

Función de distribución radial en un fluido pozo cuadrado con núcleo penetrable

Riccardo Fantoni*, Achille Giacometti*, Alexandr Malijevský† y Andrés Santos‡
Departamento de Física, Universidad de Extremadura, 06071 Badajoz

Los fluidos complejos de materia “blanda” constituyen un tema interdisciplinar de interés en física, química y ciencia de materiales. A pesar de algunos rasgos distintivos y específicos, esos sistemas pueden describirse mediante modelos simples en los que las partículas interactúan a través de un potencial de pares que combina una fuerte y abrupta repulsión a distancias cortas con una atracción débil a distancias mayores. Algunos ejemplos incluyen las interacciones entre partículas coloidales con una capa polimérica, efectos de solvatación y enlace hidrófobo en micelas inversas en microemulsiones de agua en aceite o efectos de penetrabilidad y solapamiento en cadenas poliméricas en buenos solventes.

En este trabajo nos hemos centrado en fluidos cuyas partículas interactúan mediante un potencial que posee (i) una barrera repulsiva de altura ϵ_r hasta distancias inferiores a un cierto valor σ y (ii) un pozo atractivo de profundidad ϵ_a y de anchura Δ . Nos referiremos a este modelo como el de “pozo cuadrado penetrable” (“penetrable square-well”, PSW). Es un modelo muy flexible, ya que incluye como casos especiales el potencial de esfera dura ($\epsilon_r \rightarrow \infty$ y $\epsilon_a \rightarrow 0$), el SW convencional ($\epsilon_r \rightarrow \infty$), el de esferas duras adhesivas ($\epsilon_r \rightarrow \infty$, $\epsilon_a \rightarrow \infty$ y $\Delta \rightarrow 0$) y el de esferas penetrables ($\epsilon_a \rightarrow 0$ ó $\Delta \rightarrow 0$).

Al objeto de obtener información útil sobre las peculiaridades intrínsecas de este modelo de interacción, hemos considerado en este trabajo la versión unidimensional del modelo PSW, quedando la versión tridimensional para un futuro estudio. Hay que hacer notar que el carácter acotado del potencial hace que el caso unidimensional no sea en absoluto trivial y que su solución exacta no sea conocida. Como paso previo hemos analizado las condiciones que han de verificarse para garantizar la existencia de una descripción termodinámica estable¹, resultando que $\epsilon_r > 2\epsilon_a$ es una condición suficiente. A continuación hemos obtenido de modo exacto las propiedades estructurales hasta segundo orden en la densidad y las propiedades termodinámicas hasta el nivel del cuarto coeficiente del virial. Para ello hemos explotado el hecho de que los diagramas del modelo PSW son exactamente los mismos que los del modelo SW, excepto que cada uno tiene un peso igual a una cierta potencia del parámetro de penetrabilidad $x \equiv 1 - e^{-\epsilon_r/k_B T}$.

Posteriormente, además de obtener numéricamente las soluciones de las ecuaciones integrales clásicas de líquidos (PY y HNC), hemos desarrollado dos aproximaciones *analíticas* semejantes a las propuestas recientemente para el caso de esferas penetrable² y hemos comparado los resultados teóricos con nuestras propias simulaciones de Monte Carlo. Para las aproximaciones analíticas hemos considerado dos enfoques complementarios: una aproximación de alta penetrabilidad (HPA) y otra de baja penetrabilidad (LPA). La primera consiste en extrapolar a

valores finitos (pero pequeños) de x el resultado que se obtiene de modo exacto en el límite $x \rightarrow 0$, en cuyo caso es posible resumir la serie resultante de retener, a cada orden en densidad, el diagrama dominante. Por otro lado, la LPA se basa en una extensión a ϵ_r finito (pero grande) de la solución exacta del modelo SW ($\epsilon_r \rightarrow \infty$).

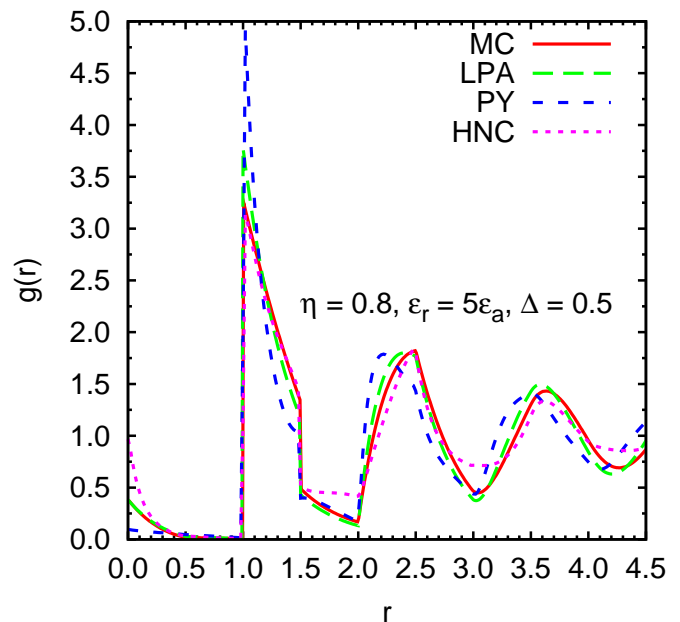


Figura 1. Función de distribución radial para $\epsilon_r/\epsilon_a = 5$, $\Delta/\sigma = 0.5$, $k_B T/\epsilon_r = 0.2$ y $\eta = 0.8$.

Los resultados muestran que la LPA describe de modo muy preciso el comportamiento del sistema para valores suficientemente pequeños de $k_B T/\epsilon_r$, incluso a densidades elevadas. Al aumentar la temperatura las predicciones de la LPA se tornan menos fiables, pero es entonces cuando la HPA presenta un buen acuerdo. Respecto a las soluciones numéricas de las teorías PY y HNC, la primera es en general bastante deficiente, mientras que la segunda proporciona excelentes resultados, excepto para valores pequeños de $k_B T/\epsilon_r$.

* Dipartimento di Chimica Fisica, Università di Venezia, Venezia, Italia

† Department of Chemical Engineering and Chemical Technology, Imperial College, London, United Kingdom

‡ andres@unex.es

<http://www.unex.es/fisteor/andres/>

¹ M. E. Fisher and D. Ruelle, J. Math. Phys. **7**, 260 (1966).

² Al. Malijevský and A. Santos, J. Chem. Phys. **124**, 074508 (2006); Al. Malijevský, S. B. Yuste, and A. Santos, Phys. Rev. E **76**, 021504 (2007)