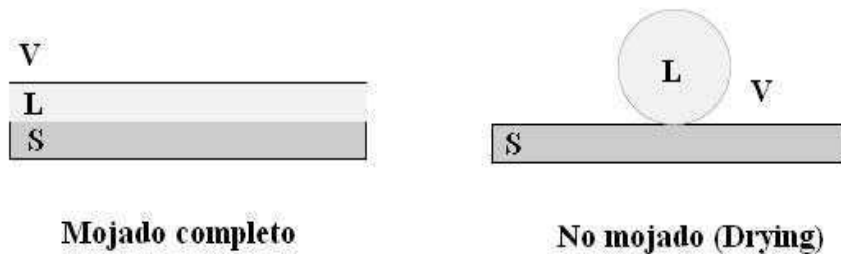
El mojado completo se alcanza cuando se verifica la igualdad. Expresada de este modo nos da una idea de las condiciones necesarias para que se dé una transición de mojado, es decir el paso de una situación de mojado parcial a completo. Supongamos que nos situamos sobre la línea de coexistencia líquido-vapor y variamos la temperatura acercándonos al punto crítico, esto hace que γ_{lv} se haga cada vez más pequeña y tienda a cero como:

$$\gamma_{lv} \sim \left(\frac{T_c - T}{T} \right)^{-\alpha} \quad (6.18)$$

donde la expresión del paréntesis corresponde a la temperatura reducida y α al exponente crítico.

Cahn argumentó que $\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$ tendía a cero como la diferencia en densidades de las fases líquida y de vapor:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = [\rho_v - \rho_l] \left(\frac{T_c - T}{T} \right)^\beta \quad (6.19)$$



Mojado parcial

Figura 6.2:

En la figura se observan las tres situaciones que se pueden manifestar cuando un líquido está en contacto con una superficie. Las letras S, V, y L identifican a las fases sólida, vapor, y líquida respectivamente y θ representa el ángulo de contacto. En el dibujo de la parte superior izquierda el líquido se expande cubriendo toda la superficie, formando una capa de espesor indefinido (que depende de la cantidad de líquido disponible). En este caso se dice que el líquido moja completamente la superficie. En el otro extremo (dibujo superior derecho) se interpone una capa de vapor entre la superficie y el líquido. De esta manera el líquido no entra en contacto con el sólido que constituye la superficie (a este efecto se lo conoce con el nombre de “secado completo” (drying)). La situación intermedia esquematizada en la parte inferior recibe el nombre de mojado parcial. En ese mismo dibujo se han esquematizado las fuerzas que se ejercen entre el sólido el líquido y el vapor: γ_{sl} representa la fuerza que el sólido ejerce sobre el líquido, γ_{sv} es la fuerza que el sólido ejerce sobre el vapor y γ_{lv} la que el líquido ejerce sobre el vapor.

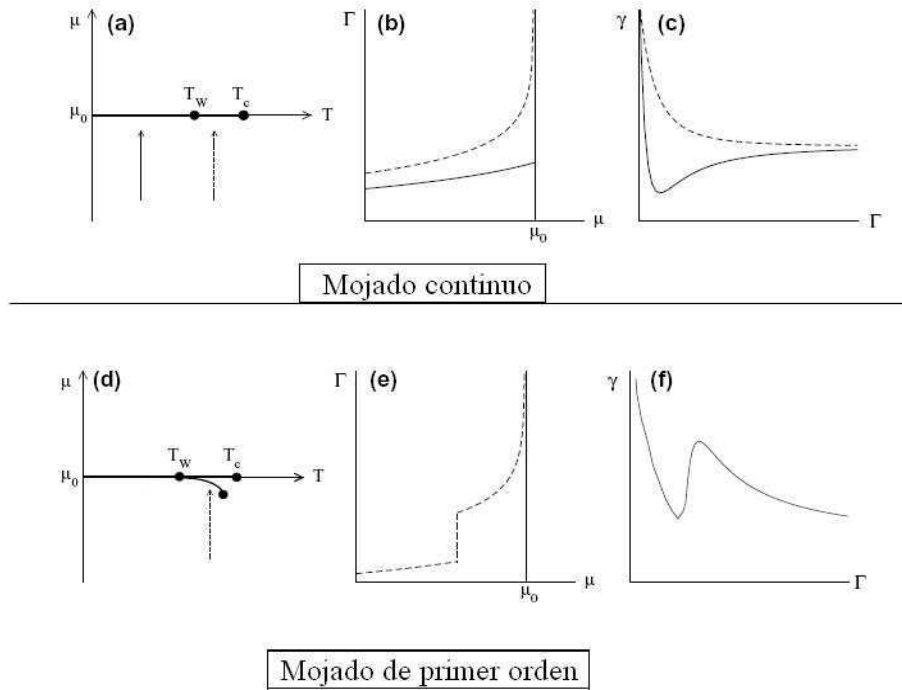


Figura 6.3:

Cambios en el potencial químico, factor de cubrimiento y tensión superficial correspondientes a transiciones de mojado de primer y segundo orden (o mojado continuo). En el grafico superior podemos observar como cambian estas variables para una transición de segundo orden y en el inferior el respectivo cambio para una transición de mojado de primer orden (ver texto).

donde ρ_v y ρ_l son las densidades de vapor y líquido respectivamente y donde además $\beta < \alpha$, de esta manera suficientemente cerca del punto crítico se ha de cumplir que $\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv}$ y por lo tanto tiene lugar una transición de mojado. Aunque el razonamiento es en parte erróneo, pues la diferencia entre las tensiones superficiales tiende a cero de forma más compleja, el hecho de que suficientemente cerca de un punto crítico tiene lugar una transición de mojado es una conclusión sólida.

Cuando la fuerza del sustrato es moderada, comparada con la intensidad de la interacción de las moléculas del fluido, existirá una transición de mojado de primer orden, para temperaturas inferiores a la crítica.

En general las transiciones de mojado son de primer orden, pero también se da el fenómenos de mojado continuo o transición de mojado de segundo orden.

Variando el potencial de interacción entre el fluido y el sustrato es posible obtener los dos comportamientos. En la Fig. 6.3 vemos las características de ambas transiciones. Los gráficos superiores corresponden a una hipotética situación de mojado continuo y los inferiores a una transición de mojado de primer orden.

En Fig. 6.3(a) y (d) vemos el diagrama de fases en el plano potencial químico-temperatura. Aquí μ_0 es el potencial químico de la coexistencia líquido-vapor, correspondiente a un líquido que no esta sometido a ningún potencial externo. Antes de llegar a la temperatura crítica T_c se produce la transición de mojado T_w . Si la transición es de primer orden (d) hay asociada una línea de pre-mojado fuera de coexistencia que arranca tangencialmente en T_w y finaliza en un punto crítico de carácter bidimensional. Un parámetro que puede resultar muy útil para estudiar estas transiciones es el cubrimiento Γ_ℓ . La definición más apropiada depende de cada sistema. En nuestro ejemplo, la fase que crece es la líquida y podemos definirlo como:

$$\Gamma_\ell = \int [\rho(z) - \rho_v] dz \quad (6.20)$$

Esta integral se extiende sobre todo el semiespacio ocupado por el fluido. Al aumentar el número de partículas, a la temperatura de mojado T_w , se produce el mayor salto en el valor del cubrimiento, que determina el espesor de la película adsorbida, pasándose de una película fluida de poco espesor a una de mayor espesor. Esta discontinuidad en el cubrimiento perdura durante todo el denominado “regimen de pre-mojado” que se extiende entre T_w y la temperatura crítica de pre-mojado, T_{cpw} . Por encima de esta última temperatura un incremento en el número de partículas hace que el cubrimiento crezca con continuidad (ver las Refs. [99, 100]).

Así, en el caso de una transición de primer orden, la adsorción presenta una discontinuidad cuando atravesamos el regimen de pre-mojado y diverge en la coexistencia como puede observarse en la Fig. 6.3(e). Supongamos ahora que fuéramos capaces de estudiar la tensión superficial en función del espesor de la capa de líquido adsorbida. Estrictamente esto no es posible, pues fijadas unas condiciones termodinámicas existe un espesor que minimiza la tensión superficial, siendo inestables el resto de los estados. No obstante, el espesor de la capa de líquido adsorbida es una variable muy lenta, siendo en la práctica factible hacer un estudio de este tipo con la teoría del funcional de la densidad (ver la Ref. [101]). En la Fig. 6.3(b) vemos el comportamiento del cubrimiento en el caso de mojado continuo según aumentamos el potencial químico (las trayectorias marcadas por flechas en Fig. 6.3(a)). Para $T < T_w$ (línea continua), la adsorción crece y se mantiene finita en la coexistencia líquido-vapor. Para $T > T_w$ (línea discontinua) la capa adsorbida crece de forma continua y diverge cuando se alcanza la coexistencia (esta divergencia es logarítmica para potenciales de corto alcance). Analicemos ahora la tensión superficial. Si nos situamos sobre la línea de coexistencia líquido-vapor, en el caso de mojado continuo veríamos algo parecido a Fig. 6.3(c); para $T < T_w$ (línea continua) hay un mínimo para un valor finito de Γ_ℓ que se desplaza hacia la derecha según aumentamos la temperatura, hasta que finalmente diverge para valores de $T \geq T_w$ (línea discontinua). Por el contrario, si la transición es de primer orden, la tensión superficial presenta dos mínimos. Nótese que en la Fig. 6.3(f)) existen dos mínimos absolutos para T_w , uno para valores finitos de Γ_ℓ y el otro para $\Gamma_\ell \rightarrow \infty$.

Se puede derivar una ecuación que permite determinar el valor de T_w (ver, por ejemplo la Ref. [102]). Si la parte asintótica del potencial de adsorción, término ligado con la componente atractiva de este potencial, tiene la forma de potencial tipo van der Waals, es decir si:

$$U_{sf}(z) \sim -\frac{C_3}{z^3}, \quad (6.21)$$

mediante argumentos termodinámicos se llega a

$$\Delta\mu_{pw}(T) = a_{pw}(T - T_w)^{3/2}. \quad (6.22)$$

En esta expresión $\Delta\mu_{pw}$ es el potencial químico reducido (es decir, aquel cuya referencia es el de la coexistencia líquido-vapor de un fluido, en equilibrio termodinámico, sin interacciones externas). Mediante esta expresión se puede trazar la línea de pre-mojado que mejor ajusta a los valores de $\Delta\mu_{pw} - T$ y de allí obtener el valor de T_w .

A medida que aumenta la intensidad relativa del potencial atractivo del sustrato, T_w se va acercando a la del punto triple, pudiendo existir lo que se conoce como mojado de punto triple ($T_w = T_t$).

Las transiciones de primer orden han sido observadas para varios fluidos adsorbidos y existe una abundante cantidad de mediciones experimentales relacionadas con este fenómeno. Un ejemplo lo constituye el caso del ^4He adsorbido sobre ciertos sustratos sólidos (ver, por ejemplo, la Ref. [103]).

Por otro lado, se observaron transiciones de pre-mojado para el hidrógeno molecular H_2 cuando se adsorbía sobre Rb y Cs [104, 105, 106].

La absorción de Ne sobre Rb y Cs fue estudiada, entre otros, por Hess, Sabatini, y Chan [107]. Para el Rb, estos autores encuentran mojado incompleto para temperaturas menores a 42.46 K ($T_c = 44.4$ K) y mojado completo para temperaturas superiores a 43.44 K. En el caso del Cs no se obtuvo condición de mojado para ninguna temperatura del intervalo entre la triple y la crítica.

El mojado de punto triple está investigado experimentalmente en los casos de la adsorción de Ar y de Xe sobre Au [108, 109].

Los estudios microscópicos se realizaron mediante DFT y simulaciones computacionales que utilizan Monte Carlo y Dinámica Molecular. En las Refs. [64, 84, 110, 111], pueden encontrarse estudios relacionados con las predicciones que se obtuvieron mediante estos métodos de cálculo.

Observando la estructura del conjunto de isothermas de adsorción, podemos inferir algunas cuestiones relacionadas con los fenómenos de mojado y pre-mojado.

Una transición de pre-mojado se manifiesta cuando la estructura de la isothermas es tal que se pasa de una isoterma que presenta un loop de van der Waals a una que no lo posee. En este caso, la temperatura a la cual ocurre esta transición corresponde a la temperatura crítica de pre-mojado T_{cpw} . La “línea de pre-mojado” es la curva que une los puntos en un diagrama de fase $\Delta\mu_{pw} - T$, que se extiende desde T_w hasta T_{cpw} . Un punto sobre esta curva, tiene como coordenadas al potencial químico, que define la construcción de Maxwell y a la temperatura de la isoterma correspondiente. De esta manera, la estructura del conjunto de isothermas revela la presencia de una transición de pre-mojado y permite calcular T_w y también T_{cpw} .

Cuando la fuerza del sustrato es moderada, comparada con la intensidad de la interacción de las moléculas del fluido, existirá una transición de mojado (wetting) de primer orden, para temperaturas inferiores a la crítica. A la temperatura de mojado, T_w , una delgada película de fluido adsorbido, coexiste con una película gruesa del mismo.

Una transición de pre-mojado (prewetting) esta caracterizada por la ausencia de discontinuidad en el valor del factor de cubrimiento [100], en sentido que a la temperatura de mojado se produce el mayor salto en el valor del factor de cubrimiento y esta discontinuidad desaparece a la temperatura crítica de pre-mojado [99]. Para temperaturas mayores a T_{cpw} , el espesor la película adsorbida crece continuamente.

6.4.1. Modelo simple para la transición de mojado

Por otro lado, dentro del denominado “Modelo Simple” (SM) [100], se puede establecer una relación entre el mojado de una superficie sólida y las tensiones superficiales en las interfases sólido-líquido y líquido-vapor. De acuerdo con la Ec. (4) de la Ref. [112] la condición de mojado puede ser escrita como una condición sobre la integral del potencial de adsorción I_u

$$I_u = - \int_{z_{min}}^{\infty} U_{sf}(z) dz \geq \frac{2\gamma_{lv}(T)}{[\rho_l(T) - \rho_v(T)]} = W_{\gamma\rho}(T). \quad (6.23)$$

Se supone que la condición de mojado derivada en el SM es aplicable al caso de fluidos simples adsorbidos sobre sustratos atractivos. Chismeshaya, Cole, y Zaremba calcularon I_u integrando su propio potencial de adsorción CCZ. A continuación, determinaron T_w evaluando $W_{\gamma\rho}(T)$ con valores experimentales de $\gamma_{lv}(T)$, $\rho_l(T)$, y $\rho_v(T)$ e incluyeron los resultados para T_w en el Cuadro 1 de la Ref. [7].

Como ejemplo, los valores de I_u para el Ne, calculados para diferentes sustratos, están listados en el Cuadro 6.2 y marcados con líneas horizontales en la Fig. 6.4, en esta figura también están incluidos los valores de $W_{\gamma\rho}(T)$.

Cuadro 6.2:

Valores de los coeficientes I_u (en unidades de [K nm]) para algunos metales alcalinos y para el Mg [7]. Este coeficiente se calcula integrando el potencial CCZ.

Cs	Rb	K	Na	Li	Mg
7.83	7.86	8.24	10.7	13.5	21.2

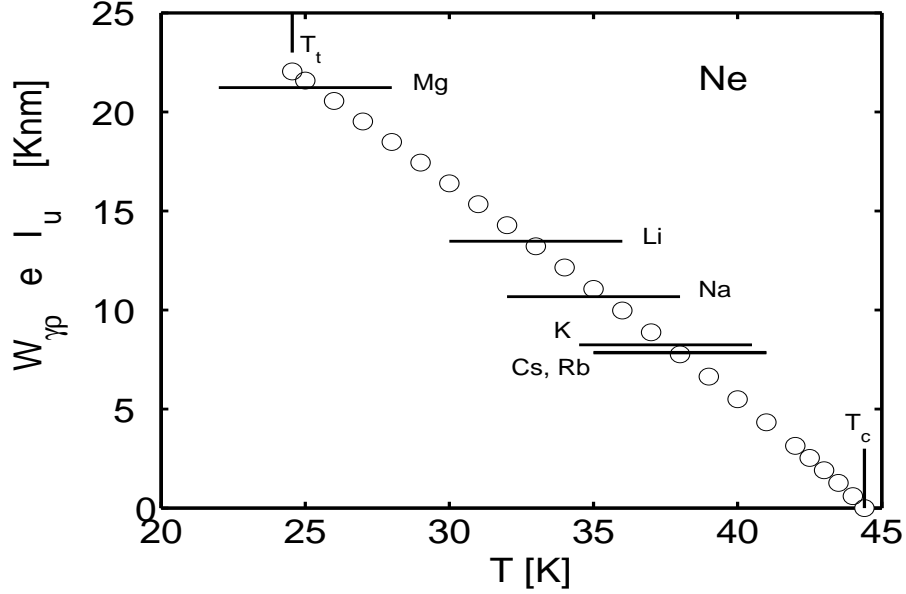


Figura 6.4:

Valores de $W_{\gamma\rho}$ e I_u en función de la temperatura para Ne adsorbido sobre diversos sustratos (Sartarelli, Szybisz y Urrutia [9]). Estas variables son necesarias para analizar las propiedades de mojado en el contexto del denominado “Modelo Simple”. Las líneas horizontales corresponden a la integral I_u . Los círculos son $W_{\gamma\rho}$. Las temperaturas triple y crítica se indican con T_t y T_c , respectivamente.

En esa figura se puede corroborar que la Ec. (6.23) conduce a los valores de T_w publicados por Chismesha, Cole y Zaremba [7]. El SM predice bastante bien la T_w para el Na y el Li, que son valores ubicados en la zona central del intervalo $T_t \leftrightarrow T_c$, pero sus resultados para Rb, K, y Mg muestran discrepancias con los datos experimentales. Para el Ne adsorbido sobre Rb la temperatura de mojado obtenida con el SM, $T_w = 38$ K, es significativamente más baja que la experimental $T_w = 42.5$ K.

Así como está formulado el término $W_{\gamma\rho}(T)$ genera un problema. En la Refs. [9, 12] derivamos el comportamiento asintótico de $W_{\gamma\rho}(T)$ para T cercanas a T_c . Teniendo en cuenta la expresión para la tensión superficial líquido-vapor dada por la Ec. (5.1)

$$\gamma_{lv}(T) \simeq \gamma_{lv}^0 (1 - T/T_c)^{5/4}, \quad (6.24)$$

y la expresión de Guggenheim para la diferencia de densidades del líquido y del vapor en coexistencia [Ec. (6.4) de la Ref. [75]]

$$\rho_l(T) - \rho_v(T) \simeq \frac{2}{7} \rho_c (1 - T/T_c)^{1/3} , \quad (6.25)$$

(donde ρ_c es la densidad del fluido a T_c), se puede evaluar $W_{\gamma\rho}(T)$ y reescribir la condición de mojado expresándola como:

$$I_u = - \int_{z_{min}}^{\infty} U_{sf}(z) dz \geq W_{\gamma\rho}(T) \simeq \frac{4\gamma_{lv}^0}{7\rho_c} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{11/12} . \quad (6.26)$$

Como $W_{\gamma\rho}(T \rightarrow T_c) \rightarrow 0$, por más débil que sea la atracción de un sustrato sobre un fluido la integral I_u será positiva indicando que el fluido siempre mojara al sustrato para una $T < T_c$. Sin embargo, esta predicción no es correcta, pues se observó que para interacciones sustrato-fluido débiles hay fluidos que no mojan al sustrato ni aún a la temperatura crítica. Este es el caso del Ne cuando se adsorbe sobre Cs [107].

Otra falencia de este modelo aparece en el caso del Ne adsorbido sobre Mg que presenta una T_w cercana a T_t . Al utilizarse la aproximación:

$$- \int_{z_{min}}^{\infty} \rho(z) U_{sf}(z) dz \simeq - \rho_l \int_{z_{min}}^{\infty} U_{sf}(z) dz , \quad (6.27)$$

se pierde una parte importante de la contribución que corresponde al máximo del perfil de densidad, lo cual ocurre justo en el mínimo del potencial de adsorción. La inclusión de este efecto trae como consecuencia un descenso en el valor obtenido para T_w .

Por lo expuesto en esta sección podemos afirmar que el SM es solo una aproximación cruda al problema del mojado.

6.5. Resultados propios sobre adsorción

En esta sección describiremos la adsorción de Ne, Ar, y Xe sobre diversos sustratos. En los casos de Ne y Ar presentaremos resultados obtenidos en el marco del ensamble canónico, en cambio, para el Xe presentaremos resultados provistos por ambos ensambles, el canónico y el gran canónico.

Permítasenos enfatizar, que nuestra propuesta para la DFT permite predecir fenómenos relacionados con el mojado de superficies en todo el rango de temperaturas entre la triple, T_t , y la crítica, T_c , del fluido adsorbido. Señalando, a su vez, que la DFT que involucra el formalismo de Kierlik y Rosinberg [25] y los potenciales de pares que sugieren Ancilotto y colaboradores [5, 6] falla en el rango de temperaturas cercano a T_t . Este inconveniente ya se mostró al examinar $\gamma_{lv}(T)$ para Ne en el Capítulo 5.

6.5.1. Adsorción de Neón - Ensamble Canónico

En el gráfico de la izquierda de la Fig. 6.5 se muestra el potencial CCZ correspondiente a la interacción del Ne con tres metales alcalinos y el Mg. En el gráfico de la derecha de esta misma figura se han agregado, en una escala más

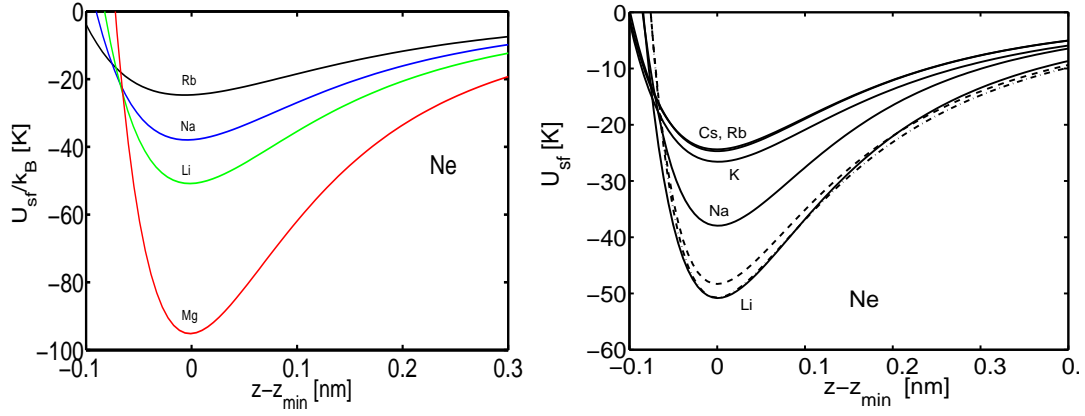


Figura 6.5:

Potenciales de interacción CCZ entre el Ne y diversos sustratos (Sartarelli, Szybisz y Urrutia [9]). En el gráfico de la izquierda se muestran algunos de los sustratos utilizados aquí. En la figura de la derecha se observa una ampliación de esta figura donde se han agregado los potenciales de interacción con el Cs, el K, y en línea de rayas y rayas y puntos, un potencial de tipo S10-4 para $W_{sf}/k_B = 48$ y 50 K, respectivamente. En ambas figuras el “cero” de las abscisas se ubica donde los potenciales alcanzan su valor mínimo.

conveniente, las curvas correspondientes a la interacción del Ne con el Cs y el K. Nótese que los potenciales para el Rb y el Cs son muy similares. En este gráfico también se agregaron curvas del potencial S10-4 para el sistema Ne/Li evaluadas con la Ec. (6.8) para dos intensidades, $W_{sf}/k_B = 48$ y 50 K, usando los parámetros $\sigma_{sf} = 0.501$ nm y $d = 0.401$ nm tomados de la Ref. [96]. Nótese que en el caso de $W_{sf}/k_B = 50$ K el potencial resultante es muy similar al CCZ.

6.5.1.1. Adsorción de Ne sobre Cs, Rb, y K

De la Fig. 6.5 se puede concluir que los sustratos de Cs, de Rb, y de K atraen débilmente al Ne. En la literatura se reporta datos experimentales que indican que el Rb es mojado por el Ne [107] a temperaturas cercanas a la crítica y que el Cs no lo es. Las estimaciones teóricas son contradictorias: resultados obtenidos con simulaciones de Monte Carlo [113] sugieren que el Ne no moja al Rb, mientras que cálculos con DF [5] indican que sí. Sin embargo, los autores de este último trabajo no pudieron determinar un régimen de pre-mojado como sí lo pudimos hacer nosotros.

En la Fig. 6.6 se graficó un conjunto de isotermas de adsorción de Ne sobre Rb. Su estructura indica que la temperatura de mojado T_w esta por debajo de los 42.5 K (curva señalada con triángulos). Si observamos estas curvas más detalladamente vemos que existe un salto en el factor de cubrimiento, Γ_l , en las curvas de triángulos y cuadrados (máximo en la curva de triángulos) y que este salto desaparece al alcanzarse la temperatura de 43.5 K, correspondiente a la isoterma señalada con círculos. Esto indica que la T_{cpw} esta comprendida entre 43 y 43.5 K.

La línea de pre-mojado construida con los datos de estas isotermas se muestra en la Fig. 6.7. El ajuste con la Ec. (6.22) arroja un valor de $T_w = 42.2$ K. Este resultado está en buen acuerdo con los valores experimentales citados en las Refs. [5, 6, 107] donde se reporta que esta transición ocurre a los 43 K.

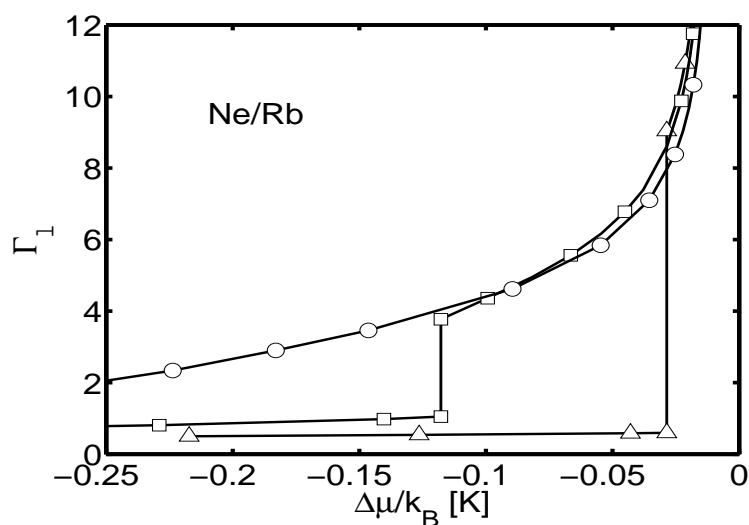


Figura 6.6:

Isotermas de adsorción de Ne sobre Rb (Sartarelli, Szybisz y Urrutia [9]). La curva señalada con triángulos corresponde a una temperatura de 42.5 K. La señalada con cuadrados es la isoterma de 43 K y la que posee círculos corresponde a 43.5 K. La estructura del conjunto de isotermas pone un límite a la T_{cpw} . Esta temperatura debería estar en el intervalo de temperaturas que van entre los 43 y 43.5 K.

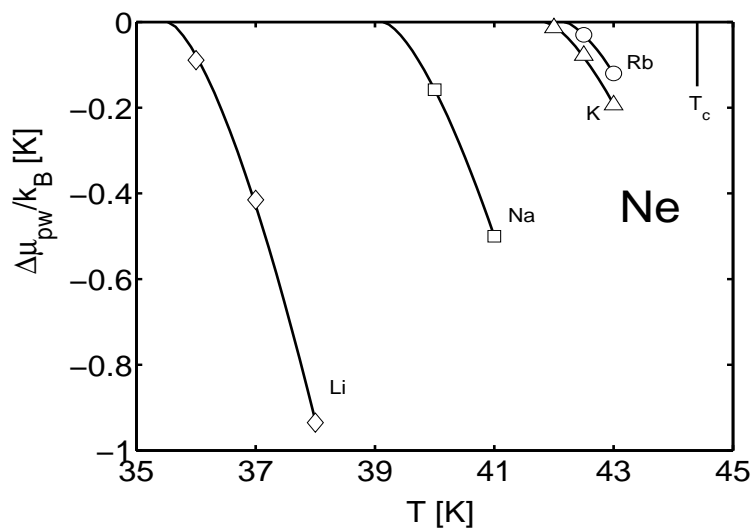


Figura 6.7:

Líneas de pre-mojado correspondientes a Ne adsorbido sobre diferentes sustratos (Sartarelli, Szybisz y Urrutia [9]). Para el Cs, cuya intensidad de atracción es casi idéntica a la del Rb (como puede observarse en la Fig.6.5), la correspondiente línea de pre-mojado es indistinguibles de la del Rb.

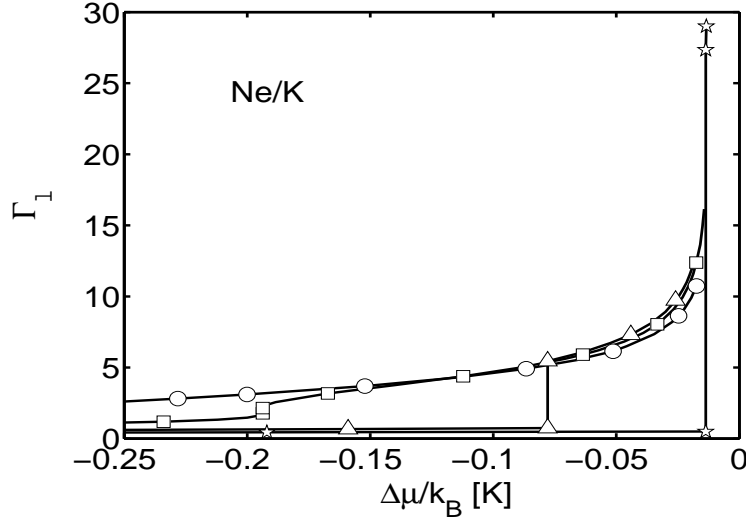


Figura 6.8:

Isoterma de adsorción de Ne sobre K (Sartarelli, Szybisz y Urrutia [9]). La curva señalada con estrellas corresponde a una temperatura de 42 K. La curva señalada con triángulos es la isoterma de 42.5 K. Aquella que posee cuadrados se asocia a la temperatura de 43 K y la de círculos a una de 43.5 K. Nótese el salto en el valor del factor de cubrimiento: $\Delta\Gamma_l = 0.5$, a una temperatura de 43 K, y $\Delta\Gamma_l = 25$ para 42 K.

Permítasenos comentar las simulaciones numéricas llevadas a cabo por Curtarolo y colaboradores en el marco de GCMC [113]. Las mismas fueron realizadas introduciendo un “corte” en el potencial de pares, de manera tal que para una distancia interatómica superior a los $5\sigma_{ff}$ este potencial se considera nulo. Si bien generalmente los valores reportados por simulaciones de GCMC son tomados como referencia, el hecho de que mediante este tipo de simulaciones no pueda explicarse el mojado del Rb por el Ne es una falencia importante. Habría que verificar si el tamaño de la celda unidad utilizada en el plano x - y , igual a $10\sigma_{ff} \times 10\sigma_{ff}$, es suficientemente grande para describir la longitud de correlación del sistema con la precisión requerida cerca de T_c .

Por otro lado, en el caso del Cs y el Rb los potenciales CCZ son prácticamente idénticos. Es decir, dentro de nuestro esquema de aproximaciones el Cs tiene las mismas propiedades que el Rb. Por lo tanto el Ne también mojaría al Cs. Para obtener el no-mojado habría que debilitar la atracción Ne-Cs, esta posibilidad ya ha sido propuesta y estudiada por Ancilotto y colaboradores [6], grupo donde uno de los colaboradores es autor del potencial CCZ.

En la Fig. 6.8 se muestran isothermas correspondientes a la adsorción de Ne sobre K. Este sustrato atrae más intensamente al Ne que el Rb, por esa razón para igual paso de temperaturas se obtiene más isothermas entre T_w y T_c . Se puede observar que existe un salto muy pequeño en el valor del factor de cubrimiento de aproximadamente $\Delta\Gamma_l = 0.5$, a una temperatura de 43 K, mientras que a los 42 K este salto alcanza un valor mayor (aproximadamente $\Delta\Gamma_l = 25$). Este comportamiento facilita la determinación tanto de T_w como de T_{cpw} , que se sitúa entre los 43 y los 43.5 K.

La línea de pre-mojado para el sistema Ne/K está incluida en la Fig. 6.7. El ajuste de los datos con la Ec. (6.22) da $T_w = 41.9$ K.

Por último, en el Cuadro 6.3 se vuelcan a modo de resumen de lo señalado hasta aquí, los resultados de nuestros cálculos y se los compara con los que aparecen en la bibliografía.

Cuadro 6.3:

Propiedades de mojado correspondientes al Ne adsorbido sobre sustratos planos conformados por metales alcalinos y Mg. Son listados:

1- W_{sf}^*

2- Las temperaturas de mojado (T_w) y la crítica de pre-mojado (T_{cpw}) (expresadas en K). En el caso de T_{cpw} se indica la cota superior para esta temperatura.

3- La capacidad de mojar o no la superficie. En este caso “NW” (non-wetting) indica que el Ne no moja el sustrato y “DR” (drying) indica secado.

4- El factor “ a_{pw} ” que corresponde a la ecuación de ajuste [Ec. (6.22)].

“PW” hace referencia a los resultados obtenidos mediante nuestros cálculos y “DF” a los resultados que se obtienen usando otros funcionales (entre paréntesis se indica la referencia de donde fueron tomados estos datos).

Propiedad	Cs	Rb	K	Na	Li	Mg
W_{sf}^*	0.70	0.71	0.84	1.10	1.49	2.79
T_w -Experimental ([107])	NW	43.4	–	–	–	–
T_w -SM ([7])	38	38	38	36	33	26
T_w -GCMC ([96, 113])	–	DR	–	NW	NW	22
T_w -DF ([5])	–	44	–	40	38	–
T_w -DF [PW]	–	42.2	41.9	39.1	35.5	20.5
$a_{pw}/k_B[K^{-1/2}]$ -DF[PW]	–	-0.16	-0.16	-0.20	-0.24	-0.26
T_{cpw} -GCMC ([96])	–	–	–	–	–	31
T_{cpw} -DF ([5])	–	–	–	44	41	–
T_{cpw} -DF [PW]	–	43.5	43	42	39	30

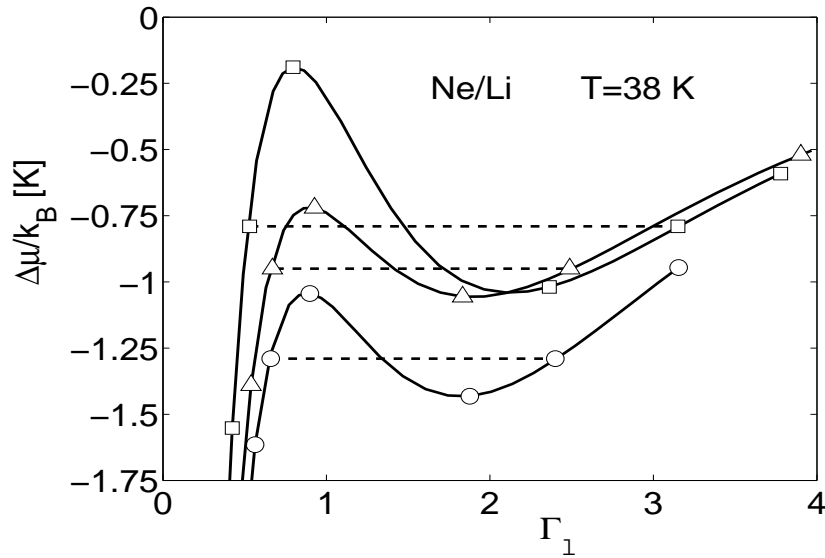


Figura 6.9:

Isotermas de adsorción correspondientes a Ne adsorbido sobre un sustrato de Li (Sartarelli, Szybisz y Urrutia [9]). En la gráfica se observa como cambia el potencial químico reducido en función del factor de cubrimiento para el sistema Ne/Li a una temperatura de 38 K. La curva sólida con triángulos insertados corresponde a cálculos donde se utilizó el potencial CCZ, mientras que las curvas con cuadrados y círculos fueron obtenidas utilizando el potencial S10-4, tomando: $W_{sf}/k_B = 48$ y 50 K, respectivamente. En cada caso las líneas rayadas indican las construcciones de Maxwell.

6.5.1.2. Adsorción de Ne sobre Na y Li

En el caso del Ne adsorbido en Na y en Li, aparecen algunas contradicciones en la literatura: cálculos realizados por Ancilotto y Toigo en base a resultados de DFT [5] sugieren la existencia de mojado por debajo de la temperatura crítica, mientras que Bojan y colaboradores [96] sobre la base de simulaciones numéricas con GCMC realizadas para el potencial S10-4 arriban a la conclusión opuesta.

Hemos analizado las propiedades de mojado computando las isothermas de adsorción sobre ambos sustratos usando los correspondientes potenciales CCZ. Los resultados de nuestros cálculos están de acuerdo con las conclusiones de Ancilotto y colaboradores. Para ambos sustratos, Na y Li, hemos encontrado la existencia de transiciones de mojado seguidas por un régimen de pre-mojado.

Para completar el estudio, también calculamos con nuestra DFT isothermas de adsorción para $T = 38$ K usando el potencial S10-4 dado por la Ec. (6.8). Hicimos corridas para los dos valores de W_{sf} considerados en la Fig. 6.5. Consecuentemente, presentamos en la Fig. 6.9 resultados para Ne adsorbido sobre Li obtenidos utilizando el potencial CCZ y el S10-4 para los valores $W_{sf}/k_B = 48$ y 50 K. Todas estas isothermas corresponden a una temperatura de 38 K. Podemos aprovechar la oportunidad para describir el procedimiento que se usa para hacer las contrucciones de Maxwell de áreas iguales que determinan las líneas horizontales a rayas en la Fig. 6.9.

El ensamble canónico nos permite calcular $\Delta\mu(T) = \mu(T) - \mu_0(T)$ para todo valor de n . Cuando en este contexto, la curva exhibe un loop de van der Waals, los dos estados en coexistencia estable localizados en n_{min} y n_{max} satisfacen:

$$\mu(n_{min}) = \mu(n_{max}) = \mu_e(\Omega_e/A) . \quad (6.28)$$

Estos estados son determinados a través de la construcción de Maxwell de áreas iguales

$$\int_{n_{min}}^{n_{max}} [\mu(T) - \mu_0(T)] dn = \Delta\mu_{pw}(T) [n_{max} - n_{min}] . \quad (6.29)$$

La estructura de las isothermas de la Fig. 6.9 da cuenta de la existencia de regímenes de pre-mojado para todos los potenciales analizados. De esta manera, podemos concluir que tanto para el potencial CCZ como para el S10-4 el Ne moja al Li dentro del formalismo DFT.

Teniendo en cuenta que las isothermas de Ne sobre Na y Li no presentan diferencias fundamentales con las de Ne sobre K no presentamos figuras con las construcciones de Maxwell. Directamente incluimos las correspondientes líneas de pre-mojado en la Fig. 6.7.

Ajustando los datos para el Na con la Ec. (6.22) obtuvimos $T_w = 39.1$ K, por otro lado, la cota superior para la temperatura crítica de pre-mojado es $T_{cpw}^{max} = 42$ K. Para el Li, los correspondientes valores obtenidos son: $T_w = 35.5$ K y $T_{cpw}^{max} = 39$ K.

Los resultados de nuestros cálculos están incluidos y se comparan con los disponibles en la bibliografía en el Cuadro 6.3. En este caso, la diferencia con respecto a los valores obtenidos en el trabajo de Ancilotto y Toigo [5] es atribuida tanto al de uso diferentes potenciales de pares del fluido, así como también a la utilización de diferentes valores para el coeficiente que corrige el término de gas ideal en el funcional.

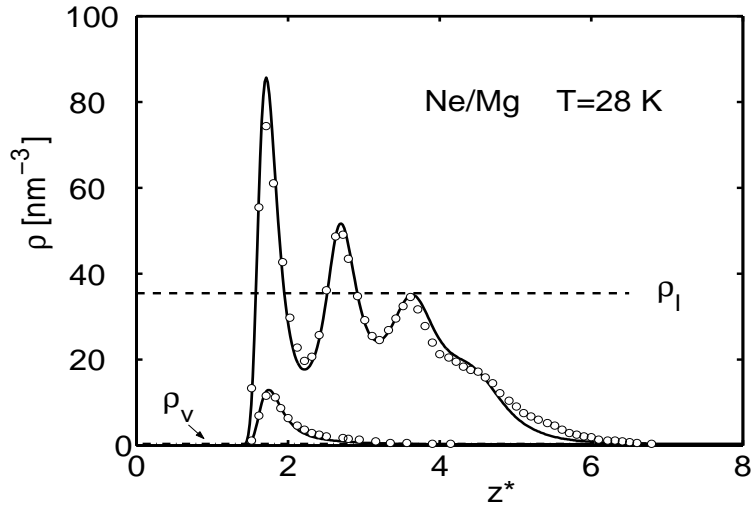


Figura 6.10:

Perfiles de densidad de adsorción de Ne sobre Mg para dos diferentes números de partículas (Sartarelli, Szybisz, y Urrutia [9]). El potencial de interacción Ne-Mg corresponde al CCZ. La temperatura se fijó en 28 K. Los símbolos ρ_l y ρ_v indican densidad promedio de la porción líquida y de la correspondiente al vapor respectivamente. En este caso $\rho_l = 35.5 \text{ nm}^{-3}$ y $\rho_v = 0.4 \text{ nm}^{-3}$. Se pueden observar en el gráfico, dos perfiles asociados a distintos factores de cobertura. La curva inferior, corresponde a $\Gamma_l = 0.15$ y la restante a $\Gamma_l = 2.74$. En la misma gráfica se comparan nuestros resultados con los valores calculados mediante GCMC (círculos) extraídos de la Ref. [96].

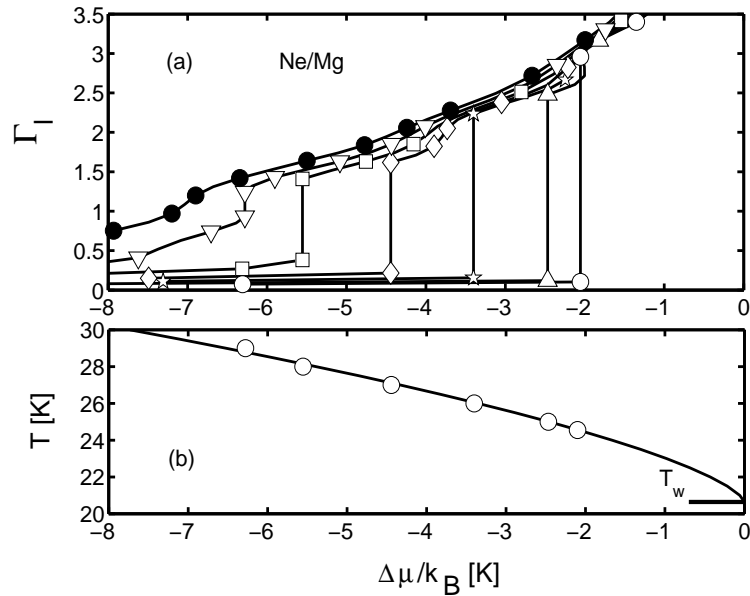


Figura 6.11:

(a) Isotermas de adsorción para Ne adsorbido sobre un sustrato de Mg (Sartarelli, Szybisz y Urrutia [9]). Comenzando desde la derecha hacia la izquierda las temperaturas son: 24.55 K (marcada con círculos vacíos) 25, 26, 27, 28, 29, y 30 K. (b) Se muestra la correspondiente línea de pre-mojado.

6.5.1.3. Adsorción de Ne sobre Mg

En el caso de la adsorción de Ne sobre Mg el potencial de adsorción con $W_{sf}/k_B = 95$ K es fuertemente atractivo. De hecho la interacción es casi el doble más intensa que con el Li, por lo tanto, se espera una T_w cercana a la temperatura triple con un régimen de pre-mojado acorde. Esta expectativa fue confirmada por simulaciones de Monte Carlo que sugieren una transición de pre-mojado cercana a la temperatura triple, mientras que no existen reportes de cálculos realizados en el marco de las DFT. En las simulaciones de GCMC corridas por Bojan y colaboradores [96] usando un potencial de tipo S10-4 se determinó que el mojado de la superficie se produce a una temperatura de 22 K. En cambio, no se pudo realizar para este sistema cálculos en el contexto de la DFT formulada con la propuesta de Kierlik y Rosinberg y los complementos sugeridos por Ancilotto, Toigo, Curtarolo y Cole en las Refs. [25, 5, 6]. Esta imposibilidad se debe a que en esa aproximación se produce una solidificación temprana (para $T > T_t$) y las soluciones divergen cuando la temperatura se aproxima a la triple. Este inconveniente no se presenta cuando trabajamos con la DF sugerida por nosotros.

En la Fig. 6.10 se muestran dos perfiles de densidad para Ne adsorbido sobre Mg calculados con nuestra propuesta para la DF y usando el potencial CCZ, y se los compara con los obtenidos mediante simulaciones de Monte Carlo [96]. Si bien en las simulaciones no se utilizaron exactamente los mismos potenciales que usamos nosotros, los perfiles difieren levemente. Aparece una diferencia relativamente poco apreciable en el valor máximo que alcanza la densidad, correspondiente a la curva asociada con el mayor número de partículas. Esta diferencia corresponde a una desviación de $\simeq 13\%$ respecto de los valores que arrojan los cálculos realizados con simulaciones GCMC. Las energías tampoco difieren sustancialmente (las desviaciones no superan el 10 %).

Las isothermas de adsorción están dibujadas en la Fig. 6.11(a). Como se puede observar la isoterma de 30 K no presenta ningún loop de van der Waals por ende no es necesario trazar ninguna construcción de Maxwell, de esto se desprende que la temperatura crítica de pre-mojado rondará alrededor de los 29.5 K. La línea de pre-mojado construida con los valores de $\Delta\mu_{pw}$ en función de la temperatura está graficada en la Fig. 6.11(b). Ajustando estos datos con la Ec. (6.22) obtuvimos que la temperatura de mojado está levemente por debajo de la triple $T_w = 20.5$ K (es decir el Ne moja al Mg a cualquier temperatura $T > T_t$). Todas las temperaturas determinadas en este análisis están incluidas en el Cuadro 6.3. Nuestro valor de T_w es similar a $T_w = 22$ K determinado por Bojan y colaboradores [96]. Además, la diferencia: $T_{cpw} - T_w$ obtenida por nosotros coincide con la hallada mediante esas simulaciones.

6.5.2. Adsorción de Argón - Ensamble Canónico

Acorde con el SM [7], el Ar moja todas las superficies alcalinas, mientras que los cálculos realizados mediante el formalismo DFT [5], sugieren mojado solamente para sustratos como el Li y el Na. Por otro lado simulaciones numéricas de GCMC [113], dan como resultado que el Ar moja al Li pero no al Na ni al Rb.

En el caso del CO_2 , Mistura y colaboradores [8] aseguran que el crecimiento de la película adsorbida es continuo, puesto de manifiesto en los experimentos y que puede describirse perfectamente en el contexto de sus cálculos realizados aplicando la DFT. Estos autores desarrollaron un potencial usando resultados de cálculos que han sido derivados de primeros principios, llevados adelante por Marshall y colaboradores [114]. Sin embargo, ellos reportan isothermas para $T = 105$ y 85 K que son inconsistentes entre sí, como veremos más adelante.

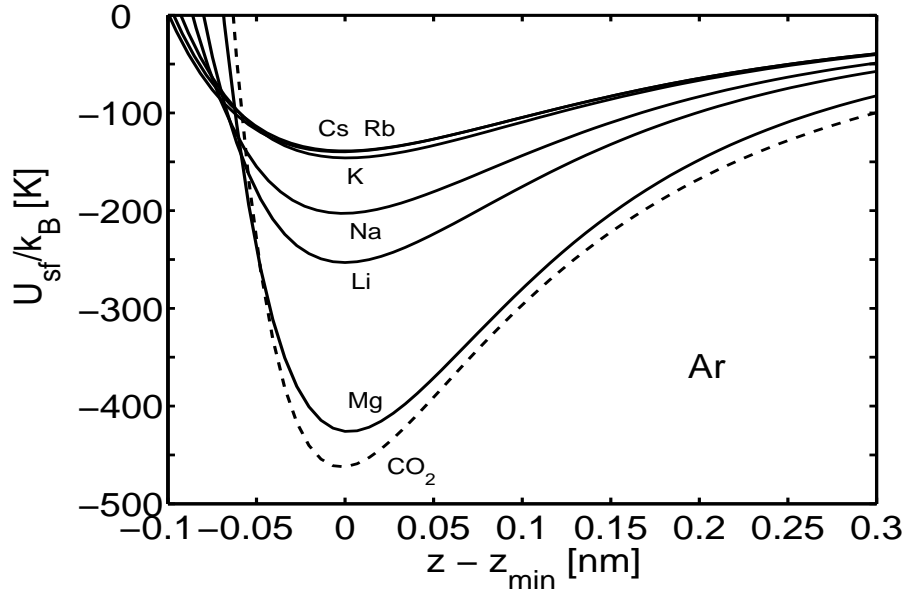


Figura 6.12:

Potenciales de interacción entre el Ar y diversos sustratos en función de la distancia al sustrato (Sartarelli y Szybisz [11]). Todos los potenciales excepto el del CO₂ corresponden a potenciales de tipo CCZ.

Por otro lado, como ya mencionamos anteriormente, en el caso de la adsorción de Ar sobre Au se observó experimentalmente el mojado de punto triple [109].

Todos estos casos los examinamos en esta Tesis aplicando la versión de la FMT presentada en capítulos anteriores. Al igual que en el caso del Ne, para estudiar la adsorción del Ar sobre todos los sustratos alcalinos y para el Mg hemos utilizado el potencial CCZ. Los valores de los parámetros que intervienen en este potencial están listados en el Cuadro 6.1.

En la Fig. 6.12 se puede observar como dependen estos potenciales de la distancia al sustrato. Para el CO₂ hemos utilizado el mismo potencial que usaron Mistura y colaboradores [8]. En el gráfico todas estas curvas están centradas en el valor de z correspondiente al mínimo del potencial. El potencial del Ar sobre el Au queda fuera de la escala de esta figura.

6.5.2.1. Adsorción de Ar sobre metales alcalinos

Se puede corroborar en la literatura, que el Ar adsorbido sobre Li es uno de los sistemas más estudiados. La Fig. 6.13 muestra las isotermas obtenidas con nuestros cálculos. En el gráfico de la izquierda de esta figura ya se han hecho las respectivas construcciones de Maxwell. La línea de pre-mojado que de allí se deriva se muestra en el gráfico de la derecha.

En la Fig. 6.14 se puede observar perfiles de densidad obtenidos para $T = 114$ K. A medida que el número de partículas aumenta se va pasando desde los perfiles inferiores de menor espesor, en líneas de rayas, a los perfiles más gruesos que están dibujados con líneas continuas. El salto en el espesor de las películas fluidas está ligado al salto en el valor del factor de cubrimiento mostrado por la isoterma correspondiente en la Fig. 6.13.

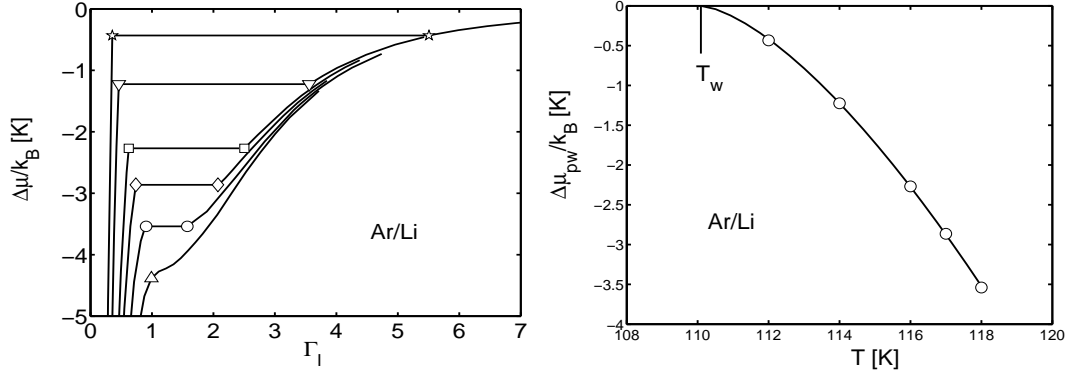


Figura 6.13:

Isotermas de adsorción de Ar sobre Li (gráfico de la izquierda). La correspondiente línea de pre-mojado se puede observar en el gráfico de la derecha (Sartarelli y Szybisz [10]). Para el gráfico de la izquierda los triángulos hacia arriba corresponden a 119 K, los círculos a 118 K, los diamantes a 117 K, cuadrados a 116 K, triángulos hacia abajo a 114 K, y las estrellas a 112 K. En la curva de la derecha los círculos corresponden a nuestros cálculos y la curva de ajuste corresponde a la Ec. (6.22).

Ajustando los datos de la línea de premojado de la Fig. 6.13 con la Ec. (6.22) obtuvimos $T_w = 110$ K, por completitud, esta línea de pre-mojado también la incluimos en la Fig. 6.15. La cota superior para T_{cpw} es 119 K.

No mostramos gráficos con las isotermas de adsorción de Ar sobre Na y K, directamente incluimos las correspondientes líneas de pre-mojado en la Fig. 6.15. El uso de la Ec. (6.22) da las siguientes temperaturas de mojado: $T_w = 124.8$ K para Ne/Na y $T_w = 137.7$ K para Ne/K. Para este último sistema no se han reportado, hasta el momento, otros estudios de mojado y pre-mojado con el formalismo DF.

En cambio, mostramos las isotermas evaluadas para la adsorción de Ar sobre Rb en la Fig. 6.16. La estructura de estas curvas da cuenta de la existencia de una línea de pre-mojado con una transición de mojado para una temperatura levemente inferior a los 139 K. El ajuste de la línea de pre-mojado da $T_w = 138.7$ K. Del mismo gráfico se infiere que T_{cpw} tiene como cota superior el valor de 142 K.

En la Fig. 6.15 que muestra las líneas de pre-mojado calculadas para el Ar adsorbido sobre diferentes sustratos, además, de nuestros datos (diamantes, cuadrados, triángulos y círculos sin relleno) hemos incluido líneas para el Li y el Na (diamantes y cuadrados rellenos) calculados usando otra DF en la Ref. [5]. Se puede observar que las dos líneas reportadas en esta última referencia exhiben un corrimiento hacia T_c .

En el Cuadro 6.4 reunimos los resultados obtenidos con nuestros cálculos para las temperaturas de mojado y pre-mojado, el parámetro de ajuste a_{pw} de la Ec. (6.22), junto con datos que publicados en la bibliografía.

Todos los cálculos sugieren que el Ar moja al Li, si bien, los valores de T_w no coinciden. Las diferencias entre nuestros resultados y los de Ancilotto y Toigo [5] para Ar/Li, y también para Ar/Na, se pueden atribuir como en el caso de Ne/Li, al uso diferentes potenciales de pares $f-f$ y a la utilización de diferentes valores para el coeficiente del término de gas ideal del funcional.

El otro resultado para Ar/Li fue calculado por Zeng, Mi y Zhong [115] posteriormente a nuestro trabajo [11]. La DF utilizada por esos autores contiene una corrección basada en una transformada del grupo de renormalización [116, 117], que debería ser adecuada para el tratamiento de fenómenos críticos. Este nuevo valor de T_w es solamente

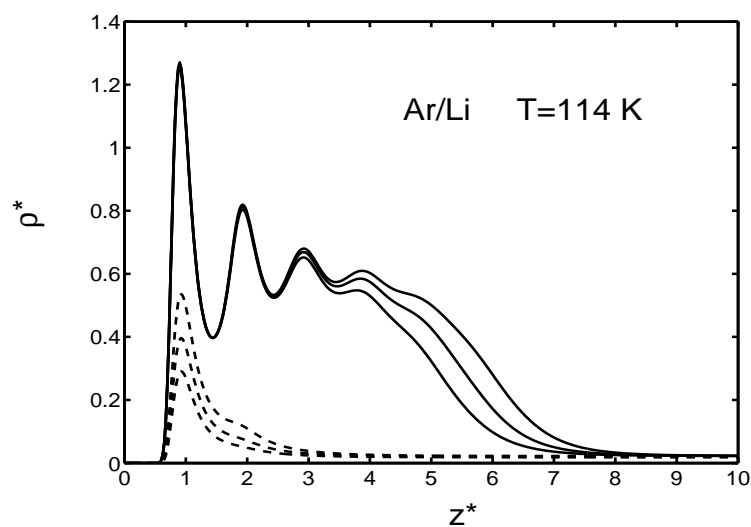


Figura 6.14:

Perfiles de densidad en la adsorción de Ar sobre Li a 114 K para diferentes números de partículas (Sartarelli y Szybisz [10]). Las curvas a rayas corresponden a películas finas, mientras que son películas gruesas. El salto en la estructura de perfiles está ligado con el salto que muestra la isoterma de 114 K en la Fig. 6.13.

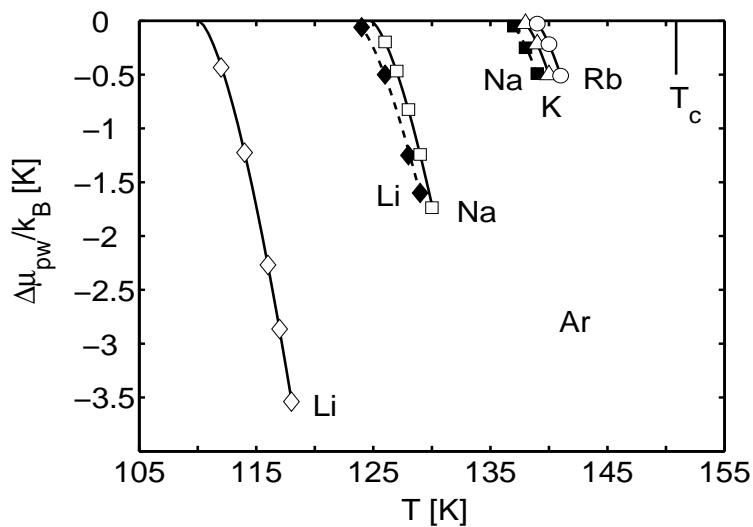


Figura 6.15:

Líneas de pre-mojado correspondientes al Ar adsorbido sobre metales alcalinos (Sartarelli y Szybisz [11]). Los diversos símbolos sin relleno corresponden a cálculos realizados utilizando nuestro funcional. Los datos señalados con símbolos rellenos con negro fueron extraídos de la Ref. [5]. Las líneas sólidas son las que ajustan estos datos mediante la Ec. (6.22).

Cuadro 6.4:

Propiedades de mojado correspondientes al Ar adsorbido sobre sustratos planos conformados por metales alcalinos, Mg, CO₂ y Au. Son listados:

1- W_{sf}^*

2- Las temperaturas de mojado (T_w) y la crítica de pre-mojado (T_{cpw}) (expresadas en grados Kelvin). En el caso de T_{cpw} se indica la cota superior para esta temperatura.

3- La capacidad de mojar o no la superficie. En este caso “NW” indica que el Ar no moja el sustrato y “C” indica mojado continuo (a partir de una temperatura mayor o igual a la triple).

4- El factor “ a_{pw} ” que corresponde a la ecuación de ajuste [Ec. (6.22)].

“PW” hace referencia a los resultados obtenidos mediante nuestros cálculos y “DF” a los resultados que se obtienen usando otros funcionales (entre paréntesis se indica la referencia de donde fueron tomados estos datos).

Propiedades	Cs	Rb	K	Na	Li	Mg	CO ₂	Au
W_{sf}^*	1.1	1.1	1.2	1.6	2.1	3.5	3.8	8.2
T_w -Experimental: ([108, 8])	–	–	–	–	–	–	C	C
T_w -SM ([7])	125	125	124	117	107	85	–	–
T_w -GCMC ([113])	–	NW	–	NW	130±4	90	–	–
T_w -DF ([5, 8])	–	–	–	136	123	–	C	–
T_w -DF ([115])	–	–	–	–	95.5	–	–	–
T_w DF [PW]	–	138.7	137.7	124.8	110.0	T_t	T_t	T_t
a_{pw}/k_B [K ^{-1/2}]-DF[PW]	–	-0.14	-0.14	-0.14	-0.16	–	–	–
T_{cpw} -GCMC ([113])	–	–	–	–	–	95	–	–
T_{cpw} -DF ([5])	–	–	–	140	130	–	–	–
T_{cpw} -DF[PW]	–	142	141	131	119	–	–	–

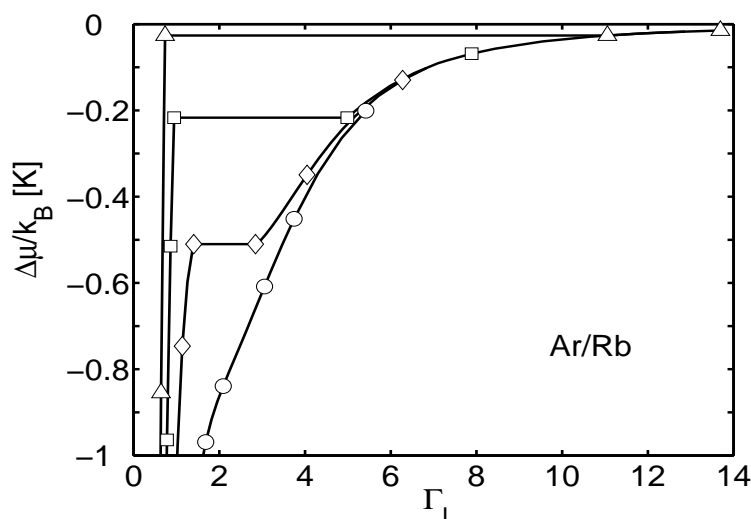


Figura 6.16:

Isotermas correspondientes a Ar adsorbido sobre Rb (Sartarelli y Szybisz [11]). La curva señalada con círculos corresponde a una temperatura de 142 K. La que posee diamantes a una de 141 K. La indicada con cuadrados corresponde a 140 K y la marcada con triángulos a una de 130 K.

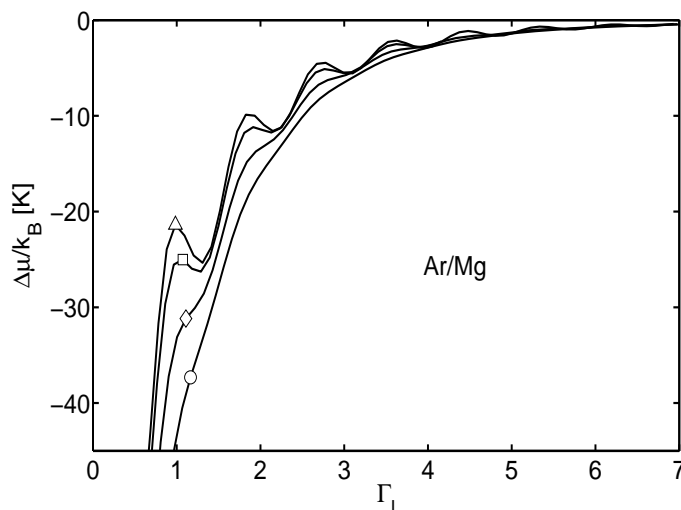


Figura 6.17:

Isotermas de adsorción de Ar sobre Mg para varias temperaturas (Sartarelli y Szybisz [11]). La línea con círculos corresponde a $T = 105$ K, la que posee diamantes a 95 K, la línea con cuadrados a $T_{nb} = 87.78$ K y la de triángulos a $T_t = 83.78$ K.

un $\sim 15\%$ más bajo que el nuestro.

Por otro lado, como se indica en el Cuadro 6.4, las simulaciones realizadas con GCMC sugieren contrariamente a lo encontrado por nosotros que el Ar no moja al Rb ni al Na. Ya vimos anteriormente que estos resultados de GCMC publicados por Curtarolo y colaboradores [113] tampoco dan cuenta del mojado del Rb por el Ne, verificado experimentalmente. Una posible causa de esta falla ya la mencionamos en la Sección 5.5.1.1.

6.5.2.2. Adsorción de Ar sobre Mg y CO_2

En la Fig. 6.17 se muestran isotermas para Ar sobre Mg y en la Fig. 6.18 las correspondientes a la adsorción de Ar sobre CO_2 . En este último caso se graficó, en línea de puntos y rayas y junto a las curvas derivadas de nuestros cálculos, la curva que obtuvieron Mistura y colaboradores, publicadas en una PRL de 1999 [8] (y que nosotros presentamos en la Fig. 6.19). Allí se muestran dos isotermas para 105 K, calculadas usando el nuevo potencial (línea con círculos) que proponen los autores [Fig. (3) de la Ref. [8]] y el potencial de E-S (línea con triángulos) dado por la Ec. (6.4) con los parámetros propuestos por Ebner y Saam: $\varepsilon_{eff}/k_B = (\varepsilon_{ff}\varepsilon_{ss})^{1/2}/k_B = 153$ K, $\sigma_{sf} = (\sigma_{ss} + \sigma_{ff})/2 = 0.3727$ nm, y $\rho_s\sigma_{sf}^3 = 0.988$. El problema es, como se puede observar en la Fig. 6.19, que la isoterma de 85 K (temperatura cercana a la triple) calculada usando el potencial de adsorción que proponen en su trabajo presenta una forma demasiado oscilatoria y un erróneo cruce con la isoterma de 105 K para un valor del factor de cubrimiento de $\Gamma_l \approx 3$. Esta falencia es debida a que el potencial de pares del fluido dado por la Ec. (4.11) produce una solidificación prematura para $T > T_t$.

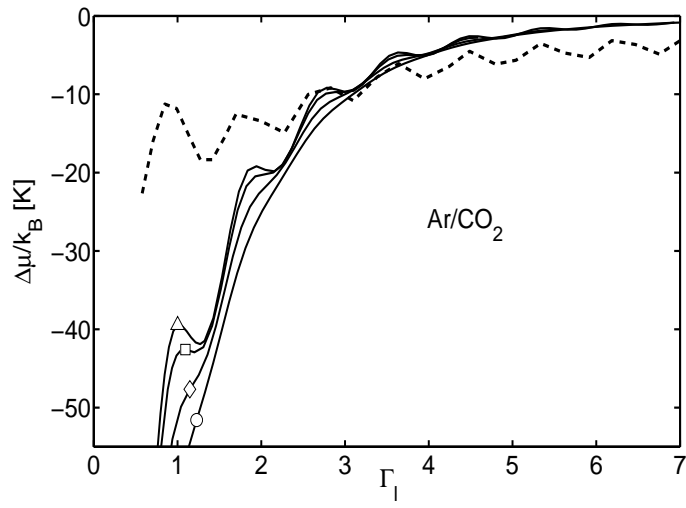


Figura 6.18:

Isotermas de adsorción de Ar sobre CO₂ para algunas temperaturas (Sartarelli y Szybisz [11]). La línea con círculos corresponde a $T = 105$ K, diamantes a 95 K, cuadrados a 87.78 K y triángulos a 83.78 K. Las curvas de rayas y de puntos y rayas son isotermas calculadas por Mistura y colaboradores en la Ref. [8].

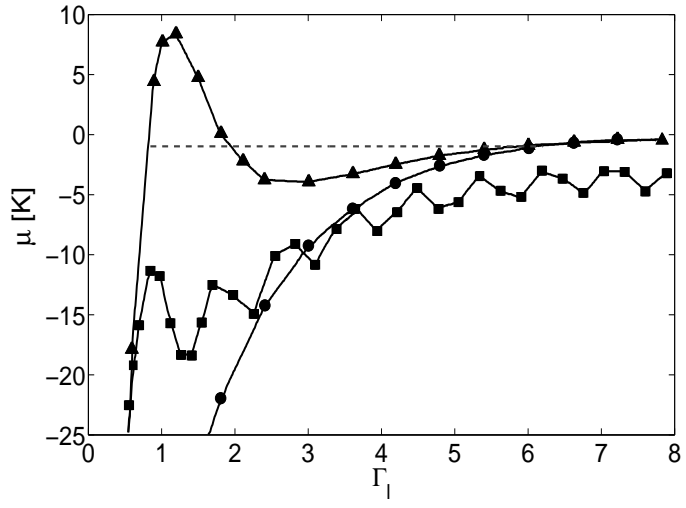


Figura 6.19:

Isotermas de adsorción de Ar sobre CO₂ calculadas por Mistura y colaboradores (este gráfico corresponde a la Fig. 4 de la Ref. [8]). La línea con triángulos es la isoterma de 105 K calculada con el potencial de E-S. Las isotermas calculadas con el potencial de adsorción propuesto por estos autores están indicadas por curvas con círculos y con cuadrados correspondiendo, respectivamente, a $T = 105$ y 85 K.

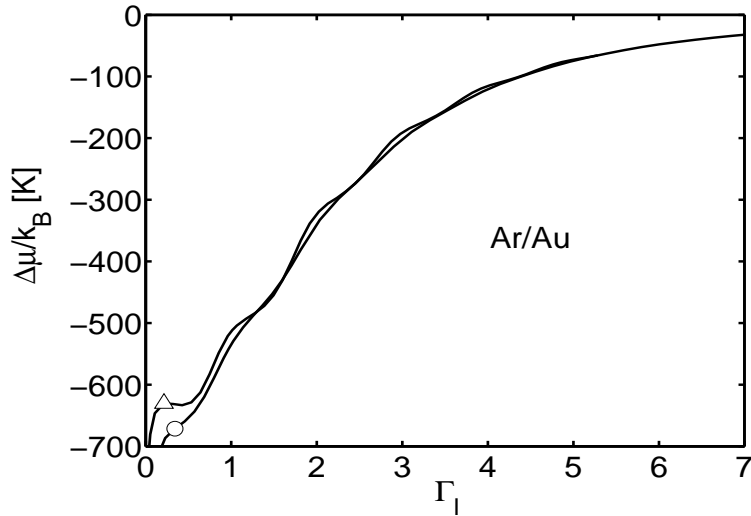


Figura 6.20:

Isotermas de adsorción de Ar sobre Au (Sartarelli y Szybisz [11]). Se muestran las isotermas correspondientes a las temperaturas de 83.78 K (triángulos) y 105 K (círculos). Nótese la estructura de sub-monocapa que aparece en este caso para la isoterma de 83.78 K.

6.5.2.3. Adsorción de Ar sobre Au

El Au constituye un sustrato fuertemente atractivo para el Ar. En este caso utilizó un potencial 9-3 escrito según la Ec. (6.6) con los parámetros $W_{sf}/k_B = 987$ K y $C_3 = 20.5$ K nm³ (estos valores fueron extraídos de los Cuadros I y II de la Ref. [93]).

Nuestro estudio revela que cuando el Ar se adsorbe sobre este sustrato, se condensa en sucesivas capas y aparece una estructura de sub-monocapa (isoterma marcada con un triángulo en la Fig. 6.20 que corresponde a una temperatura de 83.78 K). Este fenómeno es similar al reportado en la referencia [29] donde se estudia la adsorción de Kr sobre un sustrato de Grafito (ver la Fig. 1.1 de la citada referencia). La similitud se debe a que para ambos sistemas las intensidades de las interacciones entre el fluido y el sustrato son parecidas.

6.5.3. Adsorción de Xenón - Ensemble Canónico

Investigamos la adsorción de Xe sobre sustratos planos de metales alcalinos y sobre el Mg. En este último caso existen datos empíricos obtenidos en experimentos basados tanto en la difusión de átomos de Helio como en difracción de electrones de baja energía [118].

En nuestro estudio utilizamos los potenciales CCZ con los parámetros listados en el Cuadro 6.1. En la Fig. 6.21 se muestran los potenciales de adsorción en función de la distancia al sustrato.

La adsorción de Xe sobre estos sustratos presenta una amplia variedad de situaciones relacionadas básicamente con la posibilidad de poder recorrer un amplio rango de W_{sf}^* .

En el caso de las transiciones de pre-mojado el Xe exhibe ciertas características que no están presentes en el Ne ni en el Ar cuando se adsorben sobre los mismos sustratos.

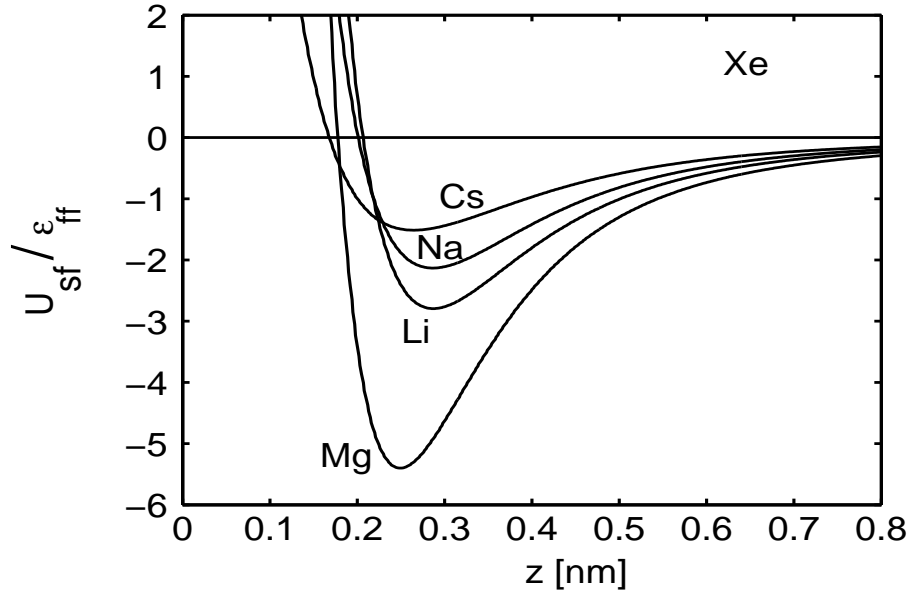


Figura 6.21:

Potenciales de interacción CCZ para el Xe con diferentes sustratos, en función de la distancia al sustrato (Sartarelli y Szybisz [13]).

El DF propuesto en esta Tesis nos ha permitido examinar detalladamente varias de estas características.

Las soluciones se determinaron resolviendo las ecuaciones de E-L tanto para ranuras cerradas (formalismo canónico) como para ranuras abiertas (gran canónico). Comenzaremos describiendo resultados obtenidos en el marco del ensamble canónico.

En la Fig. 6.22 se pueden observar los perfiles de Xe adsorbido sobre sustratos de Cs, Li, Na, y Mg. En cada uno de estos gráficos se muestra el crecimiento del perfil de densidades cuando aumenta el número de partículas por unidad de área. En el caso del Mg la temperatura corresponde a de ebullición normal, $T_{nb} = 165.03$ K.

El Xe depositado sobre estos sustratos exhibe las características típicas de un fluido adsorbido presentando oscilaciones en la parte del perfil cercana a la pared. Luego, estas oscilaciones disminuyen alcanzándose un valor casi constante para la densidad que corresponde a la fase líquida, ρ_l . Más lejos de la pared el fluido presenta la habitual interfase líquido-vapor y finalmente su densidad se estabiliza en ρ_v .

6.5.3.1. Adsorción de Xe sobre Na y K

En la Fig. 6.23 se muestran isothermas y la línea de pre-mojado correspondientes a la adsorción Xe sobre Na. El valor de T_w determinado por el ajuste con la Ec. (6.22) es 240 K. El cota superior para T_{cpw} es 246 K.

La adsorción sobre K, genera una serie de isothermas que pueden ser apreciadas en la Fig 6.24. La estructura de este conjunto de isothermas da cuenta de la existencia de una transición de mojado con una T_w dada por la Ec. (6.22)

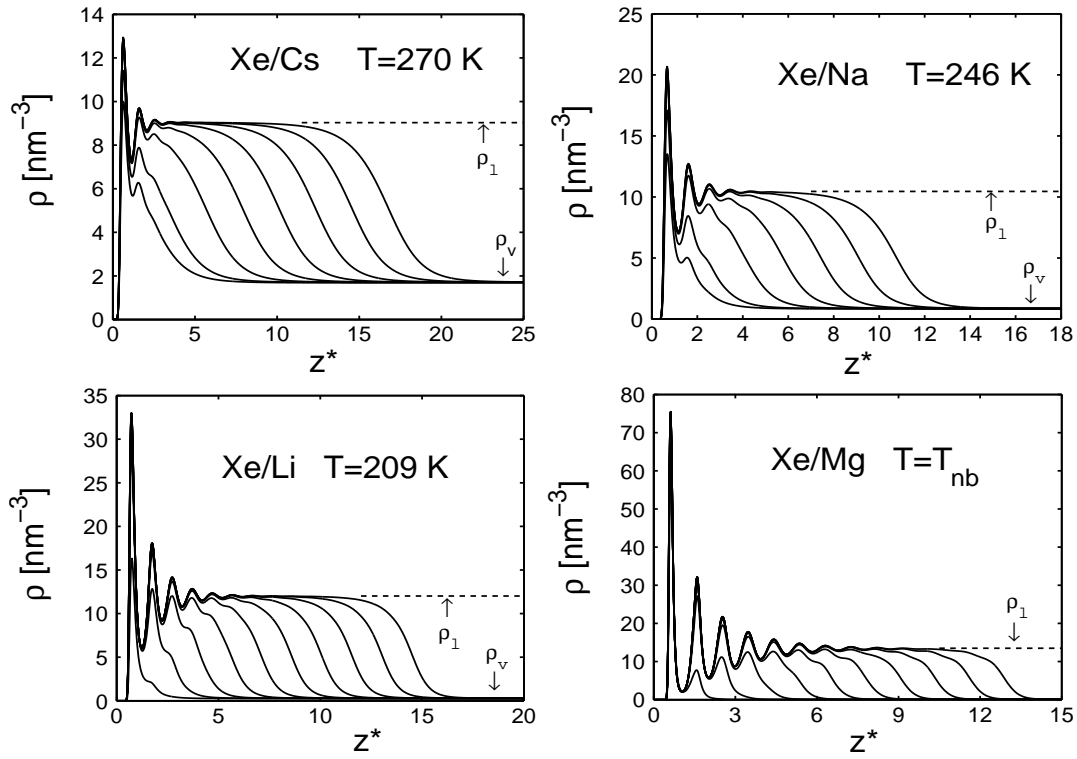


Figura 6.22:

Perfiles de densidad correspondientes a Xe adsorbido sobre paredes planas sólidas de Cs, Na, Li, y Mg de acuerdo con lo indicado en cada gráfico). Los cálculos fueron realizados usando potenciales de tipo CCZ para la interacción entre el sustrato y el fluido. En el caso del Mg la temperatura es la de ebullición normal T_{nb} . Las cantidades ρ_l y ρ_v son las densidades de las fases líquida y de vapor en coexistencia a las temperaturas consideradas.

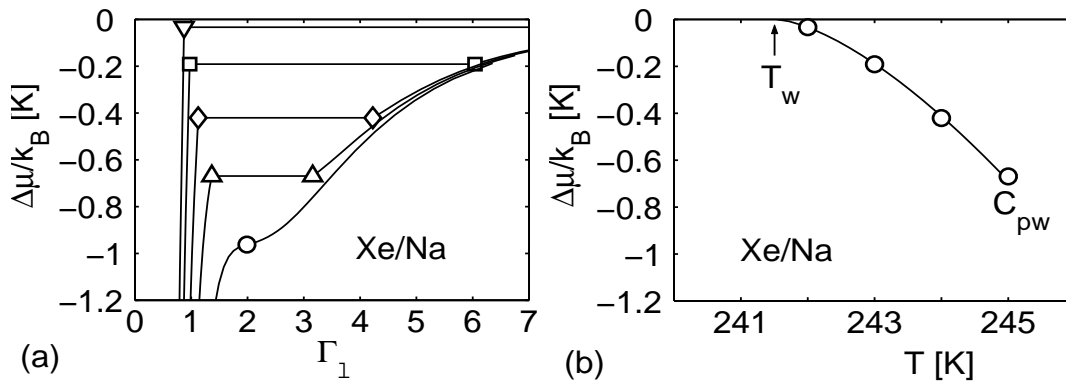


Figura 6.23:

Gráfico de la izquierda: Isotermas de absorción de Xe sobre Na (Szybisz y Sartarelli [14]). Las temperaturas toman el siguiente rango de valores: 241 K (triángulos hacia abajo) hasta 245 K (círculos) en pasos de a un grado. Gráfico de la derecha: Línea de pre-mojado correspondiente, calculada en base al gráfico de isotermas. La temperatura de mojado que arrojan estos resultados es de: 240 K y la crítica de pre-mojado tiene como límite superior los 246 K.

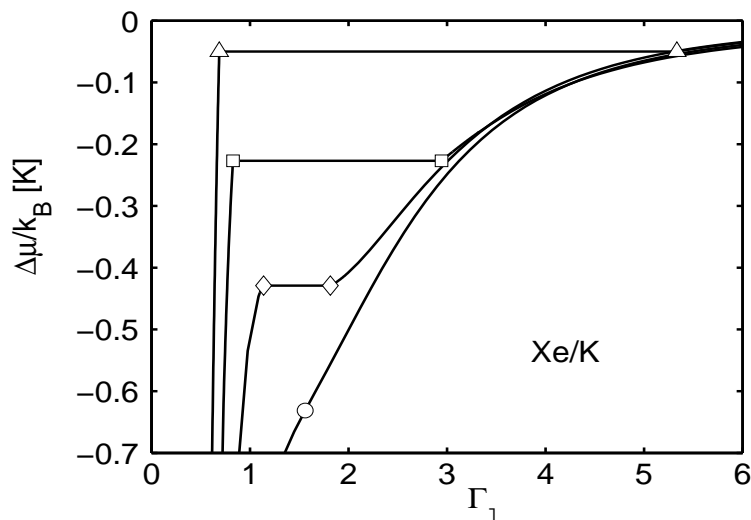


Figura 6.24:

Isotermas de adsorción de Xe sobre K. Las temperaturas toman los valores de 266 K (triángulos hacia arriba) hasta 269 K (círculos) en pasos de a un grado. La temperatura de mojado que arrojan estos resultados es de: 266 K y la crítica de pre-mojado tiene como límite superior los 269 K.

igual a 266 K. Este valor es mayor que el que se obtiene en la aproximación del SM, que predice una temperatura de mojado de 233 K. La temperatura crítica de pre-mojado tiene como cota superior al valor de 269 K.

Los valores obtenidos de T_w y T_{cpw} están listados en el Cuadro 6.5.

6.5.3.2. Adsorción de Xe sobre Li y Mg

En los gráficos de la Figs. 6.25 y 6.26 se muestran isotermas de adsorción que hemos calculado para los sistemas: Xe/Li y Xe/Mg. Junto a cada uno de esos gráficos, a la derecha, se encuentran las respectivas líneas de pre-mojado. En el caso de las isotermas de adsorción sobre Li se han trazado las respectivas construcciones de Maxwell de áreas iguales.

En estos sistemas, donde la interacción sustrato-fluido es más intensa que en el caso del Na y el K, se manifiesta una estructura de isotermas múltiples como las mencionadas en un trabajo de Pandit y colaboradores (Refs. [99, 102]). En este caso nosotros hemos encontrado estas mismas estructuras trabajando con los potenciales realistas. Aún en el caso del Mg (fuertemente atractivo) se pudo definir una estructura de líneas de pre-mojado como se puede observar en el gráfico de la derecha de la Fig. 6.26.

Para finalizar con este análisis que se realizó para ranuras cerradas (en el contexto del formalismo canónico) en la Fig. 6.27 se muestran en un solo gráfico, a modo de comparación, las líneas de pre-mojado múltiples que se obtienen cuando se analiza la adsorción del Xe sobre los diversos sustratos estudiados aquí.

En el Cuadro 6.5, exponemos varios de los resultados que hemos obtenido, relacionados con las propiedades de mojado del Xe sobre algunos sustratos y mostramos también los resultados extraídos de las referencias que allí se indican.

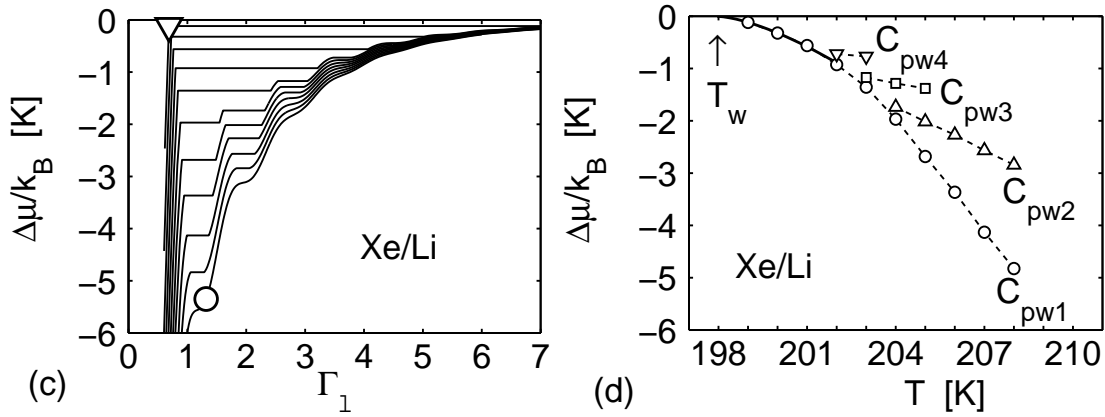


Figura 6.25:

Isotermas de adsorción y línea de pre-mojado para Xe adsorbido sobre Li (Szybisz y Sartarelli [14]). Gráfico de la izquierda: Isotermas de adsorción de Xe sobre Li en donde se muestran las construcciones de Maxwell para cada una de las curvas. Las temperaturas toman los valores de 199 K (triángulos hacia abajo) hasta 209 K (círculos) en pasos de a un grado. Gráfico de la derecha: estructura de líneas de pre-mojado correspondiente.

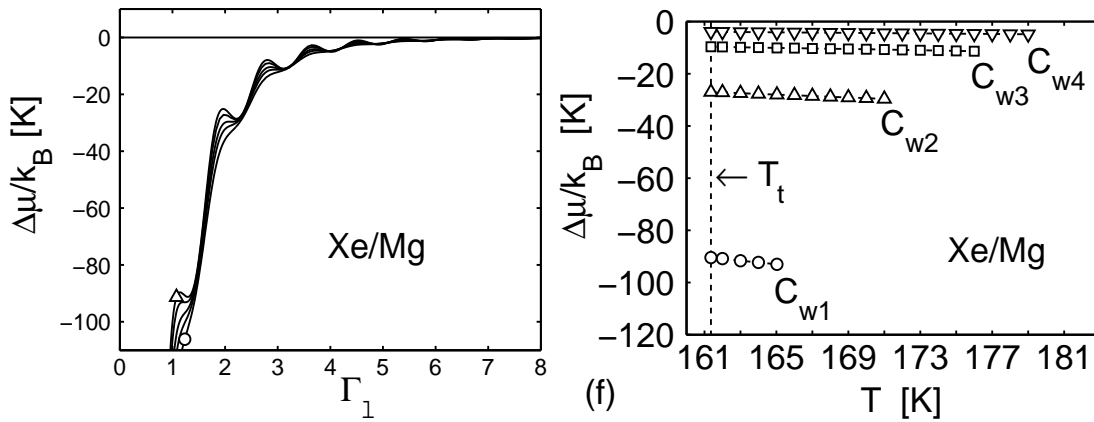


Figura 6.26:

Isotermas de adsorción y línea de pre-mojado para Xe adsorbido sobre Mg (Szybisz y Sartarelli [14]). Gráfico de la izquierda: Isotermas de adsorción de Xe sobre Mg (no se muestran, en este caso, las construcciones de Maxwell correspondientes). Se presentan curvas para la temperatura triple y para algunas otras temperaturas hasta los 184 K. Gráfico de la derecha: línea de pre-mojado correspondiente.

Cuadro 6.5:

Propiedades de mojado correspondientes al Xe adsorbido sobre sustratos planos conformados por metales alcalinos, Mg y Au. Son listados:

1- W_{sf}^*

2- Las temperaturas de mojado (T_w) y la crítica de pre-mojado (T_{cpw}) (expresadas en K).

En el caso de T_{cpw} se indica la cota superior para esta temperatura.

3- La capacidad de mojar o no la superficie. En este caso "NW" indica que el Xe no moja el sustrato y "C" indica que el Xe crece continuamente sobre el sustrato (a partir de una temperatura mayor o igual a la triple).

4- El factor " a_{pw} " que corresponde a la ecuación de ajuste [Ec. (6.22)].

"PW" hace referencia a los resultados obtenidos mediante nuestros cálculos y "DF" a los resultados que se obtienen usando otros funcionales (entre paréntesis se indica la referencia de donde fueron tomados estos datos).

Propiedad	Cs	Rb	K	Na	Li	Mg
W_{sf}^*	1.49	1.47	1.54	2.06	2.75	5.45
T_w -SM ([7])	235	235	233	218	201	–
T_w - GCMC ([74, 113])	NW	NW	–	NW	225	C
T_w -DF [PW]	–	–	266	241.6	198	T_t
$a_{pw}/k_B[\text{K}^{-1/2}]$ -DF[PW]	–	–	-0.14	-0.12	-0.11	–
T_{cpw} DF[PW]	–	–	269	246	209	–

6.5.4. Adsorción de Xenón - Ensamble Gran Canónico

Todos los resultados previos han sido obtenidos resolviendo las ecuaciones de E-L en una caja rectangular cerrada, donde se mantiene fijo el número de partículas por unidad de área (además de la temperatura).

Por otro lado, en los experimentos donde un fluido posee cierto grado de confinamiento, estando en contacto con un entorno, puede fijarse tanto la temperatura como la presión (o en su defecto el potencial químico) sin imponer una restricción sobre n , permitiendo un flujo irrestricto de partículas desde o hacia ese entorno. En este último caso, salvo situaciones de alto confinamiento o reducido valor de n , el número medio de partículas de fluido ha de corresponderse con el que posee el mismo sistema cuando esta cerrado, es decir: $\langle n \rangle \equiv n = N/A$.

En este nuevo esquema de trabajo, en sistemas abiertos, donde se fija el valor del potencial químico, las ecuaciones de iteración, derivadas de las de E-L, [Ecs. ((5.9)) y ((5.12)) del Cap. 4], son resueltas apelando al formalismo gran canónico, hasta alcanzar las soluciones para $\rho(z)$ y n óptimas.

De esta manera, para un dado valor de la variable independiente μ (potencial químico), la densidad puede ser evaluada invirtiendo la Ec. (5.7) :

$$\rho(z) = \frac{1}{\Lambda^3} \exp\left(\frac{\mu - Q(z)}{\nu_{id} k_B T}\right). \quad (6.30)$$

Las soluciones auto-consistentes son obtenidas iterando esta expresión hasta alcanzar el grado de convergencia requerido.

Luego, el número de partículas por unidad de área es obtenido mediante la expresión:

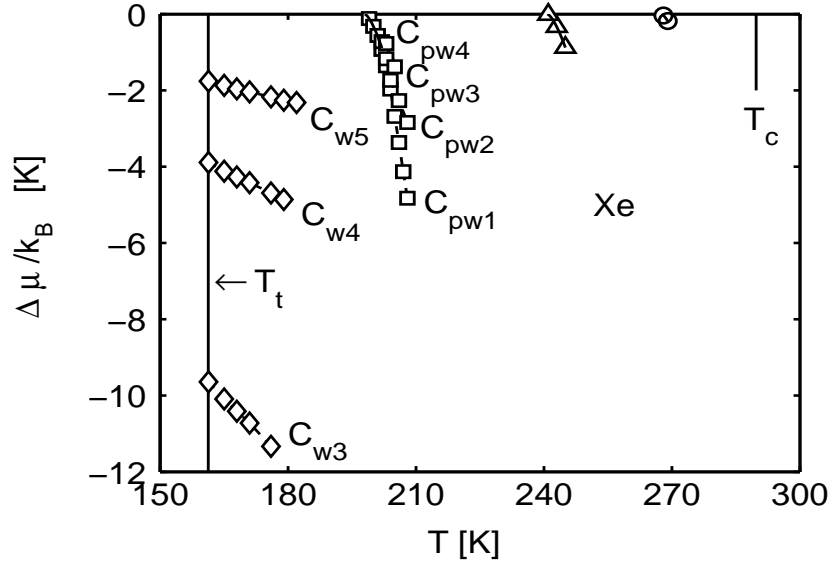


Figura 6.27:

Líneas de pre-mojado correspondientes al Xe adsorbido sobre diversos sustratos (Sartarelli y Szybisz [13]). En la gráfica se puede observar: las líneas correspondientes a la adsorción sobre Cs (indicada con círculos), las ligadas a un sustrato de Na (indicadas con triángulos), las asociadas al Li (marcadas con cuadrados) y las correspondientes al Mg (señaladas con rombos). Todos estos cálculos fueron realizados en el intervalo de temperatura que va desde la triple (señalada por T_t) hasta la temperatura crítica (indicada con T_c).

$$n = \frac{1}{\Lambda^3} \exp\left(\frac{\mu}{\nu_{id} k_B T}\right) \int_0^L dz \exp\left(\frac{-Q(z)}{\nu_{id} k_B T}\right). \quad (6.31)$$

Donde μ ha de ser prefijado. A modo de ejemplo, se exhiben algunos resultados correspondientes a la adsorción de Xe sobre una pared plana de Na. La temperatura fue fijada en 245 K. En la Fig. 6.28 se puede observar una isoterma de adsorción para esta temperatura. La línea sólida corresponde a las soluciones que se obtienen utilizando el formalismo gran canónico, mientras que la de rayas corresponde a las soluciones obtenidas mediante el formalismo canónico. Los estados C_1 y C_2 son dos estados estables genéricos correspondientes a películas adsorbidas de diferentes espesores (C_1 esta asociado a la película más delgada).

Ambas curvas se superponen salvo en la región que va entre los puntos espinodales S_1 y S_2 (donde $d\mu/dn = 0$), es decir donde las soluciones son inestables.

El gran canónico aporta soluciones donde esta garantizada la convexidad de la energía libre F_{DF} . Esta propiedad también es exhibida por cálculos microscópicos variacionales hechos en el contexto del análisis de fonones apareados en conjunción con cadenas hiperconectadas (PPA-HNC, ver por ejemplo las Refs. [119, 120, 121]).

En la citada figura la línea recta horizontal corresponde a una construcción de Maxwell de áreas iguales [5, 122]. Esta construcción se puede hacer solo para la curva de puntos (para calcular la coexistencia cuando se trabaja con los resultados que se obtienen usando el ensamble gran canónico, existe otro método denominado “construcción de Maxwell de las tangentes” al que más adelante se hace referencia).

Utilizando las soluciones calculadas mediante el gran canónico es imposible calcular las áreas involucradas en la Ec. (6.29) debido a que no existen datos en la región no convexa entre S_1 y S_2 , por eso hay que utilizar algún método alternativo.

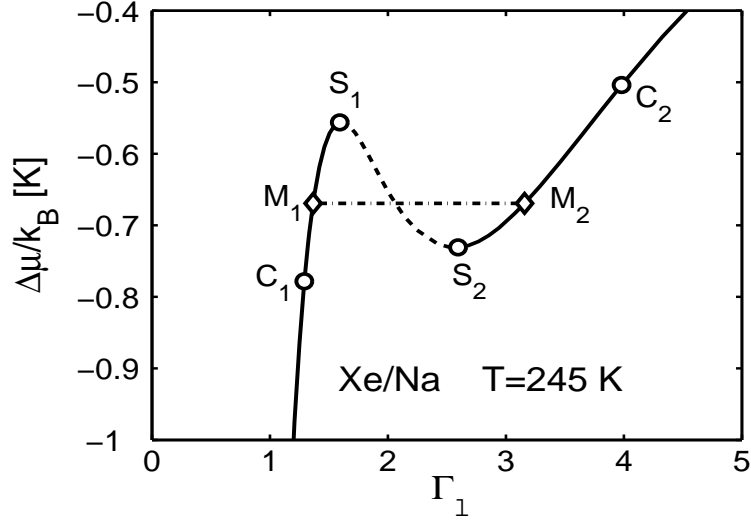


Figura 6.28:

Isoterma de adsorción correspondiente a Xe depositado sobre una pared plana de Na a una temperatura de 245 K. (Szybisz y Sartarelli [14]). La curva sólida son resultados obtenidos usando los formalismos canónico y gran canónico, mientras que la curva rayada son resultados que se obtienen solamente con el ensamble canónico. Los puntos espinodales están marcados con S_1 y S_2 , mientras que C_1 y C_2 son dos estados estables genéricos. La recta de rayas y puntos que une los estados M_1 y M_2 denota la construcción de Maxwell de áreas iguales.

6.5.4.1. Construcción de Maxwell de las tangentes

Los métodos alternativos para realizar una construcción de Maxwell están descriptos en libros de texto, por ejemplo, Huang [43] y Debenedetti [44]. La Fig. 2.1 de esta última referencia presenta una síntesis de las posibilidades. Todos los procedimientos se basan en consideraciones energéticas. A continuación, vamos a delinear el método utilizado en esta Tesis.

La energía libre de la fase adsorbida se puede escribir como:

$$dF = d(E - TS) = -SdT + \gamma dA + \mu dN, \quad (6.32)$$

donde E es la energía interna total y γ representa la tensión superficial (o energía superficial por unidad de área).

A temperatura T fija y área A constante, podemos escribir al potencial químico como:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,A} = f + n \frac{\partial f}{\partial n}, \quad (6.33)$$

de esta manera, podemos expresar a la tensión superficial en la forma:

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,N} = \frac{\partial f}{\partial n^{-1}} = -n^2 \frac{\partial f}{\partial n} = n(f - \mu) = \frac{F - \mu N}{A} = \frac{\Omega}{A} = \omega, \quad (6.34)$$

donde Ω es el potencial gran canónico.

Las condiciones de equilibrio para un fluido de un solo componente, que posee una temperatura uniforme, son que tanto la tensión superficial como el potencial químico sean campos uniformes. Por lo tanto, las fases correspondientes al líquido y al vapor, pueden coexistir a una dada temperatura, si y solo si, como lo requiere la Ec. (6.34), para algún potencial químico de equilibrio μ_e , ambas fases tienen la misma tensión superficial γ_e (en otras palabras si

ambas fases poseen el mismo valor de ω). Así, desde un conjunto (n, μ, f_{DF}) , obtenido en el sector convexo de F_{DF} , a lo largo de los sectores $C_1 - S_1$ y $S_2 - C_2$ (ver Fig. 6.29), se puede evaluar ω y con esto trazar la construcción de Maxwell de las tangentes [43, 44], método que pasamos a describir brevemente.

El método de las tangentes se basa en dibujar las líneas “ y ”, tangentes a las curvas de $f(n^{-1})$ para ambos sectores $C_1 - S_1$ y $S_2 - C_2$.

Acorde a la Ec. (6.34), la tangente $\partial f/\partial n^{-1}$ es igual al ω de la coexistencia:

$$\omega_e = \left(\frac{\partial f}{\partial n^{-1}} \right)_{n_{min}} = \left(\frac{\partial f}{\partial n^{-1}} \right)_{n_{max}}, \quad (6.35)$$

luego:

$$\frac{y - f(n_{min})}{n^{-1} - n_{min}^{-1}} = \frac{y - f(n_{max})}{n^{-1} - n_{max}^{-1}}. \quad (6.36)$$

Estas ecuaciones conducen a:

$$y = f(n_{min}) + \left(\frac{\partial f}{\partial n^{-1}} \right)_{n_{min}} (n^{-1} - n_{min}^{-1}) = f(n_{max}) + \left(\frac{\partial f}{\partial n^{-1}} \right)_{n_{max}} (n^{-1} - n_{max}^{-1}), \quad (6.37)$$

usando las Ecs. (6.33) y (6.34) podemos escribir:

$$y = \mu(n_{min}) + \omega(n_{min})n^{-1} = \mu(n_{max}) + \omega(n_{max})n^{-1}, \quad (6.38)$$

desde la combinación del potencial químico y del potencial gran canónico (ω) debe ocurrir, para las dos fases en coexistencia cuando las líneas tangentes coinciden, que:

$$y = \mu_e + \omega_e n^{-1}. \quad (6.39)$$

De esta manera, se pueden obtener tanto el potencial químico como el gran potencial correspondientes al equilibrio (μ_e y ω_e), así como las densidades correspondientes a cada una de las fases en coexistencia (n_{min} y n_{max}).

Sin embargo, este procedimiento no es el más preciso para determinar la transición de fase. Este hecho ha sido analizado por Saslow y colaboradores cuando discuten sobre la Fig. 4 de la Ref. [123].

Un camino alternativo para determinar la coexistencia consiste en partir de μ y ω , como funciones del número de partículas por unidad de área, luego graficar ω vs μ y de esta manera determinar el valor de estas variables correspondientes a la coexistencia de fases en el equilibrio: μ_e y ω_e (ver por ejemplo la Fig. 3 de la Ref. [123], las construcciones mostradas en la Fig. 5(b) de la Ref. [124] y la Fig. 2 de la Ref. [122]).

En la Fig. 6.29 el punto de cruce marcado como M_{cross} determina tanto $\mu_{pw}(T)$ como ω_{pw} correspondiente a la coexistencia de fases. En este punto de cruce hay un quiebre, característico de una transición de primer orden. Como sería deseable esperar, los valores de $\mu_{pw}(T)$ en las Figs. 6.28 y 6.29 coinciden.

Los estados a lo largo de la línea $C_1 - M_{cross} - C_2$ son estables, mientras que los correspondientes a $M_1 - S_1$ y a $S_2 - M_2$ son metastables. Según Hansen y McDonald (Capítulo 5.6 de la Ref. [30]) los estados metastables pueden aparecer en el experimento si se procede con el suficiente cuidado de manera de no permitir que el sistema alcance un estado de equilibrio termodinámico estable.

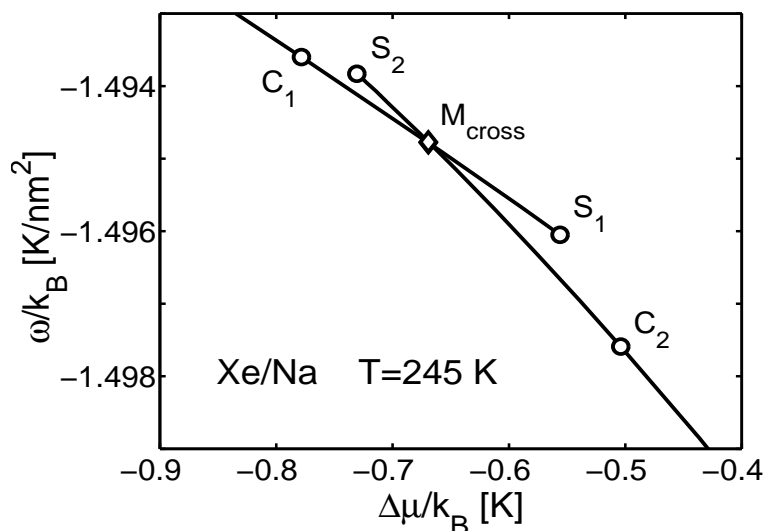


Figura 6.29:

Gran potencial por unidad de área en función del potencial químico reducido para Xe adsorbido sobre una pared de Na a una temperatura de 245 K (Szybisz y Sartarelli [14]). Todos los datos del gráfico fueron calculados en el formalismo gran canónico. La curva que contiene los puntos C₁ y S₁ corresponde a películas delgadas de fluido adsorbidas sobre la pared, mientras que la que contiene a C₂ y S₂ esta determinada por películas gruesas. El punto de cruce indicado con M_{cross} da cuenta de la coexistencia de ambas películas.

6.5.5. Resumen sobre la adsorción

6.5.5.1. Adsorción del Ne

1-Nuestros cálculos predicen el Mojado del Rb por el Ne en buen acuerdo con los resultados experimentales obtenidos por Hess, Sabatini y Chan [107] que contradicen las conclusiones a las que se llega, cuando se emplean simulaciones numéricas de GCMC, reportadas en el Cuadro I de las Refs. [96, 113].

2- Hemos podido poner en evidencia una transición de pre-mojado en el caso del sistema Ne/Rb. En este aspecto existen datos empíricos y estimaciones teóricas que confirman el mojado del Rb por el Ne, pero hasta este momento no se reportaron cálculos que pongan en evidencia la existencia de una transición de pre-mojado.

3-Para el sistema Ne/Mg, a diferencia de lo que se obtuvieron en estudios con DFT utilizando funcionales habituales, nuestra propuesta confirma la existencia de una transición de pre-mojado, tal cual lo predicen cálculos de GCMC (ver por ejemplo la Ref. [96]).

También obtuvimos una temperatura de mojado, cercana a la triple, en donde la utilización de los funcionales habituales provoca divergencias del cálculo numérico. El valor de esta temperatura esta en buen acuerdo con la obtenida por Curtarolo y colaboradores [113].

4-Reportamos cálculos sobre el sistema Ne/K (hasta el momento no existen otros resultados sobre este sistema).

5-Obtuvimos un buen ajuste del perfil de densidad adsorbida sobre un sustrato tan fuerte como el Mg. En este caso los valores que obtuvimos se compararon con los calculados en simulaciones GCMC realizadas por Bojan y colaboradores [96].

Es importante notar que mediante simulaciones de GCMC no se han podido obtener regimenes de pre-mojado para temperaturas cercanas a la crítica (Ref. [96]).

6.5.5.2. Adsorción del Ar

1-En el estudio de la adsorción de Ar sobre CO₂ encontramos estructuras de isothermas de adsorción cuyas formas son las esperadas (ver Figs. 6.18 y 6.19).

2-Para el sistema Ar/Rb, donde no existen prácticamente reportes sobre estudios de mojado, encontramos que existe mojado a diferencia de lo que señalan algunos resultados obtenidos mediante simulaciones numéricas de GCMC.

(si bien los valores que arrojan las simulaciones de GCMC son tomados como referencia, en algunos casos, como por ejemplo en el sistema Ne/Rb [107, 113], las predicciones de GCMC no ajustan del todo bien los datos experimentales).

3-Nuestros resultados se ajustan a los valores experimentales ligados a las propiedades de mojado tanto para el CO₂ [77], como para el Au [71].

4-Se observa en el caso del Au la aparición de una estructura de sub-monocapas, comportamiento similar al reportado en la literatura [29], cuando se estudia adsorción de Kr sobre Grafito (donde la intensidad de la interacción es tan intensa como la del sistema Ar/Au).

6.5.5.3. Adsorción del Xe

1-Nuestro funcional permitió reproducir, haciendo uso de potenciales realistas, la estructura de líneas de pre-mojado sobre las que se teorizo en otros estudios sobre el tema (Refs. [99, 102]).

2-Encontramos una transición de mojado para el sistema Xe/K para una temperatura levemente inferior a los 266 K y un límite a la temperatura crítica de pre-mojado en los 269 K.

3-En el caso del Xe/Na obtuvimos una temperatura de mojado del orden de 240.8 K y un límite para T_{cpw} de 246 K.

3- Para el sistema Xe/Li la temperatura de mojado que obtenemos es de 198 K bastante cercano al que predice el SM ($T_w = 201K$) como se puede ver en el Cuadro I de la Ref. [7]. Este valor esta por debajo del obtenido a través de simulaciones numéricas con GCMC (en estas simulaciones se obtuvo 225 K).

4-Para el sistema Xe/Mg hemos encontrado diagramas de isothermas similares a las reportadas en la Fig. 16 (a) de la Ref. [99].

5-Trabajando con sistemas abiertos, donde se fija un potencial químico y una temperatura se llega a los mismos resultados que cuando se trabaja con sistemas cerrados (donde n permanece fijo). Desde el punto de vista practico, dado el menor costo computacional que insumen los cálculos, es conveniente trabajar con sistemas cerrados (resolviendo las Ecs. de E-L en el marco del formalismo canónico).

Capítulo 7

Llenado de ranuras planas

Se analiza la adsorción de Ne, Ar, y Xe en ranuras planas conformadas por sustratos de metales alcalinos, de Mg y de CO₂. Al igual que para el caso de paredes, se presentan los resultados de resolver las ecuaciones de E-L para sistemas a temperatura constante, tanto cerrados (con número de partículas fijo) como abiertos (sistemas que pueden intercambiar partículas con un reservorio y para, los cuales se mantiene fijo el potencial químico).

Se estudian las propiedades relacionadas al mojado y pre-mojado de las superficies que conforman la ranura, las propiedades de las películas adsorbidas y la ruptura de simetría de las soluciones.

Se plantea la existencia de una relación entre simetría, pre-mojado y mojado. Se encuentra, que bajo ciertas condiciones, junto a los estados simétricos, pueden coexistir estados asimétricos.

Los cálculos fueron realizados dentro del contexto de la NLDFT, en la aproximación FMT y la interacción de fluidos con sustratos está representada por potenciales realistas descritos en Capítulos anteriores, salvo para el sistema Ar/CO₂ que recibió un tratamiento particular.

7.1. Resumen de antecedentes

Las primeras investigaciones de la adsorción de fluidos simples en ranuras planas fueron realizados por van Leeuwen y colaboradores, quienes analizaron esta clase de sistemas llavando a cabo simulaciones que hacían uso de la Dinámica Molecular (ver por ejemplo las Refs. [125, 126]). Estos cálculos fueron realizados en el Delft Molecular Dynamics Processor (DMDP) especialmente construido para tal fin.

Entre los años de 1987 y 1990 Sikkenk *et al.* [1, 2] y Nijmeijer *et al.* [127, 128] publican los resultados de sus estudios. En esos análisis se asumía que las moléculas de fluido interactúan entre sí y con los átomos que constituyen las paredes de la ranura, mediante potenciales de tipo L-J. Las paredes de las ranuras estaban distanciadas en 29.1 diámetros moleculares, distancia que se consideraba suficiente como para despreciar las interacciones entre las moléculas de fluido adsorbidas en las paredes opuestas de la ranura.

En las simulaciones utilizadas por estos autores se analizó un sistema conformado por dos tipos de partículas, de tal manera que cierta cantidad de partículas de una especie formaban el sustrato sólido y una menor cantidad de

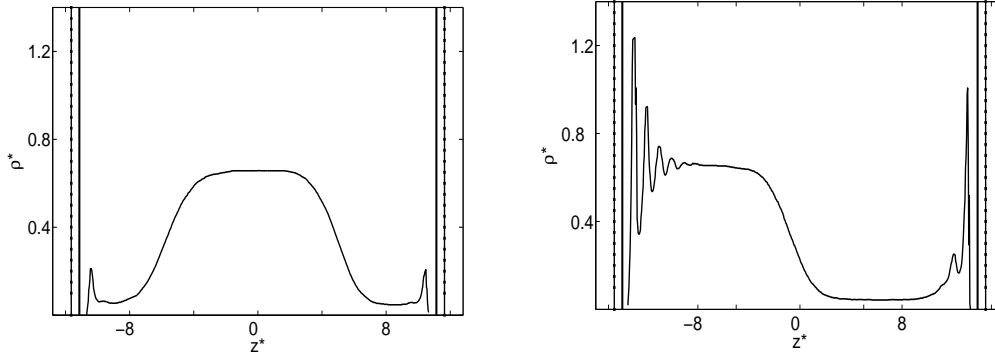


Figura 7.1:

En ambas figuras se observa como se modifica la densidad de un fluido adsorbido en función de la distancia a las paredes. Estos gráficos corresponden a las Figs. 1 y 2 de la Ref. [1]. Se considera que las moléculas de fluido interactúan entre si y con los átomos que constituyen las paredes de la ranura mediante potenciales de tipo L-J. La distancia esta adimensionalizada con el diámetro molecular (tamaño de las moléculas de fluido σ_{ff}). En el gráfico de la izquierda los resultados, que corresponden a $W_{sf}^* = 0.3$, muestran una solución estable que en este caso aparece después de $2.6 \cdot 10^4$ pasos de cálculo realizados con posterioridad al equilibrio. Las líneas verticales más gruesas corresponden al sustrato y las flechas indican condiciones de contorno periódicas. En el gráfico de la derecha se observa una solución claramente asimétrica obtenida para $W_{sf}^* = 0.65$. Este perfil estable aparece después de $5.2 \cdot 10^4$ pasos de cálculo posteriores al equilibrio.

la otra especie conformaban el fluido adsorbido. De esta forma se estudiaron fenómenos de mojado variando la relación $W_{sf}^* = W_{sf}/\varepsilon_{ff}$ definida anteriormente. Incrementando paulatinamente el valor de W_{sf}^* en las simulaciones numéricas, se encontraron las siguientes situaciones:

1-Para valores bajos de W_{sf}^* el perfil de densidad presentaba la misma simetría que el potencial de interacción sustrato-fluido, es decir el perfil era simétrico. En este caso, aparecían dos interfases sólido-vapor (SV) y dos líquido-vapor (LV), correspondientes a la ausencia de transición de mojado.

2-En el caso de valores intermedios de W_{sf}^* , la solución podía romper con la simetría del potencial externo apareciendo entonces un perfil asimétrico. La situación era tal que se presentaba una interfase SL (sólido-líquido), otra LV y una tercera SV. El mojado era solo parcial, consistente en la aparición de un depósito de fluido de espesor apreciable sobre una de las paredes, mientras que el vapor se concentraba sobre la otra pared.

3-Si se continuaba aumentando el valor de W_{sf}^* los perfiles volvían a presentar la simetría del potencial de interacción sustrato-fluido y aparecían dos interfases SL y dos LV. En este último caso el fluido mojaba completamente ambas paredes.

En la Fig. 7.1 se muestran, a modo de ejemplo, la forma de esta clase de perfiles obtenidos con los cálculos mencionados de Dinámica Molecular (ver Ref. [1]).

El factor de asimetría depende básicamente del balance de las tensiones superficiales que aparecen cuando el líquido interactúa con las paredes [1]. Según la ley de Young, podemos escribir el exceso de energía libre del perfil asimétrico como:

$$\gamma_{tot} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} + \gamma_{SV} = 2\gamma_{SL} + \gamma_{LV}(1 + \cos\theta), \quad (7.1)$$

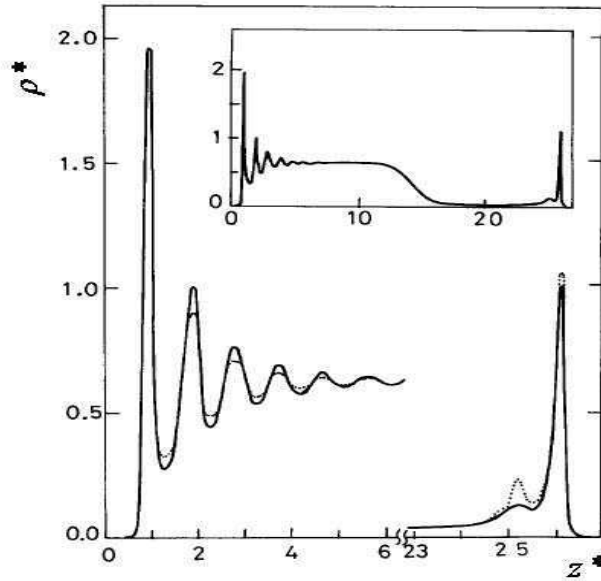


Figura 7.2:

Densidad del fluido adsorbido en función de la distancia a una de las paredes de una ranura formada por paredes idénticas. Este gráfico corresponde a la Fig. 6 de la Ref. [129]. Este caso, con $W_{sf}^ = 0.65$, corresponde a una situación de mojado parcial. Los autores, en el gráfico inferior, comparan sus resultados, obtenidos mediante el formalismo de la DFT (curva de línea llena), con los obtenidos, en otros trabajos, mediante simulaciones computacionales realizadas mediante Dinámica Molecular (ver las Refs. [1, 2]). En la parte superior del gráfico se puede observar el perfil en su totalidad.*

donde

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} < 1. \quad (7.2)$$

Si se incrementa la atracción de las paredes:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} \rightarrow \gamma_{LV} \implies \cos\theta \rightarrow 1, \quad (7.3)$$

con lo cual el sistema realiza una transición, pasando de la solución asimétrica a la simétrica con:

$$\gamma_{tot} = 2(\gamma_{SL} + \gamma_{LV}). \quad (7.4)$$

En este caso, ambas paredes de la ranura son mojadas por el líquido.

Posteriormente a los análisis de van Leeuwen, estudios de Velazco y Tarazona [129] dan cuenta de la existencia de perfiles asimétricos, obtenidos en el contexto de la DFT, en la aproximación denominada SDA, a la que ya nos hemos referido en el Capítulo 3. La Fig. 7.2 corresponde a la Fig. 6 de la citada referencia, en donde se comparan los perfiles obtenidos mediante simulaciones numéricas con los que se derivan de la utilización del formalismo DFT. Estos cálculos corresponden a $W_{sf}^* = 0.65$. El perfil obtenido por ambos métodos es claramente asimétrico y corresponde a una situación de mojado parcial, con una interfase SL y otra SV (en la pared derecha de la ranura). Los cálculos fueron realizados en el contexto del formalismo canónico.

En un trabajo del año 1996 Merkel y Löwen [130], realizando simulaciones de Monte Carlo y cálculos DFT, encontraron que en el caso de ranuras abiertas llenadas con fluidos de L-J también pueden presentarse perfiles asimétricos.

Recientemente, Berim y Ruckenstein [3] mostraron que bajo ciertas circunstancias soluciones asimétricas podrían ocurrir cuando el Ar es adsorbido en ranuras cerradas de CO₂. Además, Rżysko, Patrykiewicz y Sokołowski [131], Edison y Monson [124]) reportaron la existencia de tales soluciones obtenidas mediante simulaciones de Monte Carlo y dentro del marco de la Teoría Dinámica de Campo Medio, respectivamente.

7.2. Investigaciones propias

Hemos analizado la adsorción de diversos fluidos nobles (Ne, Ar y Xe) tanto en ranuras “cerradas” (es decir llenadas con una cantidad fija de moléculas) como “abiertas” (donde la ranura se mantiene en contacto con un reservorio de partículas de fluido de manera tal que el potencial químico se mantiene fijo). Consecuentemente, las ecuaciones de E-L fueron resueltas dentro del contexto de los formalismos canónico y gran canónico descriptos anteriormente.

Seguidamente exponemos los resultados del estudio de la adsorción de Ar, Xe y Ne en ranuras planas cerradas. Al final, describiremos el comportamiento del Xe y del Ne en sistemas abiertos.

Tal cual lo expresado en el Capítulo 5, las ecuaciones para el potencial químico y la densidad [Ecs. (4.12) y (4.9)], se obtienen insertando en Q , [Ec. (4.8)], el potencial de interacción sustrato-fluido adecuado. La variable L que en el caso de una pared era el tamaño de la “caja” donde se resolvía el sistema ahora es el ancho de la ranura. Como antes la solución se determinaba iterando las ecuaciones hasta alcanzar un determinado valor de convergencia.

7.2.1. Confinamiento de Argón en ranuras planas cerradas

En esta sección, primero analizamos el real alcance de las conclusiones presentadas por Berim y Ruckenstein (BR) en su trabajo reciente sobre el llenado de ranuras de CO₂ [3]. Con este fin, aplicamos la misma DFT que utilizaron BR en su estudio (esto es la SDA) con potenciales idénticos a los adoptados por esos autores. Luego, presentamos un resultado para el sistema Ar/CO₂ obtenido con la FMT y un potencial $U_{sf}(z)$ realista.

A continuación, examinamos la posibilidad de obtener soluciones asimétricas para perfiles de Ar adsorbidos en ranuras de metales alcalinos utilizando la teoría FMT y potenciales realistas CCZ.

7.2.1.1. Ar en ranuras de Anhídrido Carbónico

En su artículo Berim y Ruckenstein (BR) [3] reportan la existencia de perfiles de densidades que rompen la simetría del potencial que ejercen las paredes sobre el fluido. El potencial de interacción sustrato-fluido que utilizan estos autores es el ES al que oportunamente nos hemos referido en el Capítulo anterior [Ec. (6.4)].

En el trabajo de BR [3] los autores analizaron una ranura plana cerrada, de ancho L , conformada por dos paredes idénticas de CO₂. Supusieron el siguiente potencial para la interacción del fluido con las paredes:

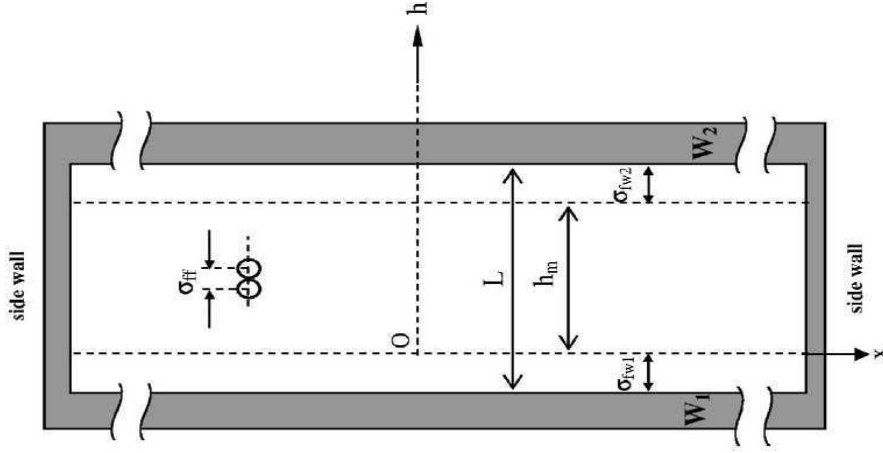


Figura 7.3:

Forma de la ranura utilizada por Berim y Ruckenstein (esta figura corresponde a la Fig. 1 de la Ref. [3]). Aquí W_1 y W_2 constituyen dos paredes sólidas de CO_2 separadas por una distancia L . En este gráfico h equivale a la coordenada z . En este dibujo σ_{fw1} y σ_{fw2} representan los diámetros de las moléculas de la pared consideradas como esferas rígidas, mientras que σ_{ff} representa el diámetro atómico del fluido bajo las mismas consideraciones. La ranura se encuentra cerrada en sus extremos.

$$U_{sf}(z) = U_{sf1}(z + \sigma_{sf}) + U_{sf2}(l_w - z + \sigma_{sf}), \quad (7.5)$$

donde $l_w = L - 2\sigma_{sf}$ es el ancho efectivo de la ranura y las contribuciones de cada pared tienen la forma

$$U_{sfi}(z_i) = \frac{2\pi}{3} \varepsilon_{eff} \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma_{sf}}{z_i} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z_i} \right)^3 \right]. \quad (7.6)$$

Así, a una distancia σ_{sf} de las paredes reales que conforman la ranura, BR introducían un potencial infinito repulsivo. En la Fig. 7.3 transcribimos la Fig. 2 del trabajo de estos autores. Los parámetros de cruce (sustrato-fluido) que aparecen en este potencial $\varepsilon_{eff} = W_{sf} \rho_s \sigma_{sf}^3$ y σ_{sf} valen: $W_{sf}/k_B = 153$ K, $\rho_s^* = \rho_s \sigma_{sf}^3 = 0.988$, y $\sigma_{sf} = 0.3727$ nm.

En este contexto debemos notar que en un trabajo de Nilson y Griffiths (NG) [132] se propone que este potencial tome la forma:

$$U_{sf}(z) = U_{sf1}\left(z + \frac{\sigma_{sf}}{2}\right) + U_{sf2}\left(l_w - z + \frac{\sigma_{sf}}{2}\right) \quad (7.7)$$

Esto es: localizando la repulsión infinita a una distancia correspondiente a $\sigma_{sf}/2$ desde la pared "real" de la ranura, siendo entonces el ancho efectivo de la ranura $l_w = L - \sigma_{sf}$.

En la Fig. 7.4 se muestran ambos potenciales en la misma gráfica. Se presentan dos situaciones que corresponden a dos posibles modelos. Si D representa la distancia de las moléculas o átomos de fluido a una de las paredes obtenemos

$$D = \begin{cases} z + \sigma_{sf} & (BR) \\ z + \frac{\sigma_{sf}}{2} & (NG), \end{cases} \quad (7.8)$$

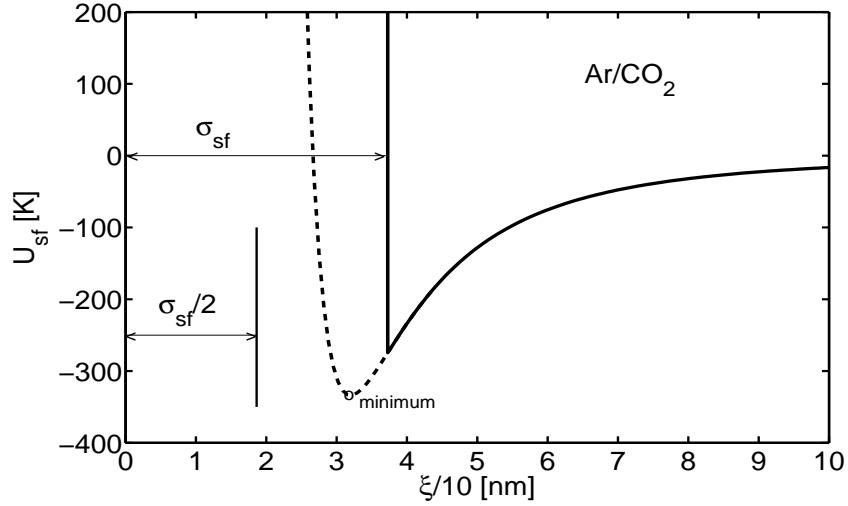


Figura 7.4:

Potenciales de interacción entre el Ar y el CO_2 en función de la distancia intermolecular ξ (Szybisz y Sartarelli [4]). La curva sólida se corresponde con el modelo utilizado por Berim y Ruckenstein. En este caso se coloca a una distancia σ_{sf} de la pared real de la ranura una repulsión infinita (pared ficticia), impidiendo de esta manera que el potencial de ES alcance su mínimo. En el modelo de Nilson y Griffiths (curva rayada) el potencial infinito colocado en $\sigma_{sf}/2$, permite alcanzar ese mínimo.

que veremos que conducen a diferentes propiedades de mojado.

A este respecto se puede constatar que la Ec. (7.7) tiene en cuenta la componente “soft” de la repulsión la ligada al término: $(\sigma_{sf}/z)^9$ del potencial 9-3 de L-J. Mientras que el modelo de BR “corta” el potencial antes que este mínimo sea alcanzado. Esto produce diferencias importantes en el perfil de densidad calculado: el modelo de la Ec. (7.5) lleva a que la densidad no se anule ni en $z = 0$ ni en $z = l_w$ lo que indica que el fluido está en contacto con la pared rígida que conforma la ranura, mientras que el modelo NG conduce a que el fluido se concentre, formando una primera capa que se mantiene separada de la pared.

Debido a que estos dos modelos se presentan como posibles, nosotros analizaremos mediante nuestra propuesta, un esquema que contemple las dos situaciones. Para ello el potencial con el que trabajaremos será escrito de la forma:

$$U_{sf}(z) = U_{sf1}\left(z + \frac{\sigma_{sf}}{\nu}\right) + U_{sf2}\left(l_w - z + \frac{\sigma_{sf}}{\nu}\right) \quad (7.9)$$

Donde el parámetro ν tomará entonces valores entre 1 y 2.

Resolvemos las ecuaciones de E-L, dentro del formalismo canónico (trabajando con las variables adimensionales: $z^* = z/\sigma_{ff}$, $\rho^* = \rho\sigma_{ff}^3$ y $T^* = k_B T/\varepsilon_{ff}$).

Primero estudiamos el problema con el potencial que utilizaron BR, resolviendo las ecuaciones en una ranura de $15\sigma_{ff}$ de ancho a una temperatura de 87 K (temperatura de ebullición normal, $T^* = 0.73$), para diferentes valores de densidad media $\rho_{av}^* = n\sigma_{ff}^3/l_w = n^*/l_w^*$. Los parámetros del potencial de L-J de la interacción Ar-Ar son $\varepsilon_{ff} = 119.76$ K y $\sigma_{sf} = 0.3405$ nm. El llenado de esta ranura fue analizado depositando un número fijo de átomos de Ar.

La región de integración (intervalo $[0, l_w^*]$) se dividió en un equiespaciado que permite 50 divisiones por diámetro atómico, esto es, cinco veces más fino que el utilizado en el modelo BR. Las soluciones se aceptan solo si la norma relativa de la diferencia entre dos soluciones consecutivas se mantiene por debajo de 10^{-15} .

Encontramos que por debajo de un determinado valor de densidad media (en este caso aprox. igual a 0.1) valor que

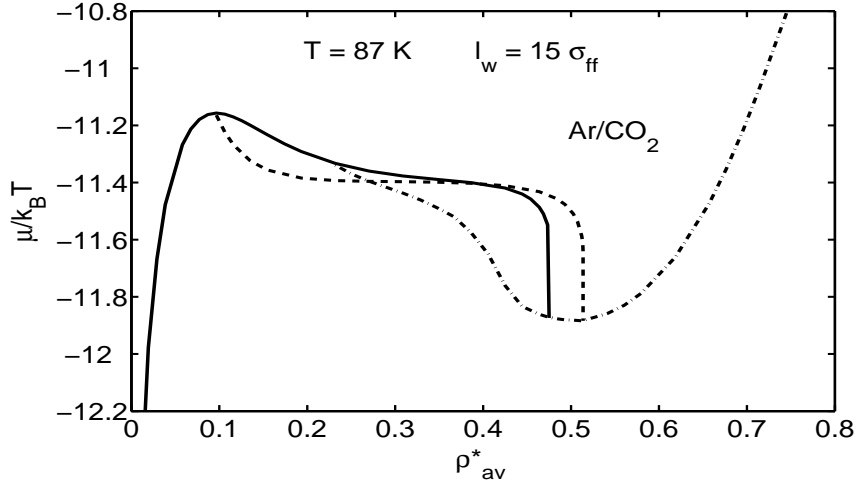


Figura 7.5:

Potencial químico en función de la densidad media (Szybisz y Sartarelli [4]). La ranura, de $15\sigma_{ff}$ de ancho, está constituida por dos paredes idénticas de CO_2 . El fluido es Ar a una temperatura de 87 K. La curva sólida corresponde a estados fundamentales que poseen la simetría del potencial externo (potencial sustrato-fluido). La línea rayada corresponde a estados fundamentales que violan esa simetría. Como se comenta en el texto las soluciones asimétricas se extienden en un rango de densidades $\rho_{sb1}^* < \rho_{sb}^* < \rho_{sb2}^*$ cuya extensión depende de la temperatura. La curva de puntos y rayas está asociada a ausencia completa de mojado y corresponde a una transición de fase capilar.

denominaremos ρ_{sb1}^* , los perfiles de densidad mantienen la simetría del potencial externo (potencial pared-fluido) y además de ser estables, corresponden a estados fundamentales.

Si se aumenta el valor de la densidad media, aparecen como soluciones fundamentales, perfiles que rompen con la simetría del potencial externo. Esta última situación se sostiene hasta que se alcanza un valor determinado de densidad media, que en nuestro caso fue de: $\rho_{sb2}^* = 0.514$. Superado este valor, el estado fundamental recobra la simetría del potencial externo cualquiera sea la temperatura.

Vale decir que encontramos un rango de densidades medias

$$\rho_{sb1}^* < \rho_{sb}^* < \rho_{sb2}^* \quad (7.10)$$

tal, que a una dada temperatura, la solución fundamental rompe con la simetría del potencial externo que se aplica al fluido. También comprobamos que si aumentamos la temperatura este rango se torna más estrecho.

En la Fig. 7.5 se muestra como cambia el potencial químico en función de la densidad media. Estas soluciones, correspondientes a un estado fundamental con simetría rota, aparecen donde el potencial químico presenta degeneración. Como se puede ver en la gráfica, en el rango de asimetría, a un único valor de potencial químico quedan asignados más de un valor de densidad media.

En la Fig. 7.6 se pueden observar perfiles de densidad, correspondientes a Ar en ranuras de paredes de CO_2 , con sus diferentes simetrías. Estos perfiles corresponden a una situación de no mojado, mojado de una sola pared y mojado de las dos paredes que conforman la ranura y se corresponden con los reportados en las Figs. 1, 2 y 3 de la Ref. [128], obtenidos mediante Dinámica Molecular. Como se muestra en la figura, el perfil calculado rompe con la simetría del potencial externo.

En la tabla 6.1 se muestran, para varios valores de densidad media, las correspondientes energías libres que hemos obtenido, así como las obtenidas por Berim y Ruckenstein. Observando la columna que contiene las desviaciones

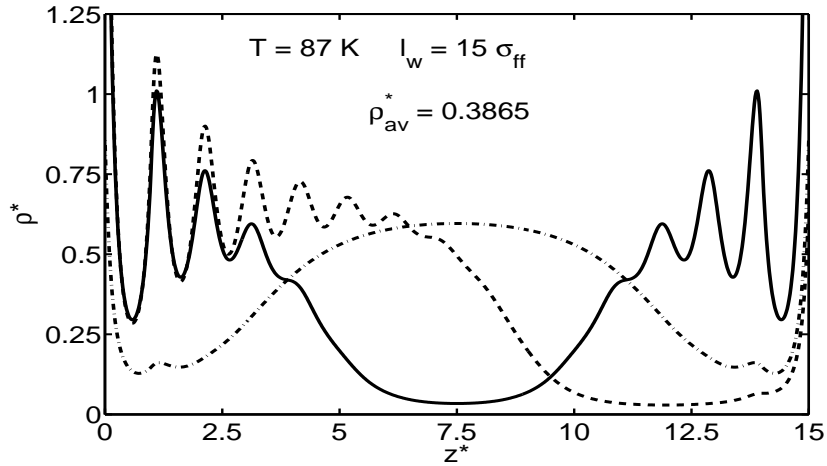


Figura 7.6:

Densidad del fluido adsorbido en función de la distancia a una de las paredes, de una ranura conformada por paredes idénticas de CO_2 (Szybisz y Sartarelli [4]). Las diferentes situaciones son las mencionadas en el texto: la curva de puntos y rayas corresponde a un perfil simétrico con ausencia de mojado en ambas paredes (caso 1). La curva de rayas es una posible solución asimétrica y da cuenta de un mojado parcial (caso 2). La curva sólida es nuevamente una solución simétrica que produce un mojado total de la ranura (caso 3). Los cálculos se realizaron para una ranura de $15\sigma_{ff}$ de ancho. La temperatura fue fijada en 87 K y la densidad media en $\rho_{av}^* = 0.3865$.

porcentuales, se ve que las diferencias son pequeñas.

En la Fig. 7.7 se muestra la evolución de los perfiles de densidad obtenidos incrementando el número de partículas que se deposita dentro de la ranura de $15\sigma_{ff}$ de ancho. Todos los perfiles, salvo el señalado con el número 4, corresponden a soluciones asimétricas. La curva señalada con el 1 corresponde a una densidad media de $\rho_{av}^* = 0.1063$ y la curva indicada con 2 posee una densidad media que vale $\rho_{av}^* = 0.4638$. Entre estas dos curvas aparece una serie de curvas asociadas a densidades intermedias. Se puede observar que todas estas curvas presentan oscilaciones muy fuertes cerca de una de las paredes de la ranura y que estas oscilaciones incrementan el valor de sus máximos a medida que aumenta la densidad media.

En el perfil marcado con 3, correspondiente a la solución asimétrica de mayor densidad ($\rho_{av}^* = 0.5135$), los picos

Cuadro 7.1:

Valores de energía libre de Helmholtz, para algunas densidades medias (Szybisz y Sartarelli [4]). Se comparan los valores de energía libre tanto para las soluciones simétricas como para las asimétricas, así como las desviaciones porcentuales entre los resultados de BR y nuestros resultados (PW). En la última columna, F_{cap} corresponde a la energía libre en el caso de condensación capilar. En todos los casos se utilizó una ranura de $15\sigma_{ff}$ de ancho. La temperatura se fijó en 87 K y $\nu = 1$. Las densidades promedio (en unidades de $k_B T / \sigma_{ff}^2$) pertenecen al intervalo en donde existen soluciones asimétricas.

ρ_{av}^*	Soluciones simétricas			Soluciones asimétricas			F_{cap}
	BR	PW	%diferencia	BR	PW	%diferencia	
0.1546	-26.59	-26.62	0.11	-26.67	-26.70	0.11	
0.2319	-39.66	-39.69	0.076	-39.86	-39.88	0.05	-39.12
0.3092	-52.81	-52.85	0.076	-53.06	-53.08	0.038	-52.32
0.3865	-66.01	-66.04	0.045	-66.26	-66.29	0.045	-65.65
0.4638	-79.22	-79.28	0.076	-79.48	-79.51	0.038	-79.26

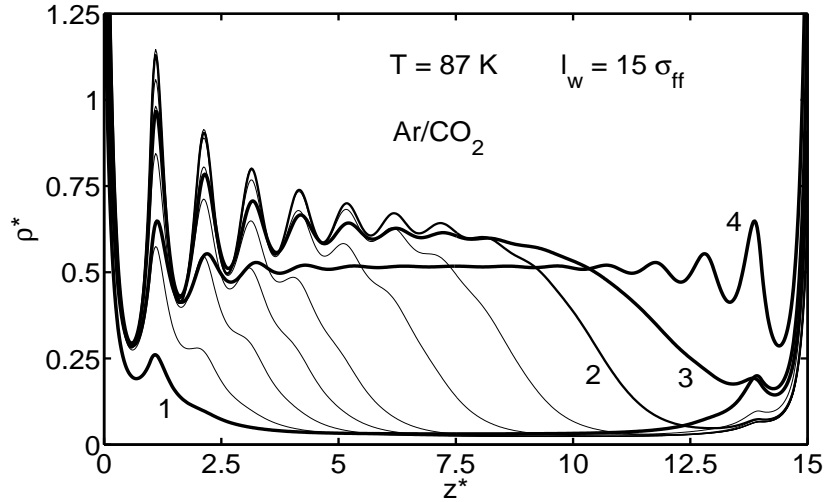


Figura 7.7:

Densidad en función de la distancia a una de las paredes, para Ar adsorbido en una ranura plana angosta ($15\sigma_{ff}$), conformada por dos paredes idénticas de CO_2 (Szybisz y Sartarelli [4]). En el gráfico se muestran perfiles asimétricos, correspondientes a estados fundamentales que se obtienen resolviendo las ecuaciones de E-L para diferentes densidades medias. Desde la curva señalada con 1 hasta la señalada con 2, los valores de densidad son: 0.1063, 0.1159, 0.1546, 0.1932, 0.2319, 0.3092, 0.3892, 0.4638, 0.5135 y 0.5139. El perfil marcado con 4 corresponde a un perfil donde nuevamente se ha restablecido la simetría.

de estas oscilaciones comienzan a decrecer (es decir son inferiores por ejemplo a los correspondientes al perfil 2). A partir de aquí, si se incrementa la densidad, se vuelve a reflejar en la solución la simetría del potencial externo.

El perfil 4 corresponde a un perfil simétrico, asociado a una densidad media de $\rho_{av}^* = 0.5139$. Nótese en este caso, que un incremento de apenas un 0.08 % del valor de la densidad media, genera un cambio abrupto en la simetría de la solución (se pasa de una solución asimétrica a una simétrica).

El pasaje de un perfil como el 3 a otro como el indicado con 4, corresponde a una ranura que se ha llenado de líquido. A esta transición se la conoce con el nombre de transición de fase capilar (CC). El correspondiente salto en el potencial químico que se produce en esta situación es precisamente una manifestación más de este tipo de transiciones.

El grado de asimetría se cuantifica mediante el coeficiente de asimetría Δ_N que se define como:

$$\Delta_N = \frac{1}{2N_s} \int_0^{l_w} |\rho(z) - \rho(l_w - z)| dz \quad (7.11)$$

Se estudió como se modifica la asimetría en función del L de la ranura para $T = 87 \text{ K}$. En el gráfico de la izquierda de la Fig. 7.8 se muestran los valores del coeficiente de asimetría para ranuras de diferentes anchos en función de densidad media (ρ_{av}^*). Se puede observar que las curvas de asimetría correspondientes a las ranuras de 15 y $30\sigma_{ff}$ de ancho, no difieren sustancialmente en cuanto a su apariencia. El rango de ρ_{av}^* donde hay soluciones asimétricas disminuye al disminuir el ancho L^* . Esta tendencia hace que para ranuras de $5.5\sigma_{ff}$ no se encuentren soluciones asimétricas para temperaturas entre la triple y la crítica. En la figura de la derecha se muestra como se modifica el factor de asimetría para la ranura de $15\sigma_{ff}$ con la temperatura. Los resultados son compatibles con los que obtuvieron Berim y Ruckenstein (Fig. 5 de la Ref. [3]).

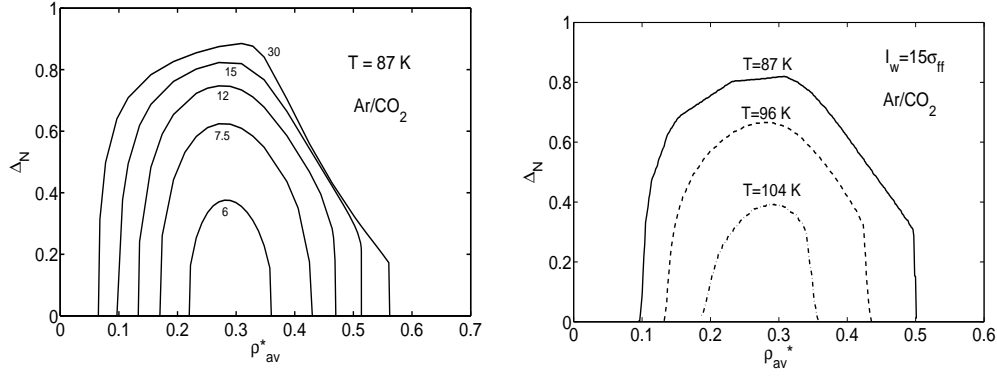


Figura 7.8:

Las figuras corresponden al parámetro de asimetría en función de la densidad media para Ar adsorbido en una ranura que esta constituida por dos paredes idénticas de CO₂ (Szybisz y Sartarelli [4]). La figura de la izquierda corresponde a nuestros cálculos y muestra como cambia este parámetro, tanto al modificar el ancho de la ranura como al cambiar el valor de densidad media. En este caso hemos calculado la variación del factor de asimetría para ranuras con anchos de: 6, 7.5, 12, 15 y 30 σ_{ff} , para una temperatura fija de 87 K. También se hicieron cálculos para una ranura de 5.5 σ_{ff} y allí no se encontraron soluciones asimétricas para ningún rango de densidades ni de temperaturas. En la figura de la derecha se muestran los resultados para el factor de asimetría calculado para la ranura de 15 σ_{ff} variando la temperatura. La tendencia es similar a la obtenida al disminuir el ancho.

Posteriormente se analizó la asimetría en función del parámetro ν , que modifica principalmente la profundidad del potencial de interacción (cambiando la posición de una pared ficticia, ubicada a una distancia entre $\sigma_{sf}/2$ y σ_{sf} como se puede observar en la Fig 7.4).

Para una ranura de 15 σ_{ff} de ancho, encontramos que el incremento en el valor de ν produce una reducción en el intervalo $[\rho_{sb1}^*, \rho_{sb2}^*]$ en el cual se manifestaba la ruptura de la simetría. Respecto de este último efecto se puede observar en la Fig. 7.9 como cambia la asimetría, en función de la densidad media para algunos valores de ν .

En la Fig. 7.10 estudiamos la evolución de la asimetría, en función de ν para una densidad media fija $\rho_{av}^* = 0.1932$. Nuestros cálculos arrojan que las soluciones asimétricas desaparecen cuando $\nu > 1.18$.

Por último en la Fig. 7.11 se muestran como evolucionan los perfiles de densidad para algunos valores de ν . En la gráfica se puede observar como se va difundiendo el Ar concentrado en la pared izquierda de una ranura de CO₂ (correspondiente a la solución de mayor asimetría) hacia la pared derecha, a medida que crece el valor del factor ν (por ende a medida que disminuye la asimetría). En el caso en que el parámetro alcanza el valor $\nu = 1.2$, la solución pasa a ser completamente simétrica y el fluido moja ambas paredes de la ranura.

Analicemos ahora lo que ocurre en torno al valor del parámetro ν , que podríamos denominar como critico, por encima del cual no existen soluciones asimétricas. La posición de la pared rígida que simula el potencial infinito que introducen en su trabajo Berim y Ruckenstein, esta localizada en $\nu = 1$.

Tal como se muestra en la Fig. 7.4, la posición de la pared izquierda (la pared interior en esta figura) respecto de pared real es:

$$\xi_{HW} = \frac{\sigma_{sf}}{\nu} \quad (7.12)$$

Para una ranura con un ancho efectivo de 15 σ_{ff} , el valor mínimo del potencial de interacción sustrato-fluido dado

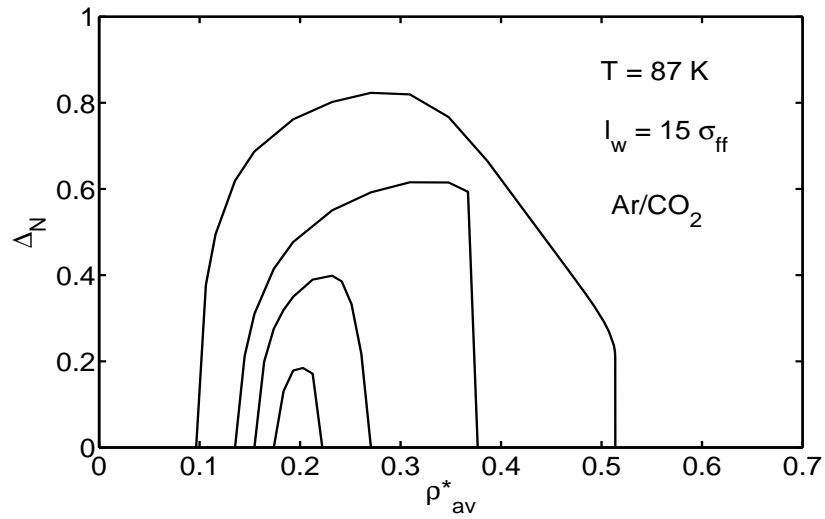


Figura 7.9:

Factor de asimetría en función de la densidad media para diferentes valores del parámetro ν , para Ar adsorbido en una ranura de paredes idénticas de CO_2 (Szybisz y Sartarelli [4]). En esta figura puede observarse el rango de densidades para los cuales la solución es asimétrica. Desde la curva más externa a la más interna ν toma los siguientes valores: 1, 1.136, 1.156 y 1.170. La ranura posee un ancho de $15\sigma_{ff}$ y la temperatura esta fijada en 87 K.

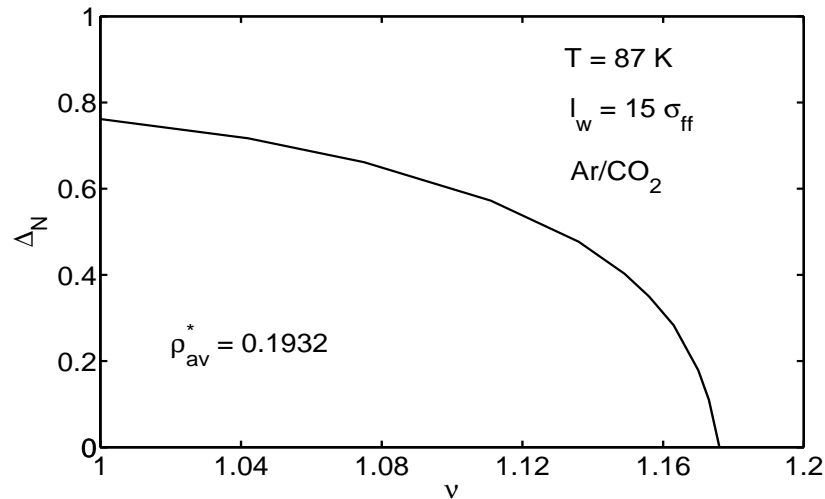


Figura 7.10:

Factor de asimetría en función del parámetro ν para un sistema con densidad media constante (Szybisz y Sartarelli [4]). En este caso la densidad media toma el valor $\rho_{av}^* = 0.1932$. Hemos encontrado soluciones asimétricas solo para valores de ν de hasta 1.18. La ranura posee un ancho de $15\sigma_{ff}$ y esta constituida por dos paredes idénticas de CO_2 . El fluido es Ar a una temperatura de 87 K.

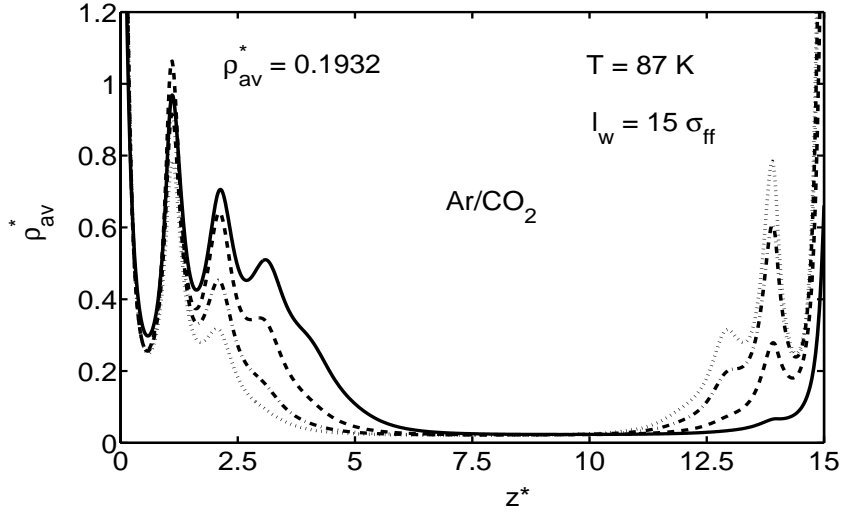


Figura 7.11:

Perfiles de densidad en función de la distancia a una de las paredes de una ranura de paredes idénticas de CO_2 de $15\sigma_{ff}$ de ancho (Szybisz y Sartarelli [4]). El gráfico muestra la evolución de los perfiles de densidad para algunos valores del parámetro ν . La curva sólida que corresponde a la solución de mayor asimetría se asocia con el valor $\nu = 1$. En la curva rayada $\nu = 1.136$. Para la curva de puntos y rayas $\nu = 1.156$ y para la de puntos $\nu = 1.2$, valor para el cual el perfil es completamente simétrico. En este último caso el fluido se encuentra en su fase líquida mojado a ambas paredes.

por la Ec. (6.3) es también una muy buena aproximación al mínimo que define el potencial ES, correspondiente a la interacción con la pared izquierda de la ranura. Este mínimo está localizado en:

$$\xi_{min} = \left(\frac{2}{5}\right)^{1/6} \sigma_{sf} \quad (7.13)$$

el cociente de estas distancias vale:

$$\frac{\xi_{min}}{\xi_{HW}} = \left(\frac{2}{5}\right)^{1/6} \nu_c \simeq 1,013 \quad (7.14)$$

Como el valor de este cociente supera la unidad el mínimo del potencial ES, para este ν_c , se alcanza dentro de la ranura. Para temperaturas mayores a los 87 K y valores de ν entre 1 y 2 encontramos que las soluciones asimétricas desaparecen para otro valor ν_c (que denominamos crítico).

También se han hecho cálculos en ranuras muy anchas (60, 80, 100 y hasta $120\sigma_{ff}$ de ancho) en las cuales el pasaje de una situación de asimetría a una de simetría se podía producir de una manera muy brusca cuando se realizaba un cambio muy pequeño en el número de partículas.

Para finalizar el análisis del sistema Ar/CO_2 aplicamos la teoría FMT con el potencial $U_{sf}(z)$ realista contruido por Mistura *et al.* [8], que ya introdujimos en el Capítulo 6. En la Fig. 7.12 se muestra que este potencial realista es más intenso que el ES, esta característica no favorece la aparición de perfiles asimétricos en una ranura formada por dos paredes idénticas de CO_2 .

En la Fig. 7.13 se puede observar una serie de perfiles simétricos que aparecen en una ranura de $60\sigma_{ff}$, cuando se va llenando con Ar a la temperatura de su punto triple (83.78 K). Para todos los perfiles la densidad media del líquido vale 0.808. Como ya lo hemos dicho en el Capítulo 6, para este sistema donde el CO_2 constituye un sustrato fuertemente atractivo, hemos encontrado la transición de mojado a esa temperatura y por lo tanto no hay líneas

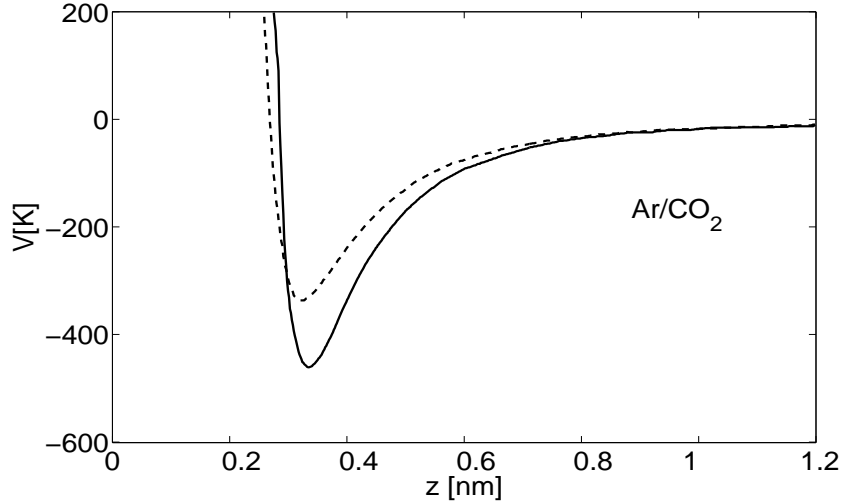


Figura 7.12:

Potenciales de interacción del Ar con el CO₂ en función de la distancia (corresponde a la Fig. 3 de la Ref. [8]). La curva en línea rayada corresponde al potencial ES, mientras que la curva sólida es el potencial utilizado por los autores de la citada referencia (Ec. 2). Como puede observarse, este potencial es más intenso que el ES, lo cual no favorece la aparición de soluciones asimétricas.

de pre-mojado [11]. Consecuentemente, es razonable que no se obtengan perfiles asimétricos de Ar para ninguna temperatura.

7.2.1.2. Ar en ranuras de Metales Alcalinos

En esta Sección investigamos el llenado de ranuras de Li, Na, y Rb con Ar. Los cálculos se realizaron usando la FMT y potenciales realistas CCZ. Hemos encontrado una conexión entre propiedades de simetría y de mojado. Aún por encima de la temperatura de mojado, T_w , obtuvimos soluciones a las ecuaciones de E-L, correspondientes al estado fundamental, que rompen con la simetría del potencial sustrato-fluido. Estas soluciones persisten para temperaturas $T > T_w$ hasta que se alcanza la temperatura crítica de pre-mojado, T_{cpw} . A partir de allí, no se encontraron intervalos de densidad en donde las soluciones fundamentales fuesen asimétricas. Creemos entonces que la temperatura a la cual se reestablece la simetría del estado fundamental es igual a T_{cpw} .

Según nuestro leal saber y entender no hay en la literatura otros trabajos donde se reporte este hecho en sistemas físicos con potenciales realistas.

En nuestro estudio de adsorción sobre Li exploramos la relación entre la simetría de los perfiles y el ancho de las ranuras. Para este propósito trabajamos con ranuras de 10, 20, 40 y $60\sigma_{ff}$ de ancho. Como ejemplo, podemos citar que Maciołek, Evans y Wilding [133] han trabajado con ranuras de 20 y $40\sigma_{ff}$ para llevar adelante sus estudios sobre condensación capilar de líquidos de L-J dentro del formalismo de DFT.

Las ranuras anchas garantizan que la interacción entre las moléculas fluidas adsorbidas en las paredes opuestas sea prácticamente despreciable. Un ancho de $40\sigma_{ff}$, para este fluido adsorbido en los sustratos estudiados, es más que

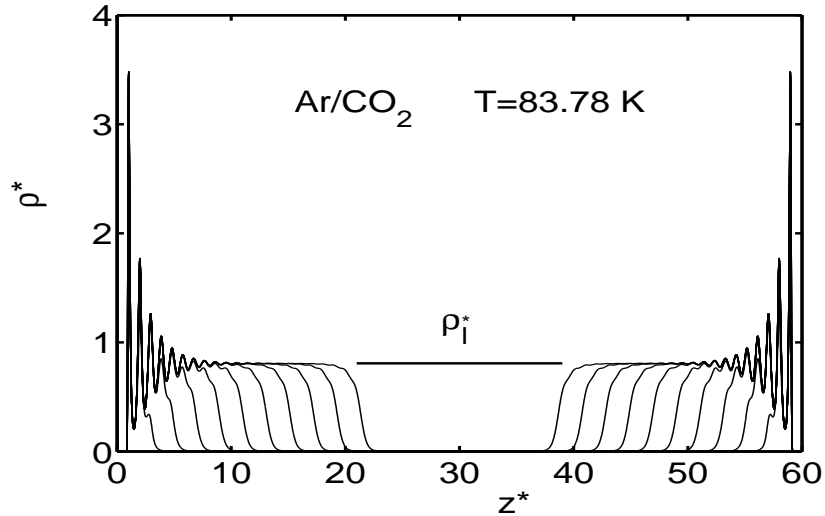


Figura 7.13:

Densidad en función de la distancia a una de las paredes, para Ar adsorbido en una ranura plana ancha ($60\sigma_{ff}$), conformada por dos paredes idénticas de CO_2 (Sartarelli y Szybisz [15]). La temperatura es la del punto triple. En la figura se muestran varios perfiles correspondientes a un rango de densidades que van desde 0.0555 hasta 0.5550 con un paso constante. La línea horizontal indicada con ρ_l^ corresponde a la densidad media de la fase líquida y vale 0.808. Para este sistema, donde las paredes de CO_2 constituyen un sustrato fuertemente atractivo, no hemos encontrado soluciones asimétricas.*

suficiente para garantizar esto.

Es conveniente destacar que los cálculos realizados mediante simulaciones que emplean Dinámica Molecular, “cortan” el potencial de interacción de pares del fluido en algún valor determinado de radios atómicos. Además, generalmente en estas simulaciones se trabaja con ranuras no demasiado anchas y aún para ranuras angostas ($10\sigma_{ff}$ de ancho), en algunos casos se ha considerado que la interacción entre las porciones fluidas adosadas a las paredes opuestas de la ranura es despreciable.

Los cálculos nuestros realizados en el contexto de la DFT no tienen cortes en el potencial y el costo computacional es razonable, aún trabajando con ranuras extremadamente anchas (hasta $120\sigma_{ff}$ de ancho).

De acuerdo a lo señalado previamente, obtuvimos soluciones asimétricas, correspondientes al estado fundamental a temperaturas más grandes que T_w , que en el caso del Ar adsorbido en Li, según nuestros cálculos, es de 110 K. Para este sistema la línea de pre-mojado tiene una longitud importante, extendiéndose hasta casi 10 grados, por encima de la temperatura de mojado, tal cual puede observarse en el gráfico de la derecha de la Fig. 6.15 (Capítulo 6).

En la Fig. 7.14 se muestran algunos de los perfiles obtenidos cuando el Ar se adsorbe en una ranura ancha ($40\sigma_{ff}$) conformada por paredes idénticas de Li a $T = 115 \text{ K}$ ($>T_w$). Allí pueden observarse perfiles asimétricos que corresponden a estados fundamentales señalados por 1 y 2, junto a un perfil simétrico de mayor densidad media, como el 3.

Es importante destacar que existen dos soluciones asimétricas degeneradas. En la figura, las curvas 1 y 2 corresponden a perfiles asimétricos donde el Ar está adsorbido mayormente en la pared izquierda de la ranura, (solución a la que denominaremos: LAS) pudiéndose obtener un perfil totalmente equivalente (especular) a este, donde el Ar está adsorbido mayormente en la pared derecha (solución denominada RAS). Como mencionamos los perfiles LAS y RAS son degenerados.

En la Fig. 7.15 se muestra la energía libre asociada a las soluciones tanto simétricas como asimétricas para $T = 115 \text{ K}$. En esta figura podemos observar un rango bastante amplio de densidades medias, en donde las soluciones que rompen la simetría del potencial externo poseen menor energía que las soluciones que mantienen su simetría. Nosotros hemos

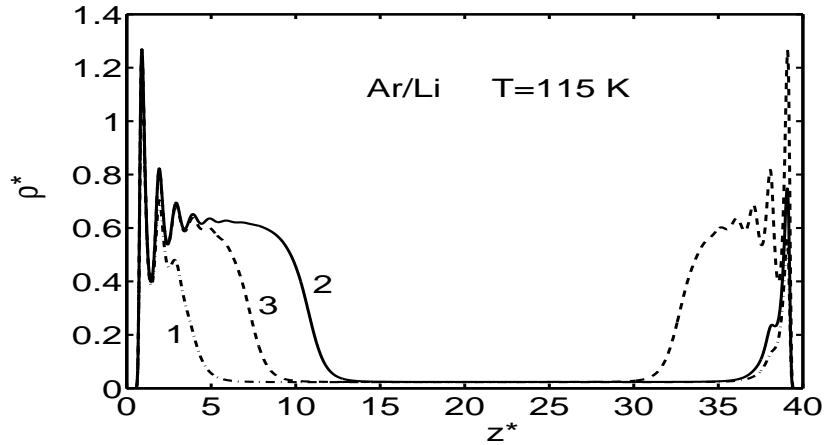


Figura 7.14:

Densidad del Ar adsorbido en una ranura de Li, en función de la distancia a una de las paredes de la ranura (Sartarelli y Szybisz [15]). La ranura posee un ancho de $40\sigma_{ff}$ y las ecuaciones de E-L se resolvieron para una temperatura fija de 115 K. Las curvas corresponden a diferentes valores de densidad media: la curva señalada con 1 constituye un perfil asimétrico angosto cuya densidad media es de $\rho_{av}^* = 0.074$. El perfil señalado con 2 para $\rho_{av}^* = 0.192$ es también asimétrico y el 3 es simétrico con $\rho_{av}^* = 0.218$.

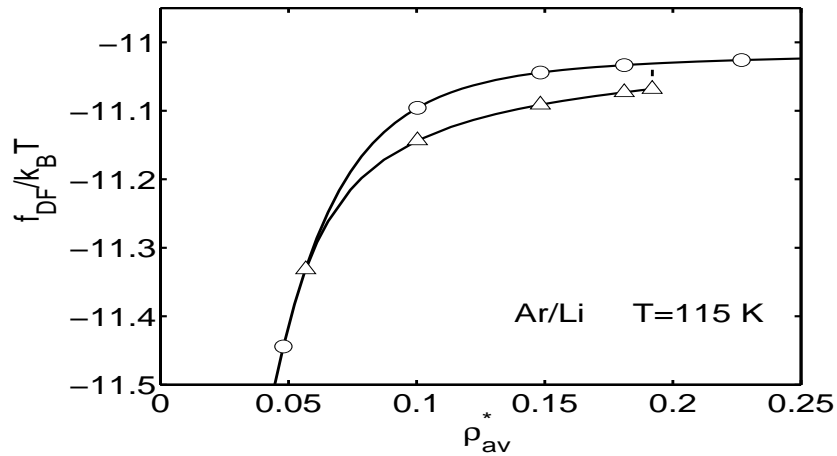


Figura 7.15:

Energía libre por partícula en función de la densidad media, para Ar adsorbido en una ranura de paredes idénticas de Li a una temperatura de 115 K (Sartarelli y Szybisz [15]). En este caso la ranura posee un ancho de $40\sigma_{ff}$. La curva indicada con círculos corresponde a soluciones simétricas mientras que la de triángulos es la asociada a las soluciones asimétricas. Como muestra el gráfico, existe un rango bastante amplio donde el estado fundamental rompe con la simetría del potencial externo. Este rango se extiende hasta un valor de $\rho_{av}^* = 0.192$.

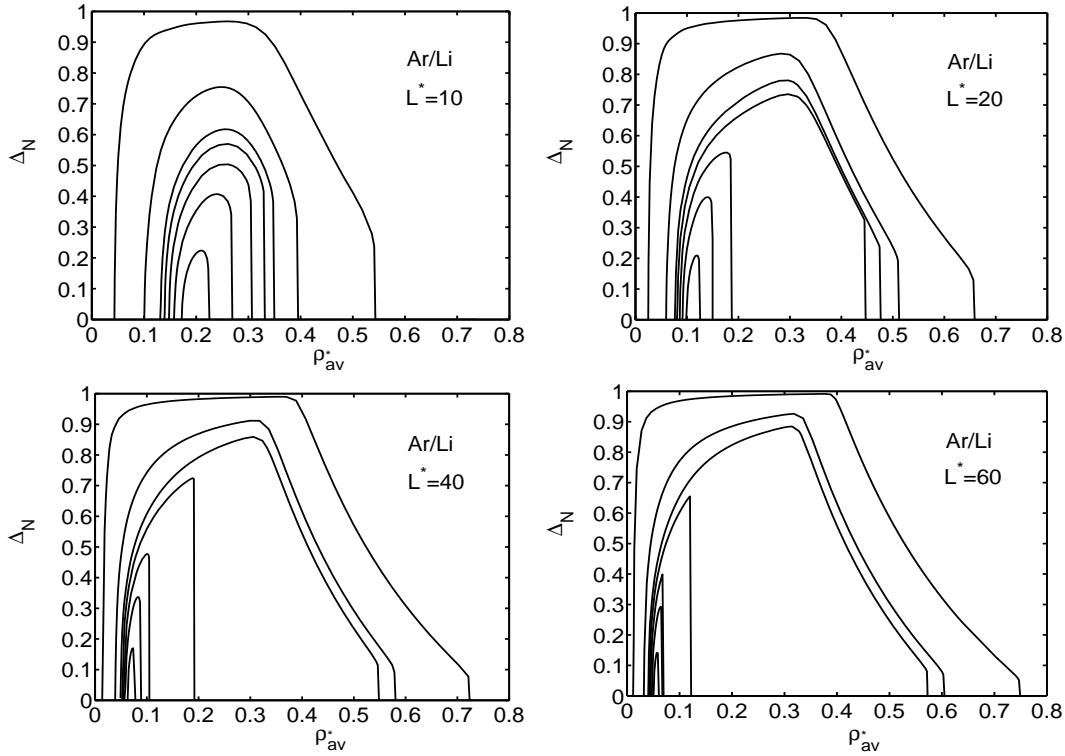


Figura 7.16:

Coefficiente de asimetría en función de la densidad media, para Ar adsorbido en ranuras de paredes idénticas de Li evaluado a diferentes temperaturas (Sartarelli y Szybisz [15]). Se muestran resultados para $L^ = 10, 20, 40,$ y $60\sigma_{ff}$. Desde las curvas más externas a las más internas las temperaturas valen: 83.78, 109, 114, 115, 116, 117, y 118 K.*

obtenido que este rango se extiende desde $\rho_{av}^* = 0.057$ hasta $\rho_{av}^* = 0.192$, para el Ar adsorbido sobre Li, cuando la temperatura es de 115 K. Para temperaturas más altas, el rango disminuye y por encima de los 119 K no se encontraron soluciones asimétricas.

En la Fig. 7.16 mostramos resultados para el factor de asimetría Δ_N en función de la densidad media para ranuras de diferentes anchos. Presentamos gráficos para una ranura angosta de $10\sigma_{ff}$ (en donde no se pueden despreciar completamente los efectos de las interacciones entre moléculas fluidas adsorbidas en las paredes opuestas que constituyen la ranura) y más anchas de 20, 40, y $60\sigma_{ff}$.

En cada gráfico hay curvas calculadas para diferentes temperaturas. Como puede observarse, en todos los gráficos aparece un rango de densidades medias en el cual el estado fundamental rompe la simetría del potencial externo y ese rango se reduce a medida que la temperatura aumenta. Por encima del límite superior de T_{cpw} las soluciones asimétricas desaparecen.

También se observa que el rango de asimetría, a una temperatura dada, es más estrecho y se centra en valores mas pequeños de ρ_{av}^* a medida que se incrementa el ancho de la ranura.

Este comportamiento fue explorado también en la adsorción sobre sustratos más débiles (Na, Rb y K). En líneas generales se ha encontrado para ellos características totalmente similares. A modo de ejemplos, la adsorción de Ar en ranuras conformadas por sustratos de Na y Rb de $60\sigma_{ff}$ de ancho se muestra en las Figs. 7.17 y 7.18.

Para el caso del Na, se estudio el comportamiento para 7 valores de temperatura: la triple, 124 K (temperatura que esta apenas por debajo de la temperatura de mojado: $T_w = 124.8$ K) y cinco valores más, por encima de la temperatura de mojado. La asimetría desaparece cuando se supera una temperatura de 131 K (que esta por encima

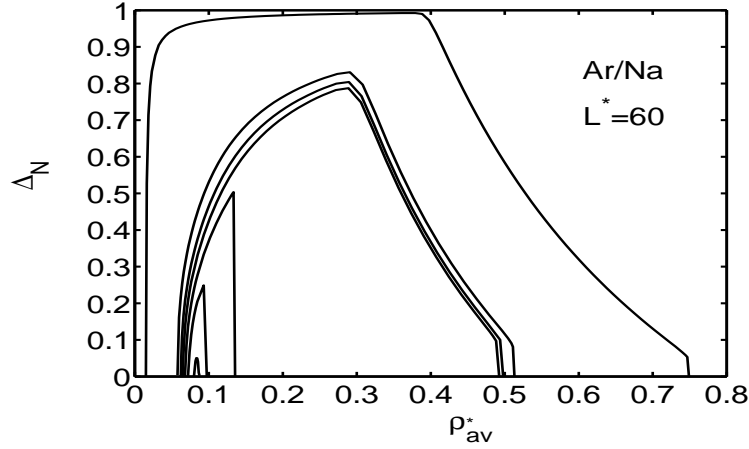


Figura 7.17:

Coefficiente de asimetría en función de la densidad media, correspondiente a Ar adsorbido en Na (Sartarelli y Szybisz [15]). En este caso, las ranuras son suficientemente anchas ($60\sigma_{ff}$) pudiéndose despreciar completamente los efectos de las interacciones entre moléculas fluidas adsorbidas en las paredes opuestas. Desde las curvas más externas a las más internas, las temperaturas toman los siguientes valores: 83.78, 124, 126, 127, 128, 129 y 130 K.

de T_w).

En el caso del Rb se analizó la asimetría para la temperatura triple, una temperatura que esta apenas por debajo de la de mojado ($T_w = 138.7$ K) y tres valores que están por encima de esta temperatura. En este caso hemos encontrado un límite superior para T_{cpw} de 142 K.

Para el caso del K, hemos encontrado características de mojado totalmente análogas a la del Rb.

7.2.1.3. Temperatura límite de ruptura de simetría

Determinamos ahora de manera sistemática, para el caso de adsorción en ranuras de Li, la temperatura máxima por encima de la cual desaparecen las soluciones asimétricas (como soluciones de más baja energía). Este análisis lo hacemos utilizando los valores calculados que fueron volcados en los gráficos de la Fig. 7.16.

Para todos los tamaños de ranura utilizados, las soluciones asimétricas desaparecen a temperaturas mayores a los 118 K. Se determina entonces el valor de densidad crítica media $\rho_{av}^*(crit)$ que se corresponde con el máximo de Δ_N a 118 K para cada L^* . Este valor puede ser expresado como:

$$\rho_{av}^*(crit) = \frac{A}{B} \tilde{\sigma}_{ff}^2 \quad (7.15)$$

(donde $\tilde{\sigma}_{ff}$ ha de expresarse en nanómetros). Para $L^* = 60$ obtenemos: $A/B = 9/16$, y para $L^* = 40$ obtenemos: $A/B = 17/24$. Para ranuras de $20\sigma_{ff}$ este cociente vale $55/48$ y para ranuras tan angostas como $10\sigma_{ff}$ vale $97/48$. La Fig. 7.19 muestra los valores que toma el coeficiente de asimetría correspondientes a $\rho_{av}^*(crit)$, calculados tanto para soluciones de tipo RAS como LAS, a temperaturas mayores a las de mojado.

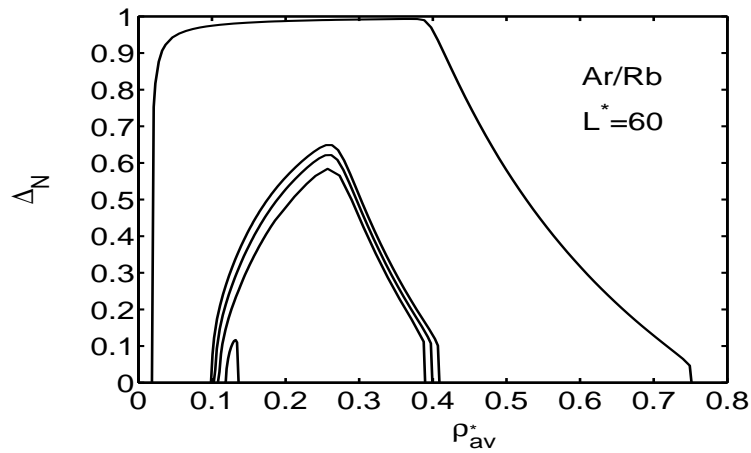


Figura 7.18:

Coefficiente de asimetría en función de la densidad media, correspondiente a Ar adsorbido en Rb para ranuras muy anchas (Sartarelli y Szybisz [15]). La ranura posee $60\sigma_{ff}$ de ancho. Desde las curvas más externas a las más internas las temperaturas toman los siguientes valores: 83.78, 138, 139, 140 y 141 K.

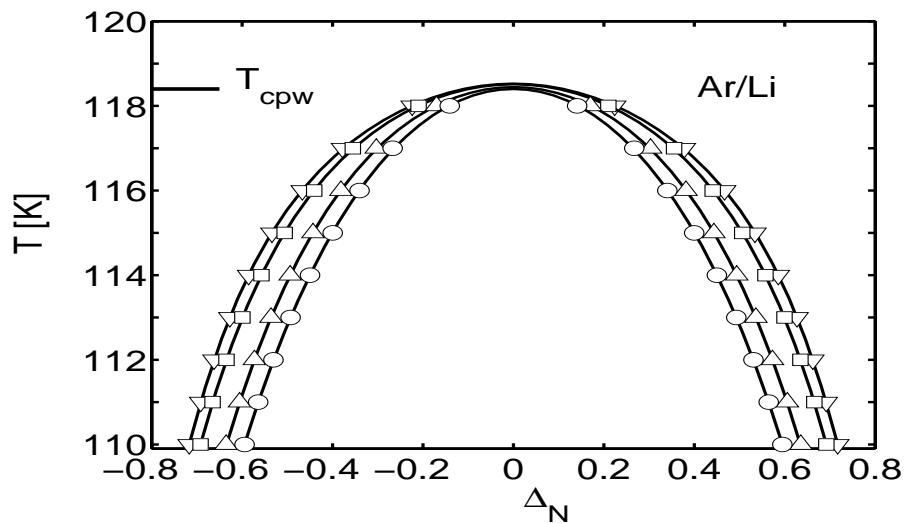


Figura 7.19:

Temperatura en función del parámetro de asimetría para soluciones RAS y LAS, correspondiente a Ar adsorbido en ranuras de Li (Sartarelli y Szybisz [15]). Estos cálculos han sido realizados para ranuras de anchos: $10\sigma_{ff}$ (triángulos hacia arriba), $20\sigma_{ff}$ (cuadrados), $40\sigma_{ff}$ (triángulos hacia abajo) y $60\sigma_{ff}$ (círculos). La densidad corresponde a $\rho_{av}^* = \rho_{av}^*(crit)$. Las curvas sólidas corresponden al ajuste de esos datos, mediante el polinomio de la Ec. (6.15).

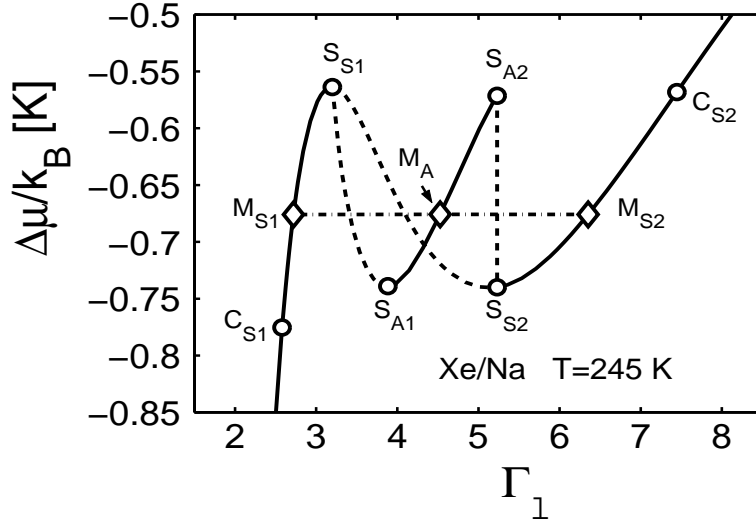


Figura 7.20:

Isothermas de adsorción de Xe en una ranura plana de paredes idénticas de Na (Szybisz y Sartarelli [14]) a temperatura $T = 245$ K. Este cálculo fue realizado tanto para una ranura cerrada como abierta. Los valores asociados a las soluciones simétricas están contenidos en la curva que une los puntos marcados con: C_{S1} , S_{S1} , S_{S2} y C_{S2} . Las soluciones asimétricas están contenidas en la curva que une: S_{A1} , M_A , S_{A2} , y S_{S2} . Los tramos indicados con líneas de trazos corresponden a soluciones con $d\mu/dn < 0$. La recta horizontal de puntos y rayas es la construcción de Maxwell de áreas. Los estados M_{S1} y M_{S2} son simétricos y M_A es un estado asimétrico, estos estados son estables.

Los datos fueron ajustados con el siguiente polinomio:

$$T = T_{sb} + a_2\Delta_N^2 + a_4\Delta_N^4 + a_6\Delta_N^6 \quad (7.16)$$

se puede observar que todas estas curvas de ajuste son consistentes con el valor de temperatura por encima del cual no existen soluciones asimétricas $T_{sb} = 118.4$ K.

7.2.2. Confinamiento de Xenón

En el caso de este gas noble presentamos primero el análisis del llenado de ranuras cerradas de Na, Li, y Mg. Por último, como ejemplo de ranuras abiertas describimos los resultados para el Na.

7.2.2.1. Xe en ranuras cerradas de Metales Alcalinos

En la Fig. 7.20 se graficaron isothermas de adsorción para Xe depositado en una ranura de Na que está a $T = 245$ K. Esta temperatura está ubicada justo debajo de T_{cpw} como puede observarse en la Fig. 6.23

En el gráfico se indican valores del potencial químico reducido correspondientes tanto a soluciones simétricas como asimétricas. Las simétricas están contenidas en la curva que une los puntos señalados por: C_{S1} , S_{S1} , S_{S2} y C_{S2} ,

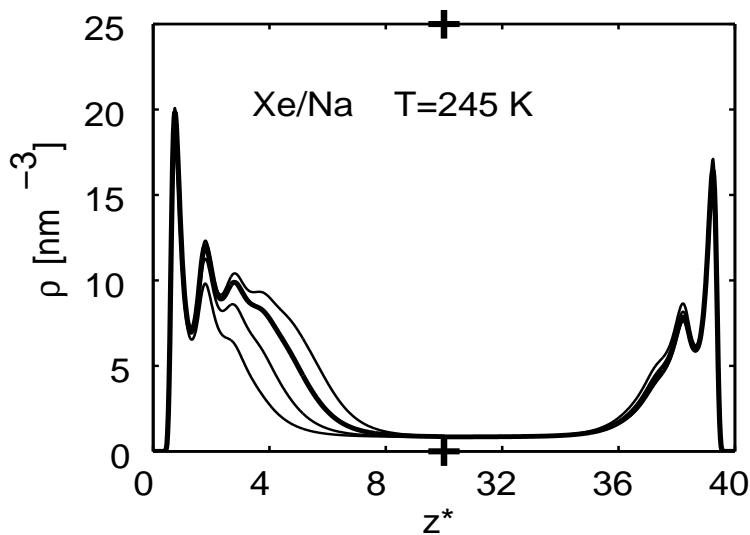


Figura 7.21:

Perfiles de densidad correspondientes a Xe adsorbido en una ranura cerrada de paredes idénticas de Na, a una temperatura de 245 K (Szybisz y Sartarelli [14]). La gráfica muestra perfiles asimétricos correspondientes a cuatro valores del factor de cubrimiento: 3.23, 3.79, 4.53 y 5.19. La curva en línea gruesa ($\Gamma_\ell = 4.53$) corresponde al estado marcado con M_A en la Fig. 7.20. Debemos notar que estos perfiles también se obtienen para la ranura abierta.

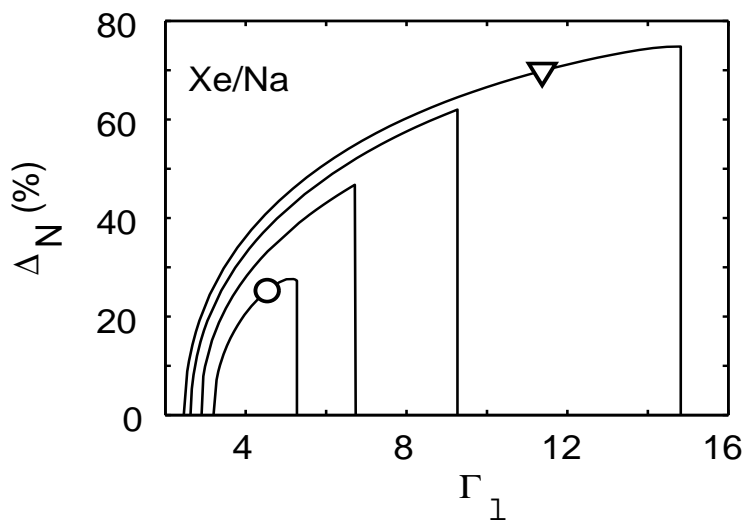


Figura 7.22:

Factor de asimetría en función del factor de cubrimiento, para Xe adsorbido en una ranura cerrada de Na (Szybisz y Sartarelli [14]). Las temperaturas van desde 242 K (curva marcada con un triángulo) hasta la temperatura de 245 K (curva señalada con un círculo) avanzando de a un grado. Estas temperaturas están en el intervalo que va desde la temperatura de mojado 241.6 K hasta la temperatura crítica de pre-mojado 246 K.

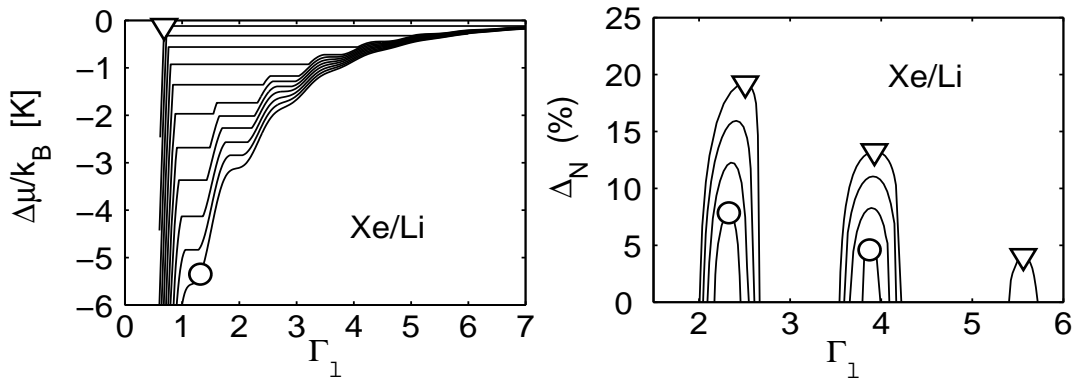


Figura 7.23:

Isotermas de adsorción de Xe y factor de asimetría (Szybisz y Sartarelli [14]). La figura de la izquierda corresponde a las isotermas de adsorción de Xe en una ranura de Li. En esta figura pueden observarse las sucesivas construcciones de Maxwell para cada una de las isotermas. Las temperaturas ascienden en pasos de a un grado, desde 199 K (triángulo) a 209 K (círculo). En la figura de la derecha se muestra el factor de asimetría en función del factor de cubrimiento. Como se puede observar, aparece más de un rango de densidades, para los cuales las soluciones rompen con la simetría del potencial externo. En los tres rangos las temperaturas van desde 205 K (triángulos) hasta 208 K (círculos).

mientras que las asimétricas están alineadas a lo largo de la curva que une: S_{S1} , S_{A1} , S_{A2} , y S_{S2} . Los tramos indicados con líneas continuas corresponden a estados estables y metaestables con $d\mu/dn > 0$, en cambio las líneas a trazos corresponden a soluciones con $d\mu/dn < 0$. En la Fig. 7.21 se muestran perfiles asimétricos para varios valores de cubrimiento.

El coeficiente de asimetría para este sistema cerrado, evaluado para varias temperaturas, está dibujado en la Fig. 7.22. Allí se puede observar un continuo de soluciones asimétricas.

En la Fig. 7.23(a) mostramos la estructura de las isotermas de adsorción del Xe en una ranura de Li de $40\sigma_{ff}$ de ancho (esta figura coincide con la mostrada anteriormente para el Xe adsorbido sobre una pared de Li). Para cada una de estas isotermas se han calculado las correspondientes construcciones de Maxwell de áreas iguales.

Al depositar Xe en ranuras de Li, a diferencia del caso del llenado de ranuras de Na, hemos encontrado que a una dada temperatura pueden existir más de un intervalo de densidades para los cuales se presentan rupturas en la simetría de las soluciones.

La Fig. 7.23(b) muestra el coeficiente de asimetría, allí se observan tres intervalos de densidad bien diferenciados, para los cuales las soluciones obtenidas presentan asimetría. En este caso, a diferencia de los estudiados anteriormente, sobre ambas paredes el fluido se adsorbe en fase líquida. Es importante resaltar también, que al igual que en los casos expuestos anteriormente, por encima de cierta densidad la solución recuperaba la simetría del potencial externo.

En los gráficos (a), (b), y (c) de la Fig. 7.24 se muestran perfiles de densidades que corresponden a cada uno de los intervalos de densidad mostrados en 7.23(b). Allí se comparan un perfil asimétrico con el simétrico estable de menor cubrimiento. Nótese que en todos los casos la asimetría de los perfiles disminuye cuando vamos pasando del primer intervalo al último.

En la Fig. 7.25 se puede observar el detalle de la isoterma de 205 K, construida tanto con soluciones simétricas (curva de trazo continuo) como asimétricas (trazo discontinuo) asociada a los perfiles que se muestran en las Fig. 7.24.

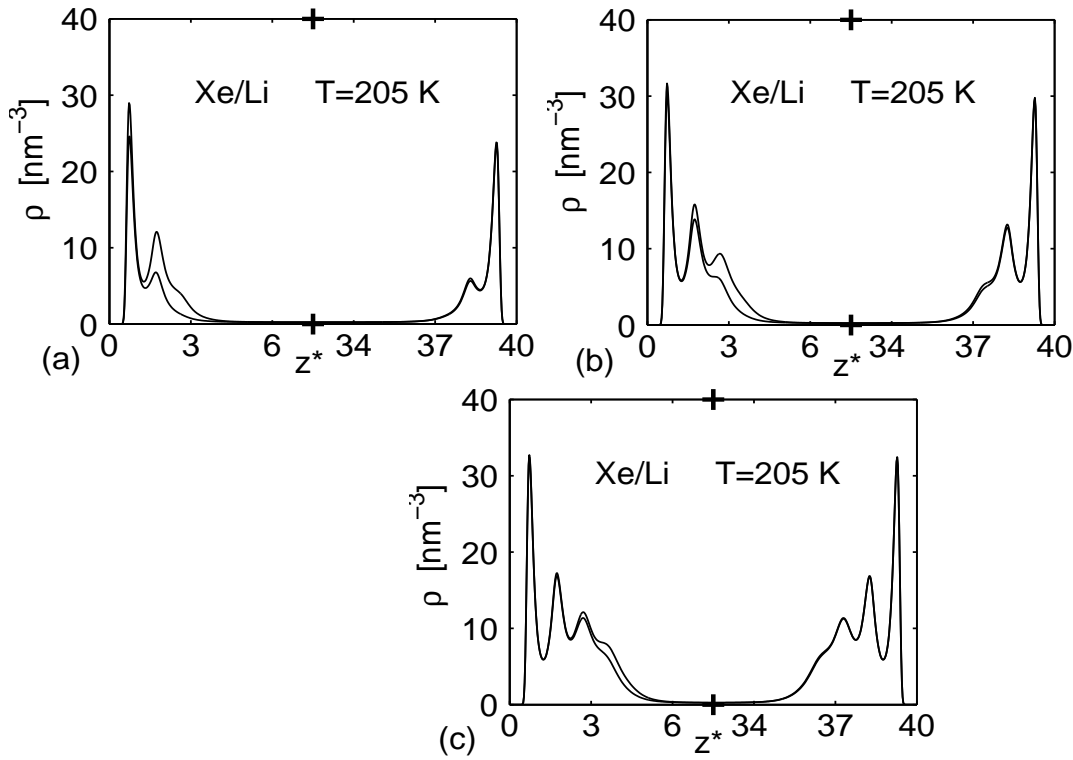


Figura 7.24:

Densidad correspondiente a Xe adsorbido en una ranura de paredes idénticas de Li (Szybisz y Sartarelli [14]). La ranura posee un ancho de $40\sigma_{ff}$. Los gráficos (a), (b), y (c) están asociados al primer, segundo, y tercer intervalo de densidad respectivamente, para los cuales existen soluciones asimétricas (ver Fig. 7.23). En todos los gráficos se compara el perfil asimétrico con el simétrico de menor cubrimiento. En el caso del gráfico (a) el perfil simétrico posee un valor de $\Gamma = 2.04$ y el asimétrico $\Gamma = 2.43$. En el gráfico (b) el factor de cubrimiento toma los valores: 3.55 y 3.85. En el gráfico (c) el perfil simétrico posee un valor de $\Gamma = 5.44$ y para el asimétrico $\Gamma = 5.58$. Nótese que este caso, el coeficiente de asimetría no supera el 5%.

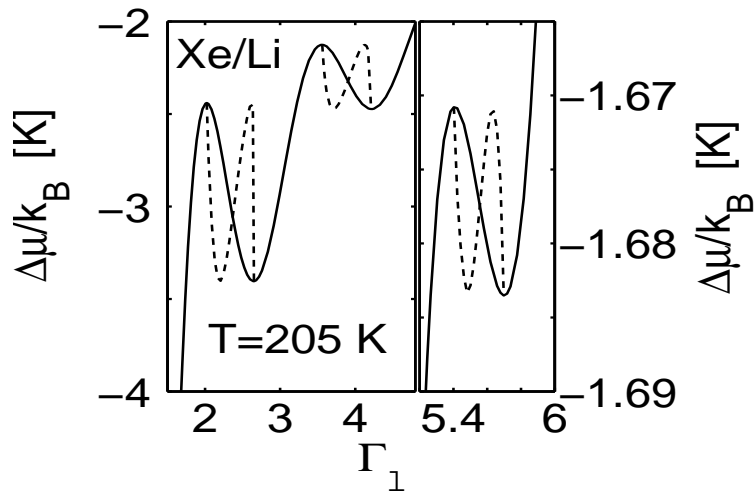


Figura 7.25:

Potencial químico reducido en función del factor de cubrimiento, para Xe adsorbido en una ranura de paredes idénticas de Li a una temperatura de 205 K (Szybisz y Sartarelli [14]). El gráfico cubre todo el rango de densidades en donde se manifiestan las soluciones asimétricas. Las curvas sólidas corresponden a las simétricas y las de rayas a las asimétricas. En este gráfico no se muestran las construcciones de Maxwell correspondientes a estas isothermas.

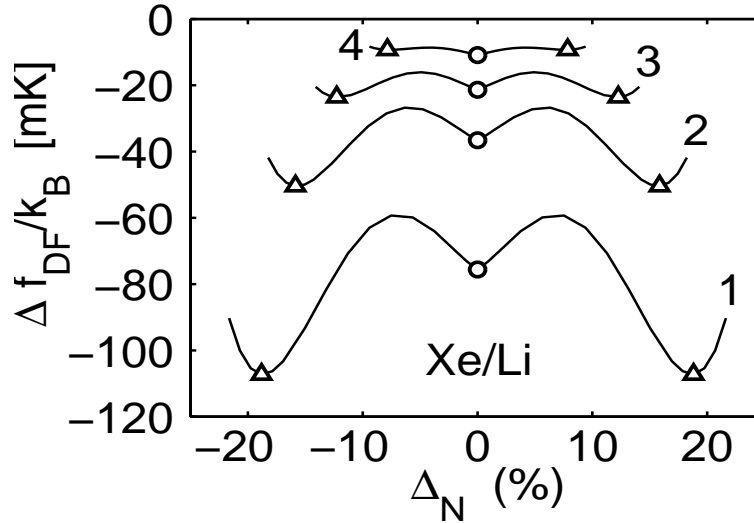


Figura 7.26:

Energía libre por partícula, en función del factor de asimetría para Xe adsorbido en una ranura de paredes idénticas de Li (Szybisz y Sartarelli [14]). En la figura se pueden observar las barreras de energía entre las soluciones simétricas (círculos) y las asimétricas (triángulos) para las temperaturas de: 205, 206, 207 y 208 K (a las que se asignaron los números 1,2,3 y 4 respectivamente). A los 209 K no se encontró ninguna barrera.

Las soluciones asimétricas aparecen en un máximo relativo del potencial químico correspondiente a las soluciones simétricas (que llamaremos μ_{sym}) y desaparecen en el siguiente mínimo relativo. De esta manera, las soluciones asimétricas aparecen solo en la región donde la pendiente de μ_{sym} es negativa, lo que implica la inestabilidad de las soluciones simétricas. Inversamente, la pendiente del potencial químico de la solución asimétrica (μ_{asym}) es negativa sobre una gran porción de la región en donde se satisfacen las condiciones de estabilidad de las soluciones simétricas. Por otro lado podemos hacer una estimación “gruesa” de la barrera energética que separa a ambas especies de soluciones: asumiendo una temperatura fija T y un número fijo de partículas por unidad de área. La expresión:

$$\rho(z) = (1 - \alpha)\rho_{asym}(z) + \alpha\rho_{sym}(z) \quad (7.17)$$

nos permite pasar desde los estados asimétricos a los simétricos, modificando entre 0 y 1, el valor del parámetro α . Tanto la energía libre por partícula $f_{DF} = F_{DF}/N$, como el coeficiente de asimetría Δ_N , son evaluados variando el valor de este parámetro.

En la Fig. 7.26 se puede observar una comparación, sobre la misma escala de la energía, para varias temperaturas. Allí se muestran las barreras energéticas correspondientes a soluciones simétricas y asimétricas como una función del factor de asimetría, para un valor fijo de n , que en este caso es de 0.165 (este valor corresponde al perfil de densidad de máxima asimetría).

Para colocar todo en la misma escala de energía se ha restado una constante que llamamos f_{DF}^0 . De esta manera en el eje de ordenadas se tabulan los valores de $\Delta f_{DF} = f_{DF} - f_{DF}^0$.

Nuestros cálculos arrojan que la barrera de energía disminuye con el incremento de temperatura y desaparece a una temperatura de 209 K.

7.2.2.2. Xe en ranuras cerradas de Magnesio

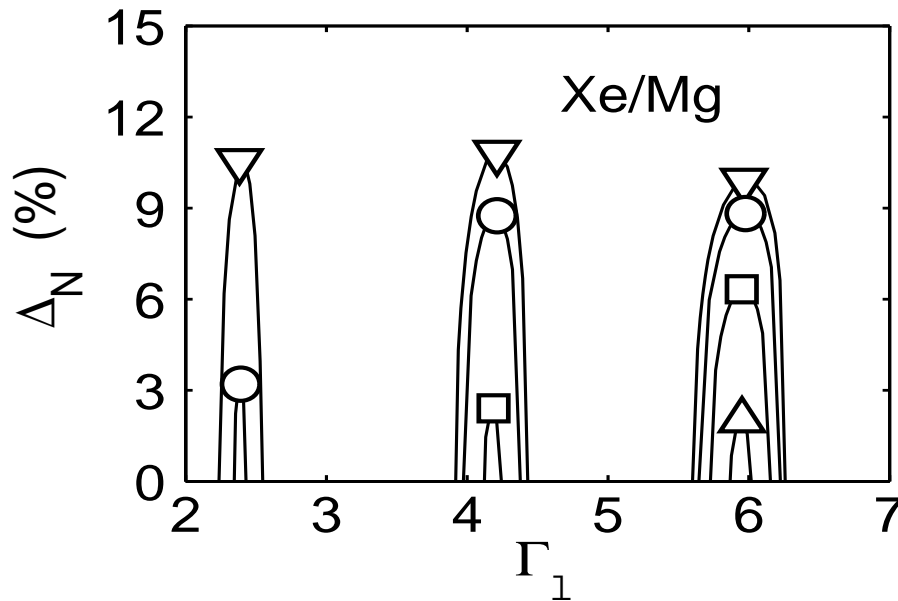


Figura 7.27:

Factor de asimetría para el sistema Xe/Mg en función del factor de cobertura (Szybisz y Sartarelli [14]). Como se puede observar aparece más de un rango de densidades, para los cuales las soluciones rompen con la simetría del potencial externo. Los triángulos hacia abajo corresponden a la temperatura triple, los círculos a T_{nb} , los triángulos hacia arriba a 171 K y los cuadrados a 176 K.

Transcribimos solo algunos resultados de nuestro estudio de la adsorción sobre un sustrato tan fuerte como el Mg, pues se presentan características similares a la del Li. El Xe moja al Mg de manera continua a partir de la temperatura de punto triple.

Nuestros cálculos nos permitieron encontrar, para diversas temperaturas y para sustratos relativamente fuertes como el Mg y el Li, situaciones en donde para más de un intervalo de densidad aparecen soluciones asimétricas. Fuera de esos intervalos el estado fundamental guarda la simetría del potencial externo. Principalmente podemos rescatar del análisis de este sistema, que también aparecen múltiples intervalos donde pueden presentarse estados asimétricos. La Fig. 7.27 es análoga a la Fig. 7.23(b) en ella se pueden observar tres intervalos muy estrechos, donde pueden presentarse estados asimétricos. Como para los demás sustratos, estos intervalos son más angostos a medida que se eleva la temperatura. En la Fig. 7.28 (análoga de la Fig. 7.24) se pueden observar dos perfiles uno de ellos apenas por encima del otro, calculados a la temperatura del punto triple, asociados a cubrimientos que valen 2.24 y 2.42 (para la curva superior).

7.2.2.3. Xe en ranuras abiertas de Sodio

Analizamos la adsorción de Xe y Ne en ranuras abiertas comparando en algunos casos con los resultados obtenidos en ranuras cerradas. En este caso la ranura se coloca en contacto con un reservorio de fluido con el cual puede intercambiar un flujo irrestricto de partículas, pero de tal forma que todo el sistema quede caracterizado por un valor prefijado de potencial químico μ .

Como ya vimos en el Capítulo 6 el ensamble más adecuado para tratar este tipo de sistemas, donde μ , T y V

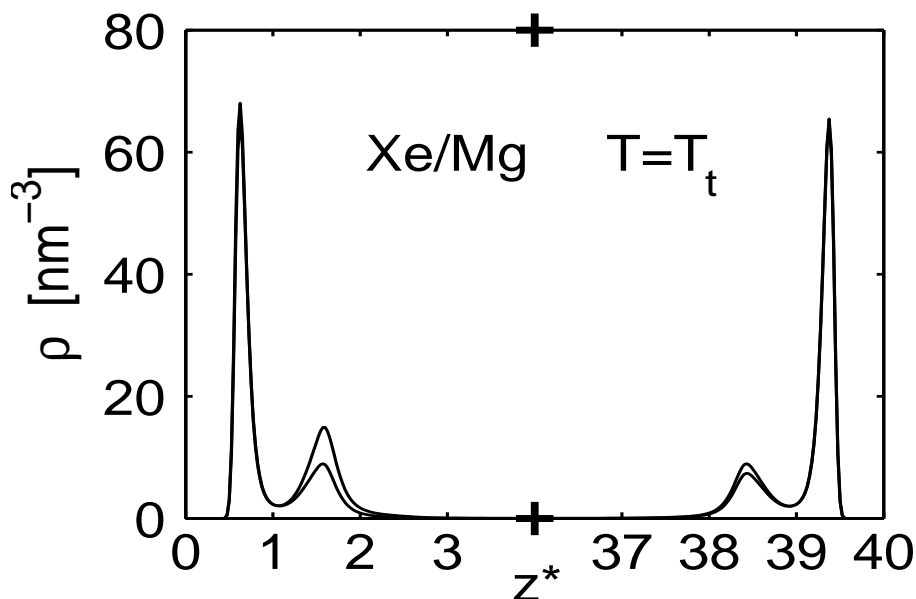


Figura 7.28:

Perfiles de densidad asimétricos del Xe adsorbido en una ranura de paredes idénticas de Mg a la temperatura del punto triple del Xe (Szybisz y Sartarelli [14]). Los factores de cubrimiento valen 2.24 y 2.42 (curva superior).

permanecen constantes, es el gran canónico.

Al igual como sucedía en el caso de adsorción sobre sustratos planos, las soluciones que se obtienen en este caso, no difieren sustancialmente de las obtenidas cuando se trabaja con ranuras cerradas, salvo porque las soluciones obtenidas son aquellas donde $d\mu/dn > 0$, que corresponden a estados estables o metastables.

En la Fig. 7.20 se puede observar una isoterma de adsorción para esta temperatura. En el gráfico se indican valores del potencial químico reducido correspondiente tanto a soluciones simétricas como asimétricas obtenidas para la ranura abierta, así como para la misma ranura cerrada, en las mismas condiciones.

Los estados, obtenidos mediante el empleo del gran canónico, son mostrados en línea sólida. En línea de rayas se muestran los resultados que se obtuvieron para la misma ranura cerrada, donde el número de partículas se coloca igual al número medio de partículas que arrojan los cálculos para la ranura abierta y donde además ha de fijarse el correspondiente valor de potencial químico. Como se puede observar en la gráfica, existen intervalos donde ambas curvas se superponen. Como ya se comentó, cuando se estudio adsorción sobre paredes, el formalismo gran canónico solo permite encontrar resultados correspondientes a soluciones estables o metastables ($d\mu/dn > 0$). La línea de rayas horizontal en esta figura, corresponde a la construcción de Maxwell de áreas iguales. Esta línea une dos estados estables marcados con M_{S1} y M_{S2} , pero también pasa exactamente por M_A que corresponde a un estado asimétrico estable.

En la gráfica se pone en evidencia que en ambos casos (ranuras abiertas o cerradas) existen soluciones que rompen la simetría del potencial externo aplicado al fluido y que para este sistema, en las condiciones prefijadas de temperatura y potencial químico, cuando la ranura es abierta existen tres estados en coexistencia, uno de los cuales es asimétrico. Vale decir para este sistema cuando está cerrado, como se muestra en la Fig. 7.22, pueden existir un continuo de soluciones asimétricas. Cuando la ranura se abre solo una solución asimétrica estable, que es la indicada con M_A en la Fig. 7.20, tiene asociado el mismo potencial químico que las simétricas M_{S1} y M_{S2} que coexisten dentro de la ranura.

En la Fig. 7.29 se pueden observar construcciones de Maxwell determinadas mediante el método de las tangentes que considera soluciones estables y metaestables, que permiten obtener los valores de coexistencia, cuando se trabaja

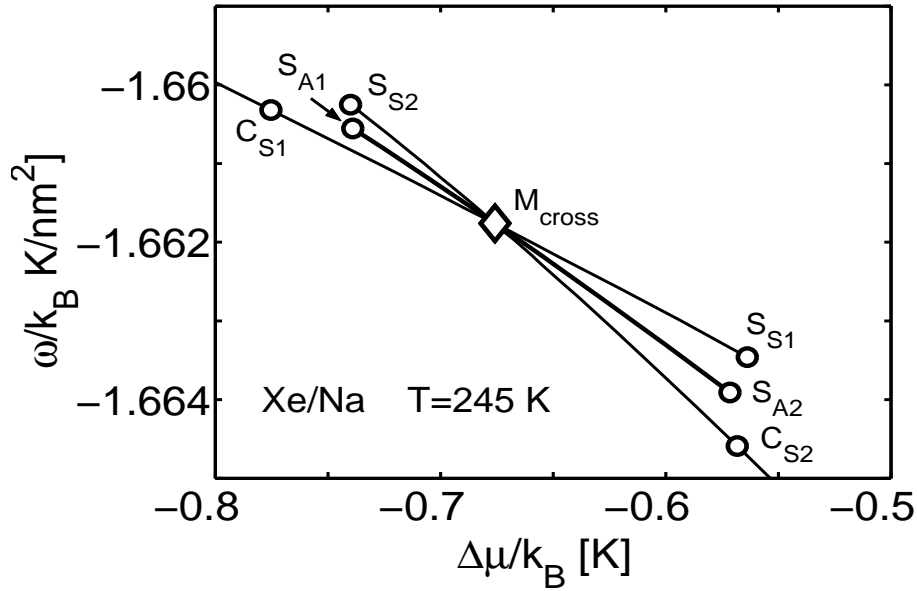


Figura 7.29:

Gran energía libre (por unidad de área) en función del potencial químico reducido, correspondiente a Xe adsorbido en una ranura de Na de paredes idénticas (Szybisz y Sartarelli [14]). Este gráfico fue realizado teniendo en cuenta tanto las soluciones simétricas como las asimétricas. Con los valores de gran energía libre y potencial químico de las soluciones simétricas se confeccionan las curvas que unen los puntos C_{S1} con S_{S1} y S_{S2} con C_{S2} . Con las soluciones asimétricas se armó la curva que une S_{A1} con S_{A2} . Todas estas curvas se cortan en un solo punto (marcado con M_{cross}). Esto implicaría que, bajo ciertas condiciones, pueden coexistir tres estados en equilibrio, dos de ellos simétricos y uno asimétrico. El valor de potencial químico asociado a M_{cross} es el mismo que se deduce de la Fig. 7.20 cuando se implementa la construcción de Maxwell de las áreas, para las soluciones simétricas.

con las soluciones calculadas mediante el gran canónico (donde están ausentes los estados inestables). Los cruces en el punto M_{cross} de las líneas cuyos extremos han sido marcados por $C_{S1} - S_{S1}$ y $S_{S2} - C_{S2}$ determinan los valores de coexistencia correspondientes a las soluciones simétricas que en la Fig. 7.20 han sido señalados por M_{S1} y M_{S2} . Es importante remarcar que los datos graficados en esta figura indican que para cada valor de μ los estados asimétricos metastables siempre tienen gran potencial (ω) más bajo que los metastables simétricos (salvo en el punto M_{cross}).

La línea $S_{A1} - S_{A2}$ esta asociada a las soluciones asimétricas, que como puede observarse en la gráfica se corta con las otras líneas en el mismo punto.

Es decir: lo que otorga sentido a la afirmación que hacemos en este trabajo sobre la coexistencia de tres estados estables (dos de ellos simétricos y el restante asimétrico), es justamente que el valor de coexistencia calculado a partir de las soluciones asimétricas arroja exactamente el mismo valor (dentro de la precisión numérica con que se trabaja) que el obtenido para el estado simétrico.

El perfil de densidad correspondiente al estado M_A , ha sido marcado con una línea gruesa en la Fig. 7.21 (donde aparecen además perfiles correspondientes a algunos valores de cubrimiento). Los perfiles que aparecen en esta figura fueron calculados para una ranura cerrada, aunque en el caso del estado M_A , también se calculó para la misma ranura abierta dando como resultado la misma curva.

La Fig. 7.30 muestra perfiles calculados para ranuras abiertas, correspondientes a los siguientes valores de cubrimiento: 2.72, 4.53 y 6.35. Allí nuevamente se muestra el estado M_A (figura central), idéntico al calculado para ranuras cerradas, junto a los estados simétricos que pueden coexistir con él (el M_{S1} y el M_{S2}). Que los estados M_A calculados tanto para ranuras cerradas como abiertas sean idénticos es una consecuencia de la equivalencia entre

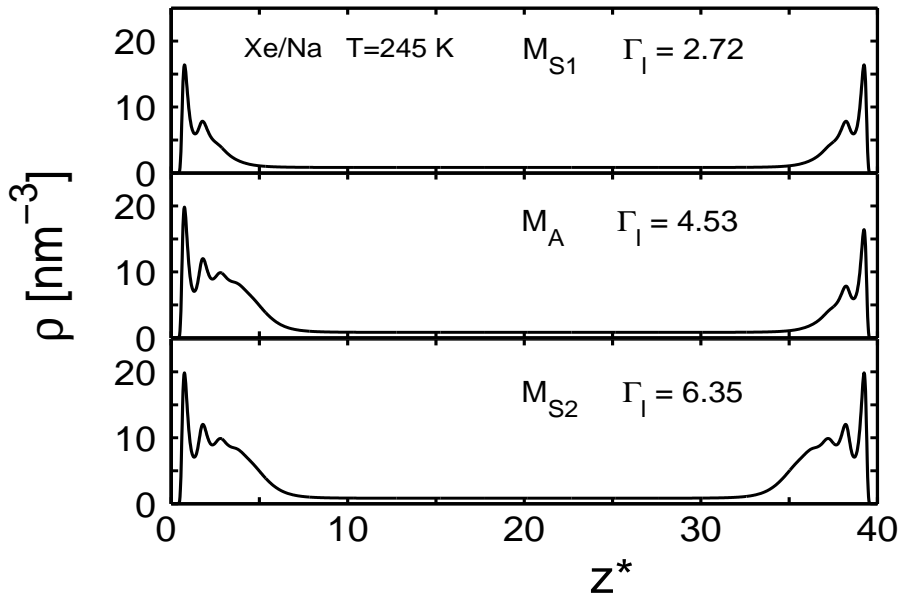


Figura 7.30:

Perfiles de densidad correspondientes a Xe adsorbido en una ranura abierta, constituida por paredes idénticas de Na, a la temperatura de 245 K (Szybisz, Sartarelli [14]). Estos perfiles corresponden a las tres soluciones que pueden coexistir en la ranura. El grafico central señalado con M_A corresponde a la solución asimétrica. Los perfiles M_{S1} y M_{S2} son simétricos. Todos estos perfiles tienen asociados un determinado número medio de partículas por unidad de área. El perfil asimétrico puede pensarse constituido, en cada una de las paredes, por los perfiles simétricos adsorbidos en cada una de ellas.

los ensambles canónico y gran canónico (las soluciones obtenidas dentro del formalismo canónico prácticamente no difieren de las que se obtienen en el gran canónico, salvo en el caso de sistemas muy confinados que además posean pocas partículas). También se observó que la solución asimétrica, si se piensa como conformada por dos porciones de fluido adsorbidas en cada una de las paredes, se puede obtener combinando las porciones de fluido adsorbidas en cada pared, correspondientes a las soluciones simétricas de la coexistencia.

En la Fig. 7.31 se estudia la energía libre por partícula de las soluciones asimétricas en relación con la correspondiente a las simétricas y se exhiben resultados calculados tanto para ranuras cerradas como para ranuras abiertas. En el eje de ordenadas se coloca la diferencia entre la energía libre por partícula asociada a la solución simétrica y la de la solución asimétrica. En este gráfico, los valores obtenidos para ranuras cerradas están indicados con línea de rayas y los obtenidos, para las mismas ranuras abiertas, con línea de puntos. En un sector (donde las soluciones son estables) ambas curvas se superponen. Claramente se puede observar la existencia de un intervalo (desde S_{A1} hasta S_{A2}) donde las soluciones asimétricas poseen menor energía que las correspondientes simétricas. En esta figura se ha marcado un punto que corresponde justamente al estado de coexistencia asimétrico M_A .

En el caso de los estados simétricos M_{S1} y M_{S2} , la película fluida formada sobre cada pared de la ranura, coincide respectivamente con las estructuras delgada y gruesa que aparecen en la coexistencia, cuando se estudia el fenómeno de adsorción sobre una pared. Por otro lado, para M_A se puede observar la coexistencia de una película gruesa (en la pared derecha) con una delgada (sobre la pared izquierda).

Por otro lado, arriba de la temperatura de mojado, para un dado valor de potencial químico, los estados asociados con el valor más bajo de gran potencial se ubican por sobre la curva denotada por $C_{S1} - M_{cross} - C_{S2}$ y su estructura corresponde a una película uniforme que se extiende sobre el plano perpendicular al eje z . Por lo tanto

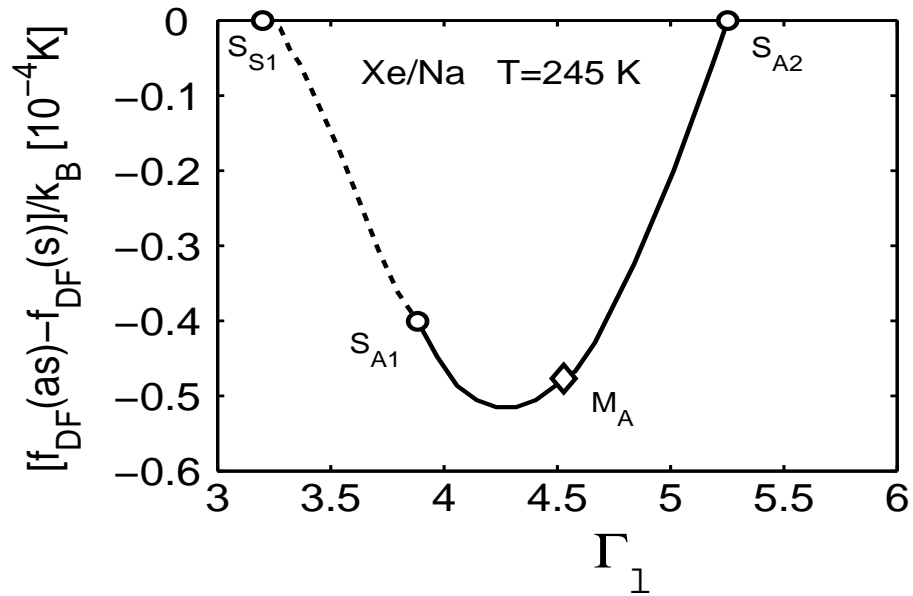


Figura 7.31:

Diferencia entre las energías libres (por partícula) en función del factor de cubrimiento, correspondiente a soluciones simétricas y asimétricas, calculadas tanto para ranuras cerradas como abiertas (Szybisz y Sartarelli [14]). En esta figura $f_D(as)$ representa la energía libre por partícula, correspondiente a las soluciones asimétricas, mientras que $f_D(s)$ representa la misma magnitud pero para soluciones simétricas. En el régimen delimitado por S_{A1} y S_{A2} el potencial químico de las soluciones asimétricas exhibe curvatura positiva y por ende estos resultados (correspondientes entonces a soluciones estables) también son obtenidos utilizando el formalismo gran canónico (ranuras abiertas). En el gráfico se indicó la energía del estado asimétrico M_A , único estado asimétrico posible, con sentido físico, que aparece cuando se resuelve el problema de ranura abierta.

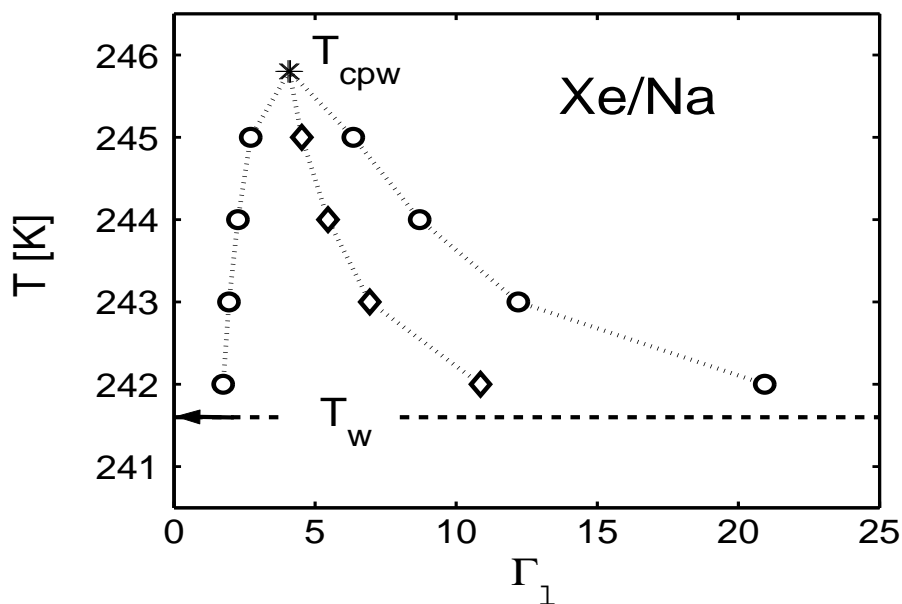


Figura 7.32:

Coexistencia de estados del Xe adsorbido en una ranura de paredes idénticas de Na (Szybisz y Sartarelli [14]). Las temperaturas varían entre la de mojado y la crítica de pre-mojado. Estos valores fueron calculados tanto para ranuras cerradas como abiertas. Los círculos señalan estados simétricos mientras que los diamantes corresponden a estados asimétricos. La línea de puntos fue graficada a mano alzada solo para marcar la tendencia que siguen los valores. A medida que la temperatura aumenta, hasta alcanzar la temperatura crítica de pre-mojado, todos los estados convergen a uno solo, que posee la simetría del potencial externo.

no hay ruptura de simetría sobre ese plano.

La Fig. 7.32 muestra la evolución, con la temperatura, de los estados presentes en la coexistencia, para algunas temperaturas entre la de mojado y la crítica de pre-mojado. Estos valores fueron calculados tanto para ranuras cerradas como abiertas. De esta manera el fluido depositado en cada una de las paredes correspondiente a estados simétricos, se diferencian en su espesor, hasta que la temperatura alcanza la crítica de pre-mojado donde las soluciones asimétricas desaparecen quedando entonces un solo estado que guarda la simetría del potencial externo, asociado a una porción con espesor determinado.

Los resultados obtenidos para las isothermas del sistema Xe/Na analizado arriba pueden extenderse perfectamente para otros sistemas tales como Xe/Li o Xe/Mg donde aparecen otra serie de loops de van der Waals.

7.2.3. Confinamiento de Neón

En este caso comenzamos analizando nuevamente algunas propiedades concernientes con el mojado y pre-mojado, mediante el estudio de adsorción en ranuras (en vez de proceder como en el Capítulo 6, donde se analizó la adsorción sobre paredes). Se calculan así las isothermas de adsorción mediante las soluciones simétricas que aparecen en ranuras de Rb, Na y Li, a temperaturas que están por encima de la temperatura de mojado.

Para el Na y el Li se utilizaron ranuras de $40\sigma_{ff}$ de ancho. En el caso del Rb se utilizaron ranuras más anchas ($60\sigma_{ff}$) para evitar los efectos de las interacciones entre las películas fluidas adsorbidas en las paredes opuestas de la ranura.

7.2.3.1. Soluciones con perfiles simétricos de Neón

En la Fig. 7.33 se puede observar una isoterma de adsorción para el sistema Ne/Li que corresponde a la temperatura de 38.5 K. Esta temperatura es la más alta para la cual una isoterma de este sistema presenta un lazo de van der Waals. Allí se muestran las soluciones simétricas obtenidas tanto para la ranura cerrada (trazo de rayas) como para la misma ranura abierta (trazo continuo). Entre los puntos C_{S1} y S_{S1} así como entre S_{S2} y C_{S2} estas curvas se superponen. La región inestable se extiende entre los puntos espinodales S_{S1} y S_{S2} . Los estados M_{S1} y M_{S2} , están asociados con películas fluidas de distintos espesores que coexisten en equilibrio termodinámico dentro de la ranura. Los estados entre M_{S1} y S_{S1} y los presentes entre S_{S2} y M_{S2} son metastables. En el llenado de la ranura pueden ser alcanzados cualquiera de los estados entre M_{S1} y S_{S1} siempre y cuando, en el llenado de la ranura, el sistema no alcance el estado estable M_{S1} . Análogamente, en el vaciado de la ranura pueden ser alcanzados cualquiera de los estados entre S_{S2} y M_{S2} , si en este proceso se tiene cuidado para que el sistema no alcance el estado M_{S2} .

Para el caso de la ranura cerrada el potencial químico de coexistencia se obtiene trazando una construcción de Maxwell de áreas, indicada con una recta vertical en trazo de rayas y puntos. En este caso el valor del potencial químico reducido es el asociado a cualquiera de los estados estables M_{S1} y M_{S2} señalados en el gráfico.

En el caso de la misma ranura, pero ahora abierta, los estados de coexistencia estable se obtienen fijando este mismo valor de potencial químico reducido. En este caso, para obtener el potencial de coexistencia desde el gráfico de la isoterma, se realiza una construcción de Maxwell de tangentes. Los resultados se muestran en la Fig. 7.34. Como puede observarse, este valor coincide con el valor de potencial químico reducido asociado al punto M_{cross} que aparece en la Fig. 7.33. En conclusión los estados en coexistencia estable dentro de la ranura cerrada o abierta poseen el mismo valor de potencial químico reducido.

En la Fig. 7.35 se graficó, para el sistema anterior, la diferencia entre la energía libre por partícula (f_{DF}) y el valor de la coordenada “ y ” (correspondiente a la Ec. (6.39)), en función de $n^* = n\tilde{\sigma}_{ff}^2$. En la coexistencia estas diferencias deben valer cero, tal cual se puede apreciar en la gráfica.

En la Fig. 7.36 se muestran isotermas correspondientes a soluciones simétricas obtenidas en el llenado de ranuras cerradas de Rb, Na, y Li con Ne. Los datos se calcularon para las temperaturas indicadas en cada uno de los respectivos gráficos. En ellos las líneas verticales corresponden a construcciones de Maxwell de áreas. En cada uno de estos gráficos se puede observar la evolución del fenómeno de pre-mojado caracterizado por un salto en el valor del cubrimiento. De esta forma el $\Delta\Gamma_l$ se puede identificar con el parámetro de orden que caracteriza a esta transición. Se espera entonces que este parámetro cumpla una ley de potencias del tipo:

$$\Delta\Gamma_l(T) = b_{pw} (T_{cpw} - T)^{1/2}. \quad (7.18)$$

En la tabla 7.2.3.1 se exponen los valores obtenidos de temperaturas de mojado y crítica de pre-mojado calculados mediante estas ranuras [para calcular la temperatura de mojado se utilizó la Ec. (6.22)]. Las temperaturas de mojado se ajustan perfectamente a las que se obtuvieron trabajando con adsorción sobre paredes (Capítulo 6). En cuanto

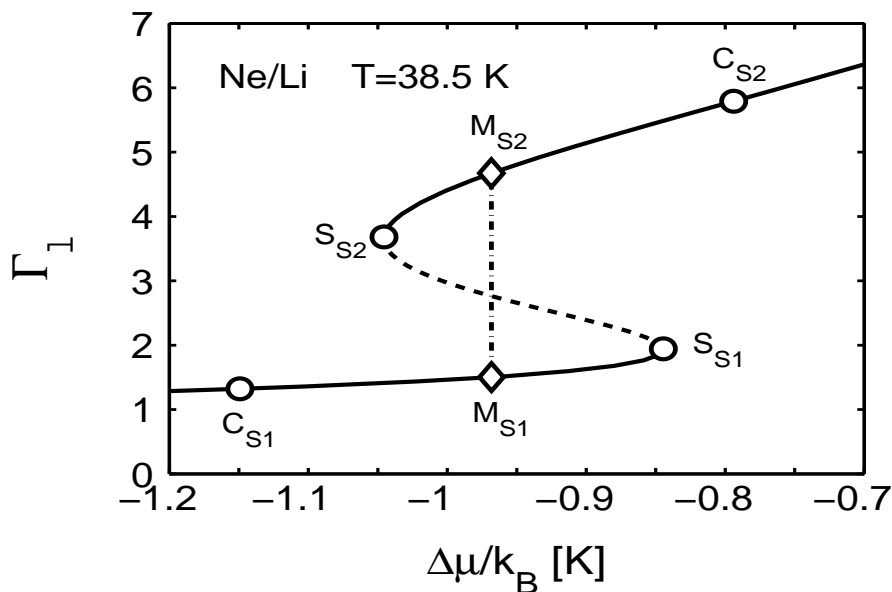


Figura 7.33:

Isoterma de adsorción construida con soluciones simétricas que corresponde a Ne adsorbido en una ranura de Li de $40\sigma_{ff}$ de ancho a la temperatura de 38.5 K. La curva sólida se obtiene tanto para la ranura cerrada como para la misma ranura abierta. La curva rayada corresponde a soluciones obtenidas solamente en ranuras cerradas. Los puntos marcados con S_{S1} y S_{S2} son puntos espinodales, mientras C_{S1} y C_{S2} son dos estados genéricos asociados a películas fluidas de diferentes espesores. Los puntos marcados con M_{S1} y M_{S2} corresponden a dos películas fluidas en coexistencia (de espesores diferentes). La línea vertical de rayas y puntos corresponde a una construcción de Maxwell de áreas.

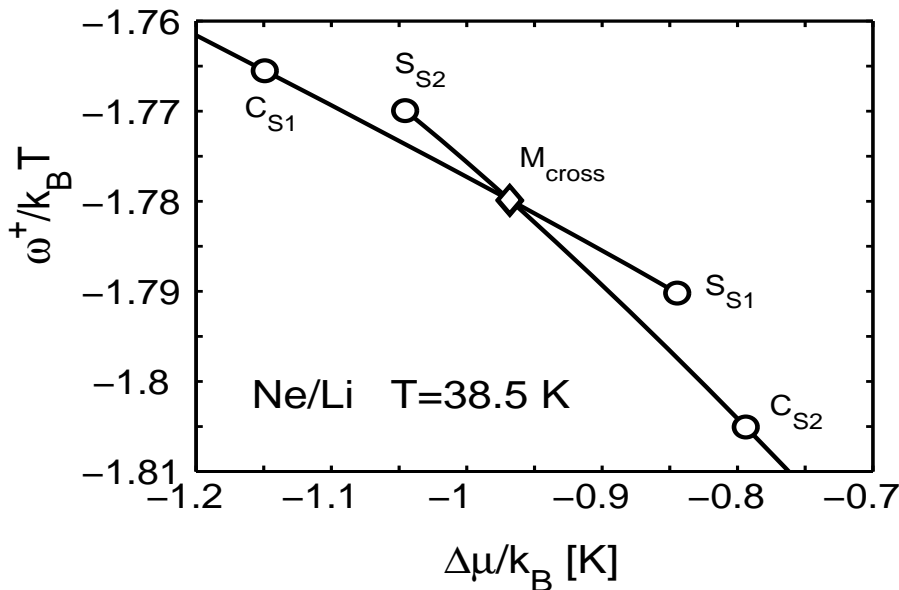


Figura 7.34:

Gran potencial en función del potencial químico, para Ne adsorbido en una ranura abierta constituida por paredes idénticas de Li a una temperatura de 38.5 K. Este gráfico corresponde a una construcción de Maxwell de tangentes. El punto de cruce marcado con M_{cross} , indica la coexistencia de ambas películas (ver texto). En este gráfico $\omega^+ = \omega_{ff}^2$.

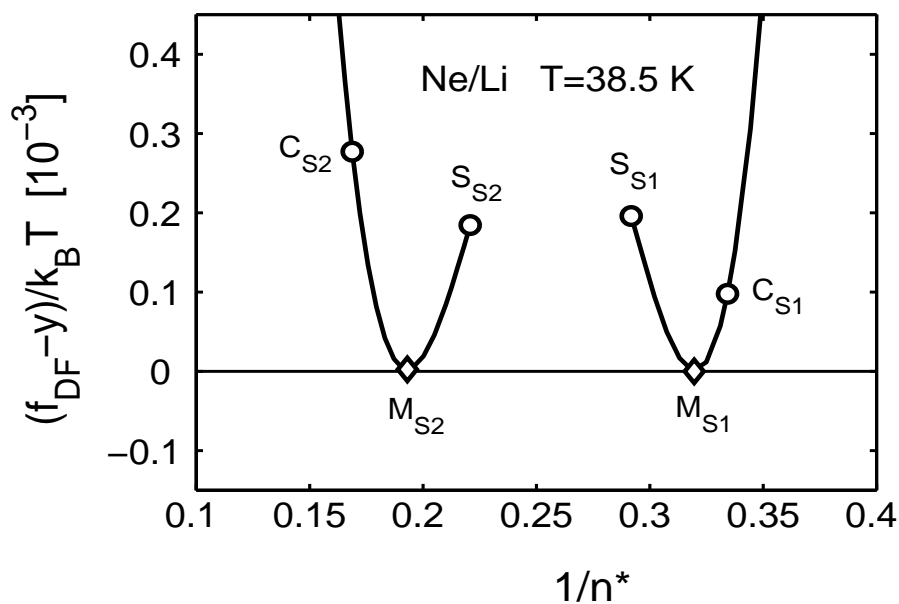


Figura 7.35:

Diferencia entre la energía libre y la recta “y” [ver Cap. 5, Ec. (5.30)] asociada a la construcción de Maxwell de las tangentes, en función de $1/n^*$. La diferencia se anula en los valores $1/n_{min}$ y $1/n_{max}$ tal cual lo requiere la Ec. (5.28).

Cuadro 7.2:

En la presente tabla se indican valores de temperaturas de mojado y críticas de pre-mojado, para el caso del Ne, adsorbido en ranuras anchas de Rb, Na y Li. Para el Rb se utilizaron ranuras de $60\sigma_{ff}$ de ancho mientras que para el Na y el Li se emplearon ranuras de $40\sigma_{ff}$. También se muestran los valores que toman los parámetros a_{pw} y b_{pw} de los modelos representados en las Ecs. (6.22) y (7.18).

Ne	Rb	Na	Li
T_w [K]	42.25	39.6	35.9
T_{cpw} [K]	43.02	41.2	38.8
a_{pw}/k_B [K ^{-1/2}]	-0.24	-0.23	-0.22
b_{pw} [K ^{-1/2}]	13.9	9.5	5.9

a las temperaturas críticas de pre-mojado, hay que tener en cuenta que en el análisis sobre paredes solo se indicó un límite superior para ellas (ver Capítulo 6).

7.2.3.2. Soluciones con perfiles asimétricos de Neón

Comenzaremos analizando en forma genérica los perfiles asimétricos que aparecen en la adsorción en ranuras de Li, Na y Rb y posteriormente haremos un análisis detallado para una ranura de Na.

Examinaremos primeramente dos isotermas, separadas apenas en un grado, correspondientes a las temperaturas de 37.5 y 38.5 K para una ranura de Li. En la Fig. 7.37(a) se muestran estas isotermas que han sido construidas tanto con soluciones simétricas (indicadas por líneas sólidas) como con asimétricas (línea de rayas). En ambas isotermas las soluciones asimétricas nacen en los puntos espinodales que corresponden a los máximos relativos de estas curvas. En el caso de la isoterma de 38.5 K estas soluciones asimétricas se extienden en toda una region donde

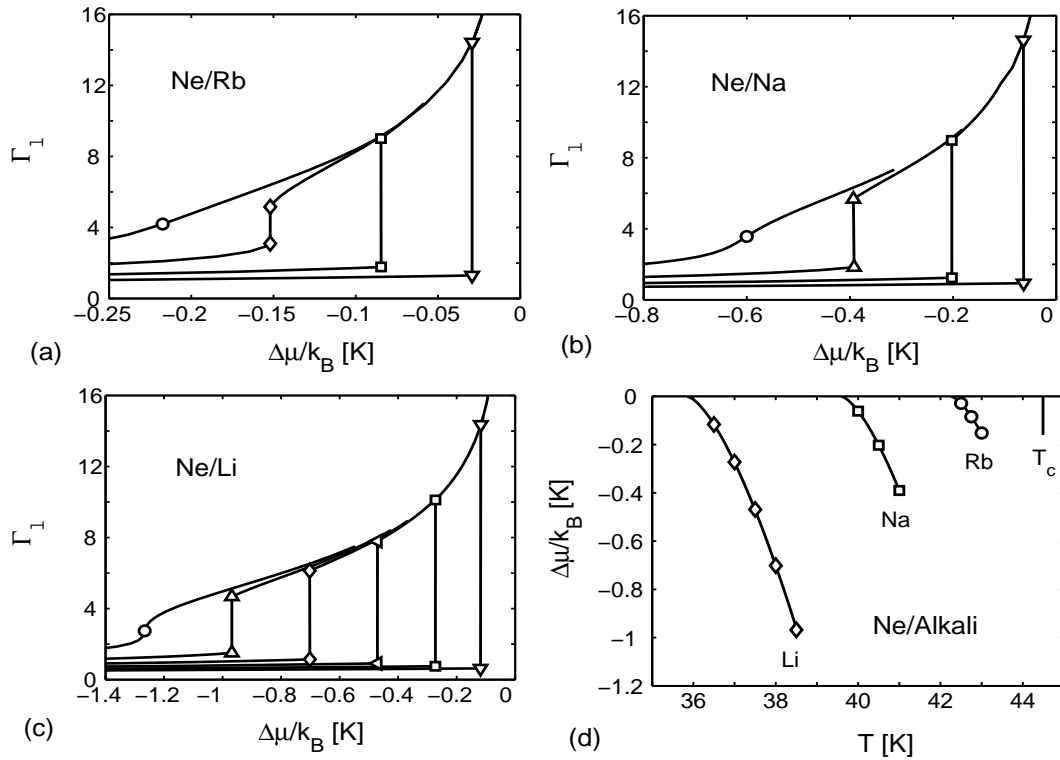


Figura 7.36:

- (a) Isothermas de adsorción (cobrimiento vs. potencial químico reducido) correspondientes a Ne adsorbido en ranuras de Rb a temperaturas que van desde los 42.5 K (triángulos hacia abajo) hasta los 43.25 K (círculos) con un paso de 0.25 K. Para el Rb se utilizó una ranura de $60\sigma_{ff}$ de ancho.
- (b) Lo mismo que (a) pero para el sistema Ne/Na a temperaturas que van desde los 40 K (triángulos hacia abajo) hasta 41.5 K (círculos) con un paso de 0.5 K. Para el Na se consideró una ranura de $40\sigma_{ff}$.
- (c) Lo mismo que (a) pero para el sistema Li/Na a temperaturas que van desde los 36.5 K (triángulos hacia abajo) hasta 39 K (círculos) con un paso de 0.5 K. Para el Li se consideró una ranura de $40\sigma_{ff}$.
- (d) líneas de pre-mojado para los sustratos analizados.

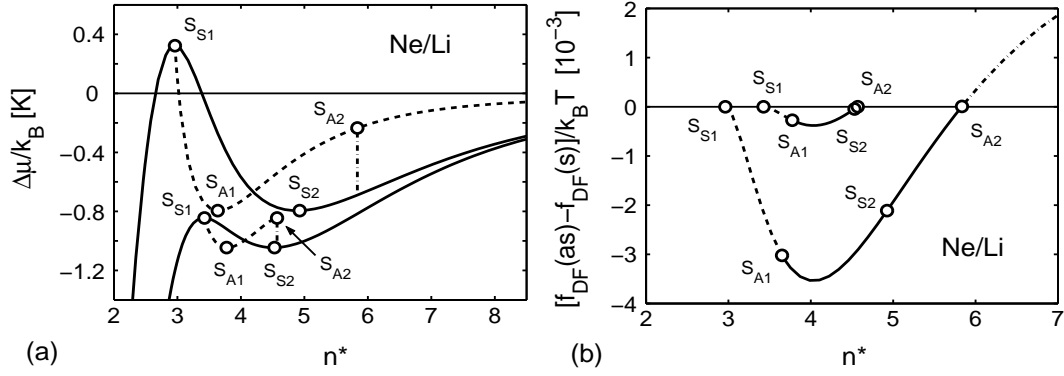


Figura 7.37:

El gráfico (a) corresponde a dos isotermas del sistema Ne/Li para las temperaturas de 37.5 (curva superior) y 38.5 K (curva inferior). Las líneas de puntos, verticales, indican el máximo valor de n^* luego del cual se reestablece la simetría de las soluciones. El significado de los restantes puntos se aclara en el texto. En el gráfico (b) se muestra la diferencia entre la energía libre por partícula de las soluciones asimétricas y de las simétricas en función de n^* para ambas temperaturas. La curva inferior corresponde a una temperatura de 37.5 K y la superior a una de 38.5 K. En el régimen delimitado por S_{S1} y S_{A1} el potencial químico asociado a las soluciones asimétricas exhibe una curvatura negativa, por encima de $n^*(S_{A1})$ esta curvatura deviene positiva. Estos resultados, que se obtuvieron para ranuras cerradas, se obtienen también en el caso de ranuras abiertas.

las simétricas son inestables (entre los puntos S_{S1} y S_{S2}). Para el estado espinodal máximo de esta isoterma, el potencial químico reducido es negativo, esto produce que el régimen asimétrico desaparezca cuando $\Delta\mu_{asym}$ alcance el valor que $\Delta\mu_{sym}$ tiene en S_{S1} . Para la otra isoterma existe una diferencia cualitativa importante: el potencial químico reducido del estado espinodal S_{S1} es positivo y entonces las soluciones asimétricas se extienden de manera tal que $\Delta\mu_{asym}$ se aproxima a cero y la asimetría perdura hasta que se produce una condensación de fase capilar. En la Fig. 7.37 (b) se puede observar que la energía libre por partícula de las soluciones asimétricas es inferior a la de las simétricas en el rango definido por S_{S1} - S_{A1} - S_{A2} para ambas temperaturas. Vale decir las soluciones asimétricas constituyen los estados fundamentales asociados a los diferentes valores de n^* .

Es oportuno señalar también que a lo largo de la curva rayada entre S_{S1} y S_{A1} , para ambas isotermas, las soluciones son inestables ($d\mu_{asym}/dn < 0$). Sin embargo, todas estas soluciones cuyas energías son inferiores a las energías de las soluciones simétricas, son “estabilizadas” al fijar el número de partículas como ocurre en el caso de una ranura cerrada [122].

En los gráficos (a), (c) y (e) de la Fig. 7.38 se muestran varios perfiles asimétricos correspondientes al Ne adsorbido en ranuras de Li, Na y Rb respectivamente, donde se puede observar como “evolucionan” estas soluciones cuando se van llenando las ranuras con el fluido (cada una de estas curvas están asociadas a diferente número de partículas). En cada uno de estos gráficos las curvas de trazo grueso corresponden al estado asimétrico que es el que coexiste con los dos estados simétricos respectivos, a la temperatura señalada en cada uno de ellos.

Las curvas dibujadas en línea de rayas, se asocian a las soluciones simétricas, más grandes, (de mayor número de partículas) correspondientes a perfiles adsorbidos de poco espesor. Los perfiles simétricos que vuelven a aparecer luego de estos estados asimétricos, si se sigue adicionando partículas a la ranura, están asociados a películas de mayor espesor que las que definen estas curvas.

En los gráficos de la derecha se muestran como cambia el factor de asimetría para algunas temperaturas (como función del cubrimiento). Si observamos por ejemplo el gráfico (b), allí se han dibujado curvas de asimetría cada una de las cuales corresponden a temperaturas que van desde 36.5 K (la curva más alta) a 38.5 K en pasos de un medio grado. De esta manera, por ejemplo para el caso del Li, los perfiles asociados que se muestran en (a), salvo el estado simétrico (curva rayada) son algunos de los puntos que componen la segunda curva (contando desde abajo

hacia arriba) que se extiende entre los estados presentes entre S_{A1} y S_{A2} (los estados S_{A1} y S_{A2} son los mismos que están señalados en la Fig. 7.37). El trazo grueso de la curva representa a estados estables (soluciones que se obtienen tanto mediante el formalismo canónico como con el gran canónico).

Las características de los sistemas Ne/Na y Ne/Rb, en cuanto a la estructura de los perfiles de densidad, son similares a las del sistema Ne/Li. Para el sistema Ne/Rb, la diferencia fundamental radica en que debido a la menor intensidad de la interacción sustrato-fluido, los perfiles no presentan los picos que aparecen en el caso del Li o del Na, característicos de la formación de una estructura de “capas” que se manifiesta en el fluido adsorbido cercano a la pared.

7.2.4. Análisis de la adsorción sobre Sodio

Se analiza con detalle una isoterma de adsorción sobre Na, esta isoterma corresponde a la temperatura de 41 K. Esta temperatura es la más alta para la cual este sistema exhibe una transición de primer orden. Las isotermas de adsorción se calculan tanto para la ranura abierta como para la misma ranura cerrada. Estos resultados se muestran en los gráficos de la Fig. 7.39. En el gráfico (a) la curva que recorre los puntos: C_{S1} , M_{S1} , S_{S1} , S_{S2} , M_{S2} y C_{S2} esta asociada a soluciones simétricas mientras que pasa por S_{S1} , S_{A1} y S_{A2} se obtiene a partir de soluciones asimétricas. Para un valor de cubrimiento superior al asociado a S_{A2} no existen soluciones que rompan la simetría del potencial sustrato-fluido. La línea vertical de rayas y puntos es una construcción de Maxwell calculada a partir de las soluciones simétricas obtenidas con la ranura cerrada.

Los estados, representados en las curvas de línea sólida, corresponden a los que aparecen en el caso de la misma ranura abierta. Para calcular, en el caso de la ranura abierta los estados simétricos que coexisten a la temperatura indicada (que en la figura están representados por M_{S1} y M_{S2}) es necesario recurrir a una construcción de Maxwell de tangentes. En la Fig. 7.39(b) se muestran las curvas correspondientes a este método. En ella la curva que se extiende desde C_{S1} hasta S_{S1} se corta en el punto marcado con M_{cross} con la curva que se extiende entre C_{S2} y S_{S2} si sobre este mismo gráfico se traza la curva que corresponde a la construcción de Maxwell de tangentes para las soluciones asimétricas (curva que se extiende entre S_{A1} y S_{A2}) se obtiene que esta curva corta a las anteriores en el mismo punto M_{cross} . De esta manera, el estado marcado con M_A correspondiente a una solución asimétrica, tiene asociado el mismo valor de potencial químico de las soluciones simétricas M_{S1} y M_{S2} lo cual indica, igual que para el caso de la ranura de Li, que en M_{cross} , “coexisten” tres estados en equilibrio termodinámico (dos simétricos y uno asimétrico). Estos tres estados satisfacen:

$$\Delta\mu_{S1}(T, \omega_e) = \Delta\mu_{S2}(T, \omega_e) = \Delta\mu_A(T, \omega_e) = \Delta\mu_e(T, \omega_e), \quad (7.19)$$

donde $\mu_e(T, \omega_e) = -0,38991$ K con: $\omega_e/k_B T = -2,22737$ nm⁻².

El perfil de densidad del fluido adsorbido correspondiente al estado M_A puede observarse, marcado con trazo grueso, en la Fig. 7.38 (c) y en la Fig. 7.40 (b) en el gráfico central.

La Fig. 7.39 (b) muestra que desde M_{cross} , para cada valor de μ , los estados metastables asimétricos siempre tienen gran potencial más bajo que los simétricos. Por otro lado, para temperaturas superiores a la de mojado, para un dado μ , los estados que poseen gran potencial más bajo están representados por puntos en la línea determinada por $C_{S1} - M_{cross} - C_{S2}$ y el mojado implica que la correspondiente estructura de estos estados consiste en películas fluidas uniformes sobre el plano (x,y) . Por lo tanto no se rompe la simetría en este plano.

La Fig. 7.40 es un gráfico similar al de la Fig. 7.35. En este caso se muestran las diferencias: $f_{DF} - y$ correspondientes tanto a estados simétricos como asimétricos. Aquí $\mu_e/k_B T = -6,97235$ [$\mu_0/k_B T(T = 41 \text{ K}) = -6,96284$] y $\omega_e^+/k_B T = \omega_e \tilde{\sigma}_{ff}^2/k_B T = -2,22737$.

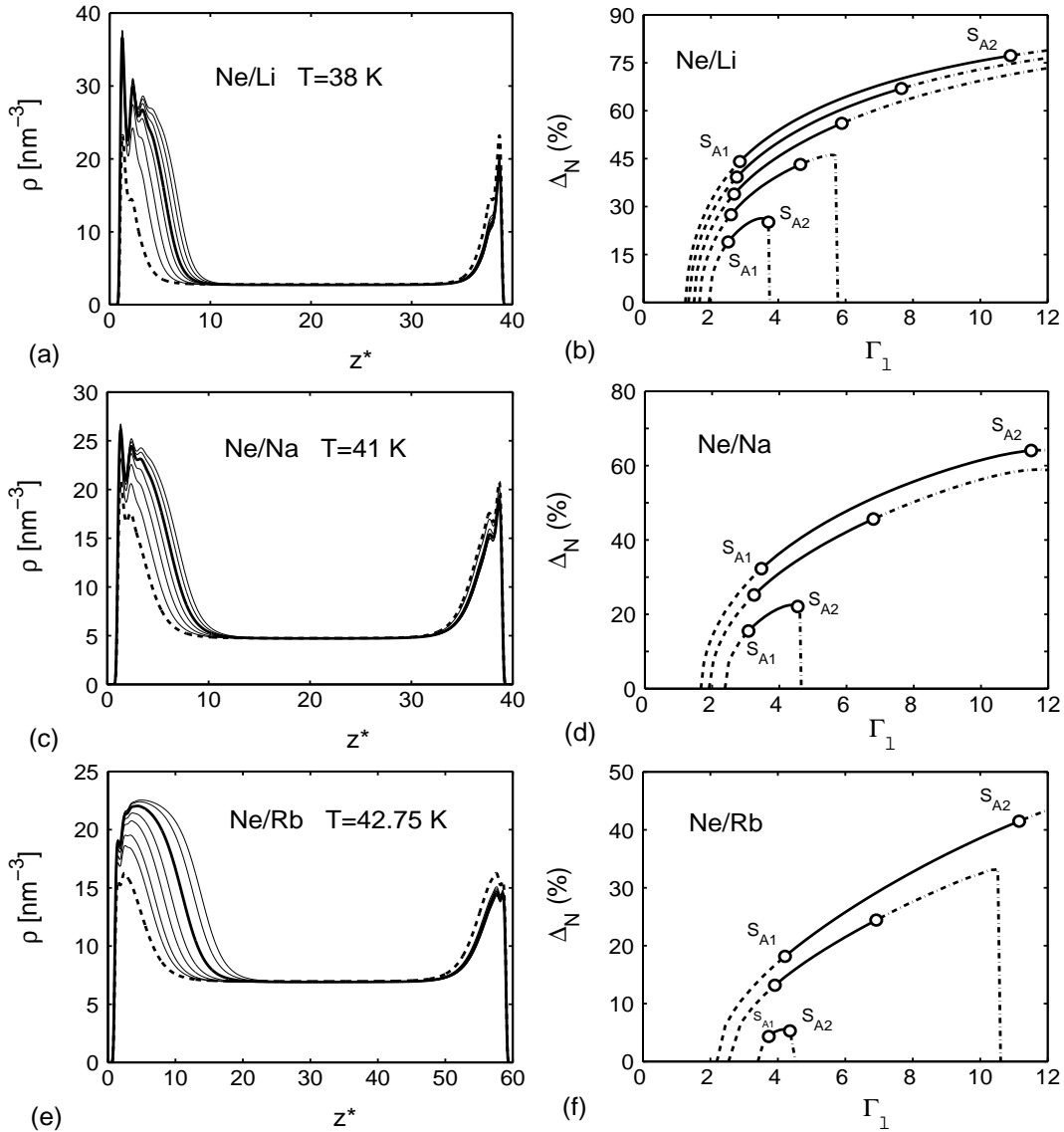


Figura 7.38:

- (a) Perfiles de densidad asimétricos de Ne en una ranura de Li a una temperatura de 38 K, para ciertos valores de Γ_1 . La curva de trazo grueso corresponde al perfil asimétrico que coexiste con los dos simétricos. La curva de rayas está asociada con el perfil simétrico metastable de menor espesor (ver texto).
- (b) Factor de asimetría para el sistema Ne/Li en función del factor de cubrimiento para temperaturas entre los 36.5 (curva superior) y los 38.5 K (curva inferior) en pasos de medio grado. El significado de los puntos S_{A1} y S_{A2} es el mismo que para la Fig 7.37.
- (c) Lo mismo que (a) pero para el sistema Ne/Na a una temperatura de 41 K.
- (d) Lo mismo que (b) pero para el sistema Ne/Na para un rango de temperaturas que van desde los 40 K (curva superior) a los 41 K (curva inferior) en pasos de medio grado.
- (e) Lo mismo que (a) pero para el sistema Ne/Rb a una temperatura de 42.75 K.
- (f) Lo mismo que (b) pero para el sistema Ne/Rb para un rango de temperaturas que van desde los 42.5 K (curva superior) a los 43 K (curva inferior) en pasos de cuarto de grado.

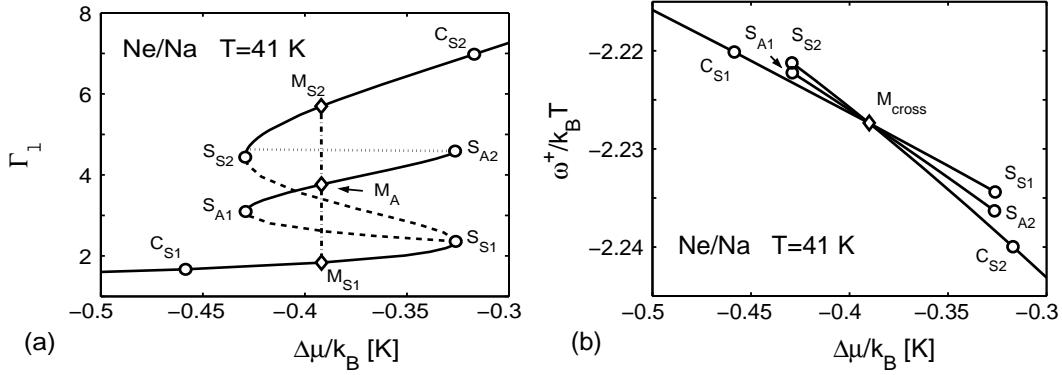


Figura 7.39:

Isoterma de adsorción y gran energía libre en función del cubrimiento para el sistema Ne/Na, tanto para soluciones simétricas como asimétricas. En el gráfico (a) se muestra una isoterma correspondiente a una temperatura de 41 K. La línea sólida está constituida por las soluciones obtenidas en una ranura abierta y la rayada la que corresponde a la misma ranura pero cerrada. Las soluciones simétricas corresponden a la curva que une los puntos (C_{S1} , S_{S1} , S_{S2} , C_{S2}), mientras que las asimétricas están asociadas a la curva que une (S_{S1} , S_{A1} , S_{A2} , S_{S2}). La línea vertical (en puntos y rayas) es una construcción de Maxwell que conecta los estados simétricos M_{S1} y M_{S2} en coexistencia con un estado asimétrico M_A . En el gráfico (b) el significado de los puntos es el mismo que para el gráfico (a). Las curvas que contienen a C_{S1} - S_{S1} y S_{S2} - C_{S2} corresponden a soluciones simétricas y las que contienen a S_{A1} - S_{A2} están asociadas a las asimétricas. El punto M_{cross} indica la localización del cruce de las tres líneas y determina la coexistencia de dos soluciones simétricas y una asimétrica M_{S1} , M_{S2} y M_A , mostradas en (a).

Se puede observar en la gráfica que las tres curvas tienen su vértice en el cero de las ordenadas, donde coexisten los estados M_{S1} , M_{S2} y M_A . Los correspondientes perfiles se muestran en la Fig. 7.40 (b).

En la Fig. 7.41 se muestran diagramas de fase de coexistencia de estados para los sistemas estudiados. Allí se trazaron tres líneas rectas horizontales que indican las temperaturas de mojado del Li, Na y Rb. Para cada uno de estos metales, se puede observar que, en el caso de la película fluida más gruesa, el espesor diverge, tanto en el caso simétrico como en el asimétrico, cuando la temperatura se aproxima a la de mojado. Cuando se alcanza la temperatura crítica de pre-mojado, los tres estados en coexistencia convergen a uno solo (punto que en gráfico ha sido marcado con una estrella).

Por último, en la Fig. 7.42 se muestra la evolución de perfiles asimétricos como función de la temperatura, para algunos valores en el rango $T_w < T < T_{s, sb}$. Se puede observar en esos gráficos como, a medida que aumenta la temperatura, crece también el espesor de la película fina en detrimento de la película más gruesa (depositada en este caso sobre la pared derecha de la ranura).

7.3. Resumen

Analizamos la adsorción de Xe y Ne en ranuras abiertas comparando en algunos casos con los resultados obtenidos en ranuras cerradas.

1-Planteamos, sobre la base de nuestros cálculos, la existencia de una relación directa entre dos cuestiones que en principio aparecen como totalmente desconexas. Nos referimos por un lado a la simetría de las soluciones (en el caso de ranuras) y por otro a las propiedades de mojado del sustrato en cuestión.

Así mediante el análisis de nuestros resultados encontramos que las soluciones del estado fundamental pueden

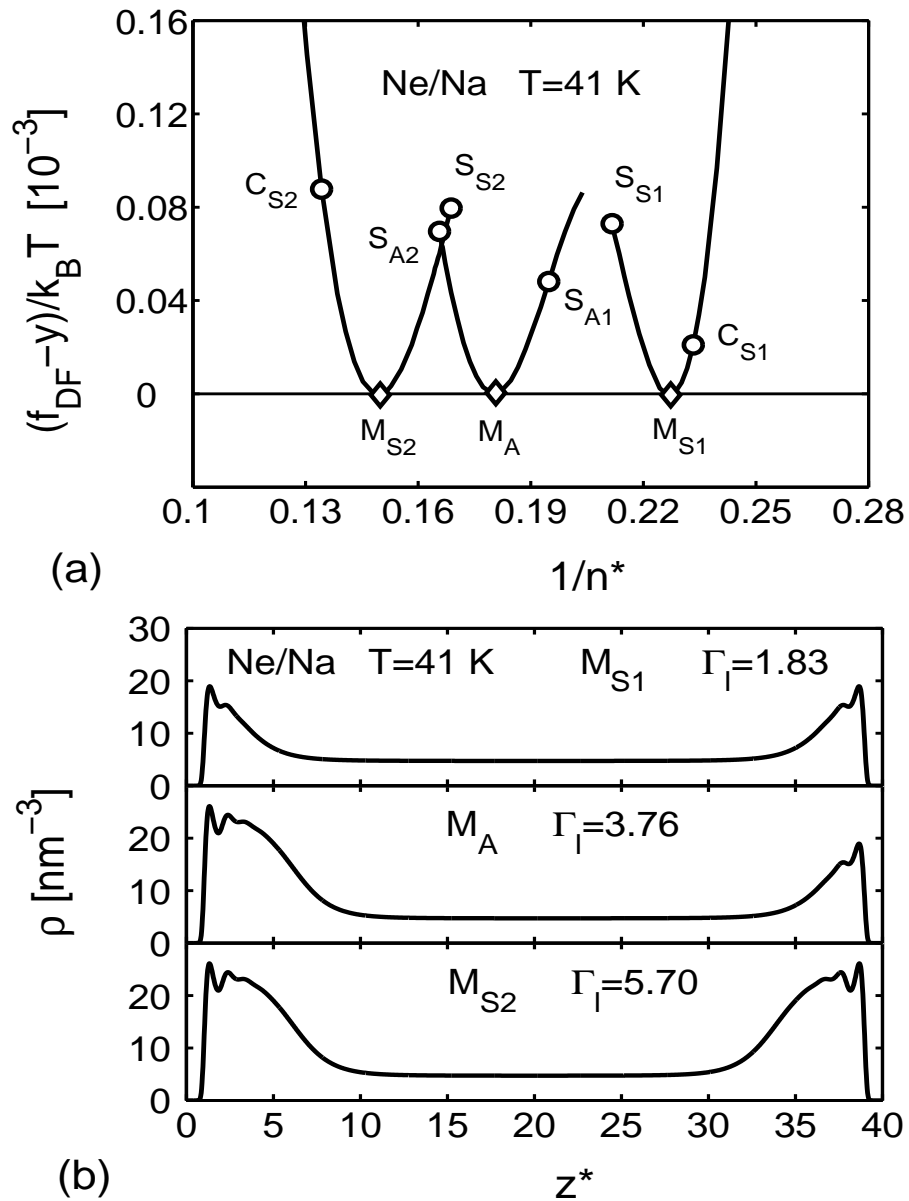


Figura 7.40:

En el gráfico (a) se puede observar la diferencia: $f_{DF} - y$ (donde $y = \mu_e + \omega_e n^{-1}$) en función de $1/n^*$, para una ranura de Na llena con Ne a una temperatura de 41 K. El significado de los puntos es el mismo que el de la Fig. 7.39. Esta diferencia se anula en los valores de Γ asociados a los estados que coexisten en equilibrio termodinámica (dos simétricos y uno asimétrico). En el gráfico inferior se muestran perfiles de densidad correspondientes al mismo sistema y a la misma temperatura. Los marcados con M_{S1} y M_{S2} corresponden a soluciones simétricas y el marcado con M_A a una solución asimétrica. Para realizar estos cálculos se utilizó tanto el formalismo canónico como el gran canónico.

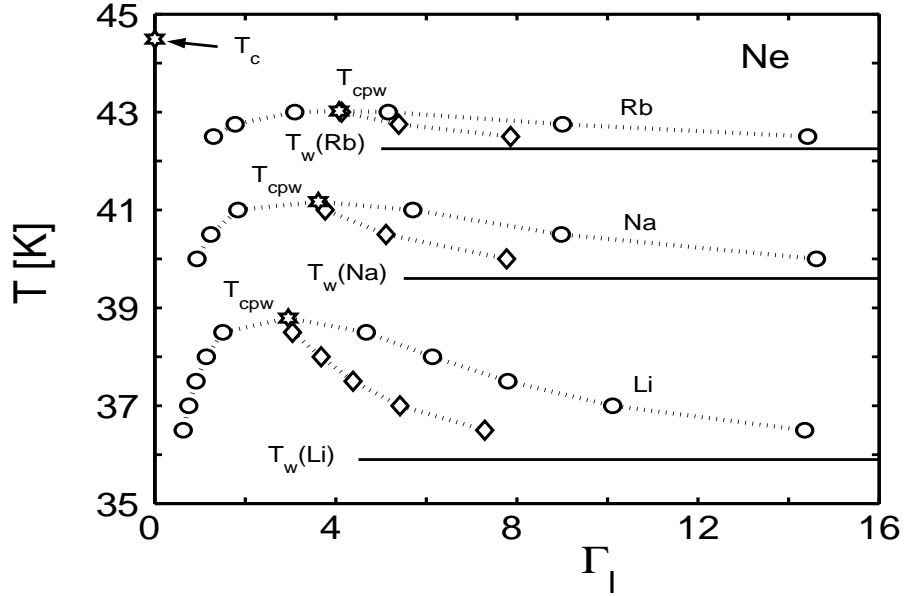


Figura 7.41:

Diagrama de fase correspondiente a la coexistencia de estados de Ne adsorbido en ranuras de Li, Na y Rb a temperaturas: $T_w < T < T_{cpw}$. Los círculos están asociados a estados simétricos mientras que los diamantes a estados asimétricos. Las líneas de puntos han sido dibujadas a mano alzada con el fin de indicar la tendencia del conjunto de puntos: los estados tienden a un único estado cuando la temperatura se acerca a la crítica de pre-mojado, donde se vuelve a reestablecer la simetría de las soluciones (este único estado ha sido indicado con una estrella). Las líneas horizontales marcan las correspondientes temperaturas de mojado para cada uno de los sustratos.

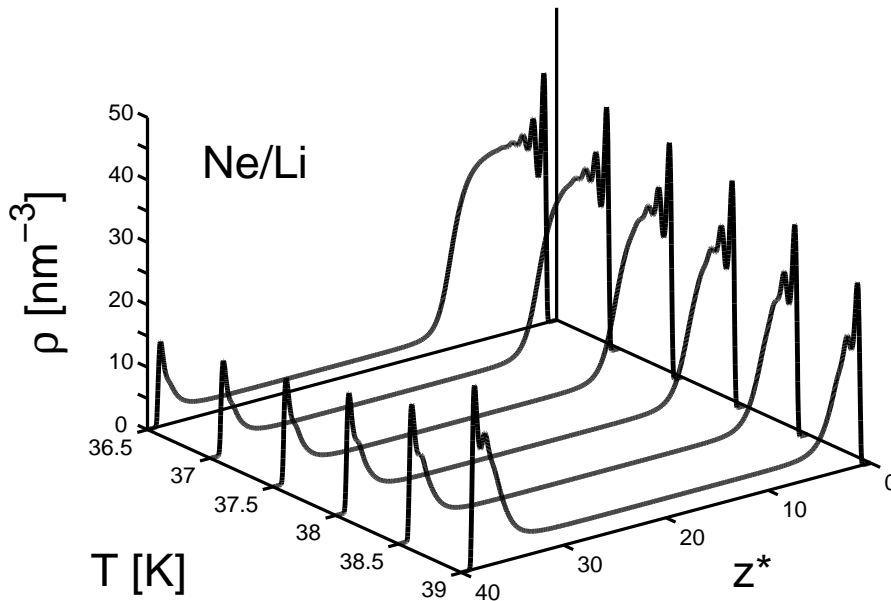


Figura 7.42:

Perfiles de densidad de Ne adsorbido en una ranura de Na, como una función de la distancia z^* a una de las paredes, para ciertos valores de temperatura. Estos datos corresponden a cálculos realizados empleando tanto ranuras abiertas como cerradas.

romper la simetría, aun por encima de la temperatura de mojado, para un determinado rango de densidades y que la posibilidad de esta ruptura se extiende no más allá de la temperatura crítica de pre-mojado.

2-Al trabajar con ranuras abiertas, encontramos que junto a las habituales soluciones simétricas puede coexistir un estado asimétrico. Este resultado hasta el momento no ha sido reportado.

3-Para sistemas realistas obtuvimos los regimenes de mojado reportados en la literatura, donde mediante la modificación de las interacciones fluido-sustrato se reproducía cierta estructura de líneas de pre-mojado.

4-Encontramos soluciones estables asimétricas trabajando con ranuras angostas de apenas $15\sigma_{ff}$ de ancho.

5-Obtuvimos las tres clases de perfiles que se reportan en la bibliografía (Refs. [1, 2, 127, 128]).

6-Nuestros resultados muestran que los efectos capilares comienzan a ser importantes para ranuras de ancho menor a los $12\sigma_{ff}$.

7-Analizamos el grado de influencia que tiene el ancho de la ranura en la asimetría del perfil de densidad, para lo cual se llevaron a cabo cálculos en ranuras de diversos anchos.

Capítulo 8

Apéndice A

8.1. Potencial WCA

La estructura de un fluido uniforme esta esencialmente determinada por la parte repulsiva del potencial intermolecular. Podemos imaginar al fluido como formado por esferas duras que interactúan mediante un potencial determinado (por ejemplo un potencial Lennard-Jones). La “cola” de este potencial (atractiva o repulsiva) añade solamente pequeñas correcciones al comportamiento generado por el núcleo repulsivo. Por consiguiente debe ser posible tratar la cola del potencial como una perturbación que actúa sobre lo que llamaremos “sistema de referencia” que es aquel en el que el potencial de interacción entre partículas esta formado solamente por el núcleo repulsivo. El sistema de referencia puede estar entonces constituido, por ejemplo, por un fluido de esferas duras. Lo que sigue se extrajo de la referencia [134].

De acuerdo a este modelo, suponemos que la energía de interacción entre las N partículas, que llamaremos: $\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ se puede expresar como:

$$\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Phi_0(r_1, r_2, \dots, r_N) + \Phi_1(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (8.1)$$

donde Φ_0 es la contribución procedente del núcleo repulsivo del potencial y Φ_1 es la correspondiente contribución de la cola del potencial.

Si trabajamos dentro del contexto canónico, como vimos en el capítulo 2 la parte configuracional de la energía libre de Helmholtz $F_N(V, T)$, queda relacionada a la función de partición canónica $Z_N(V, T)$ mediante la siguiente expresión:

$$e^{-\beta F_N(V, T)} = \frac{Z_N(V, T)}{N!} = \frac{1}{N!} \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \mathbf{dr}_3 \dots \mathbf{dr}_N \exp(\beta \Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)) \quad (8.2)$$

si luego llamamos $Z_N^0(V, T)$ y $F_N^0(V, T)$ a la función de partición canónica y a la energía asociada al sistema de referencia respectivamente, podemos escribir:

$$e^{-\beta F_N^0(V, T)} = \frac{Z_N^0(V, T)}{N!} = \frac{1}{N!} \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \mathbf{dr}_3 \dots \mathbf{dr}_N \exp(\beta \Phi_0(r_1, r_2, \dots, r_N)) \quad (8.3)$$

La función de distribución de N cuerpos, normalizada, que describe al sistema de referencia será llamada $f_N^0(r_1, r_2, \dots, r_N)$. Esta función es la que define al promedio de una variable dinamica cualquiera “ A ” en sentido que:

$$\langle A \rangle = \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \mathbf{dr}_3 \dots \mathbf{dr}_N f_N^0(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (8.4)$$

Luego, esta funcion de distribucion se puede escribir como:

$$f_N^0(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{N!} \varrho_N^0(r_1, r_2, \dots, r_N) \frac{e^{-\beta \Phi_0(r_1, r_2, \dots, r_N)}}{Z_N^0(V, T)} \quad (8.5)$$

donde ϱ_N^0 representa a la probabilidad de encontrar a las partículas, este caso del sistema de referencia, en entornos de las posiciones r_1, r_2, \dots, r_N . De esta expresión se deduce que:

$$e^{-\beta \Phi_0(r_1, r_2, \dots, r_N)} = Z_N^0(V, T) f_N^0(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (8.6)$$

y teniendo en cuenta la Ec.(8.1) podemos escribir:

$$\begin{aligned} e^{-\beta F_N(V, T)} &= e^{-\beta F_N^0(V, T)} \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \mathbf{dr}_3 \dots \mathbf{dr}_N f_N^0(r_1, r_2, \dots, r_N) e^{-\beta \Phi_1(r_1, r_2, \dots, r_N)} = \\ &= e^{-\beta F_N^0(V, T)} \langle e^{-\beta \Phi_1(r_1, r_2, \dots, r_N)} \rangle \end{aligned} \quad (8.7)$$

donde hemos definido el promedio mediante la distribución normalizada $f_N^0(r_1, r_2, \dots, r_N)$.

Por otro lado podemos escribir:

$$\langle e^{-\beta \Phi_1(r_1, r_2, \dots, r_N)} \rangle = \exp \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} C_n \quad (8.8)$$

donde C_n es el denominado “cumulante de orden n ” de la teoría de distribuciones. Existen expresiones explícitas de estos cumulantes en términos de la variable aleatoria (Φ_1 en nuestro caso). Por ejemplo:

$$\begin{aligned} C_1 &= \langle \Phi_1 \rangle \\ C_2 &= \langle \Phi_1^2 \rangle - \langle \Phi_1 \rangle^2 \\ C_3 &= \langle \Phi_1^3 \rangle - 3 \langle \Phi_1 \rangle \langle \Phi_1^2 \rangle + 2 \langle \Phi_1 \rangle^3 \end{aligned} \quad (8.9)$$

se obtiene así, después de tomar logaritmos:

$$F_N(V, T) = F_N^0(V, T) + \Phi_1(r_1, r_2, \dots, r_N) - \frac{\beta}{2} \left[\langle \Phi_1^2 \rangle - \langle \Phi_1 \rangle^2 \right] + \dots \quad (8.10)$$

Si el potencial es aditivo a pares (es decir si se desprecian las interacciones de más de dos cuerpos) entonces es el potencial de interacción de dos partículas el que descompusimos en una parte asociada al sistema de referencia “ $\phi_0(r_{12})$ ” y otra asociada a la perturbación “ $\phi_1(r_{12})$ ” (vale decir a la cola del potencial). En este caso el segundo sumando de la ecuación anterior se puede expresar en términos de la función de distribución radial del sistema de referencia. Para hacerlo basta tener en cuenta que al integrar, con el fin de obtener el promedio de $\Phi_1(r_1, r_2, \dots, r_N)$, nos aparecerá las contribuciones (todas iguales) de $N(N-1)/2$ pares de partículas que conforman al fluido. De esta manera obtenemos:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_1(r_1, r_2, \dots, r_N) \rangle &= \frac{1}{2} N(N-1) \int dr_1 dr_2 \phi(r_{12}) \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \mathbf{dr}_3 \dots \mathbf{dr}_N f_N^0(r_1, r_2, \dots, r_N) = \\ &= \frac{1}{2} \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \phi_1(r_{12}) \varrho_0^2(r_{12}) = \frac{1}{2} N \rho \int \mathbf{dr} \phi_1(r) g_0(r) \end{aligned} \quad (8.11)$$

En esta expresión ρ es la densidad del fluido y $g_0(r)$ es la función de distribución radial (asociada al fluido de referencia). Esta última expresión no es mas que la contribución a primer orden a la energía libre del líquido

uniforme. La expresión es fácilmente interpretable ya que estamos partiendo de la suposición de que la estructura del fluido esta determinada por la parte repulsiva del potencial por lo tanto lo que a este nivel suponemos es justamente que la función de distribución radial del fluido es precisamente $g_0(r)$. La expresión anterior no es entonces otra cosa que la energía de interacción obtenida sumando sobre todos los pares de partículas la energía de cada par, pesando con la probabilidad de que tal par exista. El segundo orden de perturbaciones, aquí representado por el tercer sumando, es muy complejo para ser expresable en términos de la función de correlación. Si nos quedamos a primer orden podemos escribir a la energía libre como:

$$F_N(V, T) = F_N^0(V, T) + \frac{1}{2}N\rho \int \mathbf{dr}\phi_1(r)g_0(r) \quad (8.12)$$

esta ecuación es extremadamente útil a la hora de determinar las propiedades termodinámicas de un líquido a partir del conocimiento del potencial de interacción entre las partículas que lo constituyen, en el caso de disponer de la energía libre y de la función de distribución radial del sistema de referencia. Por esta razón un sistema de referencia conveniente es un modelo de gas de esferas duras, pues ambas propiedades se conocen muy bien para este sistema. Ciertos modelos de potencial conducen de manera natural a esta situación, este es el caso del potencial de pozo cuadrado o de un potencial de esfera dura con cola atractiva, pues en estos casos es natural tomar la parte de esfera dura como potencial de referencia y la cola como perturbación. Sin embargo modelos de potencial más realistas como el de Lennard-Jones, carecen de un núcleo repulsivo duro de modo que no existe una separación natural y única del potencial. Entonces la aplicabilidad de la

Ec. (8.12) requiere de dos pasos adicionales independientes entre si e independientes de la aproximación que significa el uso de esta expresión:

- 1- Realizar una partición (arbitraria) del potencial en un parte de referencia ($\phi_0(r)$) y una perturbación ($\phi_1(r)$)
- 2-Aproximar el potencial de referencia ($\phi_0(r)$) por uno de esfera dura con diámetro efectivo “ d ” (que ha de ser obtenido de alguna manera) de modo que la energía libre y también la función de distribución radial del sistema de referencia se aproximen a la de un fluido de esferas duras de diámetro d .

Distintas maneras de realizar los pasos 1 y 2 conducen a distintas teorías que evidentemente dan distintos resultados cuando se aplican al mismo modelo de potencial intermolecular. Dos de los modelos mas frecuentes son las teorías de Barker y Henderson (BH) y la de Weeks-Chandler-Andersen (WCA) (ver referencias [134] y [65])

Analizamos ahora este último punto. Consideremos entonces un potencial $\phi_0(r)$ que es fuertemente repulsivo pero continuo. En este caso el factor de Boltzmann “ $e^{-\beta\phi_0(r)}$ ” al que denominaremos “ $e_0(r)$ ” tiene la forma que se muestra en la Fig. 8.1 (gráfico superior) y no es muy diferente a un potencial que llamamos $e_d(r)$ correspondiente a un potencial de esferas duras, donde el diámetro de las esferas es d (gráfico central de la misma figura), siempre y cuando el valor de d este convenientemente elegido. Por lo tanto si elegimos apropiadamente el valor de este diámetro tendremos que la cantidad:

$$\Delta\epsilon(r) = e_0(r) - e_d(r) \quad (8.13)$$

será distinta de cero (como se muestra en la figura) solo en un pequeño intervalo que llamaremos ξ_d . A la función $\Delta\epsilon(r)$ se la conoce con el nombre de función “blip”. Entonces, si como suponemos, ξ_d es pequeño, podemos pensar en hacer un desarrollo en potencias en términos de ξ_d . Lo mas conveniente es desarrollar

$$A = \frac{-\beta F_{exc}}{V} \quad (8.14)$$

donde definimos al exceso de energía libre como:

$$F_{exc} = -k_B T \ln \frac{Z_N(V, T)}{V^N} \quad (8.15)$$

de esta forma el desarrollo se puede escribir de la siguiente manera:

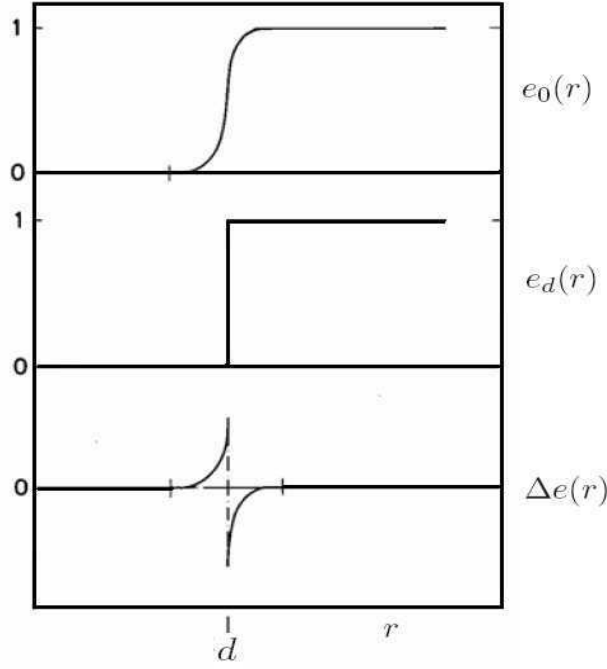


Figura 8.1:

En el gráfico superior se muestra la forma que posee el factor de Boltzmann “ $e_0(r)$ ”, correspondiente a un potencial fuertemente repulsivo pero continuo. La función no es muy diferente a un potencial que llamamos $e_d(r)$ correspondiente a esfera dura, donde el diámetro de la esfera es d (gráfico central de la misma figura). El último gráfico muestra el valor de $\Delta e(r) = e_0(r) - e_d(r)$

$$A = A_d + \int d\mathbf{r} \frac{\delta A}{\delta e(\mathbf{r})} \Big|_{e=e_d} \Delta e(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta^2 A}{\delta e(\mathbf{r}) \delta e(\mathbf{r}')} \Big|_{e=e_d} \Delta e(\mathbf{r}) \Delta e(\mathbf{r}') + \dots \quad (8.16)$$

Donde A_d corresponde al sistema de esferas duras. Teniendo en cuenta la definición del exceso de energía libre, además considerando que del formalismo del funcional de la densidad se desprende que:

$$\frac{\delta F_{ex}}{\delta \phi(r)} = \frac{1}{2} \rho^2 g(r) \quad (8.17)$$

se llega a:

$$\frac{\delta A}{\delta e(r)} = \frac{1}{2} \rho^2 g_N(r) e^{\beta \phi(r)} \quad (8.18)$$

por lo tanto la Ec. (8.16) se puede reescribir como:

$$A = A_d + \frac{1}{2} \rho^2 \int d\mathbf{r} g_N^0(r) e^{\beta \phi^0(r)} \Delta e(r) + \dots \quad (8.19)$$

donde el supraindice “0” indica que estas cantidades están asociadas al sistema de referencia.

En esta última expresión se han despreciado términos superiores al primer orden, pues incluyen funciones de distribución de más de dos partículas que hacen inviable el cálculo. El término de primer orden de la ecuación (8.19) es de orden ξ_d (pues $\Delta e(r)$ lo es) parece entonces una buena elección tomar el valor de d para que este término se anule. Este constituye el criterio de la teoría WCA para el diámetro efectivo de esfera dura. Por lo tanto, en esta teoría el diámetro se obtiene al resolver:

$$\int d\mathbf{r} g_N^0(r) e^{\beta \phi^0(r)} \Delta e(r) = 0 \quad (8.20)$$

La energía libre viene definida por:

$$A_0 = A_d \quad (8.21)$$

La elección WCA no es la única posible. Puesto que $\Delta e(r)$ es no nula solo en una región muy estrecha alrededor de $r = d$, podemos hacer un desarrollo de Taylor del factor $r^2 g_N^0(r) e^{\beta \phi^0(r)}$ que aparece en el integrando del término derecho de la Ec. (8.19):

$$r^2 g_N^0(r) e^{\beta \phi^0(r)} = \sigma_0 + \sigma_1 \left(\frac{r}{d} - 1 \right) + \sigma_2 \left(\frac{r}{d} - 1 \right)^2 + \dots \quad (8.22)$$

donde:

$$\frac{\sigma_m}{d^m} = \left(\frac{d^m}{dr^m} r^2 g_N^0(r) e^{\beta \phi^0(r)} \right)_{r=d} \quad (8.23)$$

sustituyendo (8.22) en (8.20) obtenemos:

$$\sum_{m=0}^{\infty} \frac{\sigma_m}{m!} I_m = 0 \quad (8.24)$$

donde:

$$I_m = \int_0^{\infty} d \left(\frac{r}{d} \right) \Delta e(r) \left(\frac{r}{d} - 1 \right)^m = -\frac{1}{m+1} \int_0^{\infty} dr \left(\frac{r}{d} - 1 \right)^{m+1} \frac{d}{dr} \left(e^{-\beta \phi_0(r)} \right) \quad (8.25)$$

Si $\phi_0(r)$ varia rápidamente con r , la derivada que aparece en el integrando de esta función es la la función delta centrada en $r = d$ y de esta manera, la serie que aparece en la Ec. (8.24) converge rápidamente. Retenemos entonces solo el primer término, de modo que la condición para obtener el diámetro efectivo de esfera dura es $I_0 = 0$. Luego:

$$d = \int_0^{\infty} dr \left(1 - e^{-\beta \phi_0(r)} \right) \quad (8.26)$$

Esta última, es la expresión del diámetro efectivo para la teoría BH. En el caso particular (pero muy usual) que el potencial de referencia tenga la forma de potencia inversa de la distancia intermolecular, o sea:

$$\phi_0(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \quad (8.27)$$

donde ε es una constante, la integral de la Ec. (8.26) tiene expresión analítica. El resultado es:

$$d = \sigma \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^{1/n} \Gamma \left(\frac{n-1}{n} \right) = \sigma \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^{1/n} \left(1 + \frac{\gamma}{n} + \dots \right)$$

donde: $\gamma = 0,5772\dots$ es la denominada “constante de Euler”.

La principal diferencia entre las prescripciones WCA [Ec. (8.20)] y BH [Ec. (8.26)] es que esta última da lugar a un diámetro de esfera dura que depende solamente de la temperatura, mientras que el diámetro WCA depende tanto de la temperatura como de la densidad. Esta mayor flexibilidad indica en general que la teoría WCA es, en algún sentido, más “completa” que la BH.

Pasamos ahora a analizar como separar el potencial $\phi(r)$ en una parte de referencia $\phi_0(r)$ y una perturbación $\phi_1(r)$. Dado un potencial no existe una única manera de hacer esto. En principio parecería que esta arbitrariedad introduce una dificultad adicional en la teoría, pero por el contrario la flexibilidad extra que introduce la forma arbitraria de plantear esta partición, permite mediante una elección apropiada, poder mejorar sustancialmente la convergencia de la serie perturbativa. Tomemos a modo de ejemplo el caso del potencial Lennard-Jones. Este potencial carece de un núcleo infinitamente repulsivo, por lo tanto es susceptible de ser separado con total arbitrariedad a la hora de expresarlo en los términos predichos.

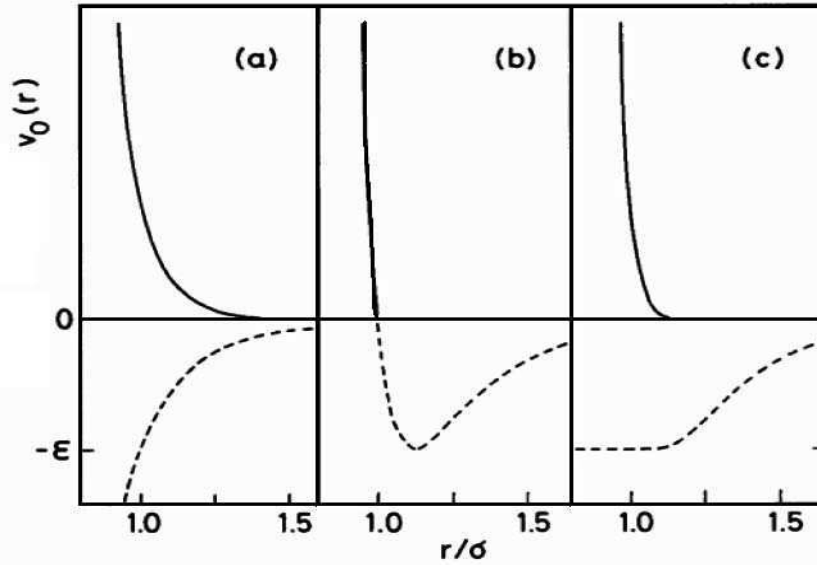


Figura 8.2:

Potencial de Lennard-Jones “cortado” de tres formas diferentes. La figura (a) se debe a una propuesta de McQuarrie y Katz. (MK). La señalada con (b) es la partición que proponen Barker y Henderson y la (c) es la que corresponde a la teoría WCA. En el modelo MK se elige el término r^{-12} como potencial de referencia y la cola queda asignada a la función r^{-6} que se toma como perturbación. La propuesta BH consiste en tomar como potencial de referencia la parte positiva del potencial de Lennard-Jones real ($r < \sigma$), mientras que la perturbación consiste en la parte negativa de dicho potencial ($r > \sigma$). En la propuesta WCA, la partición es fijada por la derivada del potencial. Con esta partición se consigue que la perturbación varíe mucho más lentamente allí donde la función de distribución radial presenta un máximo agudo.

En la Fig. 8.2 se representa con una línea continua la elección para el potencial de referencia y con una de trazos la elección para la perturbación en cada una de las tres posibilidades que se presentan.

La opción (a) se debe a McQuarrie y Katz (MK), la opción (b) es la partición BH y la (c) es la que corresponde a WCA. En la primera de ellas se elige el término r^{-12} como potencial de referencia y la cola queda asignada a la función r^{-6} que se toma como perturbación. Los resultados para la ecuación de estado del fluido de Lennard-Jones obtenidos con este modelo, son aceptablemente buenos comparados con las simulaciones, cuando la temperatura es suficientemente alta ($T^* = k_B T / \epsilon \geq 3$), pero empeoran notablemente a medida que la temperatura desciende. Esto es entendible, pues como se observa en la figura, el potencial de referencia es notablemente más blando (y por lo tanto diferente al de una esfera dura) que el que corresponde al potencial real en la región más importante, es decir la cercana al mínimo del potencial (donde la contribución a la energía libre es mayor).

La propuesta BH consiste en tomar como potencial de referencia la parte positiva del potencial de Lennard-Jones real ($r < \sigma$), mientras que la perturbación consiste en la parte negativa de dicho potencial ($r > \sigma$). El diámetro BH se calcula siguiendo la prescripción explicada antes. La contribución de la perturbación a la energía libre se obtiene a partir de la Ec. (8.12) con $g_0(r) = g_d(r)$.

Cuando se utiliza esta teoría para obtener las propiedades termodinámicas del fluido de Lennard-Jones, el resultado es muy bueno aunque empeora a densidades y temperaturas cercanas a la del punto triple. Las soluciones mejoran notablemente si se agrega un termino perturbativo de segundo orden. Este echo también se puede entender intuitivamente si tenemos en cuenta que la partición BH, incluye en la perturbación la parte rápidamente cambiante del potencial, que va desde $r = \sigma$ hasta el mínimo ($r_m = 2^{1/6} \sigma$). En este rango de distancias es justamente donde la función de distribución radial de esferas duras, alcanza su valor máximo y por consiguiente las fluctuaciones de

la energía perturbativa total son grandes. Por lo tanto el segundo orden de perturbaciones debe ser importante [el segundo orden, proporcional a tales fluctuaciones, corresponde al tercer sumando de la Ec. (8.10)]. De esta manera, la propuesta de BH es buena, cuando se la compara con los resultados de simulaciones, pero solo si se incluye un segundo orden perturbativo. La necesidad de incluir un segundo orden se elimina si se elige el modelo WCA. En este caso el potencial se divide en $r = r_m$ y se toma:

$$\phi_0(r) = \begin{cases} \phi_{LJ}(r) & r < r_m \\ 0 & r > r_m \end{cases}$$

$$\phi_1(r) = \begin{cases} -\varepsilon & r < r_m \\ \phi_{LJ}(r) & r > r_m \end{cases}$$

Con esta partición se consigue que la perturbación varíe mucho más lentamente allí donde la función de distribución radial presenta un máximo agudo. De esta forma en este esquema, a primer orden perturbativo se consiguen resultados tan buenos como los que se obtienen en el modelo BH con segundo orden de perturbaciones, inclusive para estados termodinámicos próximos al punto triple.

Capítulo 9

Conclusiones

Hemos presentado un procedimiento novedoso de ajuste del funcional de la densidad, que nos permitió predecir, en el contexto de las Teorías del Funcional de la Densidad, diversas propiedades asociadas con fluidos simples constituidos por gases nobles, libres, o adsorbidos sobre sustratos sólidos (paredes planas o ranuras constituidas por elementos alcalinos y algunos otros elementos o compuestos).

En esta tesis proponemos un procedimiento de ajuste del funcional, con el agregado de un término adicional. El nuevo funcional se construye entonces teniendo en cuenta lo siguiente:

i-Por un lado se utilizó un potencial de pares efectivo que se obtiene optimizando los parámetros del potencial de pares de Weeks, Chandler y Andersen, (ver Ref. [39] y apéndice A). El ajuste de este potencial de pares hace que sus parámetros (profundidad del potencial y diámetro del “carozo” de átomos o moléculas) pasen a depender de la temperatura y se realiza sobre el fluido homogéneo para reproducir las propiedades de coexistencia de las fases líquido-vapor.

El potencial de pares “efectivo” así obtenido, se utilizó para describir al fluido tanto en condiciones homogéneas como inhomogéneas.

ii-Se agregó al funcional un parámetro adicional al término de gas ideal, que se ajusta en simultáneo al los restantes parámetros del potencial WCA. La justificación de este coeficiente está relacionada, para algunos fluidos, con la presencia de efectos cuánticos (como el caso del Neón y en menor grado para el Argón). Pero también su utilización podría justificarse apelando a la desviación de la condición de “ideal” que presentan los fluidos cuando su temperatura se acerca a la del punto crítico, donde las fluctuaciones en la densidad divergen y con ellas divergen varias otras propiedades.

El DF propuesto fue convalidado verificando que la predicción para la tensión superficial de la interfase de contacto entre la fase líquida homogénea y la de vapor homogénea en coexistencia termodinámica a una temperatura fija es correcta (nótese que la interfase líquido-vapor es inhomogénea). Nuestra propuesta permite obtener resultados en todo el rango de temperaturas entre T_t y T_c del fluido. De esta manera hemos resuelto el inconveniente que presenta la propuesta de Ancilotto y colaboradores [5, 6], que da origen a divergencias que no permiten obtener soluciones numéricamente estables para temperaturas cercanas a T_t .

En el caso de fluidos adsorbidos sobre paredes planas, donde el fluido cercano a la pared es fuertemente inhomogéneo,

se reprodujeron correctamente perfiles de densidad determinados tanto mediante simulaciones de Monte Carlo [88, 96] como por medio de teorías no locales en el contexto de la DFT (para temperaturas alejadas de T_t).

Se analizaron también propiedades de mojado de superficies y cuestiones referentes a la transición de mojado. Estas propiedades fueron extraídas del análisis de la estructura de las isothermas de adsorción. En este caso algunos de los resultados más relevantes que hemos obtenido fueron:

i-Para el sistema Ar/CO₂ se pudo definir isothermas cuya estructura es más plausible que las reportadas en algunos trabajos [8].

ii-Para el sistema Ar/Rb, donde no existen prácticamente reportes sobre estudios de mojado de este sistema utilizando DFT, encontramos que existe mojado a diferencia de lo que señalan algunos resultados calculados mediante simulaciones numéricas de GCMC.

iii-En el sistema Ar/Au, se observa la aparición de una estructura de sub-monocapas. Este comportamiento es similar al reportado en la literatura [29].

iv-Encontramos valores de mojado y pre-mojado para el sistemas como: Xe/K, Xe/Na Xe/Li.

v-Complementario a los trabajos como el de las referencias [99] y[102] nosotros hemos logrado reproducir, para sistemas reales, como los constituidos por Xenón adsorbido sobre diversos sustratos, las estructuras de líneas de pre-mojado múltiples sobre las que se teoriza en estos trabajos.

En todos los casos se operó dentro del ensamble canónico, es decir con un sistema donde se mantenía constante el número de partículas de fluido (además de la temperatura y el volumen), aunque algunos resultados fueron reobtenidos trabajando dentro del ensamble grand canónico más representativo de lo que constituye un sistema real.

Se analizaron algunas propiedades de estos fluidos adsorbidos en ranuras conformadas por paredes idénticas. Respecto al perfil adsorbido se encontraron tanto perfiles que guardan la simetría del potencial externo aplicado así como perfiles que rompen esta simetría. Estas situaciones están en perfecto acorde con las reportadas en la literatura (Refs. [1, 2, 127, 128]).

Recientes resultados relacionados con la ruptura de la simetría del perfil de densidad, obtenidos en el contexto de la DFT, han sido reportados por Berim y Ruckenstein [3]. Respecto de esto, nosotros hemos podido reproducir por medio de nuestro funcional esos resultados y además establecimos una correlación entre densidad, temperatura y ruptura de simetría. Hemos hallado que la ruptura de simetría en el perfil de quien constituye el estado fundamental, se produce para cierto rango de densidades. Este rango constituye un conjunto continuo, donde las soluciones son estables (o metastables). A su vez, este rango depende de la temperatura de tal manera que a medida que esta aumenta, el rango de densidades para el cual el estado de más baja energía es asimétrico, se torna más estrecho.

Por otro lado conjeturamos acerca de la posible relación existente entre el fenómeno de ruptura y las propiedades de mojado sobre una pared. Hemos encontrado que la máxima temperatura para la cual aun existen soluciones asimétricas dentro de la ranura (conformada por dos paredes idénticas) se extiende por encima de la correspondiente temperatura de mojado de una de las paredes pero no mas allá de la temperatura crítica de pre-mojado que corresponde a esa pared. Es decir la temperatura de ruptura de simetría (que hemos definido como aquella por

encima de la cual no existen soluciones asimétricas para ningún rango de densidades) coincide con la temperatura crítica de pre-mojado. Estableciéndose de esta manera una relación entre dos fenómenos que en principio no parecen relacionados.

Por último se estudiaron ranuras abiertas, vale decir sistemas en contacto con un reservorio de partículas fluidas. Para ello se trabajó en el ensamble grand canónico.

En este caso las soluciones que se obtienen son aquellas que son estables (o metastables). Para estas ranuras también se obtuvieron soluciones, asociadas a estados fundamentales que rompen la simetría del potencial externo, pero a diferencia de la ranura cerrada solo una solución asimétrica posee el valor de potencial químico de coexistencia. Vale decir en este último caso, además de los dos estados simétricos estables que coexisten asociados a un único valor del potencial químico, aparece un tercer estado asimétrico, también estable, que posee el mismo valor de potencial químico y que luego puede pensarse que coexiste con los dos simétricos. Este hecho no fue reportado, hasta el momento, en ningún otro trabajo sobre el tema.

Las investigaciones realizadas en el marco de la presente Tesis dieron origen a los siguientes artículos:

- 1.- Density profiles of Ar adsorbed in slits of CO₂: Spontaneous symmetry breaking
L. Szybisz and S. A. Sartarelli
The Journal of Chemical Physics **128**, 124702-1/8 (2008).
- 2.- Adsorption of Ne on alkali surfaces studied with a density functional theory
S. A. Sartarelli, L. Szybisz, and Urrutia
Physical Review E **79**, 011603-1/8 (2009).
- 3.- Correlation between asymmetric profiles in slits and standard prewetting lines
S. A. Sartarelli and L. Szybisz
Papers in Physics, **1**, 010001-1/9 (2009).
- 4.- Adsorption of Ar on planar surfaces studied with a density functional theory
S. A. Sartarelli and L. Szybisz
Physical Review E **80**, 052602-1/4 (2009).
- 5.- Spontaneous Symmetry Breaking and first-order phase transitions of adsorbed fluids
S.A. Sartarelli, L. Szybisz, and I. Urrutia
International Journal of Bifurcation and Chaos **20**, 287-295 (2010).
- 6.- Confinement of Ar between two identical parallel semi-infinite walls
S. A. Sartarelli and L. Szybisz
The Journal of Chemical Physics **132**, 064701-1/8 (2010).
- 7.- Full correspondence between asymmetric filling of slits and first-order phase transition lines
L. Szybisz and S. A. Sartarelli
AIP Advances **1**, 042146-1/17 (2011).
- 8.- Adsorption of fluids on solid surfaces: A route toward very dense layers
S. A. Sartarelli and L. Szybisz

Physica B **407**, article in press (2012), doi:10.1016/j.physb.2011.12.086.

9.- Filling of planar slits of alkali metals with Ne: Correspondence of prewetting lines and the appearance of asymmetric profiles

S. A. Sartarelli and L. Szybisz

Physical Review E, sometido a referato.

Bibliografía

- [1] J. H. Sikkenk, J. O. Indekeu, J. M. J. van Leeuwen, and E. O. Vossnack, *Phys. Rev. Lett.* 59, 98 (1987).
- [2] J. H. Sikkenk, J. O. Indekeu, J. M. J. van Leeuwen, E. O. Vossnack, and A. F. Bakker, *J. Stat. Phys.* 52, 23 (1988).
- [3] G. O. Berim and E. Ruckenstein, *J. Chem. Phys.* 126, 124503 (2007).
- [4] L. Szybisz and S. A. Sartarelli, *J. Chem. Phys.* 128, 124702 (2008).
- [5] F. Ancilotto and F. Toigo, *Phys. Rev. B* 60, 9019 (1999).
- [6] F. Ancilotto, S. Curtarolo, F. Toigo, and M. W. Cole, *Phys. Rev. Lett.* 87, 206103 (2001).
- [7] A. Chizmeshya, M. W. Cole, and E. Zaremba, *J. Low Temp. Phys.* 110, 677 (1998).
- [8] G. Mistura, F. Ancilotto, L. Bruschi, and F. Toigo, *Phys. Rev. Lett.* 82, 795 (1999).
- [9] S. A. Sartarelli, L. Szybisz, and I. Urrutia, *Phys. Rev. E* 79, 011603 (2009).
- [10] S. A. Sartarelli and L. Szybisz, *Papers in Physics* 1, 010001 (2009).
- [11] S. A. Sartarelli and L. Szybisz, *Phys. Rev. E* 80, 052602 (2009).
- [12] S. A. Sartarelli, L. Szybisz, and I. Urrutia, *Inter. J. Bif. and Chaos* 20, 287 (2010).
- [13] S. A. Sartarelli and L. Szybisz, *Physica B* (2012), doi:10.1016/j.physb.2011.12.086.
- [14] L. Szybisz and S. A. Sartarelli, *AIP Advances* 1, 042146 (2011).
- [15] S. A. Sartarelli and L. Szybisz, *J. Chem. Phys.* 132, 064701 (2010).
- [16] S. A. Sartarelli and L. Szybisz, *Phys. Rev. E*, sometido a referato.
- [17] H. Margenau, *Rev. Mod. Phys.* 11, 1 (1939).
- [18] A. A. Abrahamson, *Phys. Rev.* 130, 693 (1963).
- [19] J. D. van del Waals, *Z. Phys. Chem.* 13, 657 (1894).
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [21] N. F. Carnahan and K. E. Starling, *J. Chem. Phys.* 51, 635 (1969).
- [22] P. Tarazona, *Phys. Rev. A* 31, 2672 (1985); Errata: *ib.* 32, E3148 (1985).
- [23] P. Tarazona, U. M. B. Marconi, and R. Evans, *Mol. Phys.* 60, 573 (1987).

- [24] A. Rosenfeld, Phys. Rev. Lett. 63, 980 (1989).
- [25] E. Kierlik and M. L. Rosinberg, Phys. Rev. A 42, 3382 (1990).
- [26] T. M. Squires and S. R. Quake, Rev. Mod. Phys. 77, 977 (2005).
- [27] S. Patchkovskii, J. S. Tse, S. N. Yurchenko, L. Zhechkov, T. Heine, and G. Seifert, Proceedings of the National Academy of Sciences 102, 10439 (2005).
- [28] P. G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quere, *Capillary and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves* (Springer-Verlag, New York, 2004).
- [29] L. W. Bruch, M. W. Cole, and E. Zaremba, *Physical Adsorption: Forces and Phenomena* (Dover Publishing, Mineola, New York, 2007).
- [30] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of simple liquids* (Elsevier, London, 2006).
- [31] N. Metropolis, A. W. Bosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, J. Chem. Phys. 21, 1087 (1953).
- [32] B. J. Alder and T. E. Wainwright, J. Chem. Phys. 27, 1208 (1957).
- [33] J. K. Percus and G. J. Yevick, Phys. Rev. 110, 1 (1958).
- [34] F. Lado, Phys. Rev. A 8, 2548 (1973).
- [35] R. Evans, Adv. Phys. 28, 143 (1979).
- [36] H. S. Wertheim, Phys. Rev. Lett. 10, 321 (1963).
- [37] L. Verlet and J. J. Weiss, Phys. Rev. A 5, 939 (1972).
- [38] J. A. Barker and D. Henderson, J. Chem. Phys. 47, 4714 (1967).
- [39] J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Andersen, J. Chem. Phys. 54, 5237 (1971).
- [40] D. A. Mc. Quarrie, *Statistical Mechanics* (Harper and Row, New York, 1973).
- [41] N. D. Mermin, Phys. Rev. 137, A1441 (1964).
- [42] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics* (Elsevier, Amsterdam, 1996).
- [43] K. Huang, *Statistical mechanics* (Wiley, New York, 1963).
- [44] P. G. Debenedetti, *Metastable liquids: Concepts and Principles* (Princeton Academic, New Jersey, 1996).
- [45] J. E. Mayer, J. Chem. Phys. 5, 67 (1937).
- [46] J. A. Barker, P. J. Leonard, and A. Pompe, J. Chem. Phys. 44, 4206 (1966).
- [47] F. H. Ree and W. G. Hoover, J. Chem. Phys. 40, 939 (1964).
- [48] P. Tarazona and R. Evans, Mol. Phys. 47, 1033 (1982).
- [49] P. Tarazona, Mol. Phys. 52, 81 (1984).
- [50] R. Evans, in *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, ed. D. Henderson (Dekker, New York, 1992).

- [51] S. Nordholm, M. Johnson, and B. C. Freasier, *Aust. J. Phys.* **33**, 2139 (1980).
- [52] P. Tarazona and R. Evans, *Mol. Phys.* **52**, 847, (1984).
- [53] W. A. Curtin and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* **32**, 2909 (1985).
- [54] A. R. Denton and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* **39**, 4701 (1989).
- [55] J. F. Lutsko and M. Baus, *Phys. Rev. A* **41**, 6647, (1990).
- [56] Y. Rosenfeld, *J. Chem. Phys.* **93**, 4305 (1990).
- [57] H. Reiss, H. L. Frisch, and J. L. Lebowitz, *J. Chem. Phys.* **31**, 369 (1959).
- [58] J. L. Lebowitz and J. S. Rowlinson, *J. Chem. Phys.* **41**, 133 (1964).
- [59] Y. Rosenfeld, M. Schmidt, H. Löwen, and P. Tarazona, *Phys. Rev. E* **55**, 4245 (1997).
- [60] P. Tarazona and Y. Rosenfeld, *Phys. Rev. E* **55**, R4873 (1997).
- [61] J. K. Percus, *J. Stat. Phys.* **15**, 505 (1976).
- [62] P. Tarazona, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 694 (2000).
- [63] P. Tarazona, *Physica A* **306**, 243 (2002).
- [64] P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, and A. V. Neimark, *Phys. Rev. E* **64**, 011602 (2001).
- [65] J. A. Barker and D. Henderson, *Rev. Mod. Phys.* **48**, 587 (1976).
- [66] J. K. Johnson, J. A. Zöllweg, and K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* **78**, 591 (1993).
- [67] B. Q. Lu, R. Evans, and M. M. T. Da Gama, *Mol. Phys.* **55**, 1319 (1985).
- [68] E. Bruno, C. Caccamo, and P. Tarazona, *Phys. Rev. A* **35**, 3 (1987).
- [69] N. F. Carnahan and K. E. Starling, *Phys. Rev. A* **1**, 1672 (1970).
- [70] R. Evans and P. Tarazona, *Phys. Rev. A* **5**, 1864 (1983).
- [71] V. A. Rabinovich, A. A. Vasserman, V. I. Nedostup, and L. S. Veksler, *Thermophysical Properties of Neon, Argon, Krypton and Xenon* (Hemisphere, Washington DC, 1988).
- [72] E. Kierlik and M. L. Rosinberg, *Phys. Rev. A* **44**, 5025 (1991).
- [73] S. M. Gatica, H. I. Li, R. A. Trasca, M. W. Cole, and R. D. Diehl, *Phys. Rev. B* **77**, 045414 (2008).
- [74] S. Curtarolo, M.W. Cole, and R. D. Diehl, *Phys. Rev. B* **70**, 115403 (2004).
- [75] E. A. Guggenheim, *J. Chem. Phys.* **13**, 253 (1945).
- [76] E. W. Lemmon, M. O. McLinden, and D. G. Friend, in *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69, ed. by P. J. Linstrom, W. G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899. <http://webbook.nist.gov>
- [77] S. T. Wu and G. S. Yan, *J. Chem. Phys.* **77**, 5799 (1982).
- [78] B. L. Smith, P. R. Gardner, and E. H. C. Parker, *J. Chem. Phys.* **47**, 1148 (1967).

- [79] B. Widom, *J. Chem. Phys.* 43, 3892 (1967).
- [80] J. Zollweg, G. Hawkins, and G. H. Benedek, *Phys. Rev. Lett.* 27, 1182 (1971).
- [81] R. H. Katyl and U. Ingard, *Phys. Rev. Lett.* 20, 248 (1968).
- [82] M. A. Bouchiat and J. Swift, *Phys. Rev.* 161, 89 (1968).
- [83] A. Trokhymchuk and J. Alexandre, *J. Chem. Phys.* 111, 8510 (1999).
- [84] J. Vrabec, G. K. Kedia, G. Fuchs, and H. Hasse, *Mol. Phys.* 104, 1509 (2006).
- [85] D. E. Sullivan and G. J. Stell, *Chem. Phys.* 69, 5450 (1978).
- [86] R. Evans, P. Tarazona, and U. M. B. Marconi, *Mol. Phys.* 50, 993 (1983).
- [87] D. E. Sullivan, D. Levesque, and J. J. Weis, *J. Chem. Phys.* 72, 1170 (1980).
- [88] S. Sokołowski and J. Fischer, *Mol. Phys.* 68, 647 (1989).
- [89] J. A. White, A. González, F. L. Román, and S. Velasco, *Phys. Rev. Lett.* 84, 1220 (2000).
- [90] F. Ricca, *Nuovo Cim. Suppl.* V, 339 (1967).
- [91] C. Ebner, W. F. Saam, *Phys. Rev. Lett.* 38, 1486 (1977).
- [92] W. F. Saam and C. Ebner, *Phys. Rev. A* 17, 1768 (1978).
- [93] E. Cheng, M. W. Cole, W. F. Saam, and J. Treiner, *Phys. Rev. B* 48, 18214 (1993).
- [94] E. Zaremba and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 13, 2270 (1976).
- [95] W. A. Steele, *Interaction of gases with solid surfaces* (Pergamon, Oxford, 1974).
- [96] M. J. Bojan, G. Stan, S. Curtarolo, W. A. Steele, and M. W. Cole, *Phys. Rev. E* 59, 864 (1999).
- [97] J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.* 66, 3667, (1977).
- [98] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* 57, 827 (1985).
- [99] R. Pandit, M. Schick, and M. Wortis, *Phys. Rev. B* 26, 5112 (1982).
- [100] E. Cheng, M. W. Cole, J. Dupont-Roc, W. F. Saam, and J. Treiner, *Rev. Mod. Phys.* 65, 557 (1993).
- [101] P. Tarazona and R. Evans, *Mol. Phys.* 48, 799 (1983).
- [102] R. Pandit and M. E. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* 51, 1772 (1983).
- [103] L. Szybisz, *Phys. Rev. B* 67, 132505 (2003).
- [104] E. Cheng, G. Mistura, H. C. Lee, M. H. W. Chan, M. W. Cole, C. Carraro, W. F. Saam, and F. Toigo, *Phys. Rev. Lett.* 70, 1854 (1993).
- [105] G. Mistura, H. C. Lee, and M. H. W. Chan, *J. Low Temp. Phys.* 96, 221 (1994).
- [106] D. Ross, P. Taborek, and J. E. Rutledge, *Phys. Rev. B* 58, R4274 (1998).
- [107] G. B. Hess, M. J. Sabatini, and M. H. W. Chan, *Phys. Rev. Lett.* 78, 1739 (1997).

- [108] J. Krim, J. G. Dash and J. Suzanne, Phys. Rev. Lett. 52, 640 (1984).
- [109] K. G. Sukhatme, J. E. Rutledge, and P. Taborek, Phys. Rev. Lett. 80, 129 (1998).
- [110] M. J. P. Nijmeijer, C. Bruin, A. F. Bakker, and J. M. J. van Leeuwen, Phys. Rev. B 44, 834 (1991).
- [111] J. R. Henderson, P. Tarazona, F. van Swol, and E. Velasco, J. Chem. Phys. 96, 4633 (1992).
- [112] V. B. Shenoy and W. F. Saam, Phys. Rev. Lett. 75, 4086 (1995).
- [113] S. Curtarolo, G. Stan, M. J. Bojan, M. W. Cole, and W. A. Steele, Phys. Rev. E 61, 1670 (2000).
- [114] P. J. Marshall, M. M. Szcześniak, J. Sadlej, G. Chałasiński, M. A. ter Horst and C. J. Jameson, J. Chem. Phys. 104, 6569 (1996).
- [115] M. Zeng, J. Mi, and C. Zhong, Phys. Rev. B 82, 125452 (2010).
- [116] K. G. Wilson, Phys. Rev. B 4, 3174 (1971); *ib.* 4, 3184 (1971).
- [117] J. A. White and S. Zhang, J. Chem. Phys. 99, 2012 (1993).
- [118] J. D. White, J. V. Lakin, M. A. Strauss, and R. D. Diehl, J. Chem. Phys. 101, 4445 (1994).
- [119] L. Szybisz and M. L. Ristig, Phys. Rev. B 40, 4391 (1989).
- [120] B. E. Clements, E. Krotscheck, and H. J. Lauter, Phys. Rev. Lett. 70, 1287 (1993).
- [121] L. Szybisz, Phys. Rev. B 58, 109 (1998).
- [122] A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, and A. Vishnyakov, Phys. Rev. E 65, 031505 (2002).
- [123] W. M. Saslow, G. Agnolet, C. E. Campbell, B. E. Clements, and E. Krotscheck, Phys. Rev. B 54, 6532 (1996).
- [124] J. R. Edison and P. A. Monson, J. Low Temp. Phys. 157, 395 (2009).
- [125] A. F. Bakker, *Thesis* (Technische Universiteit Delft, 1983).
- [126] A. F. Bakker and C. Bruin, in *Special Purpose Computers*, ed. B. J. Alder, (Academic, London, 1988).
- [127] M. J. P. Nijmeijer, C. Bruin, A. F. Bakker, and J. M. J. van Leeuwen, Physica A 160, 166 (1989).
- [128] M. J. P. Nijmeijer, C. Bruin, A. F. Bakker, and J. M. J. van Leeuwen, Phys. Rev. A 42, 6052 (1990).
- [129] E. Velasco and P. Tarazona, J. Chem. Phys. 91, 7916 (1989).
- [130] M. Merkel and H. Löwen, Phys. Rev. E 54, 6623 (1996).
- [131] W. Rżysko, A. Patrykiewicz, and S. Sokołowski, Phys. Rev. E 77, 061602 (2008).
- [132] R. H. Nilson and S. K. Griffiths, J. Chem. Phys. 111, 4281 (1999).
- [133] A. Maciołek, R. Evans, and N. B. Wilding, J. Chem. Phys. 119, 8663 (2003).
- [134] L. Mederos, *Física de Líquidos* (Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2004).