

Transiciones de orden-desorden de origen entrópico en el seno de un medio poroso

Luis Lafuente* y José A. Cuesta†

Grupo Interdisciplinar de Sistemas Complejos (GISC),
Departamento de Matemáticas, Universidad Carlos III de Madrid,
Avda. de la Universidad, 30, 28911 – Leganés, Madrid.

Los fenómenos de ordenación, como la transición de solidificación, en presencia de desorden¹ y confinamiento² son genuinamente interesantes, ya que la auto-organización compete con las ligaduras externas. Se han dedicado muchos esfuerzos para comprender la condensación en medios porosos,^{3–5} sin embargo, la solidificación bajo confinamiento no se ha terminado de entender.^{6,7}

En este trabajo, estudiamos la formación de fases estructuradas en un medio poroso combinando dos teorías recientes del funcional de la densidad (DFT). Ambas están basadas en la teoría de medidas fundamentales (FMT) de Rosenfeld⁸ y construyen el funcional a partir del límite cer-dimensional⁹. La primera técnica es la generalización de la FMT a modelos de red (LFMT).^{10,11} La segunda es una formulación de la DFT donde el funcional está directamente promediado sobre las realizaciones de la matriz;¹² a este método le denominaremos *quenched-annealed* (QA) DFT, ya que el funcional de energía libre depende explícitamente tanto del perfil de densidad de la matriz (congelada o *quenched*) como del fluido (*annealed*). La estructura coherente de la FMT nos permite formular una DFT para fluidos de red *quenched-annealed*. La motivación principal para considerar este problema es la simplicidad computacional que introduce el trabajar con un modelo de red en lugar de con uno continuo. En la red es posible considerar la matriz como un potencial externo y llevar a cabo la minimización libre del funcional. En el continuo esto supondría un trabajo numérico casi inabordable. Esencialmente, seguiremos la misma línea que la de las referencias 3, 7, 7, aunque en lugar de estudiar la condensación estudiaremos transiciones de fase de ordenamiento. A pesar de que nos hemos centrado en las propiedades de equilibrio, también hemos buscado fenómenos de histéresis en las isothermas de adsorción, no encontrando ningún comportamiento de este tipo.

Como un modelo sencillo, tanto como para el adsorbente como para la matriz, hemos usado partículas cuadradas en una red bidimensional (exclusión a primeros y segundos vecinos). Este modelo ha sido estudiado, en ausencia de matriz, con la LFMT,¹¹ presentando una transición fluido-columnar. La interacción entre las partículas de adsorbente y adsorbente-matriz es de repulsión dura, mientras que las partículas de la matriz interaccionan entre sí de manera ideal.

Este sistema ha sido estudiado con los dos métodos anteriormente descritos. Los resultados se muestran en la figura. Podemos comprobar como la QA DFT predice una transición fluido-columnar que desaparece cuando el desorden alcanza un valor crítico, que coincide aproximadamente con el umbral

de percolación de la matriz. La comparación de los resultados de ambas teorías pone de manifiesto los aciertos y debilidades de la QA DFT, información de gran interés si se quiere proponer una mejora de la misma.

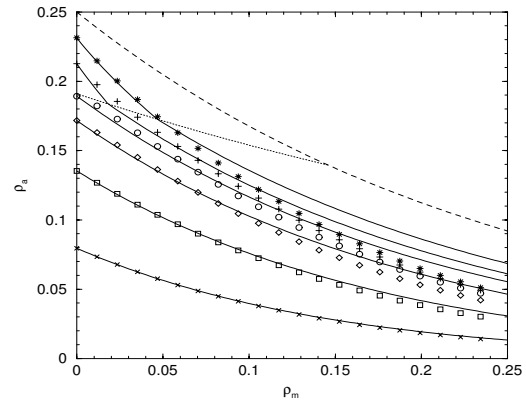


Figura 1. Densidad de adsorción ρ_a en el interior de un medio poroso de densidad ρ_m para distintos valores de la fugacidad. Las líneas sólidas representan los resultados de la DFT *prepromediada*, mientras que los símbolos representan los correspondientes de tratar la matriz como un campo externo. La línea de trazos representa la transición fluido-columnar.

* llafuent@math.uc3m.es

† cuesta@math.ucm3m.es

¹ L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan y M. Sliwinski-Bartkowiak, Rep. Prog. Phys. **62**, 1573 (1999).

² R. Evans, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 8989 (1990).

³ E. Kierlik, P. A. Monson, M. L. Rosinberg, L. Sarkisov y G. Tarjus, Phys. Rev. Lett. **87**, 055701 (2001).

⁴ E. Kierlik, P. A. Monson, M. L. Rosinberg y G. Tarjus, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 9295 (2002).

⁵ M. L. Rosinberg, E. Kierlik y G. Tarjus, cond-mat/0206108 (2002).

⁶ F. Thalmann, C. Dasgupta y D. Feinberg, Europhys. Lett. **50**, 54 (2000).

⁷ C. Dasgupta y O. T. Valls, Phys. Rev. E **62**, 3648 (2000).

⁸ Y. Rosenfeld, Phys. Rev. Lett. **63**, 980 (1989).

⁹ P. Tarazona y Y. Rosenfeld, Phys. Rev. E **55**, R4873 (1997).

¹⁰ L. Lafuente y J. A. Cuesta, Phys. Rev. Lett. **89**, 145701 (2002).

¹¹ L. Lafuente y J. A. Cuesta, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 12079 (2002).

¹² M. Schmidt, Phys. Rev. E **66**, 041108 (2002).