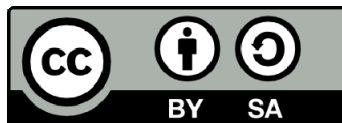




UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Simulació de sistemes iònics

Joaquim Trullàs Simó



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- Compartiqual 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - Compartiqual 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0. Spain License.**

Departament de Física Fonamental
Facultat de Física
Universitat de Barcelona



SIMULACIÓ DE SISTEMES IÒNICS

Memòria del treball realitzat per
Quim Trullàs i Simó, sota la direcció del
Dr. Antoni Giró i Roca, per a optar al
grau de Doctor en Ciències Físiques.

Barcelona, abril del 1990.

AGRAÏMENTS:

Agraeixo molt sincerament als Drs. Antoni Giró i Joan Angel Padró la feina que han realitzat en la direcció i co-direcció, respectivament, d'aquest treball, així com el fet d'haver-me donat l'oportunitat d'integrar-me en el grup de recerca que dirigeixen. També vull felicitar-los per l'esperit d'equip que han sabut donar a aquest grup, i animar-los a que continuïn aquesta tasca.

També vull agrair:

- A la Dra. Elvira Guàrdia l'ajuda facilitada en aquells aspectes relatius a la dinàmica de Langevin, la paciència que ha tingut per a llegir aquesta memòria i les enriquidores aportacions que ha fet.

- Als Drs. Moises Silbert i Juan Luis Gómez la informació que ens han donat relativa a les sals superiòniques i a les dissolucions electrolítiques, respectivament.

- A tots els companys de la secció d'Informàtica del Departament de Física i Enginyeria Nuclear, les petites aportacions que d'una o altra manera han facilitat la realització d'aquest treball.

Finalment vull donar les gràcies a les divinitats egípcies Isis, Horus i Osiris, i a la deessa grega Atenea, que amb els seus grans poders de rapidesa de càlcul i capacitat de memòria han fet possibles totes les simulacions que he realitzat; als summes sacerdots del temple del Laboratori de Càlcul de la Facultat d'Informàtica, Enric Ribot i Carles Corcoll, que sempre han intercedit davant dels déus per a resoldre els problemes tècnics que han anat sorgint; i als acòlits, Elvira, Conxita, Toni, Vicenç, ..., que m'han ajudat en tots els rituals de la recollida de llistats, gravació de cintes, recuperació de fitxers, etc.

ÍNDIX

- INTRODUCCIÓ	1
- CAPÍTOL PRIMER	9
SIMULACIÓ DINÀMICA DE SISTEMES DE N PARTÍCULES INTERACTIVES	
1.1 INTRODUCCIÓ	
1.1.a Els nivells de descripció de Born-Oppenheimer i de McMillan-Mayer	13
1.1.b Mètodes de simulació per ordinador	17
1.2 CONDICIONS DE CONTORN PERIÒDIQUES	
1.2.a Descripció de les condicions de contorn periòdiques	21
1.2.b Càlcul de les interaccions	24
1.3 DINÀMICA MOLECULAR	
1.3.a Integració numèrica de les equacions clàssiques del moviment d'un sistema de N partícules interactives	31
1.3.b Inicialització d'una sèrie de dinàmica molecular	34
1.4 DINÀMICA DE LANGEVIN	
1.4.a Les equacions de Langevin	37
1.4.b La dinàmica de Langevin ordinària	39
1.4.c La dinàmica de Langevin generalitzada	43
1.4.d Modelització dels sistemes al nivell MM	48

1.5	SIMULACIÓ DE SISTEMES IÒNICS	
1.5.a	El llarg abast de la interacció coulombiana	53
1.5.b	El mètode d'Ewald	54
1.5.c	Error de truncació de les sèries d'Ewald	58
1.5.d	Optimització del mètode d'Ewald. Doble pas d'integració	62
1.6	CÀLCUL DE PROPIETATS	
1.6.a	La funció de distribució radial	67
1.6.b	Funcions de correlació temporals	68
1.6.c	Coeficients de difusió i conductivitat elèctrica	72
1.6.d	Sistemes binaris	74
	- CAPÍTOL SEGON	79
	DINÀMICA MOLECULAR DE SALS FOSSES	
2.1	INTRODUCCIÓ	
2.1.a	Simulacions i experiments de sals foses	83
2.1.b	Propietats dels halurs alcalins foses	85
2.1.c	El clorur de coure fos, un cas atípic	89
2.1.d	Sals superiòniques	90
2.1.e	Els halurs de coure i de plata	93
2.2	OBJECTIUS I DESCRIPCIÓ DEL TREBALL	
2.2.a	Objectius	101
2.2.b	Sistemes simulats	103
2.2.c	Detalls de les simulacions	108

2.3	ESTUDI DELS HALURS DE COURE I DE PLATA	
2.3.a	Propietats estructurals dels halurs de coure i de plata fosos	111
2.3.b	Propietats dinàmiques dels halurs de coure i de plata fosos	115
2.3.c	L'AgI en fase sòlida amorfa	122
2.4	EFFECTES DEL TAMANY I LA CÀRREGA DELS IONS	
2.4.a	Efectes de la interacció coulombiana en les propietats del NaCl fos	127
2.4.b	Efectes de la interacció coulombiana en les propietats estructurals dels halurs de coure fosos	130
2.4.c	Efectes del tamany dels ions en les propietats dinàmiques dels halurs de coure fosos	134
2.4.d	Efectes de la interacció coulombiana en les propietats dinàmiques dels halurs de coure fosos	138
2.5	CORRELACIONS TEMPORALS ENTRE PARTÍCULES DIFERENTS	
2.5.a	Característiques generals: El NaCl ⁰ com exemple	143
2.5.b	Correlacions temporals entre partícules diferents en el cas del NaCl fos	152
2.5.c	Correlacions temporals entre partícules diferents en els halurs de coure fosos.	155
	- CAPÍTOL TERCER	161
	DINÀMICA DE LANGEVIN DE DISSOLUCIONS IÒNIQUES AQUOSES	
3.1	INTRODUCCIÓ	
3.1.a	Potencials efectius de sals dissoltes en aigua	165
3.1.b	Estudis de dissolucions iòniques aquoses al nivell MM	171

3.2	OBJECTIUS I DESCRIPCIÓ DEL TREBALL	
3.2.a	Models simulats	175
3.2.b	Parelles de ions associats i el seu temps de vida mitja	183
3.2.c	Detalls de les simulacions	187
3.3	ESTUDI COMPARATIU CONSIDERANT DIFERENTS POTENCIALS EFECTIUS	
3.3.a	Propietats estructurals i de transport	191
3.3.b	Associació iònica	195
3.4	ESTUDI COMPARATIU CONSIDERANT DIFERENTS FUNCIONS MEMÒRIA	
3.4.a	Propietats estructurals i de transport	201
3.4.b	Associació iònica	203
3.5	ESTUDI DE LES PROPIETATS DELS IONS EN FUNCIÓ DE LA CONCENTRACIÓ	
3.5.a	Propietats estructurals i de transport	211
3.5.b	Associació iònica	215
	- CONCLUSIONS I PERSPECTIVES	219
	- APÈNDIXS	
	APÈNDIX A: RESUM DE MECÀNICA ESTADÍSTICA (NOTACIÓ)	229
A1	INTRODUCCIÓ	
A1.a	Els mètodes de Boltzmann i de Gibbs	234
A2.b	L'equació de Liouville	236
A2.c	Funcions de correlació	237

A2	SISTEMES UNICOMPONENTS	
A2.a	Notació bàsica	243
A2.b	Densitats de probabilitat en l'espai fàsic	244
A2.c	Densitats de partícules	246
A2.d	Sistemes homogenis	247
A2.e	La funció de distribució radial	249
A2.f	Funcions de correlació espacials	250
A2.g	Funcions de van Hove	251
A2.h	Funcions de correlació entre velocitats	255
A2.i	Funcions de correlació entre desplaçaments	258
A3	SISTEMES MULTICOMPONENTS	
A3.a	Notació bàsica	263
A3.b	Densitats de probabilitat i de partícules	264
A3.c	Sistemes homogenis	267
A3.d	Funcions de van Hove	269
A3.e	Funcions de correlació entre velocitats	271
A3.f	Funcions de correlació entre desplaçaments	276
A3.g	Sistemes iònics	281
	APÈNDIX B: PROPIETATS DE TRANSPORT	285
B1	INTRODUCCIÓ	
B1.a	Els coeficients de transport	287
B1.b	El règim hidrodinàmic, el cinètic i el de la partícula lliure	288
B1.c	Apunts de la teoria de la termodinàmica del no equilibri	290
B1.d	Fenòmens difusius i sistemes de referència	295
B1.e	Fenòmens difusius a temperatura i pressió constants	297

B2	ELS COEFICIENTS DE DIFUSIÓ I LA CONDUCTIVITAT ELÈCTRICA	
B2.a	El moviment brownià i el coeficient d'autodifusió	301
B2.b	L'equació de Langevin	303
B2.c	Difusió en sistemes binaris i el coeficient de difusió mutu	304
B2.d	El coeficient d'autodifusió, un cas límit del coeficient de difusió mutu	308
B2.e	La teoria de la resposta lineal i la conductivitat elèctrica	311
B2.f	Els coeficients de difusió 'distinct'	315
		321
	- REFERÈNCIES	

INTRODUCCIÓ

INTRODUCCIÓ

La història de la simulació de sistemes de N cossos pot resumir-se breument dient que aquesta ha anat evolucionant dels primers estudis de líquids simples a l'estudi de sistemes cada vegada més complexes (sals foses, líquids moleculars, dissolucions, macromolècules, interfases, reaccions químiques, polimers,...). Aquesta evolució ha estat possible gràcies, d'una banda, al gran progrés tecnològic dels ordinadors, i de l'altra, al desenvolupament de nous mètodes i tècniques de simulació.

Aquesta línia d'evolució cap a l'estudi de sistemes més complexes és precisament la que s'està seguint en el grup de simulació integrat per membres de la Secció d'Informàtica del Departament de Física i Enginyeria Nuclear de la Universitat Politècnica de Catalunya i del Departament de Física Fonamental de la Universitat de Barcelona. Abans de l'inici d'aquest treball, s'havia aplicat la dinàmica molecular a l'estudi de líquids simples, i es començava a preparar el camí per a poder estudiar sistemes més complexes; d'una banda, s'havia desenvolupat un programa de dinàmica de Langevin per a poder simular dissolucions considerant explícitament només el solut, i de l'altra, s'acabava d'implementar el mètode d'Ewald al programa de dinàmica molecular per a poder simular sistemes iònics com les sals foses. Aleshores, seguint aquesta línia de progressió, en aquest treball hem estudiat:

- a) Sals foses aplicant la dinàmica molecular (AgI, CuI, CuBr, CuCl i NaCl).
- b) Dissolucions iòniques aquoses aplicant la dinàmica de Langevin (NaCl-aq).

El principal problema de la simulació de sistemes iònics és que exigeix un temps de càlcul considerablement superior al de les simulacions de líquids simples. Per aquesta raó un objectiu previ als dos anteriors era optimitzar el càlcul de les sèries d'Ewald. Així, hem fet un estudi dels errors de truncació que es fan al calcular aquestes sèries per tal

d'optimitzar l'elecció dels diferents paràmetres que intervenen, i també hem incorporat el mètode del doble pas d'integració que permet reduir considerablement el temps de càlcul a l'hora de simular dissolucions electrolítiques.

A partir de les simulacions es pot calcular un gran nombre de propietats que augmenta amb la complexitat dels sistemes. Abans d'iniciar aquest treball, en el nostre grup es disposava d'un conjunt de programes que permetien calcular les propietats termodinàmiques, les funcions de distribució radial, i propietats de transport individuals com són les funcions d'autocorrelació de velocitats, els desplaçaments quadràtics mitjos i els coeficients d'autodifusió. Si bé aquestes no són les úniques propietats que es poden calcular al simular líquids simples, sí que permeten fer un estudi força complet d'aquests sistemes. L'estudi de sistemes iònics, però, exigeix ampliar el conjunt de propietats que es calculen, si més no, amb una propietat com és la conductivitat elèctrica. Així, hem elaborat un programa per a calcular la conductivitat elèctrica. A més a més, hem ampliat el conjunt de programes a altres propietats de transport col·lectives de recent formulació com són les funcions de correlació temporals entre partícules diferents i els coeficients de difusió 'distinct'.

Un dels fenòmens més suggerents a l'hora d'estudiar les dissolucions electrolítiques és el de l'associació iònica. Per aquest motiu també hem elaborat un programa que ens permet calcular el nombre de parelles de ions que hi ha associats en una configuració i el temps que ho estan. L'anàlisi d'aquestes propietats pot considerar-se com un primer pas per a un futur estudi de reaccions químiques.

La simulació de sals foses l'hem centrat en les sals superiòniques com els halurs de coure i de plata. Aquestes sals es caracteritzen perquè en la fase sòlida i a temperatures prou elevades tenen una conductivitat específica superior a $1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ deguda a la mobilitat de només una classe de ions, la qual cosa les diferencia dels halurs alcalins que en fase sòlida són aïllants a qualsevol temperatura. A més a més, l'únic experiment de difracció de neutrons amb el mètode de la substitució d'isòtops que s'ha aplicat a una d'aquestes sals en fase líquida, el CuCl fos, posa de manifest que la seva estructura és molt diferent de la típica dels halurs alcalins

fosos. Aleshores, considerant uns potencials recentment proposats que semblen adequats per als halurs de coure i de plata, hem aplicat per primera vegada la dinàmica molecular per a estudiar quatre d'aquestes sals en fase líquida, l'AgI, el CuI, el CuBr i el CuCl, i veure si encara mantenen el seu comportament superiònic un cop fosos. Paral·lelament, també hem simulat el NaCl per a fer un estudi comparatiu entre un halur alcalí típic i els halurs de coure i de plata.

L'estudi de dissolucions iòniques aquoses a partir de la dinàmica de Langevin l'hem realitzat considerant diferents models del NaCl dissolt en aigua. Aquests models vénen donats pels potencials de força mitja entre els ions i les funcions memòria de cada classe de ions. Els potencials de força mitja proposats més recentment es caracteritzen per la seva forma oscil·latòria, la qual cosa els diferencia dels potencials anteriors que no són oscil·latoris. Aquesta diferència entre aquests dos tipus de potencials implica que les propietats dels ions en un i altre cas poden ser molt diferents. D'altra banda, en les poques simulacions de dinàmica de Langevin que s'havien realitzat només es consideraven coeficients de fregament constants en el temps, però tenint en compte els resultats de les simulacions de dinàmica molecular d'un ió en aigua realitzades per altres autors, sembla que s'haurien de considerar funcions memòria propiament dites, és a dir, coeficients de fregament amb dependència temporal que tinguin en compte la història previa del ió. Així, en aquest treball hem fet un estudi de com diferents potencials i diferents funcions memòria afecten a les propietats estructurals i dinàmiques dels ions en les dissolucions, i als fenòmens d'associació iònica.

L'esquema que hem seguit en aquesta memòria és el següent:

Al primer capítol fem una introducció als mètodes de simulació en general (seccions 1.1 i 1.2) comentant més detingudament els dos mètodes que hem utilitzat; la dinàmica molecular (secció 1.3) i la dinàmica de Langevin (secció 1.4). Després expliquem el mètode d'Ewald, presentem l'estudi que hem fet dels errors de truncació de les sèries d'Ewald i expliquem el mètode d'optimització del doble pas d'integració (secció 1.5). Finalment fem un resum de les diferents propietats que hem estudiat, destacant les funcions

de correlació temporals entre partícules diferents i els coeficients de difusió 'distinct' (secció 1.6).

Al segon capítol presentem l'estudi de sals foses que hem fet a partir de la dinàmica molecular. Primer introduïm el tema de les sals foses en general i de les sals superiòniques en concret (secció 2.1), i tot seguit plantegem els diferents objectius que volem assolir indicant l'esquema dels passos seguits (secció 2.2). A continuació presentem els resultats de les simulacions de dinàmica molecular dels quatre halurs de coure i de plata foses que hem estudiat, l'AgI, el CuI, el CuBr i el CuCl (secció 2.3). Per tal d'entendre millor el comportament d'aquests sistemes hem comparat aquests resultats amb els que hem obtingut al simular el NaCl fos i tres sistemes d'esferes toves sense càrrega (secció 1.4). Finalment estudiem les funcions de correlació temporals entre partícules diferents i els coeficients de difusió 'distinct' resultants de les simulacions dels sistemes que acabem de citar.

Al tercer capítol presentem l'estudi que hem fet de dissolucions iòniques aquoses a partir de les simulacions de dinàmica de Langevin considerant diferents models del NaCl dissolt en aigua. Prèviament resumim les característiques dels principals models de dissolucions electrolítiques proposats per diferents autors (secció 3.1), descrivim els models que hem simulat i indiquem els detalls de les simulacions destacant com hem estudiat els fenòmens d'associació iònica (secció 3.2). L'estudi pròpiament dit de les dissolucions iòniques aquoses l'hem dividit en tres parts. A la primera estudiem la influència de diferents potencials efectius en les propietats dels ions (secció 3.3), a la segona la influència de diferents funcions memòria (secció 3.4) i a la tercera estudiem les propietats dels ions en funció de la concentració (secció 3.5).

Finalment resumim les conclusions més destacables d'aquest treball i indiquem possibles perspectives.

Aquest treball l'hem completat amb dos apèndixs. Al primer (apèndix A) fem un resum d'alguns conceptes de la mecànica estadística clàssica (secció A1) i explicitem les definicions de les diferents funcions de correlació. Per tal de facilitar la seva comprensió, primer ens limitem a les propietats

dels sistemes unicomponents (secció A2) i després les ampliem a sistemes multicomponents (secció A3). Al segon apèndix (apèndix B) resumim algunes idees bàsiques relacionades amb els fenòmens de transport (secció B1) i donem les diferents relacions entre les funcions de correlació temporals i els coeficients de difusió i la conductivitat (secció B2).

Part del contingut d'aquest treball s'ha publicat o està a punt de publicar-se en els següents articles:

A. J. Stafford, M. Silbert, J. Trullàs i A. Giró. 'Potentials and Correlation Functions for de Copper-Halide and Silver-Iodide Melts. I: Static Correlations'. J. Phys: Cond. Matter. (Enviat i pendent de lleugera revisió).

J. Trullàs, A. Giró i M. Silbert. 'Potentials and Correlation Functions for de Copper-Halide and Silver-Iodide Melts. II: Time Correlation Functions and Ionic Transport Properties'. J. Phys: Cond. Matter. (Enviat i pendent de lleugera revisió).

J. Trullàs, A. Giró i J. A. Padró. 'Langevin Dynamics Simulation of Ions in Solution: Influence of the Solvent Estructure'. J. Chem. Phys. 91, 539. (1989).

J. Trullàs, A. Giró i J. A. Padró. 'Langevin Dynamics of Electrolyte Solutions: Influence of Friction and Random Forces'. J. Chem. Soc. Faraday Trans. (En premsa).

J. Trullàs, A. Giró i J. A. Padró. 'Langevin Dynamics of NaCl Electrolyte Solutions at Different Concentrations'. J. Chem. Phys. (Enviat i pendent de lleugera revisió).

CAPÍTOL PRIMER

SIMULACIO DINÀMICA DE SISTEMES DE N PARTÍCULES INTERACTIVES

En aquest capítol exposem les idees bàsiques de la simulació dinàmica de sistemes constituïts per N partícules interactives.

Primer fem una introducció als mètodes de simulació per ordinador en general (secció 1.1) i veiem com es necessari imposar les condicions de contorn periòdiques i com això afecta a l'hora de calcular les interaccions entre les partícules (secció 1.2).

Després comentem els mètodes de simulació de la dinàmica molecular (secció 1.3) i de la dinàmica de Langevin, tant l'ordinària com la generalitzada, (secció 1.4).

A continuació plantegem els problemes que comporten les simulacions de sistemes iònics com a conseqüència del llarg abast de la interacció coulombiana i com poden suavitzar-se gràcies al mètode d'Ewald (secció 1.5).

Finalment indiquem totes les propietats que hem calculat al llarg d'aquest treball, i com es calculen des del punt de vista de la simulació (secció 1.6).

1.1 INTRODUCCIÓ

1.1.a ELS NIVELLS DE DESCRIPCIÓ DE BORN-OPPENHEIMER I DE McMILLAN-MAYER

A l'hora de descriure microscòpicament un sistema pot fer-se a diferents nivells. En aquest apartat comentem els tres nivells als quals poden estudiar-se els sistemes químics, això és (Friedman, 1985. Capítol 4), el nivell de Schrödinger, el de Born-Oppenheimer i el de McMillan-Mayer, fent-ho més extensament en els dos últims perquè són els nivells als quals hem estudiat diferents sistemes en aquest treball.

Al nivell de Schrödinger es considera que els components més elementals són els nuclis atòmics i els electrons. L'estudi d'un sistema a aquest nivell, donat el seu hamiltonià, s'ha de fer aplicant la mecànica quàntica.

Al nivell de Born-Oppenheimer (BO) es considera que els components més elementals d'un sistema són els àtoms i les molècules. L'estat microscòpic d'un sistema a aquest nivell queda caracteritzat pels moments i posicions del centre de masses dels àtoms, i la seva evolució dinàmica queda determinada per les equacions clàssiques del moviment. Així doncs, el model d'un sistema de N partícules al nivell BO ve donat per un hamiltonià que pot expressar-se segons

$$H_N(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \sum_{k=1}^N \frac{(\vec{p}_k)^2}{2m_k} + U(\vec{r}^N) \quad (1.6.1)$$

on m_k és la massa de cada àtom, $U(\vec{r}^N)$ l'energia potencial i, com a l'apèndix A, $\vec{r}^N = \{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\}$ i $\vec{p}^N = \{\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N\}$.

Aquest hamiltonià és el resultat de promitjar els efectes dels electrons al nivell de Schrödinger i fer l'aproximació a la mecànica clàssica.

L'energia potencial, també anomenada potencial d'interacció, pot descomposar-se en diferents termes que depenen de les posicions dels àtoms individuals, de les parelles d'àtoms (o doblats), dels triplets, ...,etc, és

a dir,

$$U(\vec{r}^N) = \sum_{k=1}^N \phi_k(\vec{r}_k) + \sum_{k=1}^N \sum_{j>k}^N \phi_{kj}(\vec{r}_k, \vec{r}_j) + \sum_{k=1}^N \sum_{j>k}^N \sum_{l>j>k}^N \phi_{kjl}(\vec{r}_k, \vec{r}_j, \vec{r}_l) + \quad (1.1.2)$$

El primer terme, $\phi_k(\vec{r}_k)$, té en compte els efectes de les forces externes. $\phi_{kj}(\vec{r}_k, \vec{r}_j)$, rep el nom de potencial d'interacció entre parelles, és el més important, només depèn de la separació entre dos àtoms $r_{k,j} = |\vec{r}_k - \vec{r}_j|$, per la qual cosa també s'escriu $\phi_{kj}(r_{k,j})$, i $-\text{grad}_k \phi_{kj}(r_{k,j})$ és la força que es farien dos àtoms lliures, és a dir, sense la presència dels altres. Els termes associats als triplets o superiors, són termes correctors que tenen en compte les modificacions produïdes per la presència de tres o més àtoms a la interacció entre dos àtoms lliures.

En la majoria de teories de la mecànica estadística, per a poder calcular les propietats termodinàmiques i estructurals d'un sistema, s'acostuma a suposar que el potencial d'interacció és additiu a parelles, és a dir, que pot expressar-se com la suma de potencials entre parelles, ja que sino les expressions formals que relacionen l'energia potencial amb les diferents propietats són pràcticament inabordables. En absència de forces externes, una primera aproximació de potencials additius a parelles ve donada per (1.1.2) si es considera que els termes relacionats amb més de dos àtoms són menyspreables. Si aquesta aproximació no és prou acurada, aleshores, s'acostuma a treballar amb potencials efectius entre parelles en els quals, en la interacció entre dos àtoms lliures s'inclouen els efectes promitjats dels termes superiors. Així, els potencials additius a parelles, tant si els potencials entre les parelles de partícules són efectius com si no ho són, poden escriure's

$$U(\vec{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N \phi_{kj}(r_{k,j}) \quad (1.1.3)$$

En el cas de sistemes unicomponents, és a dir, formats per àtoms d'una mateixa classe, $\phi_{kj}(r_{k,j})$ s'escriu $\phi(r)$, i en el cas de sistemes multicomponents, si un dels dos àtoms pertany a la classe α i l'altre a la classe β , s'escriu $\phi_{\alpha\beta}(r)$, on ja s'enten que r fa referència a la distància de separació entre els dos àtoms.

Si en un sistema només es consideren explícitament una part dels àtoms o molècules que el constitueixen, la seva descripció correspon al nivell de McMillan-Mayer (MM). Generalment, els sistemes susceptibles d'ésser estudiats a aquest nivell són les dissolucions, de manera que les partícules de solut són les que es consideren explícitament i la resta són les de dissolvent.

Per a estudiar teòricament dissolucions al nivell MM des d'un punt de vista estàtic, és a dir, per a calcular les propietats estructurals i termodinàmiques d'excés del solut, pot intentar-se aplicar la teoria de McMillan-Mayer (Friedman, 1985. Capítol 10). El principal resultat d'aquesta teoria és que les propietats estructurals i termodinàmiques d'excés del solut vénen donades formalment per expressions anàlogues a les que s'obtenen a l'aplicar la mecànica estadística al nivell BO.

En aquesta teoria, quan es parla d'una dissolució a una determinada concentració (o senzillament d'una dissolució) implícitament s'està suposant que és a una determinada temperatura T , i que tant el dissolvent com el solut tenen un cert potencial químic μ_d i μ_s , i quan es parla d'una dissolució infinitament diluïda (o a dilució infinita), és a dir, en el límit de concentració nul·la ($\rho_s \rightarrow 0$, o $\mu_s \rightarrow 0$), es dona per entès que és a la mateixa temperatura T i que el dissolvent té el mateix potencial químic μ_d .

D'altra banda, donada una dissolució al nivell BO, tant a una concentració determinada com a dilució infinita, pot calcular-se un potencial d'interacció entre les partícules de solut promitjant sobre totes les possibles configuracions del dissolvent. En el cas d'una dissolució infinitament diluïda aquest potencial s'anomena potencial a dilució infinita i, si l'indiquem per $W^\infty(\vec{r}^{Ns})$, on N_s és el nombre de partícules de solut, ve donat per

$$W^\infty(\vec{r}^{Ns}) = -k_B T \cdot \ln [g^{(N_s)}(\vec{r}^{Ns})]_{\substack{\mu_s=0 \\ \mu_d>0}} \quad (1.1.4)$$

on k_B és la constant de Boltzman i $g^{(N_s)}(\vec{r}^{Ns})$ és la funció de distribució de N_s partícules (veure A2.c, apartat c de la segona secció de l'apèndix A).

Així, amb les idees dels dos paràgrafs anteriors, la teoria de McMillan-Mayer, breument resumida, diu que, donada una dissolució a una certa concentració, les propietats estructurals i termodinàmiques d'excés vénen donades formalment per les mateixes expressions de la mecànica estadística clàssica al nivell BO, però considerant només les partícules de solut i fent servir $W^\infty(\vec{r}^{Ns})$ en comptes de $U(\vec{r}^N)$.

Amb la teoria de McMillan-Mayer el dissolvent no es considera explícitament, però els seus efectes estructurals promitjats s'introdueixen implícitament en $W^\infty(\vec{r}^{Ns})$. Els principals problemes, però, d'aquesta teoria (Friedman i Dale, 1977) són que $W^\infty(\vec{r}^{Ns})$ depèn fortament de la temperatura i del potencial químic del dissolvent, i que en la seva expressió equivalent a (1.1.2) els termes associats a tres o més partícules poden ser igual d'importants que els de dos.

Només a molt baixes concentracions és raonable suposar que els termes superiors a dos partícules són menyspreables i pot escriure's

$$W^\infty(\vec{r}^{Ns}) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{Ns} \sum_{j=1}^{Ns} W_{kj}^\infty(r_{k,j}) \quad (1.1.5)$$

on $W_{kj}^\infty(r_{k,j})$ és el potencial de força mitja a dilució infinita entre les partícules de solut k i j . Si la partícula k és de la classe α i j de la classe β , $W_{kj}^\infty(r_{k,j})$ s'escriu $W_{\alpha\beta}^\infty(r)$ i ve donat per

$$W_{\alpha\beta}^\infty(r) = -k_B T \ln[g_{\alpha\beta}^\infty(r)]_{\substack{\mu_s=0 \\ \mu_d > 0}} \quad (1.1.6)$$

on $g_{\alpha\beta}^\infty(r)$ és la funció de distribució radial entre les partícules de solut de la classe α i les de la classe β en una dissolució infinitament diluïda. Així, $-\text{grad } W_{\alpha\beta}^\infty(r)$ és la força mitja que actua sobre la partícula de classe β quan la de la classe α està a una distància r , i viceversa, que s'obtidria al promitjar sobre totes les possibles configuracions del dissolvent a una temperatura T i un potencial químic μ_d , en absència de qualsevol altre partícula de solut.

A mida que augmenta la concentració, però, la hipòtesi de l'additivitat

de $W_{\alpha\beta}^{\infty}(r)$ va deixant de ser menys encertada. Aleshores, pot aplicar-se la teoria d'Adelman (Friedman, 1985. Capítol 10) per a determinar potencials efectius que la satisfacin, al menys per a calcular correlacions estàtiques entre dues partícules de solut. El principal problema d'aquests potencials efectius, però, és que a part de dependre fortament de T i μ_d , com els de dilució infinita, també depenen de la concentració.

1.1.b MÈTODES DE SIMULACIÓ PER ORDINADOR

La simulació per ordinador de sistemes termodinàmics consisteix bàsicament en la generació, a partir d'un model microscòpic, d'un conjunt de configuracions a partir de les quals es calculen les seves propietats aplicant la Mecànica Estadística (veure l'apèndix A),

En tots els mètodes de simulació es considera que els N cossos que constitueixen un sistema estan continguts en un volum V , normalment de forma cúbica (però no necessàriament) i que interactuen segons un determinat potencial, a poder ser additiu a parelles. Els dos mètodes més coneguts de simulació de sistemes de N cossos són el de la dinàmica molecular i el de Monte Carlo.

Amb la dinàmica molecular (DM) les configuracions es generen successivament integrant les equacions clàssiques del moviment de totes les partícules d'un sistema al nivell BO, de manera que s'obté una trajectòria en l'espai fàsic associada al col·lectiu microcanònic i, aplicant el mètode de Boltzmann, poden calcular-se les corresponents propietats estructurals i dinàmiques. Donat un potencial al nivell MM, també pot aplicar-se la dinàmica molecular a aquest nivell per a estudiar les propietats estructurals i termodinàmiques d'excés (Friedman, 1985, Capítol 10) si es considera que la força que actua sobre cada partícula ve donada per $-\text{grad}_k W(\vec{r}^N)$ en comptes de $-\text{grad}_k U(\vec{r}^N)$, ja que aquestes propietats només depenen del potencial i no de la part cinètica de l'hamiltonià, encara que, és clar, les propietats dinàmiques que s'obtenen no tenen cap significat.

En canvi, amb el mètode de Monte Carlo (MC) es genera una successió de configuracions associades al col·lectiu canònic fent petits desplaçaments

aleatoris de les posicions, acceptant-se o no les configuracions així obtingudes en funció de la seva energia i la densitat de probabilitat corresponent. Amb aquest mètode no es consideren les velocitats de les partícules, i l'ordre en el qual es generen les configuracions no té cap importància ja que, a diferència de la dinàmica molecular, no es correspon al de l'evolució temporal del sistema. Així doncs, amb el mètode de Monte Carlo només es treballa en el subespai de les posicions i només poden calcular-se propietats estructurals aplicant el mètode de Gibbs, tant al nivell BO com al MM. Malgrat aquestes limitacions, el mètode de Monte Carlo té els avantatges de que només s'ha de calcular l'energia i no cal calcular la forces com s'ha de fer amb la dinàmica molecular, i de que la temperatura és constant (el que fluctua és l'energia) i prefixada al llarg de tota la simulació, igual que en els experiments reals i al contrari de la dinàmica molecular on aquesta fluctua i és difícil de determinar a priori.

Les primeres simulacions que es van realitzar van ser de sistemes d'esferes dures, o utilitzant altres potencials discontinus com el d'un pou quadrat, tant pel mètode de Monte Carlo (Metropolis *et al.* 1953), com pel de la dinàmica molecular (Alder i Waingright, 1957, 1959). No es va trigar gaire, però, en utilitzar potencials continus de curt abast, en concret el de Lennard-Jones, primer per MC (Wood i Parker, 1957) i després per DM (Rahman, 1964; Verlet, 1967). A continuació d'aquesta etapa inicial amb sistemes atòmics i unicomponents, i gràcies al ràpid desenvolupament dels ordinadors, van anar-se estudiant sistemes cada vegada més complicats, com les barreges de líquids simples, les sals foses, primer per MC (Brush *et al.* 1966; Woodcock i Singer, 1971) i després per DM (Woodcock, 1971; Lantelme *et al.* 1974), l'aigua, per MC (Barker i Watts, 1969) i DM (Rahman i Stillinger, 1971), dissolucions d'electrolits (Heizinger i Vogel, 1974; Pálinkás *et al.* 1977), i així progressivament fins arribar a les macromolècules i les proteïnes (McCammon *et al.* 1977).

Però els progressos en simulació no estan únicament lligats a sistemes cada vegada més complexos, sino també a nous mètodes. Així, s'han desenvolupat mètodes per a simular sistemes en els quals intervenen interaccions entre tres cossos (Haile, 1978), per a simular sistemes fora de l'equilibri (Lees i Edwards, 1972; Hoover i Ashurst, 1975; Ciccotti *et al.* 1979), per a simular sistemes a temperatura i pressió constant (Andersen,

1980; Nose, 1984), o mètodes que incorporen efectes quàntics (Corbin i Singer, 1982; Ceperley i Kalos, 1986).

D'entre els nous mètodes de simulació que s'han anat desenvolupant cal destacar, per la incidència que té en aquest treball, la dinàmica de Langevin (DL), que pot considerar-se un cas concret de les dinàmiques estocàstiques (Allen i Tildesley, 1987. Capítol 1), anomenades així perquè, amb l'ajut de mètodes estocàstics, permeten simular l'evolució dinàmica d'una part d'un sistema sense haver de considerar explícitament la resta, és a dir, al nivell MM. Aquests mètodes són una alternativa a la dinàmica molecular per a estudiar una part d'un sistema la simulació completa del qual és inabordable, si més no, molt costosa pel que fa als recursos de càlcul. Així, amb aquest mètode, que comentarem més detingudament a la secció 1.4, s'han simulat dinàmicament els ions de les dissolucions d'electrolits (Turq *et al.* 1977; Turq *et al.* 1979), macromolècules en dissolució tals com col·loides (Gaylor *et al.* 1979; Bacon *et al.* 1983; Van Megen i Snook, 1974) i proteïnes (Dickinson, 1985), reaccions químiques (Adelman, 1980; Allen, 1980), polímers en dissolució (Weiner i Pear, 1977; Helfand *et al.* 1978; Fixman, 1978; Ceperley *et al.* 1978; Helfand *et al.* 1979; Levy *et al.* 1979; Pear i Weiner, 1979; Evans i Knauss, 1980), n-alcans líquids (Van Gunsteren *et al.* 1981; Van Gunsteren i Berendsen, 1982a i 1982b), etc.

Un dels grans avantatges de la simulació, sigui pel mètode que sigui, és que els resultats que proporciona, exceptuant alguns detalls que anirem comentant al llarg d'aquest capítol, no estan subjectes a les aproximacions intermitges que es fan en moltes teories. Així, comparant els resultats de les simulacions amb els experimentals, pot establir-se el grau de validesa d'un model sense l'interrogant de fins a quin punt les aproximacions influenxen en la concordància o no dels resultats i, al mateix temps, comparant-los amb els teòrics, pot determinar-se fins a quin punt una teoria és adequada o no per a estudiar un model determinat. Aquesta idea queda ben reflectida a la figura 1.1 extreta del llibre de Allen i Tildesley (Allen i Tildesley, 1987. Capítol 1).

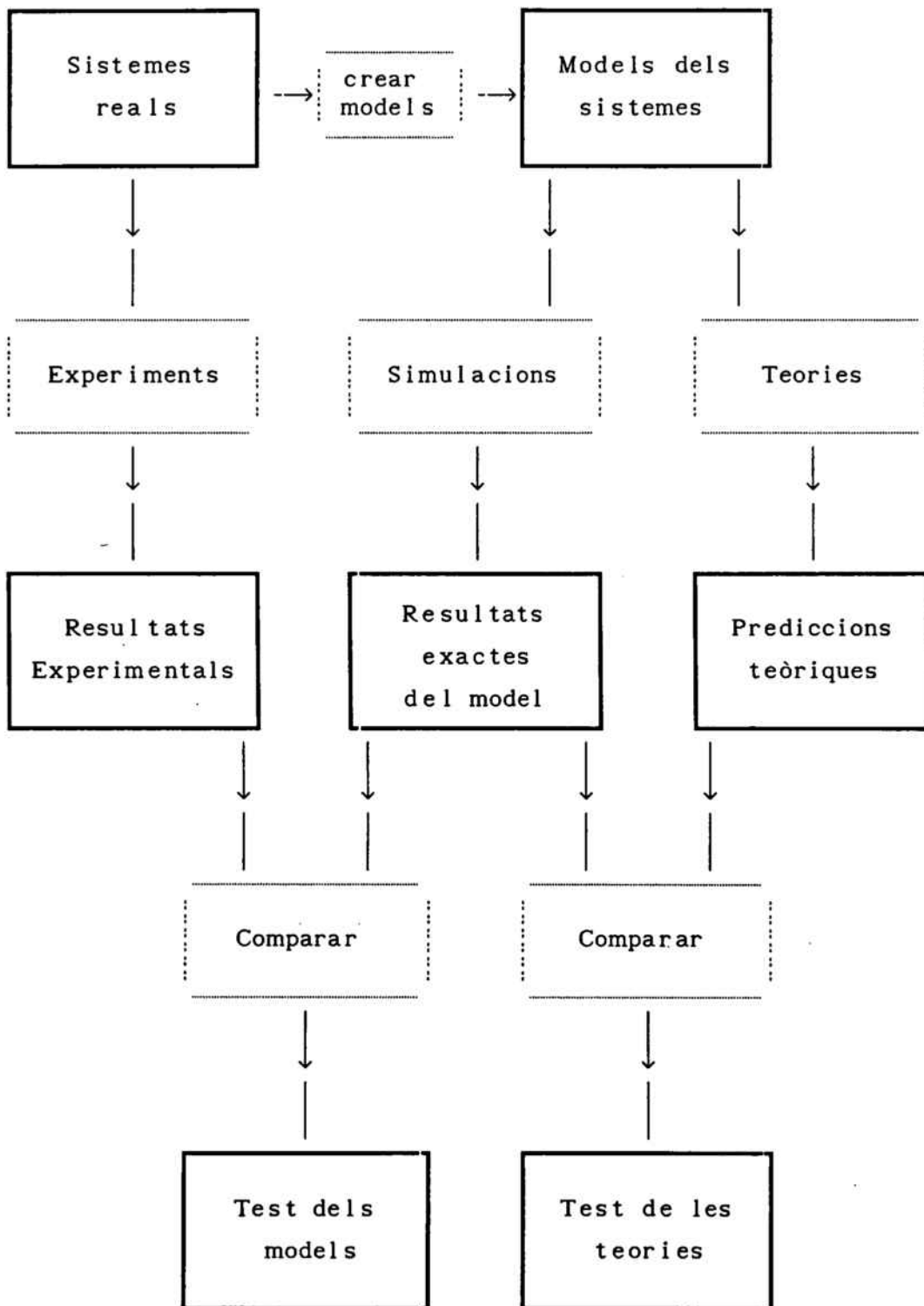


Figura 1.1 Connexions entre l'experiència, la teoria i la simulació.

1.2 CONDICIONS DE CONTORN PERIÒDIQUES

1.2.a DESCRIPCIÓ DE LES CONDICIONS DE CONTORN PERIÒDIQUES

Com ja hem dit al començament de l'apartat 1.1.b, en tots els mètodes de simulació per ordinador es considera que les N partícules d'un sistema estan contingudes en un volum V , normalment cúbic, però que pot tenir altres formes. Degut, però, a les limitacions de temps de càlcul i capacitat de memòria dels ordinadors actuals, el nombre de partícules només pot ser d'uns quants centenars i, per tant, molt petit comparat amb el nombre d'Avogadro, és a dir, comparat amb el nombre de partícules dels sistemes macroscòpics. Per tal d'evitar els importants efectes de superfície que es produïrien en sistemes tant petits, s'acostumen a imposar les anomenades condicions de contorn periòdiques que il·lustrem a la figura 1.2 per a un sistema bidimensional.

Les condicions de contorn periòdiques consisteixen en fer les següents suposicions:

a) El volum cúbic en el qual hi ha contingudes les N partícules, i que n'hi direm cub principal, està envoltat pels seus 6 costats de cubs idèntics, als quals anomenarem cubs imatges, també envoltats per les cares lliures per més cubs imatges, els quals també tenen altres cubs imatges per les cares lliures, i així successivament fins formar una xarxa periòdica tridimensional de cubs.

b) En cada cub imatge també hi ha N partícules amb la mateixa velocitat i la mateixa posició relativa dins del cub que les N partícules del cub principal, de manera que per cada partícula del cub principal, a les quals anomenarem partícules reals, en cada cub imatge hi ha una partícula imatge equivalent.

c) Quan una partícula real surt per una cara determinada del cub principal, per la cara oposada entra una partícula imatge seva amb la mateixa velocitat.

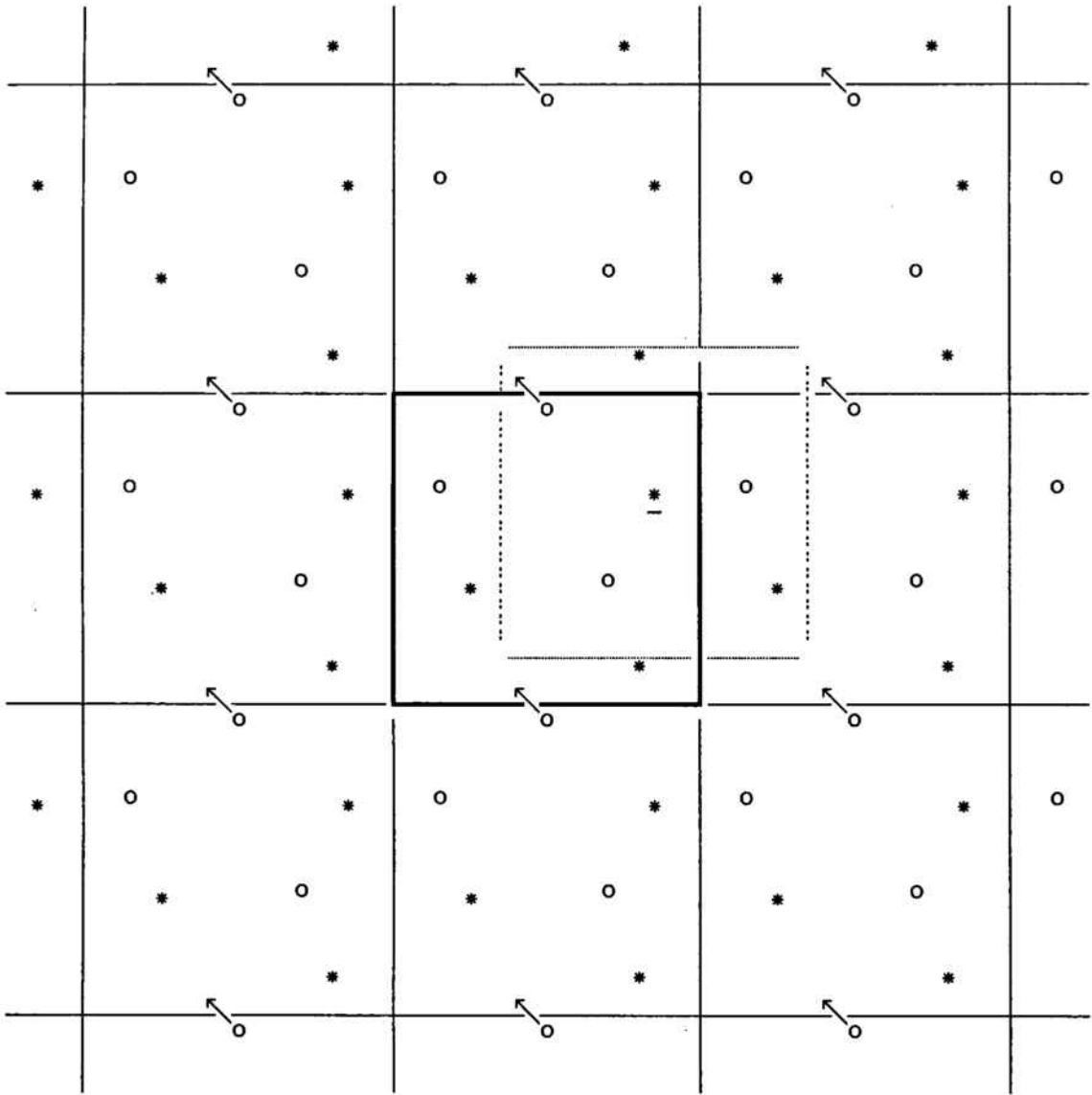


Figura 1.2 Condicions de contorn periòdiques en un sistema bidimensional

— Cub principal. — Cubs imatges. — Cub centrat en $*$.

d) Encara que per a calcular les propietats del sistema només es tinguin en compte les partícules del cub principal, durant la simulació es considera que aquestes també poden interaccionar amb les partícules imatge.

Amb aquestes suposicions, si L és el costat de cada cub, i \vec{n} és un vector de components enters, (n_x, n_y, n_z) , pot considerar-se que s'està simulant un sistema infinit de periodicitat cúbica obtingut a l'aplicar translacions $\vec{n}L$ a les N partícules del cub principal. \vec{n} rep el nom de vector translació, a la partícula imatge resultant d'aplicar una translació $\vec{n}L$ a la partícula j del cub principal n'hi direm $j_{\vec{n}}$, i al conjunt format per una partícula real j i totes les seves imatges l'indicarem per $\{j\}$.

Així doncs, gràcies a les condicions de contorn periòdiques s'eliminen els efectes de superfície i pot considerar-se que se simula un petit element de volum d'un sistema infinitament gran. El preu que s'ha de pagar, però, és que s'introdueix una periodicitat i una anisotropia absents en sistemes reals com els líquids (hi ha més partícules reals al llarg de les diagonals del cub principal que en les direccions paral·leles a les seves cares).

En el cas dels sòlids cristal·lins la periodicitat no es cap inconvenient, sino tot el contrari, ja que aquesta és present en la realitat. En aquest cas, però, s'ha de tenir en compte quin és el tipus de xarxa cristal·lina del sistema i triar un volum principal que tingui la mateixa forma que la cel·la elemental de la xarxa i, al mateix temps, treballar amb un nombre de partícules que amb les condicions de contorn periòdiques permeti reproduir la corresponent xarxa cristal·lina.

Una de les limitacions pel fet de simular un sistema infinit de periodicitat cúbica, és que no poden calcular-se correlacions espacials per a distàncies iguals o superiors a L , ja que a partir d'aquesta distància el sistema torna a ser el mateix. Per tant, les funcions de correlació espacials queden truncades, amb els problemes conseqüents a l'hora de calcular propietats que s'obtenen integrant aquestes funcions fins a distàncies més llargues que L .

Un altre inconvenient, degut a que el nombre de partícules és petit i a que el nombre de configuracions que poden generar-se no és il·limitat, és

l'anomenat problema quasi-ergòdic que fa referència a la possibilitat d'estar generant configuracions restringides, atrapades, en una regió no representativa de l'espai fàsic.

1.2.b CÀLCUL DE LES INTERACCIONS

Tant en el cas del mètode de Monte Carlo, com en el de la dinàmica molecular, la part del procés de generació de configuracions que absorbeix més temps de càlcul és la de la determinació de les partícules que interactuen, ja sigui per a calcular l'energia total del sistema en el primer cas, com per a saber la força que actua sobre cada partícula en el segon. En aquest apartat veurem com s'aborda aquest problema en el cas de sistemes constituïts per àtoms que interactuen amb potencials additius a parelles i de curt abast. El cas de sistemes iònics, en els quals la interacció coulombiana és de llarg abast, el comentarem a la secció 1.5.

Indicant per $\vec{r}_{j \rightarrow n}$ la posició de la partícula imatge $j \rightarrow n$, això és

$$\vec{r}_{j \rightarrow n} = \vec{r}_j + \vec{n}L \quad (1.2.1)$$

i, com a l'apèndix A, $\vec{r}^N = \{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\}$, l'energia potencial de les N partícules contingudes en el cub principal, si el potencial d'interacció és additiu a parelles, ve donada per

$$U(\vec{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{\vec{n} \\ (n=0 \Rightarrow j \neq k)}} \phi_{kj}(r_{k,j \rightarrow n}) \quad (1.2.2)$$

on

$$r_{k,j \rightarrow n} = |\vec{r}_k - \vec{r}_{j \rightarrow n}| \quad (1.2.3)$$

Si el potencial és de curt abast, i indiquem per r_c el seu abast, és a dir, la distància a partir de la qual pot menysprear-se la interacció entre dues partícules, en (1.2.2) només s'han de considerar aquelles parelles de partícules que estan separades per una distància inferior a r_c . Això vol dir que una partícula del cub principal només interactua amb aquelles contingudes en una esfera de radi r_c centrada en la seva posició. Per aquest

motiu, degut a que $r_c \ll L/2$, sembla lògic pensar que els problemes que es puguin derivar de la falsa periodicitat i anisotropia comentats a l'apartat anterior no siguin rellevants.

Com que $r_c \ll L/2$, cada partícula interactua com a màxim amb aquelles que estan contingudes en un cub de costat L centrat en la posició de la partícula en qüestió (veure la figura 1.2). En altres paraules, això vol dir que cada partícula k del cub principal només pot interactuar com a màxim amb una partícula de cada conjunt $\{j\}$ associat a les $(N-1)$ partícules reals restants.

Una manera immediata, però grollera, de buscar les parelles de partícules que interactuen, és la següent. Buscar per a cada partícula k del cub principal la seva distància respecte cada una de les $(N-1)$ partícules j restants. Si aquesta distància és superior a $L/2$, anar provant amb les partícules imatges fins trobar-ne una que estigui separada de k menys de $L/2$. Un cop trobada, mirar si la distància de separació és inferior a r_c , si ho és, calcular la interacció, i si no, passar a fer el mateix procés amb una altra partícula.

Aquest procés implica que per a cada configuració s'han de buscar un nombre de distàncies comprès entre $N \cdot (N-1)$ i $27 \cdot N \cdot (N-1)$, la majoria de les quals són superiors a r_c i, per tant, innecessàries. Aquest nombre, però, es redueix a la meitat si es té en compte que

$$r_{k,j \rightarrow n} = |\vec{r}_k - (\vec{r}_j + n\vec{L})| = |\vec{r}_j - (\vec{r}_k - n\vec{L})| = r_{j,k \rightarrow -n} \quad (1.2.4)$$

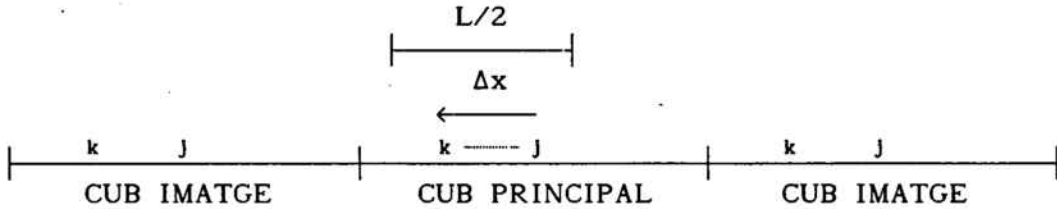
i, per tant, un cop trobada quina partícula del conjunt $\{j\}$ és la més propera a k , també se sap quina partícula del conjunt $\{k\}$ és més propera a j . Així i tot, el nombre de distàncies que s'han de calcular segueix essent massa gran comparat amb el nombre de parelles de partícules que interactuen.

El mètode més òptim per a trobar quina partícula de cada conjunt $\{j\}$ és la més propera a cada partícula k del cub principal és el mètode de la mínima imatge. Aquest mètode consisteix en seguir els següents passos:

1) Una vegada generada una configuració, per a cada parella de partícules del cub principal, els vectors posició de les quals són $\vec{r}_k=(x_k, y_k, z_k)$ i $\vec{r}_j=(x_j, y_j, z_j)$, calcular $\Delta x=x_k-x_j$, $\Delta y=y_k-y_j$ i $\Delta z=z_k-z_j$.

2a) Si $|\Delta x|$ és més petit o igual que $L/2$, ($-L/2 \leq \Delta x \leq L/2$),

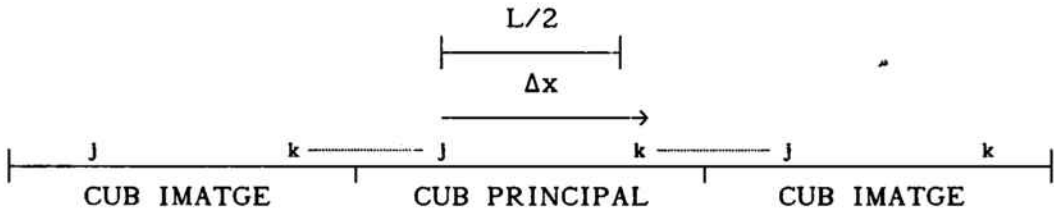
vol dir que la component x de la posició de la partícula del conjunt $\{j\}$ més propera a la partícula k del cub principal és x_j , i viceversa.



2b) Si $|\Delta x|$ és més gran que $L/2$, mirar si Δx és positiu o negatiu.

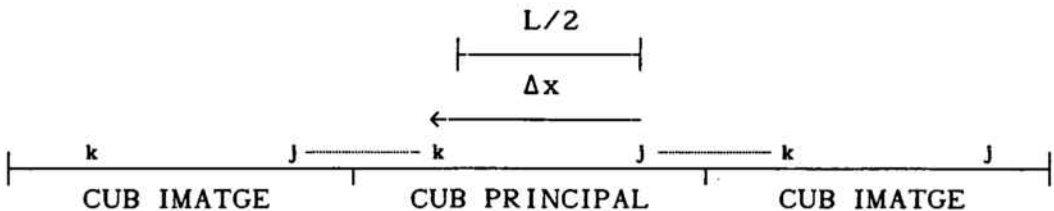
3a) Si Δx és positiu, ($\Delta x > L/2$),

vol dir que la component x de la partícula del conjunt $\{j\}$ més propera a la partícula k és x_j+L , i la de $\{k\}$ més propera a j és x_k-L .



3b) Si Δx és negatiu, ($\Delta x < -L/2$),

vol dir que la component x de la partícula del conjunt $\{j\}$ més propera a la partícula k és x_j-L , i la de $\{k\}$ més propera a j és x_k+L .



Òbviament, els passos segon i tercer també s'han de fer per a les components y i z . Així, un cop coneguda quina partícula del conjunt $\{j\}$ és la més propera a k (i viceversa), es mira si la seva distància de separació és inferior a r_c . Si és així, es calcula la interacció, i si no, es passa a repetir el mateix procés amb una altra parella de partícules.

Malgrat que el mètode de la mínima imatge és bastant millor que el primer que hem explicat, ja que s'han de calcular exactament $N \cdot (N-1)/2$ distàncies, en el cas de potencials de curt abast moltes seguiran sent més llargues que r_c i, per tant, innecessàries.

Un mètode per tal de no haver de calcular distàncies innecessàries quan el potencial és de curt abast és el mètode de la llista d'interaccions (Verlet, 1967). Aquest mètode consisteix en construir una taula de possibles interaccions entre partícules. Com que la posició d'una partícula, tant per MC com per DM, no canvia gaire d'una configuració a la següent, cada partícula interactua durant bastantes configuracions consecutives pràcticament amb les mateixes partícules i , si en un moment donat, comença a interactuar amb una partícula amb la qual no ho feia, la seva separació durant les últimes configuracions no pot haver sigut gaire més gran que r_c . Aleshores, el mètode de Verlet consisteix en, donada una configuració, construir una taula que assigna a cada partícula del cub principal totes aquelles, reals o imatges, que estan dins d'un radi d'acció r_v una mica més gran que l'abast del potencial, i anar-la renovant periòdicament en funció de r_v i de la rapidesa amb que les partícules s'allunyen de la seva posició inicial. Així, per a buscar quines són les partícules que interactuen en cada configuració, només cal consultar la taula, excepte, és clar, quan aquesta s'hagi de renovar.

Un mètode alternatiu al de la llista d'interaccions és l'anomenat mètode cel.lular (Girò *et al.* 1980). Aquest mètode, que és el que fem servir en les nostres simulacions, consisteix en dividir el cub principal i els cubs imatges de la primera capa en petites cel·les cúbiques, i construir una taula fixa d'interacció entre cel·les. Aquesta taula assigna a cada cel·la del cub principal totes aquelles cel·les (tant del cub principal com dels imatges) que estan a una distància mínima inferior a l'abast del potencial

(veure la figura 1.3). Aleshores, per a cada configuració es mira dins de quina cel.la està cada partícula i només cal buscar la distància de separació entre les partícules que estan dins de cel.les relacionades per la taula.

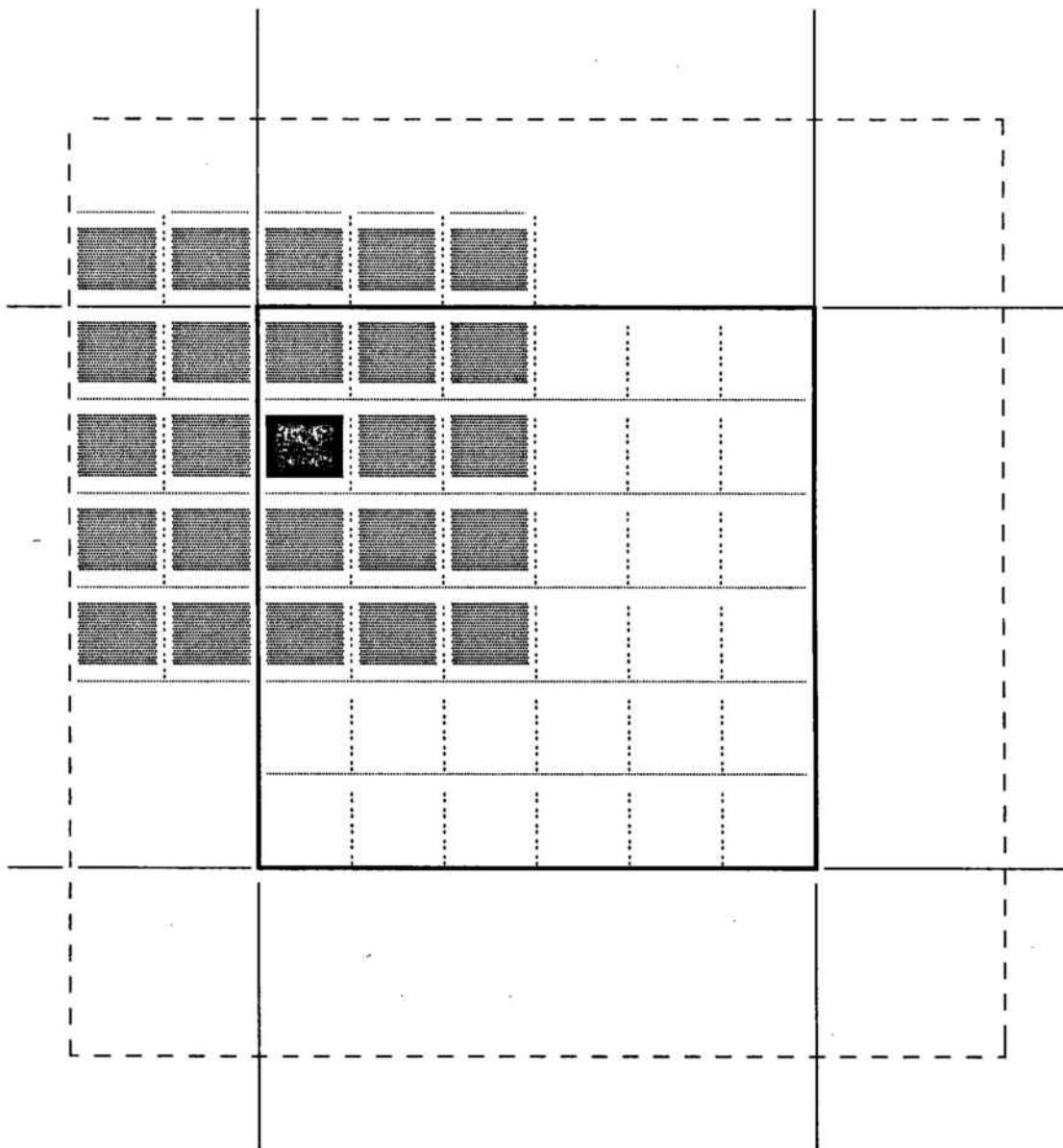


Figura 1.3 Mètode cel.lular.

— Cub principal. — Cubs imatges. — Cel.les. — Cub ampliat.

El cub ampliat està format per totes aquelles cel.les, tant del cub principal com dels imatges, que poden interactuar amb alguna cel.la del cub principal.

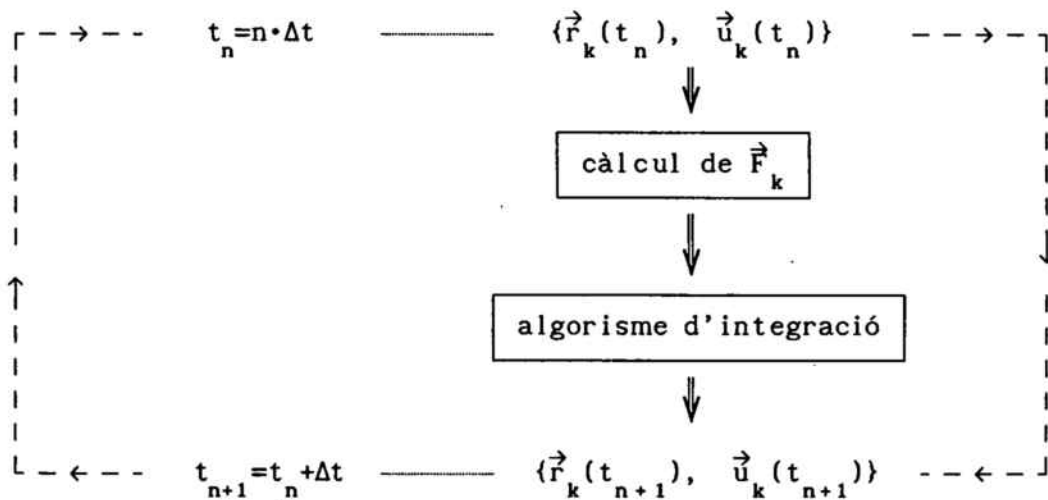
■ Cel.les que interactuen amb la cel.la ■.

1.3 DINÀMICA MOLECULAR

1.3.a INTEGRACIÓ NUMÈRICA DE LES EQUACIONS CLÀSSIQUES DEL MOVIMENT D'UN SISTEMA DE N PARTÍCULES INTERACTIVES

Com ja hem dit al començament d'aquest capítol, el mètode de la dinàmica molecular consisteix en la integració numèrica per ordinador de les equacions clàssiques del moviment d'un conjunt de N partícules interactives. La integració numèrica es realitza seguint el següent procés iteratiu:

- Donada una configuració, és a dir, conegudes les posicions i velocitats de les N partícules en un cert instant, $\{\vec{r}_k(t_n), \vec{u}_k(t_n)\}$, es calcula la força \vec{F}_k que actua sobre cada una (o la seva acceleració $\vec{a}_k = \vec{F}_k/m_k$).
- A través d'un algorisme d'integració es calculen les posicions i velocitats de totes les partícules corresponents a un interval de temps Δt posterior, això és, en l'instant $t_{n+1} = t_n + \Delta t$. Δt rep el nom de pas d'integració.



En el cas de potencials additius a parelles, el pas a) equival a fer

$$\vec{F}_k = \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{\vec{r}_n \\ (j \neq k)}} \vec{F}_{k,j}(\vec{r}_{k,j}) \quad (k=1, \dots, N) \quad (1.3.1)$$

on

$$\vec{F}_{k,j \rightarrow n}(\vec{r}_{k,j \rightarrow n}) = - \text{grad}_k \phi_{k,j}(\vec{r}_{k,j \rightarrow n}) \quad (1.3.2)$$

és la força que fa la partícula $j \rightarrow n$ sobre la k , i $\phi_{k,j}$ és el potencial d'interacció entre la partícula j i la k .

Si, a més a més, els potencials són de curt abast, per a calcular (1.3.1) es recomenava aplicar algun dels mètodes per a optimitzar el càlcul de les interaccions comentats a l'apartat anterior.

Per a la realització del pas b) hi ha diferents algorismes d'integració alternatius (veure el tercer capítol del llibre d'Allen i Tildesley, 1987, o el 'review' de Berendsen i van Gunsteren, 1986), essent els més coneguts el de Verlet (Verlet, 1967), el de Beeman (Schofield, 1973; Beeman, 1976) i el predictor-corrector (Rahman, 1964) del qual s'han fet posteriors millores (Gear, 1966 i 1977).

L'algorisme de Verlet permet trobar la posició i velocitat de cada partícula en un cert instant a partir de les següents equacions:

$$\vec{r}_k(t+\Delta t) = 2 \cdot \vec{r}_k(t) - \vec{r}_k(t-\Delta t) + \vec{a}_k(t) \cdot (\Delta t)^2 \quad (1.3.3a)$$

$$\vec{u}_k(t+\Delta t) = [\vec{r}_k(t+\Delta t) - \vec{r}_k(t-\Delta t)] / (2 \cdot \Delta t) \quad (1.3.3b)$$

Les equacions de l'algorisme de Beeman són:

$$\vec{r}_k(t+\Delta t) = \vec{r}_k(t) + \vec{u}_k(t) \cdot \Delta t + [4 \cdot \vec{a}_k(t) - \vec{a}_k(t-\Delta t)] \cdot (\Delta t)^2 / 6 \quad (1.3.4a)$$

$$\vec{u}_k(t+\Delta t) = \vec{u}_k(t) + [2 \cdot \vec{a}_k(t+\Delta t) + 5 \cdot \vec{a}_k(t) - \vec{a}_k(t-\Delta t)] \cdot \Delta t / 6 \quad (1.3.4b)$$

Malgrat que els dos algorismes semblen molt diferents, pot demostrar-se (Sangster i Dixon, 1976) que generen exactament, si no es tenen en compte els errors de truncació, la mateixa seqüència de posicions. Per tant, només es diferencien en el càlcul de les velocitats i les propietats relacionades amb elles.

Els diferents algorismes del tipus predictor-corrector (Allen i Tildesley, 1987) consisteixen bàsicament en predir la posició i velocitat de

cada partícula de forma semblant a com es fa amb els algorismes de Verlet i Beeman, i en funció dels valors obtinguts i les acceleracions que implicarien, recalcular-les definitivament corregint els valors predits. Si bé aquests algorismes semblen més precisos, tenen l'inconvenient de que per a cada configuració s'ha de calcular dues vegades la força que actua sobre cada partícula.

Sigui quin sigui l'algorisme d'integració, les trajectories que generi haurien de ser el més properes possible a les reals, però com que això no es pot comprovar, és imprescindible que al menys se satisfacin les lleis de conservació de l'energia i el moment lineal. El fet de que es conservi l'energia total i de que el moment lineal sigui nul (inicialment s'imposa que ho sigui i no intervenen forces externes), està íntimament lligat, donat un algorisme, al pas de temps d'integració que s'utilitzi. Així, abans de realitzar qualsevol simulació, es imprescindible comprovar que amb el pas de temps escollit aquestes condicions se satisfan.

Per a saber l'energia total d'una configuració només cal sumar l'energia cinètica, que ve donada per

$$K = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N m_k \vec{u}_k^2 \quad (1.3.5)$$

amb l'energia potencial, que pot anar-se calculant mitjantçant (1.2.2) a mida que es determina la força que actua sobre cada partícula.

Tot el que hem dit en aquest apartat és vàlid per a integrar numèricament les equacions del moviment de sistemes formats per partícules que interactuen amb potencials continus, però per a sistemes constituïts per molècules rígides (aquelles en les quals s'ha suprimit algun grau de llibertat als àtoms i/o ions que la formen), o per cossos que interactuen amb potencials discontinus, s'han de seguir altres passos (veure Allen i Tildesley, 1987. Capítol 3).

1.3.b INICIALITZACIÓ D'UNA SÈRIE DE DINÀMICA MOLECULAR

Evidentment, per a poder iniciar el procés d'integració numèrica descrit a l'apartat anterior, és necessari partir d'una configuració inicial. En el cas de la simulació de sòlids cristal·lins, inicialment s'assigna a cada partícula una posició dins del cub principal que correspongui a la posició que ocuparia en una xarxa periòdica perfecte i es desplaça aleatoriament una mica. En el cas de la simulació de fluids, se segueix el mateix procediment però el desplaçament és una mica més gran.

Per a assignar a cada partícula una velocitat, es fa generant una distribució de velocitats gaussiana apropiada a la temperatura que es preten simular el sistema. Aleshores, si es fa servir l'algorisme de Verlet, es calcula la posició que tindria cada partícula un pas de temps anterior suposant que s'hagués mogut a velocitat constant, i si es fa servir el de Beeman, pot considerar-se que l'acceleració corresponent al pas de temps anterior és la mateixa que correspon a la configuració creada, de manera que, aplicant (1.3.3) o (1.3.4), pot calcular-se la següent configuració, a la qual s'han de fer les correccions oportunes per a que el moment lineal sigui nul. A partir de la configuració que en resulti ja es poden començar a generar configuracions fins assolir l'equilibri.

Al generar-se la configuració inicial s'està donant al sistema una energia total que es mantindrà constant tota l'estona. Durant el procés d'anada a l'equilibri anirant produint-se bescanvis d'energia potencial a cinètica, i a l'inrevés, fins assolir-se l'equilibri on, tant una com l'altra, fluctuaran al voltant del valor mig que els hi correspon per a un col·lectiu microcanònic amb N , V i l'energia total. Però com que l'energia total de la configuració inicial no es pot predir a priori, l'energia cinètica mitja del sistema en equilibri és imprevisible i, per tant, no pot establir-se la temperatura a la qual se simula el sistema.

Si es fa servir l'algorisme de Beeman, i es coneix l'energia total del sistema a la densitat i temperatura que es vol fer la simulació, la qual cosa no és freqüent, coneguda l'energia potencial de la configuració inicial, sempre pot corregir-se la velocitat de les partícules (sense oblidar que el moment lineal s'ha de mantenir nul) per a que la seva energia

cinètica sigui la necessària per a tenir l'energia total corresponent. Però si es desconeix l'energia total, cas més freqüent, i es treballa amb l'algorisme de Beeman, una manera per a determinar-la aproximadament consisteix en anar generant configuracions corregint cada vegada la velocitat de les partícules per a que la temperatura sigui la desitjada, T_0 , és a dir, reduint o augmentant proporcionalment la velocitat de les partícules de cada classe per a que se satisfaci

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \vec{u}_{\alpha}^2 = \frac{3}{2} N_{\alpha} k_B T_0 \quad (1.3.6)$$

(sempre sense oblidar que el moment lineal s'ha de mantenir nul), i així fins a tenir prou configuracions equilibrades que permetin calcular l'energia potencial mitja i, per tant, la total, ja que la cinètica s'ha mantingut constant.

Si l'algorisme que es fa servir és el de Verlet, com que les posicions són independents de la velocitat, el que acabem de dir per l'algorisme de Beeman no es pot fer i no queda més remei que, modificant lleugerament les posicions, anar treient o donant energia a ull, fins aconseguir tenir l'energia total adequada.

1.4 LA DINÀMICA DE LANGEVIN

Com que al fer simulacions per dinàmica molecular s'han de considerar explícitament totes les partícules que constitueixen un sistema al nivell BO, a l'hora de simular sistemes massa complexos com les dissolucions d'electrolits, de macromolècules, de proteïnes, ... etc, els recursos de càlcul necessaris són molt elevats. Aleshores, una alternativa a la dinàmica molecular és la dinàmica de Langevin (DL) que permet fer simulacions dinàmiques al nivell MM, és a dir, considerant explícitament només el solut.

La dinàmica de Langevin consisteix en integrar numèricament les equacions del moviment al nivell MM d'un conjunt de partícules de solut interactives. Aquestes equacions, com veurem a continuació, són una extensió de les equacions de Langevin.

1.4.a LES EQUACIONS DE LANGEVIN

EL moviment d'una partícula browniana pot descriure's suposant que les forces que li fan les partícules del líquid en el qual està immersa poden reduir-se a dues. Una primera força de fricció proporcional a la seva velocitat i de sentit contrari, i una segona força aleatòria. Aleshores, l'equació del moviment de la partícula browniana és l'anomenada equació de Langevin ordinària, que ve donada per

$$m\dot{\vec{u}}(t) = -\gamma m\vec{u}(t) + \vec{R}(t) \quad (1.4.1)$$

on m és la seva massa, \vec{u} la seva velocitat, γ el coeficient de fregament i $\vec{R}(t)$ una força estocàstica amb components $R_{\mu}(t)$ (on el subíndex μ , o a vegades η , indica les components x , y o z) estacionàries, de valor mig nul,

$$\langle R_{\mu}(t) \rangle = 0 \quad (1.4.2a)$$

no correlacionades amb les velocitats,

$$\langle R_{\mu}(t) u_{\eta}(0) \rangle = 0 \quad (1.4.2b)$$

i relacionades amb γ mitjantçant el teorema de fluctuació-dissipació, això és

$$\langle R_{\mu}(\eta)(t)R_{\eta}(0) \rangle = 2\delta_{\mu\eta} k_B T m \gamma \delta(t) \quad (1.4.3)$$

on k_B és la constant de Boltzmann i T la temperatura del líquid en el qual està immersa la partícula browniana. Gràcies a aquesta relació les forces estocàstiques compensen l'energia perduda a través de la força de fregament i la partícula es manté en equilibri tèrmic amb el líquid.

El fet de que $\vec{R}(t)$ satisfaci la relació (1.4.3) indica que és una força estocàstica markoviana.

Pot demostrar-se (veure l'apartat B2.b de la segona secció de l'apèndix B) que el coeficient d'autodifusió d'una partícula browniana que obeeixi l'equació de Langevin ordinària està relacionat amb el coeficient de fregament segons la relació d'Einstein, això és

$$D^s = \frac{k_B T}{m\gamma} \quad (1.4.4)$$

En el cas, però, d'una partícula de solut semblant a les de dissolvent, la suposició que es fa en l'equació de Langevin ordinària de que una partícula browniana respon instantàniament a l'acció del medi que l'envolta, és a dir, de que la força de fregament en un instant de temps és proporcional a la seva velocitat en aquell mateix instant, no sembla prou adient. Per aquest motiu en l'equació de Langevin generalitzada s'introdueix, en comptes del coeficient de fregament γ , un coeficient no constant en el temps $M(t-t')$ anomenat funció memòria. Aquesta funció determina la contribució de la força de fregament en un instant t proporcional a la velocitat en un instant de temps anterior t' , és a dir, que reflecteix el fet de que la força de fregament en cada instant depèn de la història anterior de la partícula. Matemàticament, això significa que la força de fregament és un producte de convolució en el temps i, aleshores, l'equació de Langevin generalitzada s'escriu

$$m\dot{\vec{u}}(t) = -m \int_0^t M(t-t') \vec{u}(t') dt' + \vec{R}(t) \quad (1.4.5)$$

on la força estocàstica $\vec{R}(t)$ satisfà les mateixes condicions (1.4.2) que en el cas de l'equació de Langevin ordinària i, aleshores, es demostra (Kubo, 1966) que obeeix el següent teorema de fluctuació-dissipació

$$\langle R_{\mu}(t)R_{\eta}(0) \rangle = \delta_{\mu\eta} k_B T m M(t) \quad (1.4.6)$$

i, per tant, no és markoviana.

És important remarcar que quan $M(t)=2\gamma\delta(t)$ l'equació de Langevin generalitzada (1.4.5) es converteix en l'equació de Langevin ordinària (1.4.1) per la qual cosa l'equació de Langevin ordinària pot considerar-se com un cas particular de la generalitzada.

A partir de (1.4.5) i de les condicions (1.4.2) imposades a $\vec{R}(t)$, es demostra (Hansen i McDonald, 1986. Capítol 9) que la funció d'autocorrelació de velocitats normalitzada $C^s(t)$ definida a (A2.67) satisfà

$$\frac{dC^s(t)}{dt} = -\int_0^t M(t-t')C^s(t')dt' \quad (1.4.7)$$

i fent les transformades de Laplace a banda i banda d'aquesta equació es troba

$$\tilde{C}^s(s) = \frac{1}{s+\tilde{M}(s)} \quad (1.4.8)$$

on $\tilde{C}^s(s)$ i $\tilde{M}(s)$ són les transformades de Laplace de $C^s(t)$ i $M(t)$ respectivament.

1.4.b LA DINÀMICA DE LANGEVIN ORDINÀRIA

Un primer model dinàmic al nivell MM de N partícules brownianes interactives consiteix en suposar que el seu moviment aproximat ve donat pel següent sistema d'equacions

$$m_k \dot{\vec{u}}_k(t) = -m_k \gamma_k \vec{u}_k(t) + \vec{R}_k(t) + \vec{F}_k^{ef}[\vec{r}^N(t)] \quad (k=1,\dots,N) \quad (1.4.9)$$

on m_k és la massa de cada partícula, γ_k el seu coeficient de fregament, \vec{F}_k^{ef} és la força que actua sobre cada partícula com a conseqüència de les

interaccions amb les altres partícules de solut, tenint en compte els efectes estructurals del dissolvent, i que es deriva d'un potencial al nivell MM, i $\vec{R}_k(t)$ és una força estocàstica amb components $R_{\mu k}(t)$ estacionàries, de valor mig nul i no correlacionades amb les velocitats ni amb les forces, és a dir,

$$\langle R_{\mu k}(t) \rangle = 0 \quad (1.4.10a)$$

$$\langle R_{\mu k}(t) u_{\eta j}(0) \rangle = 0 \quad (1.4.10b)$$

$$\langle R_{\mu k}(t) F_{\eta j}^{ef}(0) \rangle = 0 \quad (1.4.10c)$$

Aquestes condicions són les mateixes que (1.4.2) en el cas de l'equació de Langevin ordinària amb la condició suplementària (1.4.10c) de que $\vec{R}_k(t)$ no pot estar correlacionada amb les forces efectives, la qual cosa sembla raonable, al menys, per a dissolucions no gaire concentrades.

Una altra condició que s'acostuma a imposar a la força estocàstica és que les seves components tinguin una distribució de probabilitats gaussiana, això és

$$w(R_{\mu k}) = (2\pi\langle R_{\mu k}^2 \rangle)^{-1/2} \exp(-R_{\mu k}^2 / 2\langle R_{\mu k}^2 \rangle) \quad (1.4.11)$$

Tenint en compte les relacions (1.4.10) es demostra (Bossis *et al.* 1982) que el teorema de fluctuació-dissipació ve donat per

$$\langle R_{\mu k}(t) R_{\eta j}(0) \rangle = 2\delta_{\mu\eta} \delta_{kj} [m_k \gamma_k T - m_k \langle u_{\mu k}(0) R_{\mu k}(t) \rangle] \delta(t) \quad (1.4.12)$$

S'ha comprovat (Van Gunsteren i Berendsen, 1982b), però, que el terme que apareix a la dreta d'aquesta expressió és prou petit comparat amb el primer i pot menysprear-se, de manera que (1.4.12) s'escriu

$$\langle R_{\mu k}(t) R_{\eta j}(0) \rangle = 2\delta_{\mu\eta} \delta_{kj} m_k \gamma_k T \delta(t) \quad (1.4.13)$$

expressió exactament equivalent a (1.4.3), és a dir, al teorema de fluctuació dissipació pel cas d'una partícula browniana lliure.

Així doncs, (1.4.9) constitueixen les equacions del moviment al nivell MM de N partícules brownianes interactives i la dinàmica de Langevin ordinària consisteix en solucionar-les numèricament. Per a poder aplicar

aquest mètode se segueixen exactament els mateixos passos referents a la dinàmica molecular que hem indicat a la secció anterior, però aplicant altres algorismes d'integració.

D'entre els diferents algorismes d'integració, uns estan pensats pels casos en els quals el pas de temps d'integració és molt més petit que l'invers del coeficient de fregament, això és $\gamma\Delta t \ll 1$, (Turq *et al.* 1977; Helfant, 1978; Pear i Weiner, 1979; Tully *et al.* 1979; Hynes *et al.* 1980), altres pel cas contrari, és a dir, quan $\gamma\Delta t \gg 1$, (Ceperley *et al.*, 1978), i uns tercers per quan $\gamma\Delta t \approx 1$ (Ermack i Buckoltz, 1980; Allen, 1980; Van Gunsteren i Berendsen, 1982a). En el límit de $\gamma \rightarrow 0$, l'algorisme d'Ermack i Buckoltz correspon a les equacions d'un moviment uniformement accelerat, el d'Allen a l'algorisme de Beeman de la DM, i el de Van Gunsteren i Berendsen al de Verlet (veure Guàrdia, 1986. Capítol 2).

D'entre tots aquests algorismes, en aquest treball hem fet servir l'algorisme d'Allen que tot seguit exposem.

Tenint en compte que per a totes les partícules d'una mateixa classe α el coeficient de fregament coincideix, γ_α , per a cada classe es defineixen les següents funcions:

$$e_\alpha(t) = \exp(-\gamma_\alpha t) \quad (1.4.14a)$$

$$f_\alpha(t) = [1 - e_\alpha(t)] / \gamma_\alpha \quad (1.4.14b)$$

$$g_\alpha(t) = [t - f_\alpha(t)] / \gamma_\alpha \quad (1.4.14c)$$

i

$$h_\alpha(t) = [t^2 / 2 - g_\alpha(t)] / \gamma_\alpha \quad (1.4.14d)$$

Aleshores, si cada partícula d'aquesta mateixa classe la indiquem pel subíndex α_k com hem fet a la tercera secció de l'apèndix A, i fem $\vec{a}_{\alpha k} = \vec{F}_{\alpha k}^{ef} / m_\alpha$, les equacions de l'algorisme d'Allen són

$$\vec{r}_{\alpha k}(t + \Delta t) = \quad (1.4.15a)$$

$$= \vec{r}_{\alpha k}(t) + q_\alpha^a(\Delta t) \cdot \vec{u}_{\alpha k}(t) + \\ + q_\alpha^b(\Delta t) \cdot \vec{a}_{\alpha k}(t) + q_\alpha^c(\Delta t) \cdot \vec{a}_{\alpha k}(t - \Delta t) + \vec{b}_{\alpha k}(\Delta t)$$

i

$$\begin{aligned} \vec{u}_{\alpha k}(t+\Delta t) &= & (1.4.15b) \\ &= q_{\alpha}^d(\Delta t) \cdot \vec{u}_{\alpha k}(t) + q_{\alpha}^e(\Delta t) \cdot \vec{a}_{\alpha k}(t+\Delta t) + \\ &+ q_{\alpha}^f(\Delta t) \cdot \vec{a}_{\alpha k}(t) + q_{\alpha}^g(\Delta t) \cdot \vec{a}_{\alpha k}(t-\Delta t) + \vec{b}'_{\alpha k}(\Delta t) \end{aligned}$$

on

$$q_{\alpha}^a(\Delta t) = f_{\alpha}(\Delta t) \quad (1.4.16a)$$

$$q_{\alpha}^b(\Delta t) = g_{\alpha}(\Delta t) + h_{\alpha}(\Delta t)/\Delta t \quad (1.4.16b)$$

$$q_{\alpha}^c(\Delta t) = -h_{\alpha}(\Delta t)/\Delta t \quad (1.4.16c)$$

$$q_{\alpha}^d(\Delta t) = e_{\alpha}(\Delta t) \quad (1.4.16d)$$

$$q_{\alpha}^e(\Delta t) = \frac{g_{\alpha}(\Delta t) - e_{\alpha}(\Delta t) \cdot h_{\alpha}(\Delta t)/f_{\alpha}(\Delta t)}{\Delta t} \quad (1.4.16e)$$

$$q_{\alpha}^f(\Delta t) = \frac{f_{\alpha}(\Delta t) \cdot \Delta t - g_{\alpha}(\Delta t) + 2 \cdot e_{\alpha}(\Delta t) \cdot h_{\alpha}(\Delta t)/f_{\alpha}(\Delta t)}{\Delta t} \quad (1.4.16f)$$

$$q_{\alpha}^g(\Delta t) = -\frac{e_{\alpha}(\Delta t) \cdot h_{\alpha}(\Delta t)/f_{\alpha}(\Delta t)}{\Delta t} \quad (1.4.16g)$$

i $\vec{b}_{\alpha k}(\Delta t)$ i $\vec{b}'_{\alpha k}(\Delta t)$ són dos vectors de components aleatòries que, indicant per $b_{\alpha}(\Delta t)$ i $b'_{\alpha}(\Delta t)$ a una component qualsevol d'aquests vectors, obeeixen la següent distribució de probabilitats (Papoulis, 1965)

$$\begin{aligned} w[b'_{\alpha}(\Delta t), b_{\alpha}(\Delta t)] &= & (1.4.17) \\ &= [4\pi^2 \sigma_{\alpha}^2 \sigma'_{\alpha}{}^2 (1-\rho_{\alpha}^2)]^{-1/2} \exp \left\{ \frac{-[\sigma_{\alpha}^2 b_{\alpha}^2(\Delta t) - 2\rho_{\alpha} \sigma_{\alpha} \sigma'_{\alpha} b_{\alpha}(\Delta t) b'_{\alpha}(\Delta t) + \sigma'_{\alpha}{}^2 b_{\alpha}'^2(\Delta t)]}{2\sigma_{\alpha}^2 \sigma'_{\alpha}{}^2 (1-\rho_{\alpha}^2)} \right\} \end{aligned}$$

essent

$$\sigma_{\alpha}^2 = \langle b_{\alpha}^2(\Delta t) \rangle = \frac{k_B T}{m_{\alpha} \gamma_{\alpha}^2} X_{\alpha}(\Delta t) \quad (1.4.18a)$$

$$\sigma'_{\alpha}{}^2 = \langle b'_{\alpha}(\Delta t) \rangle = \frac{k_B T}{m_{\alpha}} Y_{\alpha}(\Delta t) \quad (1.4.18b)$$

i

$$\rho_{\alpha} \sigma_{\alpha} \sigma'_{\alpha} = \langle b'_{\alpha}(\Delta t) b_{\alpha}(\Delta t) \rangle = \frac{k_B T}{m_{\alpha} \gamma_{\alpha}} Z_{\alpha}(\Delta t) \quad (1.4.18c)$$

on

$$X_{\alpha}(\Delta t) = 2\gamma_{\alpha} \Delta t - 3 + 4\exp(-\gamma_{\alpha} \Delta t) - \exp(-2\gamma_{\alpha} \Delta t) \quad (1.4.19a)$$

$$Y_{\alpha}(\Delta t) = 1 - \exp(-2\gamma_{\alpha} \Delta t) \quad (1.4.19b)$$

i

$$Z_{\alpha}(\Delta t) = 1 - 2\exp(-\gamma_{\alpha} \Delta t) + \exp(-2\gamma_{\alpha} \Delta t) \quad (1.4.19c)$$

Una manera per a generar aquestes variables aleatòries pot ser fent

$$w[b'_{\alpha}(\Delta t), b_{\alpha}(\Delta t)] = w[b_{\alpha}(\Delta t)] \cdot w[b'_{\alpha}(\Delta t)/b_{\alpha}(\Delta t)] \quad (1.4.20)$$

amb

$$w[b_{\alpha}(\Delta t)] = (2\pi\sigma_{\alpha}^2)^{-1/2} \exp\left\{-\frac{b_{\alpha}^2(\Delta t)}{2\sigma_{\alpha}^2}\right\} \quad (1.4.21a)$$

i

$$w[b'_{\alpha}(\Delta t)/b_{\alpha}(\Delta t)] = \frac{w[b'_{\alpha}(\Delta t), b_{\alpha}(\Delta t)]}{w[b_{\alpha}(\Delta t)]} = \quad (1.4.21b)$$

$$= [2\pi\sigma_{\alpha}^2(1-\rho_{\alpha}^2)]^{-1/2} \exp\left\{-\frac{[b'_{\alpha}(\Delta t) - \rho_{\alpha}(\sigma'_{\alpha}/\sigma_{\alpha})b_{\alpha}(\Delta t)]^2}{2\sigma_{\alpha}^2(1-\rho_{\alpha}^2)}\right\}$$

de manera que primer es genera $b_{\alpha}(\Delta t)$, amb una subrutina que generi nombres aleatoris amb distribució gaussiana del tipus (1.4.21a), i després $b'_{\alpha}(\Delta t)$ d'acord amb la distribució condicional (1.4.21b), és a dir, amb una distribució gaussiana d'amplada $\sigma_{\alpha}^2(1-\rho_{\alpha}^2)$ i centrada en $\rho_{\alpha}(\sigma'_{\alpha}/\sigma_{\alpha})b_{\alpha}(\Delta t)$.

1.4.c LA DINÀMICA DE LANGEVIN GENERALITZADA

La generalització de les equacions del moviment de N partícules brownianes interactives, a partícules de solut semblants a les del dissolvent, consisteix en introduir una funció memòria en (1.4.9) en comptes d'un coeficient de fregament, de forma anàloga a com es fa en l'equació de Langevin generalitzada (1.4.5), quedant

$$m_k \dot{\vec{u}}_k(t) = -m_k \int_0^t M_k(t-t') \vec{u}_k(t') dt' + \vec{R}_k(t) + \vec{F}_k^{of}[\vec{r}^N(t)] \quad (k=1, \dots, N) \quad (1.4.22)$$

on la força estocàstica també satisfà les condicions (1.4.10) i (1.4.11), però està relacionada estadísticament amb la funció memòria a través del següent teorema de fluctuació-dissipació (Bossis *et al.* 1982)

$$\langle R_{\mu k}(t) R_{\eta j}(0) \rangle = \delta_{\mu \eta} \delta_{k j} [k T m_k M_k(t) - 2m_k \langle u_{\mu k}(0) R_{\mu k}(t) \rangle \delta(t)] \quad (1.4.23)$$

Però igual que a l'apartat anterior, el segon terme de la dreta d'aquesta relació és petit comparat amb el primer (Van Gunsteren i Berendsen, 1982b) i pot menysprear-se, de manera que (1.4.23) s'escriu

$$\langle R_{\mu k}(t) R_{\eta j}(0) \rangle = \delta_{\mu \eta} \delta_{k j} k T m_k M_k(t) \quad (1.4.24)$$

expressió equivalent a la (1.4.3) del teorema de fluctuació-dissipació de l'equació de Langevin generalitzada.

Així doncs, (1.4.22) són les equacions del moviment al nivell MM de N partícules de solut interactives i la dinàmica de Langevin generalitzada consisteix en solucionar-les numèricament. De nou, com que quan $M_k(t) = 2\gamma_k \delta(t)$ l'equació (1.4.22) es converteix en la (1.4.9), la dinàmica de Langevin ordinària pot considerar-se un cas particular de la generalitzada.

En general es considera que la funció memòria $M_k(t)$ de les partícules d'una mateixa classe α és la mateixa per a totes elles, per la qual cosa s'escriu $M_\alpha(t)$. Si la seva transformada de Laplace $\tilde{M}_\alpha(s)$ pot expressar-se com un desenvolupament en fraccions contínues truncat a un nivell m, és a dir,

$$\tilde{M}_\alpha(s) = \frac{M_{\alpha 1}}{s + \frac{M_{\alpha 2}}{s + \frac{M_{\alpha 3}}{s + \dots \frac{M_{\alpha(m-1)}}{s + \gamma_\alpha}}} \quad (1.4.25)$$

pot demostrar-se (Guàrdia, 1986. Apèndix A) que per a cada una de les tres components dels vectors velocitat, força efectiva i força estocàstica d'una partícula de solut de la classe α , (1.4.22) és equivalent al següent sistema

d'equacions diferencials lineals

$$m_{\alpha} \cdot \dot{\vec{u}}_{\alpha k}^{(\mu)}(t) = m_{\alpha} \cdot \bar{M}_{\alpha} \cdot \vec{u}_{\alpha k}^{(\mu)}(t) + \vec{F}_{\alpha k}^{(\mu)}(t) + \vec{R}_{\alpha k}^{(\mu)}(t) \quad \begin{cases} (\alpha=1, \dots, \nu_s) \\ (\alpha k=1, \dots, N_{\alpha}) \\ (\mu=x, y, z) \end{cases} \quad (1.4.26)$$

on fem servir una notació anàloga a la dels apèndixs A i B, és a dir, α fa referència a una de les ν_s classes de partícules de solut, αk a una partícula de la classe α i μ a una de les tres possibles components x, y i z, hem introduït els vectors de m components

$$\vec{u}_{\alpha k}^{(\mu)}(t) = \begin{bmatrix} u_{\alpha k}^{\mu 1}(t) \\ u_{\alpha k}^{\mu 2}(t) \\ \cdot \\ \cdot \\ u_{\alpha k}^{\mu m}(t) \end{bmatrix} \quad \vec{F}_{\alpha k}^{(\mu)}(t) = \begin{bmatrix} F_{\alpha k}^{\mu 1}(t) \\ 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ 0 \end{bmatrix} \quad \vec{R}_{\alpha k}^{(\mu)}(t) = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ R_{\alpha k}^{\mu m}(t) \end{bmatrix} \quad (1.4.27)$$

essent $u_{\alpha k}^{\mu i}(t)$ la component μ -èsima de $\vec{u}_{\alpha k}(t)$, $u_{\alpha k}^{\mu 1}(t)$ (per a i variant de 2 a m) són unes variables auxiliars, i $R_{\alpha k}^{\mu m}(t)$ és un terme estocàstic de valor mig nul, gaussià, no correlacionat amb els termes associats a altres components o altres partícules, i que obeeix el següent teorema de fluctuació-dissipació

$$\langle R_{\alpha k}^{\mu m}(t) R_{\alpha k}^{\mu m}(0) \rangle = 2k_B T m_{\alpha} \gamma_{\alpha} M_{\alpha 1} M_{\alpha 2} \dots M_{\alpha(m-1)} \delta(t) \quad (1.4.28)$$

i \bar{M}_{α} és una matriu de $m \times m$

$$\bar{M}_{\alpha} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ -M_{\alpha 1} & 0 & 1 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -M_{\alpha 2} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & M_{\alpha(m-1)} & -\gamma_{\alpha} \end{bmatrix} \quad (1.4.29)$$

Si es defineix un nou vector de dimensió m

$$\vec{r}_{\alpha k}^{(\mu)}(t) = \begin{bmatrix} r_{\alpha k}^{\mu 1}(t) \\ r_{\alpha k}^{\mu 2}(t) \\ \cdot \\ \cdot \\ r_{\alpha k}^{\mu m}(t) \end{bmatrix} \quad (1.4.30)$$

on $r_{\alpha k}^{\mu 1}(t)$ és la component μ -èsima de $\vec{r}_{\alpha k}(t)$ i $r_{\alpha k}^{\mu 1}(t)$ (per a i variant de 2 a m) són unes noves variables auxiliars, se satisfà $\dot{\vec{r}}_{\alpha k}^{(\mu)} = \dot{\vec{u}}_{\alpha k}^{(\mu)}$, relació anàloga a la definició de la velocitat, que junt amb (1.4.26) completa el sistema d'equacions diferencials que determina l'evolució temporal al nivell MM d'un conjunt de N partícules de solut interactives.

Per a integrar numèricament aquestes equacions, és a dir, per poder aplicar la dinàmica de Langevin generalitzada, hi ha diferents algorismes. Per exemple, el de Vesely (Vesely, 1984), que és una extensió del de Van Gunsteren i Berendsen de la dinàmica de Langevin ordinària, i el de Guàrdia-Padró (Guàrdia i Padró, 1985), que és una extensió del d'Allen.

Les equacions de l'algorisme de Guàrdia-Padró són formalment iguals a les seves homòlogues de la dinàmica de Langevin ordinària, és a dir, a les de l'algorisme d'Allen, però amb els vectors de dimensió m que acabem de definir en comptes dels vectors posició $\vec{r}_{\alpha k}$, velocitat $\vec{u}_{\alpha k}$ i acceleració efectiva $\vec{a}_{\alpha k} = \vec{F}_{\alpha k} / m_{\alpha}$, amb uns vectors estocàstics també de dimensió m que juguen el paper de $\vec{b}_{\alpha k}$ i $\vec{b}'_{\alpha k}$, i amb matrius de $m \times m$ en comptes dels coeficients $q_{\alpha}(\Delta t)$.

Així, si es defineixen les següents funcions matricials

$$\bar{E}_{\alpha}(t) = \exp(\bar{M}_{\alpha} \cdot t) \quad (1.4.31a)$$

$$\bar{F}_{\alpha}(t) = \int_0^t \bar{E}_{\alpha}(t') dt' = \bar{M}_{\alpha}^{-1} [\bar{E}_{\alpha}(t) - \bar{I}] \quad (1.4.31b)$$

$$\bar{G}_\alpha(t) = \int_0^t \bar{F}_\alpha(t') dt' = \bar{M}_\alpha^{-1} [\bar{F}_\alpha(t) - \bar{I} \cdot t] \quad (1.4.31c)$$

$$\bar{H}_\alpha(t) = \int_0^t \bar{G}_\alpha(t') dt' = \bar{M}_\alpha^{-1} [\bar{G}_\alpha(t) - \bar{I} \cdot t^2/2] \quad (1.4.31d)$$

on \bar{I} és la matriu unitat $m \times m$, les equacions de l'algorisme de Guàrdia-Padró, deduïdes seguint els mateixos passos emprats per Beeman per a deduir el seu algorisme de DM i els emprats per Allen per a deduir el seu algorisme de DLO, són

$$\begin{aligned} \vec{r}_{\alpha k}^{(\mu)}(t+\Delta t) &= \quad (1.4.32a) \\ &= \vec{r}_{\alpha k}^{(\mu)}(t) + \bar{Q}_\alpha^a(\Delta t) \cdot \vec{u}_{\alpha k}^{(\mu)}(t) + \\ &+ \bar{Q}_\alpha^b(\Delta t) \cdot \vec{a}_{\alpha k}^{(\mu)}(t) + \bar{Q}_\alpha^c(\Delta t) \cdot \vec{a}_{\alpha k}^{(\mu)}(t-\Delta t) + \vec{B}_{\alpha k}^{(\mu)}(\Delta t) \end{aligned}$$

i

$$\begin{aligned} \vec{u}_{\alpha k}^{(\mu)}(t+\Delta t) &= \quad (1.4.32b) \\ &= \bar{Q}_\alpha^d(\Delta t) \cdot \vec{u}_{\alpha k}^{(\mu)}(t) + \bar{Q}_\alpha^e(\Delta t) \cdot \vec{a}_{\alpha k}^{(\mu)}(t+\Delta t) + \\ &+ \bar{Q}_\alpha^f(\Delta t) \cdot \vec{a}_{\alpha k}^{(\mu)}(t) + \bar{Q}_\alpha^g(\Delta t) \cdot \vec{a}_{\alpha k}^{(\mu)}(t-\Delta t) + \vec{B}_{\alpha k}^{(\mu)}(\Delta t) \end{aligned}$$

on $\vec{a}_{\alpha k}^{(\mu)} = \vec{F}_{\alpha k}^{(\mu)} / m_{\alpha}$,

$$\bar{Q}_\alpha^a(\Delta t) = \bar{F}_\alpha(\Delta t) \quad (1.4.33a)$$

$$\bar{Q}_\alpha^b(\Delta t) = \bar{G}_\alpha(\Delta t) + \bar{H}_\alpha(\Delta t)/\Delta t \quad (1.4.33b)$$

$$\bar{Q}_\alpha^c(\Delta t) = -\bar{H}_\alpha(\Delta t)/\Delta t \quad (1.4.33c)$$

$$\bar{Q}_\alpha^d(\Delta t) = \bar{E}_\alpha(\Delta t) \quad (1.4.33d)$$

$$\bar{Q}_\alpha^e(\Delta t) = (1/\Delta t) \cdot \{\bar{G}_\alpha(\Delta t) - \bar{F}_\alpha^{-1}(\Delta t) \cdot [\bar{E}_\alpha(\Delta t) \cdot \bar{H}_\alpha(\Delta t)]\} \quad (1.4.33e)$$

$$\bar{Q}_\alpha^f(\Delta t) = (1/\Delta t) \cdot \langle \bar{F}_\alpha(\Delta t) \cdot \bar{I} \Delta t - \bar{G}_\alpha(\Delta t) + 2\bar{I} \cdot \bar{F}_\alpha^{-1}(\Delta t) \cdot [\bar{E}_\alpha(\Delta t) \cdot \bar{H}_\alpha(\Delta t)] \rangle \quad (1.4.33f)$$

$$\bar{Q}_\alpha^g(\Delta t) = -(1/\Delta t) \cdot \langle \bar{F}_\alpha^{-1}(\Delta t) \cdot [\bar{E}_\alpha(\Delta t) \cdot \bar{H}_\alpha(\Delta t)] \rangle \quad (1.4.33g)$$

i $\vec{B}_{\alpha k}^{(\mu)}(\Delta t)$ i $\vec{B}'_{\alpha k}^{(\mu)}(\Delta t)$ són integrals vectorials estocàstiques que vénen donades per

$$\vec{B}_{\alpha k}^{(\mu)}(\Delta t) = \int_0^{\Delta t} \bar{F}_\alpha(\Delta t - t) \cdot [\vec{R}_{\alpha k}^{(\mu)}(t + \Delta t) / m_\alpha] dt \quad (1.4.34a)$$

i

$$\vec{B}'_{\alpha k}^{(\mu)}(\Delta t) = \int_0^{\Delta t} \bar{E}_\alpha(\Delta t - t) \cdot [\vec{R}_{\alpha k}^{(\mu)}(t + \Delta t) / m_\alpha] dt \quad (1.4.34b)$$

En la tesi doctoral de Guàrdia (Guàrdia, 1986. Apèndix A) s'explica detalladament el càlcul de les funcions matricials (1.4.31) i (1.4.33), així com el mètode a seguir per a generar els vectors estocàstics (1.4.34).

Finalment, cal remarcar que el cas particular de la DLO correspon al cas de $m=1$.

1.4.d MODELITZACIÓ DELS SISTEMES AL NIVELL MM

Mentres que al nivell BO el model d'un sistema ve donat per les característiques individuals de les partícules que el constitueixen i pels potencials d'interacció, els models dinàmic al nivell MM necessaris per a poder fer simulacions de DL vénen donats per les característiques individuals de les partícules, els potencial d'interacció al nivell MM i les funcions memòria (o els coeficients de fregament que no són res més que un cas particular de funcions memòria). És important recordar que, com hem dit a l'apartat 1.1.a, els potencials al nivell MM, a diferència dels del nivell BO, depenen fortament de la temperatura i del potencial químic del dissolvent.

A l'igual que per a poder aplicar la majoria de teories, per tal de facilitar la integració numèrica de (1.4.9) o de (1.4.22), la força efectiva

ha de venir determinada per un potencial additiu a parelles. Com ja hem dit a l'apartat 1.1.a, la suposició de que aquest vingui donat per (1.1.5) i (1.1.6), és a dir, de que el potencial de força mitja a dilució infinita satisfaci la hipòtesi de l'additivitat, només és bona en el cas de concentracions molt baixes. Aquest fet s'ha vist confirmat per l'estudi realitzat en el nostre grup de treball (Guàrdia *et al.* 1986) on es veu com la hipòtesi de l'additivitat es menys encertada a mida que augmenta la concentració. En un estudi posterior (Guàrdia *et al.* 1987) s'ha comprovat que els potencials efectius que s'obtenen a l'aplicar la teoria d'Adelman (Friedman, 1985. Capítol 10) satisfan la hipòtesi de l'additivitat, al menys per a reproduir amb la dinàmica de Langevin els mateixos resultats de la funció de distribució radial que s'obtenen simulant una barreja de líquids simples al nivell BO. Com també hem dit a l'apartat 1.1.a, però, aquests potencials tenen el gran inconvenient de que, a part de dependre de la temperatura i del potencial químic del dissolvent, depenen de la concentració de solut i de que per a poder obtenir-los exactament cal conèixer prèviament la funció de distribució radial entre les partícules de solut en la dissolució que es preten estudiar.

Per a completar el model d'una dissolució al nivell MM i poder simular-la aplicant la DL, cal determinar les funcions memòria. De forma semblant a com es fa amb els potencials, una primera aproximació consisteix en suposar que, en el cas de la DLO, γ_k coincideix amb el de la dissolució infinitament diluïda, el qual pot calcular-se a partir del coeficient d'autodifusió a dilució infinita tenint en compte la relació d'Einstein (1.4.4). En el cas de la DLG, es pot suposar que la funció memòria $M_k(t)$ coincideix amb la de la partícula de solut en una dissolució infinitament diluïda, la qual pot deduir-se a partir de la funció d'autocorelació de velocitats de les partícules de solut a dilució infinita tenint en compte (1.4.7). Un estudi posterior, però, també realitzat en el nostre grup (Padró *et al.* 1988), ha demostrat que aquesta suposició també va deixant d'ésser bona a mida que la concentració augmenta i que, de nou, si es vol que les partícules de solut tinguin la mateixa difusivitat en el règim hidrodinàmic (veure B1.b) que quan es fa una simulació per dinàmica molecular, s'ha de treballar amb un coeficient de fregament efectiu, i si es vol obtenir la mateixa funció d'autocorelació de velocitats s'ha de fer servir una funció memòria efectiva. Un dels problemes de les memòries efectives (o dels coeficients de fregament efectius) es que, com els potencials efectius,

depenen de la concentració de solut. L'altra inconvenient que tenen és que per a poder-les determinar pel mètode proposat (Padró *et al.* 1988) s'ha de conèixer la funció d'autocorrelació de velocitats de les partícules de solut en la dissolució que es vol estudiar.

Així doncs, el principal problema a l'hora d'estudiar dissolucions al nivell MM aplicant la dinàmica de Langevin és conèixer els potencials entre parelles i les funcions memòries adients que, a diferència dels potencials entre parelles que determinen un model al nivell BO, depenen fortament de la temperatura, el potencial químic del dissolvent i la concentració de solut. De tota manera, a baixes concentracions pot treballar-se amb els potencials de força mitja a dilució infinita (1.1.6), els quals poden determinar-se teòricament resolent equacions integrodiferencials a partir d'un model al nivell BO o aplicant la dinàmica molecular, i memòries associades a la funció d'autocorrelació de velocitats de les partícules de solut a dilució infinita, les quals també poden calcular-se aplicant la dinàmica molecular. A concentracions no tant baixes, els potencials i memòries efectius també poden obtenir-se a partir de simulacions al nivell BO o bé, en algunes situacions, a partir de resultats experimentals. Quan tot això no és possible, sempre queda la possibilitat de proposar potencials i memòries a partir de raonaments més o menys plausibles que no requereixin treballar al nivell BO i veure a posteriori fins quin punt són coherents.

Finalment, és important observar que els models que es consideren a l'aplicar la DL són en certa manera incomplets. En aquests models els efectes estructurals del dissolvent s'introdueixen amb els potencial efectius i part dels efectes dinàmics del dissolvent s'introdueixen amb les funcions memòria de les equacions (1.4.22), però no tots. Quan una partícula de solut es mou, desplaça a les partícules de dissolvent que hi ha al seu voltant i d'altres passen a ocupar l'espai que ha deixat lliure, de manera que aquests moviments de les partícules de dissolvent afecten al moviment de la pròpia partícula de solut que els ha induït i al de les partícules de solut veïnes. Aquests efectes s'anomenen genèricament efectes hidrodinàmics, i el fet de que el moviment d'una partícules de solut es vegi afectat pels moviments de les partícules de dissolvent induïts per partícules de solut veïnes es coneix com interaccions hidrodinàmiques. Les funcions memòria que es consideren a l'aplicar les equacions (1.4.22) de la DLG poden incloure de forma promitjada els efectes hidrodinàmics induïts per una partícula de

solut sobre el seu propi moviment, però no poden incloure les interaccions hidrodinàmiques entre partícules de solut veïnes. Per a tenir en compte les interaccions hidrodinàmiques s'haurien de considerar memòries tensorials depenents de les distàncies entre les partícules. Això s'ha fet de forma aproximada per a partícules brownianes (Ermak i McCammon, 1978), per a les quals n'hi ha prou amb considerar un coeficient de fregament constant en el temps, però no existeixen algorismes d'integració adients per a sistemes de partícules de solut no brownianes que requereixen memòries espàcio-temporals, és a dir, funcions memòria que tenen en compte com afecta a cada partícula la seva pròpia història (com es fa en la DLG) i com li afecta la de les altres.

1.5 SIMULACIÓ DE SISTEMES IÒNICS

1.5.a EL LLARG ABAST DE LA INTERACCIÓ COULOMBIANA

En el cas dels sistemes iònics, és a dir, formats per àtoms carregats elèctricament, el potencial d'interacció entre dos ions pot descomposar-se en dos termes, un de coulombià, que indicarem per ϕ_{kj}^e , i un altre que tingui en compte les interaccions de curt abast, que indicarem per ϕ_{kj}^c , això és

$$\phi_{kj}(r_{k,j}) = \phi_{kj}^e(r_{k,j}) + \phi_{kj}^c(r_{k,j}) \quad (1.5.1)$$

essent la interacció coulombiana

$$\phi_{kj}^e(r_{k,j}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{z_k z_j}{r_{k,j}} \quad (1.5.2)$$

on e és la càrrega elemental, ϵ_0 la permitivitat absoluta i ϵ_r la relativa, z_k i z_j són el nombre de càrrega dels ions k i j (poden ser positius o negatius) i $r_{k,j}$ és la distància relativa entre dos ions.

El principal problema que es planteja al simular sistemes iònics, sigui pel mètode que sigui, és el llarg abast de la interacció coulombiana i, per tant, que cada ió interactua amb un nombre molt elevat de ions.

Com que amb els ordinadors actuals només poden simular-se uns quants centenars de partícules i s'han d'imposar les condicions de contorn periòdiques per a evitar els problemes de superfície, resulta que al fer simulacions de sistemes iònics s'ha de considerar que cada ió interactua amb tots els altres ions del cub principal i els de les diferents capes de cubs imatges. Això fa que, en el cas dels líquids constituïts per partícules carregades, el sistema de periodicitat infinita que de fet se simula sigui poc realista i molt més discutible (Valleau i Whittington, 1977) que en els casos en els quals les partícules interactuen amb potencials de curt abast. Davant, però, la manca d'alternatives més realistes que permetin simular sistemes iònics, no queda més remei que considerar la periodicitat infinita com una hipòtesi de treball, la validesa de la qual s'anirà veient en funció dels resultats que s'obtinguin.

D'altra banda, el fet de que cada ió del cub principal interactuï amb tants ions, reals i imatges, implica que el nombre d'interaccions a calcular per cada configuració sigui excessivament elevat si se segueixen fent servir els mateixos mètodes que en els cas de potencials de curt abast. Aquest problema, però, gràcies a les condicions de contorn periòdiques, pot solucionar-se si s'aplica el mètode d'Ewald.

1.5.b EL MÈTODE D'EWALD

Tenint en compte la descomposició en dos termes del potencial d'interacció entre dos ions (1.5.1), l'energia potencial (1.2.2) de les partícules contingudes en el cub principal també pot descomposar-se en dos termes, un degut a la contribució de la interacció coulombiana i un altre degut a les de curt abast, és a dir,

$$U(\vec{r}^N) = U^e(\vec{r}^N) + U^c(\vec{r}^N) \quad (1.5.3)$$

on

$$U^e(\vec{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\vec{n}} \phi_{kj}^e(r_{k,j,\vec{n}}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\vec{n}} \frac{z_k z_j}{r_{k,j,\vec{n}}} \quad (1.5.4)$$

(n=0 ⇒ j ≠ k) (n=0 ⇒ j ≠ k)

i

$$U^c(\vec{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\vec{n}} \phi_{kj}^c(r_{k,j,\vec{n}}) \quad (1.5.5)$$

(n=0 ⇒ j ≠ k)

Anàlogament, la força \vec{F}_k que actua sobre un ió, com a conseqüència de les interaccions amb tots els altres ions, també pot descomposar-se en dos termes, \vec{F}_k^e i \vec{F}_k^c , això és

$$\vec{F}_k(\vec{r}^N) = \vec{F}_k^e(\vec{r}^N) + \vec{F}_k^c(\vec{r}^N) \quad (1.5.6)$$

on

$$\vec{F}_k^e(\vec{r}^N) = \sum_{j \neq k}^N \sum_{\vec{n}} \vec{F}_{kj}^e(r_{k,j,\vec{n}}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_{j \neq k}^N \sum_{\vec{n}} \frac{z_k z_j}{r_{k,j,\vec{n}}^2} \frac{\vec{r}_{k,j,\vec{n}}}{r_{k,j,\vec{n}}} \quad (1.5.7)$$

i

$$\vec{F}_k^c(\vec{r}^N) = - \sum_{j \neq k}^N \sum_{\vec{n}} \text{grad}_k \phi_{kj}^c(r_{k,j,\vec{n}}) \quad (1.5.8)$$

El càlcul de U^c i \vec{F}_k^c no presenten cap problema i pot realitzar-se seguint els mètodes comentats a l'apartat 1.2.b. En canvi, U^e i \vec{F}_k^e , com a conseqüència del llarg abast de la interacció coulombiana, són dues sèries lentament convergents que, com hem dit al començament d'aquesta secció, exigeixen massa temps de càlcul si es calculen aplicant directament (1.5.4) i (1.5.7). Gràcies, però, al mètode ideat per Ewald (Ewald, 1921) per a poder determinar la constant de Madelung en l'estudi de xarxes cristal·lines, cada una d'aquestes sèries pot desdoblar-se en dues sèries molt més ràpidament convergents, una en l'espai real i l'altre en el recíproc. Així (Sangster i Dixon, 1976), l'energia potencial de les N partícules del cub principal pot calcular-se a partir de

$$U^e(\vec{r}^N) = U^I(\vec{r}^N) + U^{II}(\vec{r}^N) + U^{III} \quad (1.5.9)$$

essent

$$U^I(\vec{r}^N) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{\vec{n} \\ (n=0 \Rightarrow j \neq k)}} z_k z_j \frac{\text{erfc}(a \cdot r_{k,j,\vec{n}})}{r_{k,j,\vec{n}}} \quad (1.5.10a)$$

$$U^{II}(\vec{r}^N) = \quad (1.5.10b)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{h \neq 0} \frac{z_k z_j}{\pi L} A(h) \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{L} \vec{h} \cdot \vec{r}_{k,j}\right) =$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{2\pi L} \sum_{h \neq 0} A(h) \cdot \left\{ \left[\sum_{k=1}^N z_k \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{L} \vec{h} \cdot \vec{r}_k\right) \right]^2 + \left[\sum_{k=1}^N z_k \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{L} \vec{h} \cdot \vec{r}_k\right) \right]^2 \right\}$$

i

$$U^{III} = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_{k=1}^N z_k^2 a \pi^{-1/2} \quad (1.5.10c)$$

on a és un paràmetre arbitrari del qual depèn la convergència de les sèries I i II, $\operatorname{erfc}(x)$ és la funció recíproca de la funció error, L és el costat del cub principal, \vec{h} és un vector de l'espai recíproc en unitats tals que les seves coordenades siguin nombres enters, i $A(h)$ és una funció que depèn del mòdul d'aquest vector i que ve donada per

$$A(h) = h^{-2} \exp\left(-\frac{\pi^2 h^2}{a^2 L^2}\right) \quad (1.5.11)$$

Aleshores, calculant el gradient respecte la posició d'una partícula de (1.5.9), es veu que la força que actua sobre cada ió ve donada per

$$\vec{F}_k^e(\vec{r}^N) = \vec{F}_k^I(\vec{r}^N) + \vec{F}_k^{II}(\vec{r}^N) \quad (1.5.12)$$

essent

$$\vec{F}_k^I(\vec{r}^N) = \quad (1.5.13a)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} z_k \sum_{j \neq k}^N \sum_{\vec{n}} z_j \left\{ \frac{\operatorname{erfc}(a \cdot r_{k,j\vec{n}})}{r_{k,j\vec{n}}^2} + \frac{2a}{\pi^{-1/2}} \frac{\exp(-a^2 \cdot r_{k,j\vec{n}}^2)}{r_{k,j\vec{n}}} \right\} \frac{\vec{r}_{k,j\vec{n}}}{r_{k,j\vec{n}}}$$

i

$$\vec{F}_k^{II}(\vec{r}^N) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{2z_k}{L^2} \sum_{j \neq k}^N z_j \sum_{h \neq 0} A(h) \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{L} \vec{h} \cdot \vec{r}_{k,j}\right) \vec{h} = \quad (1.5.13b)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{2z_k}{L^2} \sum_{h \neq 0} A(h) \left\{ \sin\left(\frac{2\pi}{L} \vec{h} \cdot \vec{r}_k\right) \cdot \sum_{j=1}^N z_j \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{L} \vec{h} \cdot \vec{r}_j\right) - \right. \\ \left. - \cos\left(\frac{2\pi}{L} \vec{h} \cdot \vec{r}_k\right) \cdot \sum_{j=1}^N z_j \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{L} \vec{h} \cdot \vec{r}_j\right) \right\} \cdot \vec{h}$$

U^{III} és un terme constant que pot calcular-se a l'iniciar una simulació abans de començar a generar configuracions, i $A(h)$ és una funció que, una vegada s'ha fixat el paràmetre arbitrari a , pot tabular-se també a l'iniciar la simulació.

Els valors dels termes de les sèries I disminueixen a mida que la distància relativa entre els ions és més gran, i els de la sèries II ho fan a mida que $A(h)$ disminueix a l'augmentar el mòdul del vector \vec{h} . El decreixement dels termes de les sèries I es més pronunciat quan més gran és el valor del paràmetre a , en canvi, els de les sèries II convergeixen més ràpidament quan a és més petit. És a dir, el paràmetre a té efectes contraris en la convergència de les sèries I i II. Fixat un valor de a , hi haurà una certa distància r_I a partir de la qual els termes de les sèries I seran menyspreables i els de les sèries II també ho seran a partir d'un cert valor h_{Max} , de manera que quan més gran sigui a , r_I serà més gran i h_{Max} més petit, i a l'inrevés. Per tant, l'eficència del mètode d'Ewald per a calcular les interaccions coulombianes dependrà fonamentalment del valor de a que es triï. En el següent apartat hem fet un estudi dels errors de truncació de les sèries I i II en funció del valor de a i de quin és el més òptim per a fer simulacions.

A l'hora d'incorporar el mètode d'Ewald en un programa de simulació, per a calcular les sèries II és millor considerar els últims membres de (1.5.10b) i (1.5.13b), ja que només depenen de la posició de cada partícula i per a cada vector \vec{h} només s'han de calcular N valors diferents del sinus i del cosinus, en comptes de buscar les $N(N-1)/2$ distàncies relatives entre les partícules del cub principal i calcular els $N(N-1)/2$ cosinus de l'energia potencial i els $N(N-1)$ sinus de les forces que impliquen els segons membres d'aquestes relacions.

Al calcular les sèries II, és important tenir en compte que la contribució dels termes associats a cada vector \vec{h} és la mateixa que la del seu simètric $-\vec{h}$ i, per tant, les operacions es redueixen a la meitat.

Pel que fa a les sèries I, tot el que hem dit a l'apartat 1.2.b per a calcular les interaccions en els casos de potencials de curt abast segueix essent vàlid. S'ha de tenir en compte, però, que generalment $r_c \ll r_I \approx L/2$ i, aleshores, els mètodes de la llista d'interaccions o el cel.lular perden la seva eficàcia en front del mètode de la mínima imatge.

1.5.c ERRORS DE TRUNCACIÓ DE LES SÈRIES D'EWALD

Per a conèixer el grau de convergència de les sèries I i II en funció del valor de a , hem estudiat l'ordre de magnitud dels errors relatius mitjos que es fan al truncar-les a partir de diferents valors de r_I i h_{Max}^2 . Així, per a cada configuració hem definit els següents errors relatius:

$$\varepsilon_{I}^U(a, r_I) = \left| \frac{U^I(a, r_I) - U^I}{U^e} \right| \quad (1.5.14a)$$

$$\varepsilon_{II}^U(a, h_{Max}^2) = \left| \frac{U^{II}(a, h_{Max}^2) - U^{II}}{U^e} \right| \quad (1.5.14b)$$

i

$$\varepsilon_{I}^F(k, a, r_I) = \left| \frac{\vec{F}_k^I(a, r_I) - \vec{F}_k^I}{F_m^e} \right| \quad (1.5.15a)$$

$$\varepsilon_{II}^F(k, a, h_{Max}^2) = \left| \frac{\vec{F}_k^{II}(a, h_{Max}^2) - \vec{F}_k^{II}}{F_m^e} \right| \quad (1.5.15b)$$

on $U^I(a, r_I)$ i $\vec{F}_k^I(a, r_I)$ són els valors de les sèries I truncades a partir de distàncies superiors a r_I quan es calculen amb un valor concret de a , $U^{II}(a, h_{Max}^2)$ i $\vec{F}_k^{II}(a, h_{Max}^2)$ els valors de les sèries II truncades per a vectors recíprocs de mòdul més gran que h_{Max}^2 , també al calcular-les amb un cert valor de a , i U^I , U^{II} , \vec{F}_k^I i \vec{F}_k^{II} són els valors exactes d'aquestes sèries i a partir dels quals es calcula U^e segons (1.5.9) i F_m^e segons

$$F_m^e = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N |\vec{F}_k^I + \vec{F}_k^{II}| \quad (1.5.16)$$

Si es defineix un paràmetre adimensional $\alpha = aL$, és fàcil veure que les energies són proporcionals a $1/L$ i les forces a $1/L^2$, de manera que els errors relatius que acabem de definir, per a un cert nombre N de partícules, no depenen del volum del cub principal. Per tant, per a cada valor de α , els errors relatius associats a r_I i h_{Max}^2 són independents de la densitat del sistema i només depenen del nombre de partícules N i de la posició relativa dels partícules dins del cub principal. Per aquest motiu hem calculat els

errors relatius mitjos que es fan al simular, amb diferents nombres de partícules, dos sistemes iònics amb estructures ben diferenciades com són una sal fosa i una dissolució iònica aquosa.

El valor mig dels errors relatius de les energies l'hem obtingut promitjant per a diferents configuracions, i els de les forces promitjant per a totes les partícules i diferents configuracions, això és

$$\bar{\epsilon}_I^U(\alpha, r_I) = \langle \epsilon_I^U(\alpha/L, r_I) \rangle \quad (1.5.17a)$$

$$\bar{\epsilon}_{II}^U(\alpha, h_{\text{Max}}^2) = \langle \epsilon_{II}^U(\alpha/L, h_{\text{Max}}^2) \rangle \quad (1.5.17b)$$

i

$$\bar{\epsilon}_I^F(\alpha, r_I) = \langle \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \epsilon_I^F(k, \alpha/L, r_I) \rangle \quad (1.5.18a)$$

$$\bar{\epsilon}_{II}^F(\alpha, h_{\text{Max}}^2) = \langle \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \epsilon_{II}^F(k, \alpha/L, h_{\text{Max}}^2) \rangle \quad (1.5.18b)$$

Al calcular els errors relatius hem considerat que els valors exactes de U^I , U^{II} , \vec{F}_k^I i \vec{F}_k^{II} eren aproximadament iguals als valors de les corresponents sèries truncades a partir de $r_I=5L$ o de $h_{\text{Max}}^2=75$, ja que abans de calcular-los ens semblaven dos límits prou grans, havent comprovat després que els seus resultats són pràcticament independents de α .

Com a exemple de sal fosa hem considerat el NaCl fos a 1340 K i 41.7 cm³/g, estudiant diferents configuracions corresponents a l'equilibri obtingudes per DM amb el potencial de Born-Huggins-Mayer (veure el capítol 2 d'aquest treball), i com exemple d'una dissolució iònica aquosa hem considerat una dissolució de NaCl en aigua a temperatura ambient i 1 molar de concentració, estudiant diferents configuracions obtingudes per DLO amb el potencial proposat per Ramanathan i Friedman (veure el capítol 3). En ambdós casos hem estudiat configuracions amb 64, 216, i 512 ions.

Malgrat que els errors corresponents a la sal fosa són lleugerament més grans que en el cas de la dissolució, i que en ambdós casos els errors fets amb N=512 són més petits que els fets amb N=216, i aquests últims més petits que per a N=64, les discrepàncies no són significatives. Així, els resultats que presentem a les taules 1.1 corresponents a les configuracions de 216 ions

del NaCl fos són prou representatius per a saber l'ordre de magnitud dels errors de truncació i, per tant el grau de convergència de les diferents sèries en funció de α .

Taules 1.1 Errors relatius mitjos de truncació de les sèries d'Ewald.

Els errors estan expressats en % i aquells que són inferiors a un $10^{-5}\%$ no hi consten.

Taula 1.1a. $\bar{\epsilon}_I^U(\alpha, r_I)$

$r_I \backslash \alpha$	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0
0.3L	10	6	4	2.5	1.5	0.75	0.3	0.15
0.4L	3	1.5	0.75	0.25	0.1	0.03	0.01	3×10^{-3}
0.5L	0.5	0.2	0.05	0.015	3×10^{-3}	10^{-3}	10^{-4}	2×10^{-5}
0.6L	0.075	0.02	5×10^{-3}	5×10^{-4}	10^{-4}	10^{-5}	-	-
0.7L	0.01	2×10^{-3}	3×10^{-4}	2×10^{-5}	-	-	-	-

Taula 1.1b. $\bar{\epsilon}_{II}^U(\alpha, h_{Max}^2)$

$h_{Max}^2 \backslash \alpha$	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0
6	10^{-3}	5×10^{-3}	0.025	0.1	0.15	0.4	0.75	1.5
9	3×10^{-4}	3×10^{-3}	0.015	0.04	0.10	0.25	0.6	1.1
12	5×10^{-5}	10^{-3}	5×10^{-3}	0.025	0.075	0.2	0.5	1
15	-	2×10^{-4}	2×10^{-3}	0.015	0.05	0.15	0.4	0.75
18	-	5×10^{-5}	10^{-3}	0.01	0.03	0.1	0.3	0.6
21	-	2×10^{-5}	3×10^{-4}	3×10^{-3}	0.02	0.075	0.2	0.5
24	-	-	2×10^{-4}	2×10^{-3}	0.015	0.05	0.15	0.4
27	-	-	3×10^{-5}	3×10^{-4}	3×10^{-3}	0.015	0.05	0.15

Taula 1.lc. $\bar{\epsilon}_I^F(\alpha, r_I)$

$r_I \backslash \alpha$	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0
0.3L	35	30	20	15	10	6	4	2
0.4L	15	10	5	2.5	1	0.5	0.15	0.075
0.5L	4	2	0.75	0.2	0.075	0.015	3×10^{-3}	5×10^{-4}
0.6L	1	0.3	0.075	0.02	3×10^{-3}	3×10^{-4}	3×10^{-5}	-
0.7L	0.25	0.04	5×10^{-3}	5×10^{-4}	5×10^{-5}	-	-	-

Taula 1.l.d. $\bar{\epsilon}_{II}^F(\alpha, h_{Max}^2)$

$h_{Max}^2 \backslash \alpha$	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0
6	0.075	0.3	1	2	4	7.5	10	15
9	0.02	0.1	0.4	1	2.5	4	7	10
12	2×10^{-3}	0.025	0.15	0.5	1	2.5	5	7.5
15	2×10^{-4}	5×10^{-3}	0.03	0.15	0.5	1.5	2.5	5
18	3×10^{-5}	10^{-3}	0.015	0.075	0.25	0.75	2	3.5
21	-	2×10^{-4}	3×10^{-3}	0.03	0.1	0.4	1	2.5
24	-	5×10^{-5}	10^{-3}	0.015	0.075	0.025	0.75	2
27	-	-	2×10^{-4}	3×10^{-3}	3×10^{-3}	0.025	0.1	0.75

En aquestes taules es veu com els efectes de α són contraris en la convergència de les sèries I i II, i que les sèries de l'energia potencial convergeixen més ràpidament que les de les forces.

Fixat un valor de α , i triats r_I i h_{Max}^2 , pot considerar-se que l'ordre de magnitud de l'error total mig és aproximadament la suma dels errors de les sèries I i II. Si indiquem per $\bar{\epsilon}^F(\alpha, r_I, h_{Max}^2)$ l'error total mig de les forces associat a la terna de valors de α , r_I i h_{Max}^2 , a partir de les taules 1.1b i 1.1d es veu que hi ha diferents possibles combinacions que donen errors del mateix ordre de magnitud. Així, per exemple, si es vol treballar amb errors de l'ordre d'un 0.5%, es veu hi ha les següents opcions:

- | | |
|--|--|
| a) $\bar{\epsilon}^F(4, 0.6L, 6) \approx 0.6\%$ | b) $\bar{\epsilon}^F(4.5, 0.6L, 9) \approx 0.5\%$ |
| c) $\bar{\epsilon}^F(5, 0.5L, 12) \approx 0.7\%$ | d) $\bar{\epsilon}^F(5.5, 0.5L, 15) \approx 0.6\%$ |
| e) $\bar{\epsilon}^F(6, 0.4L, 24) \approx 0.5\%$ | f) $\bar{\epsilon}^F(6.5, 0.4L, 27) \approx 0.4\%$ |

Els errors de cada linea corresponen a un mateix abast r_I , ordenats de manera que l'abast de les linees superiors és més gran que el de les inferiors i h_{Max} augmenta anant d'esquerra a dreta i de dalt abaix. Així, per a un mateix abast, els errors de la dreta són pràcticament els mateixos que els de l'esquerra, per la qual cosa sembla millor triar les ternes de l'esquerra, ja que impliquen menys càlculs en l'espai recíproc. Ara bé, per a determinar quina de les tres ternes de l'esquerra és la més òptima cal fer un estudi del temps de càlcul que implica cada una, la qual cosa dependrà del nombre de ions N amb que es vulgui treballar. A les taules 1.2 pot veure's com varia aproximadament el temps de càlcul d'una configuració en funció de r_I i h_{Max}^2 (el valor de α no afecta al temps de càlcul) per a $N=64$ i $N=216$. En aquestes taules hem subratllat els temps de càlcul corresponents als valors de r_I i h_{Max}^2 de les ternes de l'esquerra, fent-ho amb linea contínua pel més òptim i amb discontinua els altres dos.

1.5.d OPTIMITZACIÓ DEL MÈTODE D'EWALD. DOBLE PAS D'INTEGRACIÓ

Com es pot veure a les taules 1.2, el temps de càlcul a l'aplicar el mètode d'Ewald, truncant les sèries I i II a uns certs r_I i h_{Max}^2 que introdueixin uns errors acceptables, és bastant més gran que el temps de càlcul associat als casos de potencials de curt abast (de l'ordre dels temps corresponents a $r_I=0.3L$ i $h_{Max}^2=0$). Per tal d'intentar optimitzar els temps

Taules 1.2 Temps de càlcul d'una configuració en funció de r_I i h_{Max}^2 .
 Els temps estan expressat en segons i s'han obtingut amb un Vax 8600.

Taula 1.2.a. N=64

$r_I \backslash h_{Max}^2$	0	6	9	12	15	18	21	24
0.3L	0.15	0.4	0.55	0.75	1.0	1.35	1.7	1.9
0.4L	0.22	0.47	0.62	0.82	1.07	1.42	1.77	<u>1.97</u>
0.5L	0.35	0.6	0.75	<u>0.95</u>	1.2	1.55	1.9	2.1
0.6L	0.57	<u>0.82</u>	0.97	1.17	1.42	1.77	2.12	2.32
0.75L	1.0	1.25	1.4	1.6	1.85	2.2	2.55	2.75

Taula 1.2.b N=216

$r_I \backslash h_{Max}^2$	0	6	9	12	15	18	21	24
0.3L	1.27	2.17	2.67	3.35	4.27	5.4	6.62	7.3
0.4L	2.02	2.92	3.42	4.10	5.02	6.15	7.47	<u>8.05</u>
0.5L	3.37	4.27	4.77	<u>5.45</u>	6.37	7.5	8.72	9.4
0.6L	5.32	<u>6.22</u>	6.72	7.40	8.32	9.45	10.67	11.35
0.75L	10.87	10.97	12.27	12.95	13.87	15.0	16.22	16.9

de càlcul, poden aplicar-se dos mètodes.

En el primer es tenen en compte els fets de que, malgrat la interacció coulombiana sigui de llarg abast, la força que actua sobre cada ió depèn en primera instància dels ions més propers, i de que, com que la posició relativa entre dos ions molt separats varia més lentament que la dels ions propers, els efectes dels ions llunyans també variarà més lentament que la dels propers. Així, l'energia U^e i les forces \vec{F}_k^e degudes a la interacció coulombiana, poden descomposar-se en dos termes, un degut a les interaccions entre ions propers i l'altre als ions més llunyans, de manera que cada pas de temps d'integració Δt es calcula el primer i el segon es manté constant durant un cert nombre de passos de temps. De fet, aquest mètode, una mica més sofisticat també pot fer-se servir en el cas de potencials de curt abast (Allen i Tildesley, 1987. Capítol 5).

En el segon, que és el que hem fet servir en aquest treball, es té en compte que els termes de les sèries I corresponents a distàncies llargues són menys importants i varien més lentament que els associats a distàncies més curtes, i els de les sèries II corresponents a vectors recíprocs de mòdul gran també són menys importants que els associats a mòduls més petits.

Aleshores, U^I i \vec{F}_k^I poden descomposar-se en dos termes, un degut a les interaccions entre ions separats per una distància inferior a r_{Ic} (que pot coincidir o no amb l'abast de U^c i \vec{F}_k^c), els quals els indicarem per U^{Ic} i \vec{F}_k^{Ic} , i l'altre degut a als ions separats per distàncies compreses entre r_{Ic} i r_I , que indicarem per U^{II} i \vec{F}_k^{II} .

Anàlogament, U^{II} i \vec{F}_k^{II} , també poden descomposar-se en dos termes, un degut a vectors recíprocs de mòdul inferior a un cert h_c , els quals indicarem per U^{IIc} i \vec{F}_k^{IIc} , i l'altre degut a vectors de mòdul compres entre h_c i h_{Max} , que indicarem per U^{III} i \vec{F}_k^{III} .

Així, cada pas de temps es calculen els termes de les sèries I deguts a ions separats per distàncies inferiors a r_{Ic} i els de les II deguts a vectors de mòdul inferior a h_c , i els altres es mantenen constants durant un cert nombre de passos de temps, n_I els de la sèrie I, i n_{II} els de la II.

Òbviament, la precisió i eficiència d'aquest mètode depèn de r_{Ic} i n_I , i de h_c i n_{II} , però també depèn de la densitat del sistema que se simuli, és a dir, de si els ions estan molt junts o no, i de la difusivitat dels ions, és a dir, si es desplacen ràpid o no, i del nombre de partícules que es consideri. Per aquest motiu, per a cada sistema, a una densitat i temperatura determinades, cal fer un estudi previ, una vegada fixat N , dels errors i dels temps de càlcul que r_{Ic} , n_I , h_c i n_{II} impliquen. Per a fer aquest estudi definim els següents errors relatius

$$\varepsilon_{IL}^U(r_{Ic}, n_I) = \left| \frac{U^{IL}(t_0 + n_I \Delta t) - U^{IL}(t_0)}{U^e} \right| \quad (1.5.19a)$$

$$\varepsilon_{IIL}^U(h_c^2, n_{II}) = \left| \frac{U^{IIL}(t_0 + n_{II} \Delta t) - U^{IIL}(t_0)}{U^e} \right| \quad (1.5.19b)$$

i

$$\varepsilon_{IL}^F(k, r_{Ic}, n_I) = \left| \frac{\vec{F}_k^{IL}(t_0 + n_I \Delta t) - \vec{F}_k^{IL}(t_0)}{F_m^e} \right| \quad (1.5.20a)$$

$$\varepsilon_{IIL}^F(k, h_c^2, n_{II}) = \left| \frac{\vec{F}_k^{IIL}(t_0 + n_{II} \Delta t) - \vec{F}_k^{IIL}(t_0)}{F_m^e} \right| \quad (1.5.20b)$$

on U^e ve donat per (1.5.9), F_m^e per (1.5.16) i, per als diferents instants de temps i fent servir el mateix tipus de notació que a l'apartat 1.5.c,

$$U^{IL} = U^I(r_I) - U^{Ic}(r_{Ic}) \quad (1.5.21a)$$

$$U^{IIL} = U^{II}(h_{Max}^2) - U^{IIc}(h_c^2) \quad (1.5.21b)$$

i

$$\vec{F}_k^{IL} = \vec{F}_k^I(r_I) - \vec{F}_k^{Ic}(r_{Ic}) \quad (1.5.22a)$$

$$\vec{F}_k^{IIL} = \vec{F}_k^{II}(h_{Max}^2) - \vec{F}_k^{IIc}(h_c^2) \quad (1.5.22b)$$

A partir de (1.5.19) i (1.5.20), promitjant els errors relatius de les energies per a diferents configuracions, i promitjant els de les forces per a les N partícules i diferents configuracions, els errors relatius mitjos vénen donats per

$$\bar{\epsilon}_{IL}^{-U}(r_{Ic}, n_I) = \langle \epsilon_{IL}^U(r_{Ic}, n_I) \rangle \quad (1.5.23a)$$

$$\bar{\epsilon}_{IIL}^{-U}(h_c^2, n_{II}) = \langle \epsilon_{IIL}^U(h_c^2, n_{II}) \rangle \quad (1.5.23b)$$

i

$$\bar{\epsilon}_{IL}^{-F}(r_{Ic}, n_I) = \langle \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \epsilon_{IL}^F(k, r_{Ic}, n_I) \rangle \quad (1.5.24a)$$

$$\bar{\epsilon}_{IIL}^{-F}(h_c^2, n_{II}) = \langle \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \epsilon_{IIL}^F(k, h_c^2, n_{II}) \rangle \quad (1.5.24b)$$

Aquests errors, en el cas de sals foses, com que la densitat de ions és elevada, és a dir, els ions estan molt apretats, encara que r_{Ic} no sigui gaire més petit que r_I , amb pocs passos de temps, és a dir, per n_I i n_{II} propers a 1, de seguida es fan molt grans, sobretot si el nombre de partícules amb el qual es treballa és baix, per la qual cosa aquest mètode no és prou òptim. En canvi, en el cas de dissolucions iòniques, com que la densitat de ions és prou baixa, aquest mètode permet estalviar molt de temps de càlcul sense introduir gaires errors, sobretot quan més diluïda sigui la dissolució i més lentament es difonguin els ions.

1.6 CÀLCUL DE PROPIETATS

A partir de les configuracions que es generen al llarg d'una simulació poden calcular-se diferents funcions de correlació com les definides a l'apèndix A. Les funcions de correlació espacials, també anomenades propietats estructurals perquè ens donen informació sobre l'estructura del sistema, poden calcular-se tant per MC, DM, o DL. En canvi, les funcions de correlació temporals, que ens donen informació del comportament dinàmic individual o col·lectiu de les partícules del sistema i permeten calcular les propietats de transport comentades a l'apèndix B, així com les espàcio-temporals, que ens permeten descriure l'evolució dinàmica de l'estructura del sistema, només poden obtenir-se a partir de la DM o la DL. En aquest apartat indiquem totes les propietats que hem calculat en les diferents parts d'aquest treball.

1.6.a LA FUNCIO DE DISTRIBUCIÓ RADIAL

La funció de distribució radial és la més coneguda de les funcions de correlació espacials que pot calcular-se en el cas de sistemes multicomponents mitjançant l'expressió (A3.21), això és

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{V}{N_{\alpha}} \frac{\langle n_{\alpha\beta}(r) \rangle}{\Delta v} = \frac{V}{N_{\alpha}} \frac{\frac{1}{N_{\beta}} \langle \sum_{\beta=1}^{N_{\beta}} n_{\alpha,\beta}(r) \rangle}{\Delta v} \quad (1.6.1)$$

on V és el volum del sistema simulat, N_{α} el nombre partícules de la classe α i Δv és el volum de la corona esfèrica de radi r i $r+\Delta r$. $\langle n_{\alpha\beta}(r) \rangle$ és el nombre mig de partícules de la classe α que hi ha a una distància compresa entre r i $r+\Delta r$ d'una partícula β . Aquest últim nombre s'obté promitjant $n_{\alpha,\beta}(r)$ (el nombre de partícules α que en cada configuració estan a una distància compresa entre r i $r+\Delta r$ d'una certa partícula β) sobre les N_{β} partícules de la classe β i sobre totes les configuracions.

És fàcil veure que $g_{\alpha\beta}(r) = g_{\beta\alpha}(r)$, i s'ha de tenir en compte que $g_{\alpha\beta}(r)$ no pot calcular-se per a distàncies iguals o superiors a L , ja que just a aquesta distància, degut a les condicions de contorn periòdiques, el sistema

comença a repetir-se i $g_{\alpha\beta}(r)$ presenta un valor atípic per a $r=L$.

Com que $g_{\alpha\beta}(r)$ depèn de la posició relativa de les partícules, és recomenable anar-la calculant a mida que es calculen les interaccions. En el cas de potencials de curt abast, si es fa servir el mètode de la llista d'interaccions o el cel·lular, com que les distàncies que es consideren són inferiors a r_c , $g_{\alpha\beta}(r)$ s'ha de calcular en dos parts, una associada a les distàncies curtes i l'altre a les compreses entre r_c i com a màxim L . Aquesta segona part no cal calcular-la cada pas de temps i per a fer-la es pot utilitzar el mètode de la mínima imatge.

1.6.b FUNCIONS DE CORRELACIÓ TEMPORALS

A l'hora de calcular les funcions de correlació temporals a partir de les configuracions generades per simulacions dinàmiques s'acostuma a fer aplicant el mètode de Boltzmann (veure l'apartat A1.c de l'apèndix A), de manera que el càlcul de la correlació entre dues variables dinàmiques $A(t)$ i $B(t)$ és equivalent a

$$C_{AB}(t) = \langle A(t)B(0) \rangle = \frac{1}{n_s} \sum_{s=1}^{n_s} A(t_s+t)B(t_s) \quad (1.6.2)$$

on n_s és el nombre de configuracions inicials (les dels instants t_s) sobre les que es fa el promig. n_s ha de ser el més gran possible.

En els sistemes multicomponents poden calcular-se totes les funcions de correlació temporals definides a la secció A3 de l'apèndix A. Aquestes funcions es divideixen en les funcions de correlació entre velocitats (veure l'apartat A3.e) i les funcions de correlació entre desplaçaments (veure l'apartat A3.f). En ambdós casos, els dos tipus de funcions més destacables són les del tipus 'self', que fan referència al comportament individual de les partícules, i les del tipus 'distinct', que fan referència a les correlacions entre partícules diferents.

En el cas de les correlacions entre velocitats, les funcions del tipus 'self' són les funcions d'autocorrelació de velocitats definides a (A3.37), això és

$$Z_{\alpha}^s(t) = \langle \vec{u}_{\alpha 1}(t) \vec{u}_{\alpha 1}(0) \rangle = \frac{1}{N_{\alpha}} \sum_{\alpha 1=1}^{N_{\alpha}} \langle \vec{u}_{\alpha 1}(t) \vec{u}_{\alpha 1}(0) \rangle \quad (1.6.3)$$

i les del tipus 'distinct' són les funcions de correlació entre velocitats de partícules diferents definides a (A3.40), això és

$$Z_{\alpha\beta}^d(t) = N \cdot \langle \vec{u}_{\alpha 1}(t) \vec{u}_{\beta j}(0) \rangle = \frac{N}{N_{\alpha} \cdot N_{\beta}} \langle \sum_{\alpha 1=1}^{N_{\alpha}} \sum_{\beta j=1}^{N_{\beta}} \vec{u}_{\alpha 1}(t) \vec{u}_{\beta j}(0) \rangle \quad (1.6.4a)$$

($\alpha = \beta \Rightarrow \alpha 1 \neq \beta j$)

Des del punt de vista de la simulació, per a calcular $Z_{\alpha\beta}^d(t)$ és millor fer-ho a partir de les funcions de correlació entre corrents de partícules definides a (A3.33b), això és

$$J_{\alpha\beta}(t) = \langle \vec{j}_{\alpha}(t) \vec{j}_{\beta}(0) \rangle \quad (1.6.5)$$

on

$$\vec{j}_{\alpha}(t) = \sum_{\alpha 1=1}^{N_{\alpha}} \vec{u}_{\alpha 1}(t) \quad (1.6.6)$$

és el corrent de partícules de la classe α . Aleshores, definint la funció $Z_{\alpha\beta}^t(t)$ com hem fet a (A3.41a), això és

$$Z_{\alpha\beta}^t(t) = N \cdot \langle \vec{u}_{\alpha 1}(t) \vec{u}_{\beta 1}(0) \rangle = \frac{N}{N_{\alpha} \cdot N_{\beta}} J_{\alpha\beta}(t) \quad (1.6.7)$$

$Z_{\alpha\beta}^d(t)$ pot calcular-se segons (A3.41b), és a dir,

$$Z_{\alpha\beta}^d(t) = Z_{\alpha\beta}^t(t) - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{x_{\alpha}} Z_{\alpha}^s(t) \quad (1.6.4b)$$

on $x_{\alpha} = N_{\alpha}/N$ és la fracció molar de les partícules de la classe α . D'aquesta manera, al calcular $Z_{\alpha\beta}^d(t)$ a partir de $J_{\alpha\beta}(t)$, per cada configuració només s'han de calcular $\vec{j}_{\alpha}(t)$ i $\vec{j}_{\beta}(t)$ sumant N_{α} i N_{β} velocitats i multiplicar els seus resultats una vegada, en comptes de sumar els $N_{\alpha}(N_{\beta} - \delta_{\alpha\beta})$ productes de velocitats que implica (1.6.4a).

$Z_{\alpha\beta}^t(t)/N = \langle \vec{u}_{G\alpha}(t) \vec{u}_{G\beta}(0) \rangle$ pot interpretar-se com la correlació de la velocitat del centre de masses de les partícules de la classe α ($\vec{u}_{G\alpha}$) amb la del centre de masses de les de la classe ($\vec{u}_{G\beta}$).

A partir de les funcions $Z_{\alpha\beta}^t(t)$ pot calcular-se l'autocorrelació de la velocitat relativa del centre de masses de les partícules de la classe α respecte el centre de masses de les de la classe β definida a (A3.49), que tenint en compte (A3.50) ve donada per

$$Z_{\alpha\beta}^r(t) = N \cdot \langle \vec{u}_{\alpha\beta}(t) \vec{u}_{\alpha\beta}(0) \rangle = Z_{\alpha\alpha}^t(t) - 2 \cdot Z_{\alpha\beta}^t(t) + Z_{\beta\beta}^t(t) \quad (1.6.8)$$

En el cas dels sistemes iònics també pot calcular-se la funció d'autocorrelació del corrent de càrrega definida a (A3.86), això és

$$J^Z(t) = \langle \vec{j}^Z(t) \vec{j}^Z(0) \rangle \quad (1.6.9a)$$

on

$$\vec{j}^Z(t) = \sum_{i=1}^N z_i \vec{u}_i(t) \quad (1.6.10)$$

és el corrent de càrrega i z_i el nombre de càrrega de cada partícula

$J^Z(t)$ també pot calcular-se a partir de les funcions $J_{\alpha\beta}^t(t)$ tenint en compte la relació (A3.87), és a dir,

$$J^Z(t) = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} z_{\alpha} z_{\beta} J_{\alpha\beta}^t(t) \quad (1.6.9b)$$

on z_{α} és el nombre de càrrega de les partícules de la classe α i ν el nombre de classes diferents.

A partir de $J^Z(t)$ pot calcular-se la funció $Z^Z(t)$ definida a (A3.88), és a dir,

$$Z^Z(t) = \frac{1}{N} J^Z(t) = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} (x_{\alpha} z_{\alpha})(x_{\beta} z_{\beta}) Z_{\alpha\beta}^t(t) \quad (1.6.11)$$

Sovint, la representació gràfica de les diferents funcions de correlació entre velocitats s'acostuma a fer normalitzant-les, és a dir, dibuixant

$$C_{\alpha}^s(t) = \frac{Z_{\alpha}^s(t)}{Z_{\alpha}^s(0)} \quad (1.6.12a)$$

$$C_{\alpha\beta}^d(t) = \frac{Z_{\alpha\beta}^d(t)}{Z_{\alpha\beta}^d(0)} \quad (1.6.12b)$$

$$C_{\alpha\beta}^t(t) = \frac{Z_{\alpha\beta}^t(t)}{Z_{\alpha\beta}^t(0)} = \frac{J_{\alpha\beta}^t(t)}{J_{\alpha\beta}^t(0)} \quad (1.6.12c)$$

$$C_{\alpha\beta}^r(t) = \frac{Z_{\alpha\beta}^r(t)}{Z_{\alpha\beta}^r(0)} = \frac{J_{\alpha\beta}^r(t)}{J_{\alpha\beta}^r(0)} \quad (1.6.12d)$$

i

$$C^Z(t) = \frac{Z^Z(t)}{Z^Z(0)} = \frac{J^Z(t)}{J^Z(0)} \quad (1.6.12e)$$

on $J_{\alpha\beta}^r(t) = N \cdot Z_{\alpha\beta}^r(t)$ és la funció definida a (A3.48).

Pel que fa a les correlacions entre desplaçaments les funcions del tipus 'self' són els desplaçaments quadràtics mitjos definits a (A3.55), això és

$$r_{\alpha}^2(t) = R_{\alpha}^s(t) = N \cdot \langle [\vec{r}_{\alpha 1}(t) - \vec{r}_{\alpha 1}(0)]^2 \rangle = \frac{1}{N} \langle \sum_{\alpha 1=1}^N [\vec{r}_{\alpha 1}(t) - \vec{r}_{\alpha 1}(0)]^2 \rangle \quad (1.6.13)$$

i les del tipus 'distinct' són les funcions de correlació entre desplaçaments de partícules diferents definides a (A3.59), això és

$$R_{\alpha\beta}^d(t) = N \cdot \langle [\vec{r}_{\alpha 1}(t) - \vec{r}_{\alpha 1}(0)] [\vec{r}_{\beta j}(t) - \vec{r}_{\beta j}(0)] \rangle = \quad (1.6.14a)$$

$$\frac{N}{N_{\alpha} \cdot N_{\beta}} \langle \sum_{\alpha 1=1}^{N_{\alpha}} \sum_{\beta j=1}^{N_{\beta}} [\vec{r}_{\alpha 1}(t) - \vec{r}_{\alpha 1}(0)] [\vec{r}_{\beta j}(t) - \vec{r}_{\beta j}(0)] \rangle$$

($\alpha \neq \beta \Rightarrow \alpha 1 \neq \beta j$)

De nou, com en el cas de $Z_{\alpha\beta}^d(t)$, per a calcular les funcions $R_{\alpha\beta}^d(t)$ és millor fer-ho a partir de les funcions definides a (A3.61a), això és

$$Q_{\alpha\beta}(t) = \left\langle \left\{ \sum_{\alpha 1=1}^{N_{\alpha}} [\vec{r}_{\alpha 1}(t) - \vec{r}_{\alpha 1}(0)] \right\} \left\{ \sum_{\beta j=1}^{N_{\beta}} [\vec{r}_{\beta j}(t) - \vec{r}_{\beta j}(0)] \right\} \right\rangle \quad (1.6.15)$$

i, aleshores, definint la funció $R_{\alpha\beta}^t(t)$ com hem fet a (A3.68a), això és

$$R_{\alpha\beta}^t(t) = N \cdot \langle [\vec{u}_{G\alpha}(t) - \vec{u}_{G\alpha}(0)] [\vec{u}_{G\beta}(t) - \vec{u}_{G\beta}(0)] \rangle = \frac{N}{N_{\alpha} \cdot N_{\beta}} Q_{\alpha\beta}(t) \quad (1.6.16)$$

$R_{\alpha\beta}^d(t)$ pot calcular-se segons (A3.68b), és a dir,

$$R_{\alpha\beta}^d(t) = R_{\alpha\beta}^t(t) - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{x_{\alpha}} R_{\alpha}^s(t) \quad (1.6.14b)$$

$R_{\alpha\beta}^t(t)/N = \langle [\vec{u}_{G\alpha}(t) - \vec{u}_{G\alpha}(0)] [\vec{u}_{G\beta}(t) - \vec{u}_{G\beta}(0)] \rangle$ pot interpretar-se com la correlació del desplaçament del centre de masses de les partícules de la classe α ($[\vec{u}_{G\alpha}(t) - \vec{u}_{G\alpha}(0)]$) amb el de les de la classe β ($[\vec{u}_{G\beta}(t) - \vec{u}_{G\beta}(0)]$).

A partir de les funcions $R_{\alpha\beta}^t(t)$ pot calcular-se el desplaçament relatiu quadràtic mig del centre de masses de les partícules de la classe α respecte el centre de masses de les de la classe β definit a (A3.73), que tenint en compte (A3.74) ve donat per

$$R_{\alpha\beta}^r(t) = N \cdot \langle [\vec{r}_{\alpha\beta}(t) - \vec{r}_{\alpha\beta}(0)]^2 \rangle = R_{\alpha\alpha}^t(t) - 2 \cdot R_{\alpha\beta}^t(t) + R_{\beta\beta}^t(t) \quad (1.6.17)$$

1.6.c COEFICIENTS DE DIFUSIÓ I CONDUCTIVITAT ELÈCRICA

A partir de les funcions de correlació entre velocitats o entre desplaçaments poden calcular-se els diferents coeficients de difusió que hem definit a l'apèndix B2. Anàlogament a les funcions de correlació temporals, els dos tipus de coeficients més destacables són els del tipus 'self' i els

del tipus 'distinct'. Els coeficients de difusió 'self' són els coeficients d'autodifusió definits a (B2.5) segons

$$D_{\alpha}^s = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} Z_{\alpha}^s(t) dt \quad (1.6.18a)$$

o a (B2.4) segons

$$D_{\alpha}^s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{R_{\alpha}^s(t)}{6t} \quad (1.6.18b)$$

i els coeficients de difusió 'distinct' són els definits a (B2.70) segons

$$D_{\alpha\beta}^d = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} Z_{\alpha\beta}^d(t) dt \quad (1.6.19a)$$

o

$$D_{\alpha\beta}^d = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{R_{\alpha\beta}^d(t)}{6t} \quad (1.6.19b)$$

De nou, com amb les funcions de correlació entre velocitats o desplaçaments, és útil calcular els coeficients de difusió 'total' definits a (B2.71b) segons

$$D_{\alpha\beta}^t = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} Z_{\alpha\beta}^t(t) dt \quad (1.6.20a)$$

o

$$D_{\alpha\beta}^t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{R_{\alpha\beta}^t(t)}{6t} \quad (1.6.20b)$$

i, aleshores, tenint en compte (B2.71a) els coeficients de difusió 'distinct' poden calcular-se a partir de

$$D_{\alpha\beta}^d = D_{\alpha\beta}^t - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{x_{\alpha}} D_{\alpha}^s \quad (1.6.19c)$$

En els casos de sistemes iònics, la conductivitat elèctrica per unitat de volum ve donada per (B2.62) o (B2.73), això és

$$\sigma = \frac{e^2}{3Vk_B T} \int_0^\infty J^Z(t) dt = \frac{e^2}{k_B T} \rho \frac{1}{3} \int_0^\infty Z^Z(t) dt = \frac{e^2}{k_B T} \rho D_Z \quad (1.6.21)$$

on e és la càrrega elèctrica fonamental, k_B la constant de Boltzmann i T la temperatura del sistema.

Tenint en compte que $J^Z(t)$ està relacionat amb les funcions $J_{\alpha\beta}(t)$ segons (1.6.9b), és fàcil demostrar que D_Z està relacionat amb els coeficients $D_{\alpha\beta}^t$ segons (A3.87), és a dir,

$$D_Z = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} z_{\alpha} z_{\beta} x_{\alpha} x_{\beta} D_{\alpha\beta}^t \quad (1.6.22)$$

la qual cosa facilita el càlcul de σ .

1.6.d SISTEMES BINARIS

En el cas de sistemes binaris α i β només poden prendre els valors 1 o 2, i si es considera com a sistema de referència el sistema de referència del centre de masses (s.r.c.m.), pot calcular-se el coeficient de difusió mutu a partir de (B2.82), això és

$$D_{12} = -\theta \frac{\bar{m}^2}{m_1 m_2} D_{12}^d \quad (1.6.23)$$

on m_1 i m_2 són les masses d'una partícula de les classes 1 i 2 respectivament, $\bar{m} = x_1 m_1 + x_2 m_2$ és la massa mitja per partícula i θ és el factor termodinàmic (B2.22) que s'acostuma a considerar igual a 1.

Si el sistema és iònic i en conjunt elèctricament neutre, aleshores, es compleix (B2.81), és a dir,

$$D_Z = -\frac{x_1}{x_2} z_1^2 \frac{\bar{m}^2}{m_1 m_2} D_{12}^d \quad (1.6.24)$$

i, per tant, tenint en compte (1.6.21) σ pot calcular-se a partir de D_{12} , o bé a partir de D_{12}^d .

Sovint, la conductivitat s'acostuma a relacionar amb els coeficients d'autodifusió a través de la relació de Nernst-Einstein (B2.66), això és

$$\sigma = \frac{e^2}{k_B T} (\rho_1 z_1^2 D_1^s + \rho_2 z_2^2 D_2^s)(1-\Delta) \quad (1.6.25)$$

i el coeficient de difusió mutu D_{12} a través de (B2.84), és a dir,

$$D_{12} = D_{12}^0(1-\Delta) = \theta(x_2 D_1^s + x_1 D_2^s)(1-\Delta) \quad (1.6.26)$$

on, en ambdós casos, Δ té en compte l'aportació de les correlacions entre partícules diferents, i es demostra (veure l'apartat B2.e de l'apèndix B) que ve donat per (B2.77), és a dir,

$$\Delta = \frac{x_1 x_2 (2D_{12}^d - D_{11}^d - D_{22}^d)}{x_2 D_1^s + x_1 D_2^s} \quad (1.6.27)$$

Es important tenir present que en el cas de sistemes binaris, si es considera el sistema de referència del centre de masses, se satisfan les igualtats (A3.52a) i (A3.75a), això és

$$m_1^2 J_{11}^t(t) = m_2^2 J_{22}^t(t) = -m_1 m_2 J_{12}^t(t) \quad (1.6.28a)$$

$$m_1^2 Q_{11}^t(t) = m_2^2 Q_{22}^t(t) = -m_1 m_2 Q_{12}^t(t) \quad (1.6.28b)$$

que impliquen (B2.78), és a dir,

$$(x_1 m_1)^2 Z_{11}^t(t) = (x_2 m_2)^2 Z_{22}^t(t) = -(x_1 m_1)(x_2 m_2) Z_{12}^d(t) \quad (1.6.29a)$$

$$(x_1 m_1)^2 R_{11}^t(t) = (x_2 m_2)^2 R_{22}^t(t) = -(x_1 m_1)(x_2 m_2) R_{12}^d(t) \quad (1.6.29b)$$

$$(x_1 m_1)^2 D_{11}^t = (x_2 m_2)^2 D_{22}^t = -(x_1 m_1)(x_2 m_2) D_{12}^d \quad (1.6.29c)$$

Així, per a calcular les funcions de correlació entre velocitats que hem definit, només cal seguir els següents passos:

1) Calcular $Z_1^s(t)$, $Z_2^s(t)$ i $Z_{12}^t(t)=Z_{12}^d(t)$ aplicant (1.6.3) i (1.6.7), és a dir, fent promitjos sobre les configuracions.

2) Calcular $Z_{11}^t(t)$ i $Z_{22}^t(t)$ tenint en compte (1.6.29a), és a dir, a partir de

$$Z_{11}^t(t) = -\frac{x_2 m_2}{x_1 m_1} Z_{12}^d(t) \quad (1.6.30a)$$

i

$$Z_{22}^t(t) = -\frac{x_1 m_1}{x_2 m_2} Z_{12}^d(t) \quad (1.6.30b)$$

3) Calcular $Z_{11}^d(t)$ i $Z_{22}^d(t)$ segons (1.6.4b), això és

$$Z_{11}^d(t) = Z_{11}^t(t) - \frac{1}{x_1} Z_1^s(t) = -\frac{x_2 m_2}{x_1 m_1} Z_{12}^d(t) - \frac{1}{x_1} Z_1^s(t) \quad (1.6.31a)$$

$$Z_{22}^d(t) = Z_{22}^t(t) - \frac{1}{x_2} Z_2^s(t) = -\frac{x_1 m_1}{x_2 m_2} Z_{12}^d(t) - \frac{1}{x_2} Z_2^s(t) \quad (1.6.31b)$$

4) Calcular $Z_{12}^r(t)$ aplicant (1.6.8), que tenint en compte (1.6.29a), és equivalent a (A3.54), això és

$$Z_{12}^r(t) = -\frac{\bar{m}}{m_1 m_2} \frac{1}{x_1 x_2} Z_{12}^d(t) \quad (1.6.32)$$

5) Calcular $Z^Z(t)$ aplicant (1.6.11), que tenint en compte (1.6.29a), en el cas del sistema elèctricament neutres és equivalent a

$$Z^Z(t) = -\frac{x_1}{x_2} z_1^2 \frac{\bar{m}^2}{m_1 m_2} Z_{12}^d(t) \quad (1.6.33)$$

A la pràctica, en comptes de calcular $Z_{12}^d(t)$ en el pas 1), és més ràpid calcular $J_{11}(t)$ ja que només s'han de tenir en compte les velocitats de les partícules de la classe 1. Aleshores, tenint en compte (1.6.25a) poden calcular-se $J_{12}(t)$ i $J_{22}(t)$ i, a partir de (1.6.7), calcular $Z_{12}^t(t)=Z_{12}^d(t)$, $Z_{11}^t(t)$ i $Z_{22}^t(t)$.

Pel que fa a les correlacions entre desplaçaments, els passos a seguir són els mateixos que per a les correlacions entre velocitats:

1) Calcular $R_1^s(t)$, $R_2^s(t)$ i $R_{12}^t(t)=R_{12}^d(t)$ aplicant (1.6.13) i (1.6.16), és a dir, fent promitjos sobre les configuracions.

2) Calcular $R_{11}^t(t)$ i $R_{22}^t(t)$ tenint en compte (1.6.29b), és a dir, a partir de

$$R_{11}^t(t) = -\frac{x_2 m_2}{x_1 m_1} R_{12}^d(t) \quad (1.6.34a)$$

i

$$R_{22}^t(t) = -\frac{x_1 m_1}{x_2 m_2} R_{12}^d(t) \quad (1.6.34b)$$

3) Calcular $R_{11}^d(t)$ i $R_{22}^d(t)$ segons (1.6.14b), això és

$$R_{11}^d(t) = R_{11}^t(t) - \frac{1}{x_1} R_1^s(t) = -\frac{x_2 m_2}{x_1 m_1} R_{12}^d(t) - \frac{1}{x_1} R_1^s(t) \quad (1.6.35a)$$

$$R_{22}^d(t) = R_{22}^t(t) - \frac{1}{x_2} R_2^s(t) = -\frac{x_1 m_1}{x_2 m_2} R_{12}^d(t) - \frac{1}{x_2} R_2^s(t) \quad (1.6.35b)$$

4) Calcular $R_{12}^r(t)$ aplicant (1.6.17), que tenint en compte (1.6.29b), és equivalent a (A3.77), això és

$$R_{12}^r(t) = -\frac{\bar{m}}{m_1 m_2} \frac{1}{x_1 x_2} R_{12}^d(t) \quad (1.6.36)$$

De nou, a la pràctica, en comptes de calcular $R_{12}^d(t)$ en el pas 1), és més ràpid calcular $Q_{11}(t)$ ja que només s'han de tenir en compte els desplaçaments de les partícules de la classe 1. Aleshores, tenint en compte (1.6.25b), poden calcular-se $Q_{12}(t)$ i $Q_{22}(t)$ i, a partir de (1.6.16), calcular $R_{12}^t(t)=R_{12}^d(t)$, $R_{11}^t(t)$ i $R_{22}^t(t)$.

Finalment, els passos a seguir per a calcular els coeficients de difusió, paral·lels als de les funcions de correlació entre velocitats o entre desplaçaments, són els següents:

1) Calcular D_1^s , D_2^s i $D_{12}^t = D_{12}^d$ aplicant (1.6.18) i (1.6.20), és a dir, integrant les corresponents funcions de correlació entre velocitats o buscant el límit de t tendint a infinit de les corresponents funcions de correlació entre desplaçaments

2) Calcular D_{11}^t i D_{22}^t tenint en compte (1.6.29c), és a dir, a partir de

$$D_{11}^t = -\frac{x_2 m_2}{x_1 m_1} D_{12}^d \quad (1.6.37a)$$

i

$$D_{22}^t = -\frac{x_1 m_1}{x_2 m_2} D_{12}^d \quad (1.6.37b)$$

3) Calcular D_{11}^d i D_{22}^d segons (1.6.19c), això és

$$D_{11}^d = D_{11}^t - \frac{1}{x_1} D_1^s = -\frac{x_2 m_2}{x_1 m_1} D_{12}^d - \frac{1}{x_1} D_1^s \quad (1.6.38a)$$

$$D_{22}^d = D_{22}^t - \frac{1}{x_2} D_2^s = -\frac{x_1 m_1}{x_2 m_2} D_{12}^d - \frac{1}{x_2} D_2^s \quad (1.6.38a)$$

A la pràctica, els resultats de calcular un coeficient de difusió a partir de la corresponent funció de correlació entre velocitats o de la corresponent funció de correlació entre desplaçaments, ambues obtingudes en la mateixa simulació, poden arribar a discrepar un 10%. Aleshores el valor que s'acostuma a donar és el del promig dels dos resultats.

CAPÍTOL SEGON

DINÀMICA MOLECULAR DE SALS FOSSES

En aquest capítol presentem els primers resultats, que nosaltres sapiguem, de simulacions per DM de sals superiòniques foses com són l'AgI, el CuI, el CuBr i el CuCl, i de l'AgI en fase sòlida amorfa (secció 2.3).

Per tal d'entendre millor el comportament d'aquests sistemes hem fet un estudi comparatiu amb el NaCl fos (exemple típic d'halur alcalí en fase líquida). A més a més, per tal de saber fins a quin punt els efectes de la interacció coulombiana influeixen en les propietats de les sals foses, també hem fet un estudi comparatiu amb sistemes equivalents d'esferes toves sense càrrega (secció 2.4).

D'altra banda, presentem el primer estudi que s'ha fet a partir de simulacions de DM de les funcions de correlació temporals del tipus 'distinct' i dels seus corresponents coeficients de difusió. Aquest estudi l'hem aplicat als sistemes citats en el paràgraf anterior (secció 2.5).

En primer lloc, però, fem una introducció a les sals foses en general, parant més atenció als halurs alcalins i a les sals superiòniques (secció 2.1), i després plantegem els objectius d'aquesta part del treball i indiquem l'esquema dels diferents passos seguits (secció 2.2).

2.1 INTRODUCCIÓ

2.1.a SIMULACIONS I EXPERIMENTS DE SALS FOSSES

Com indiquen Enderby i Neilson (1980), l'any 1971 marca el punt de partida del progrés desenvolupat durant els darrers anys en l'estudi de les propietats microscòpiques de les sals foses. D'una banda Woodcock i Singer (1971) van realitzar la primera simulació per MC d'una sal fosa (el clorur potàsic, KCl), calculant les corresponents propietats termodinàmiques i funcions de distribució radial. De l'altra, Page i Mika (1971) van aplicar per primera vegada la tècnica experimental de la difracció de neutrons amb el mètode de la substitució d'isòtops per a obtenir els factors d'estructura parcials del clorur de coure (I), CuCl.

Des de 1971 fins ara s'han anat realitzant una extensa sèrie de simulacions, tant per MC com per DM, de sals foses prop del punt de fusió (veure els 'reviews' de Sangster i Dixon, 1976; Enderby i Neilson, 1980; Baranyai *et al.* 1986; Rovere i Tosi, 1986; McGreevy, 1987; o el llibre de March i Tosi, 1984). Així, s'han simulat pràcticament tots els halurs alcalins foses, i alguns halurs alcalí-terris i altres sals del tipus 2:1. En canvi, la difracció de neutrons amb el mètode de la substitució d'isòtops només s'ha pogut aplicar a un nombre molt reduït de sals foses, pràcticament només aquelles en les quals el clor és un dels seus components, ja que no hi ha altres isòtops prou adequats per a dur a terme aquesta tècnica experimental. De fet, Page i Mika volien estudiar un clorur alcalí, però no van trobar cap element metàl·lic del grup I prou adequat i van decidir-se pel CuCl. Com veurem més endavant, però, aquesta sal té propietats molt diferents a les dels halurs alcalins foses.

Les propietats més usuals que es calculen a partir de les simulacions, tant per MC com per DM, són les funcions de distribució radial i les propietats termodinàmiques, aquestes últimes no sempre. En les simulacions per DM també es poden calcular els coeficients d'autodifusió i la conductivitat, encara que aquesta última s'ha calculat en molt poques ocasions (Hansen i McDonald, 1975; Jacucci *et al.* 1976; Ciccotti *et al.* 1976).

Pel que fa a les dades experimentals de sals foses, especialment dels halurs alcalins, a principis dels setanta ja es disposava de bastants resultats referents a les propietats termodinàmiques (Adams i McDonald, 1974; Lewis *et al.* 1975; i les referències que en ambdós es donen) i de coeficients d'autodifusió i conductivitats (Ciccotti *et al.* 1976, i les referències que donen). En canvi, els factors d'estructura parcials obtinguts a partir de la difracció de neutrons pel mètode de la substitució d'isòtops són tots posteriors a 1971 i es redueixen pràcticament a sals foses en les quals el clor és un dels components (veure les mateixes referències que hem donat per a les simulacions en general). A partir de la difracció de neutrons sense la substitució d'isòtops, la difracció de ratjos X o de l'absorció de ratjos X EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), també pot obtenir-se informació de l'estructura, però no descomposada en els factors d'estructura parcials.

La majoria de simulacions de sals foses que s'han fet corresponen a un model de iò rígid (IR). Aquest model consisteix en suposar que els ions d'una sal fosa interactuen amb un potencial additiu a parelles del tipus indicat a (1.5.1), és a dir, un potencial central que pot descomposar-se en una interacció coulombiana $\phi_{\alpha\beta}^e(r)$ i una altra de curt abast $\phi_{\alpha\beta}^c(r)$. Aquesta última s'acostuma a descomposar en un terme repulsiu $\phi_{\alpha\beta}^{rP}(r)$ i uns termes correctors $\phi_{\alpha\beta}^{cR}(r)$ que tenen en compte les forces de van der Waals. Així, l'expressió general dels potencials de IR ve donada per

$$\phi_{\alpha\beta}^{IR}(r) = \phi_{\alpha\beta}^e(r) + \phi_{\alpha\beta}^{rP}(r) + \phi_{\alpha\beta}^{cR}(r) \quad (2.1.1)$$

D'aquests potencials, els que han donat més bons resultats són els potencials de Born-Mayer-Huggins (BMH), també anomenats de Fumi i Tosi (Sangster i Dixon, 1976), que vénen donats per la següent expressió analítica

$$\phi_{\alpha\beta}^{BMH}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} z_{\alpha} z_{\beta} r^{-1} + b_{\alpha\beta} \exp[B(\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta} - r)] - C_{\alpha\beta} r^{-6} - D_{\alpha\beta} r^{-8} \quad (2.1.2)$$

on el terme repulsiu és el de tipus exponencial de Born-Mayer i els termes correctors de r^{-6} i r^{-8} corresponen a la interacció dipol-dipol i dipol-quadropol respectivament. σ_{α} i σ_{β} són els radis dels ions α i β

($\alpha, \beta = +, -$), i $b_{\alpha\beta}$, B , $C_{\alpha\beta}$ i $D_{\alpha\beta}$ són paràmetres empírics que s'acostumen a obtenir a partir d'estudis de l'estat sòlid.

En el cas dels halurs alcalins, les propietats termodinàmiques resultants de les simulacions amb els potencials de BMH, considerant $z = |z_+| = |z_-| = 1$ i fent servir els valors dels radis iònics i dels altres paràmetres empírics obtinguts per Fumi i Tosi (1964), són les que millor concorden amb les obtingudes experimentalment. Les propietats estructurals obtingudes a partir de simulacions amb un model de IR concorden força bé amb els resultats de la difracció de neutrons corresponents a aquells halurs alcalins als quals s'ha pogut aplicar aquesta tècnica, és a dir, el KCl, el NaCl, el RbCl i el CsCl (McGreevy, 1987). Pel que fa als coeficients de difusió obtinguts per DM a partir d'un model de IR, també són bastant acceptables d'acord a les dades experimentals disponibles.

També s'han fet simulacions amb models més complicats que el de IR en els quals es té en compte que poden produir-se deformacions dipolars dels ions. Aquests són els models de ió polaritzable (IP) (veure Sangster i Dixon, 1976). Si bé les propietats estructurals no són gaire sensibles als canvis de model, si que ho són les propietats dinàmiques, produint-se canvis importants en els coeficients d'autodifusió. Sembla que aquest tipus de model ha de ser el més adequat, si s'introdueix una certa anisotropia, per a poder reproduir prou acceptablement a partir de la simulació les estructures de les sals foses del tipus 2:1 obtingudes experimentalment. Les dades experimentals d'aquestes sals foses es redueixen pràcticament als halurs alcalí-terris, i només per al SrCl_2 s'ha aconseguit una concordància acceptable entre la simulació i l'experiència (McGreevy, 1987).

2.1.b PROPIETATS DELS HALURS ALCALINS FOSOS

D'entre totes les sals foses, les més estudiades, tant experimentalment com per simulació, són els halurs alcalins, i per això acostumen a ser considerats com a prototipus de líquid iònic dens. Les seves característiques termodinàmiques més destacables (Rovere i Tosi, 1984) són les següents:

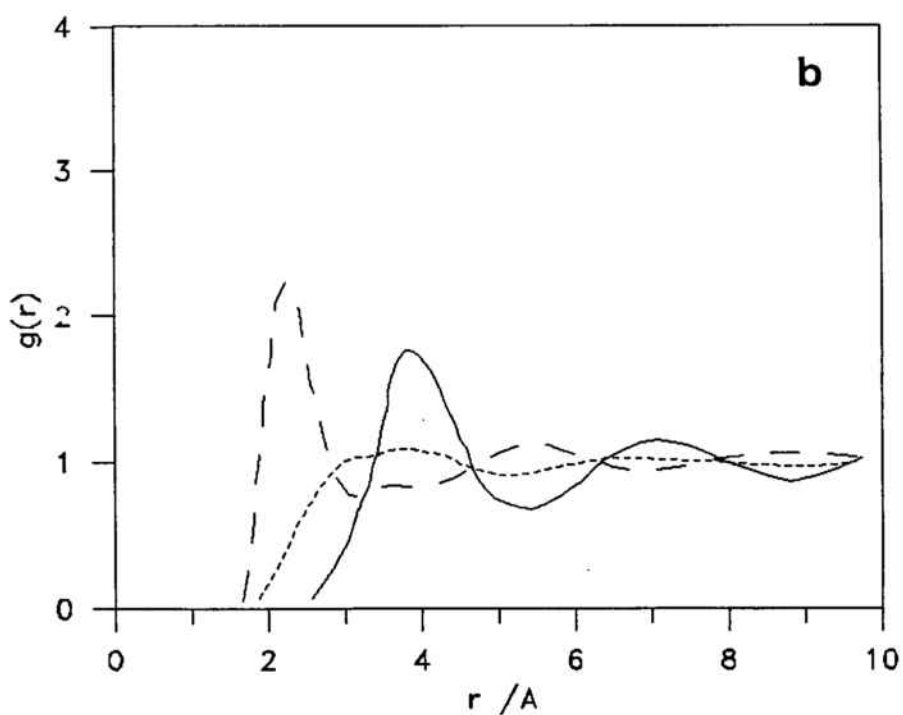
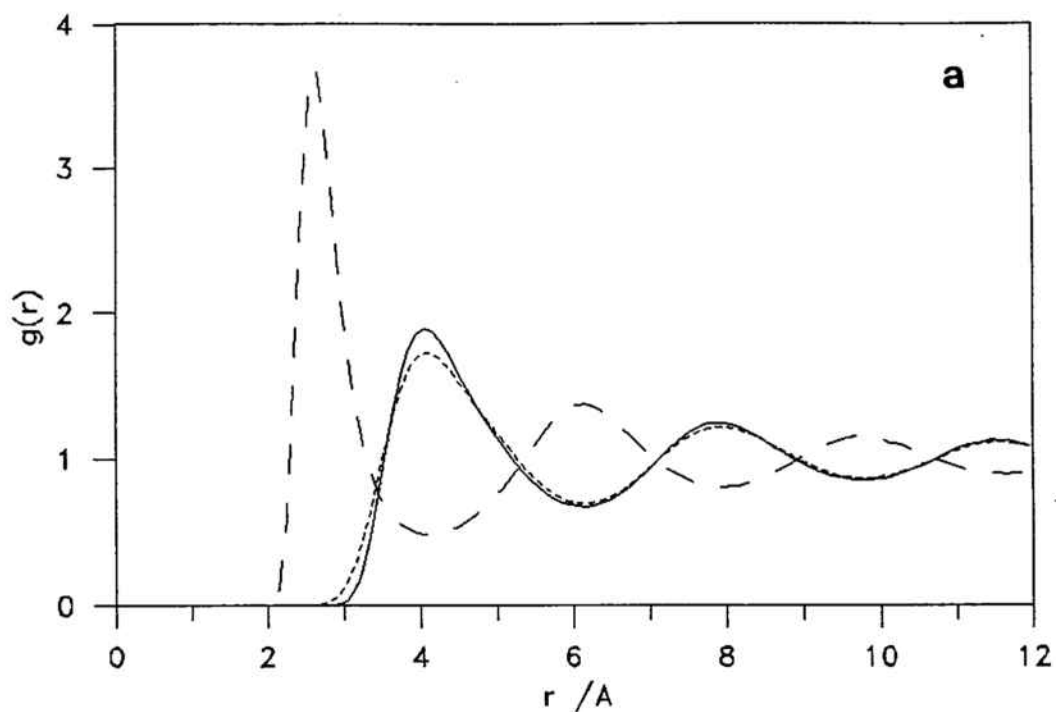
- Tots fonen al voltant dels 1000 K.
- Al fondre experimenten un augment important del seu volum relatiu, $\Delta V = (V_l - V_s) / V_s$, comprès entre el 10% i el 30%, acompanyat d'un increment d'entropia de l'ordre de $24 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
- La seva energia interna és molt semblant a la que tenen en la fase sòlida, essent molt més important, com a conseqüència de l'energia de cohesió de les interaccions coulombianes, la contribució de l'energia potencial, que no pas la cinètica.

Les proprietats estructurals més destacables dels halurs alcalins fosos (McGreevy, 1987), predites primer per la simulació i confirmades després experimentalment, queden resumides en les següents característiques de les seves funcions de distribució radial (veure la figura 2.1a):

- Un primer pic molt ben definit en $g_{+-}(r)$, amb un nombre de coordinació igual o inferior a 6 (excepte per al CsCl que és de 8).
- $g_{++}(r)$ i $g_{--}(r)$ són molt semblants i el seu primer màxim es produeix a una distància de l'ordre de $2^{-1/2}$ vegades la distància a la qual hi ha el primer pic de $g_{+-}(r)$.
- Una ordenació de càrrega que es manifesta en el fet de que els màxims de $g_{++}(r)$ i $g_{--}(r)$ estan situats en els mínims de $g_{+-}(r)$, i viceversa. Això vol dir que cada ió està envoltat per una primera capa de ions de càrrega oposada, la qual està rodejada per una segona capa de ions amb la mateixa càrrega que el primer, i així successivament. Aquesta ordenació de càrrega, deguda a la interacció coulombiana, és la responsable de que l'energia interna de cohesió en fase líquida no sigui gaire més petita que la de la fase sòlida.

Pel que fa a les proprietats macroscòpiques de transport, s'ha vist experimentalment, i així s'ha reproduït en les simulacions (Ciccotti *et al.* 1976), que:

- Els halurs alcalins en fase sòlida tenen una conductivitat molt



Figures 2.1 Funcions de distribució radial:

a) corresponents al NaCl fos (halur alcalí) i obtingudes per DM.

b) corresponents al CuCl fos (sal superiònica) i obtingudes a partir dels factors d'estructura experimentals (Eisenberg *et al.* 1982).

----- $g_{++}(r)$; — $g_{--}(r)$; - - $g_{+-}(r)$.

petita, pel que poden ser considerats sistemes iònics aïllants i, en canvi, en la fase líquida són bons conductors amb una conductivitat de l'ordre de $1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

- Els coeficients d'autodifusió d'ambdós ions en fase líquida són semblants i de l'ordre de $10^{-4}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$. (Els coeficients resultants de les simulacions, al menys per a aquelles en que el model és de IR, acostumen a ser més petits que els experimentals, i canvien bastant si es fa servir un model de IP)

- Els valors de la conductivitat obtinguts experimentalment, són molt semblants (quasi sempre més petits) als que es deriven a partir dels coeficients d'autodifusió segons la relació empírica de Nernst-Einstein (veure l'apartat B2.f)

$$\sigma_{NE} = \frac{e^2}{k_B T} (\rho_+ z_+^2 D_+^s + \rho_- z_-^2 D_-^s) \quad (2.1.3)$$

Aquest fenomen s'atribueix a la tendència dels ions de càrrega oposada a difondre's en la mateixa direcció i sentit (Hansen i McDonald, 1986. Capítol 10). El grau de desviació de σ_{NE} respecte la conductivitat real σ s'acostuma a indicar amb el factor $(1-\Delta)$ de (B2.66), això és

$$\sigma = \sigma_{NE} (1-\Delta) = \frac{e^2}{k_B T} (\rho_+ z_+^2 D_+^s + \rho_- z_-^2 D_-^s) (1-\Delta) \quad (2.1.4)$$

El comportament dinàmic dels ions dels halurs alcalins fosos queda ben reflectit en les funcions d'autocorrelació de velocitats obtingudes per DM (veure la figura 2.2). Cal destacar que ambdues funcions presenten backscattering (valors negatius de $C^s(t)$, característic dels líquids densos) essent més pronunciades les oscil·lacions en el cas del ió més lleuger. Aquest backscattering indica que al moviment difusiu dels ions es superposa un moviment vibratori.

En el cas del ions més lleugers, les vibracions de cada ió es produeixen dins de la capa de ions de càrrega oposada, i més pesats, que temporalment l'envolten (Hansen i McDonald, 1986). En canvi, els ions més pesats arrosseguen la capa de ions més lleugers que envolta a cada un d'ells

i inverteixen el sentit del seu moviment abans d'arribar a la segona capa de ions del mateix tipus. Aquest fet s'ha vist confirmat per l'estudi dels efectes de la interacció coulombiana en les propietats del NaCl fos que varem fer en un treball anterior (Trullàs, 1986) i que ara hem repetit a una temperatura i densitat més properes al punt de fusió (veure la secció 2.4).

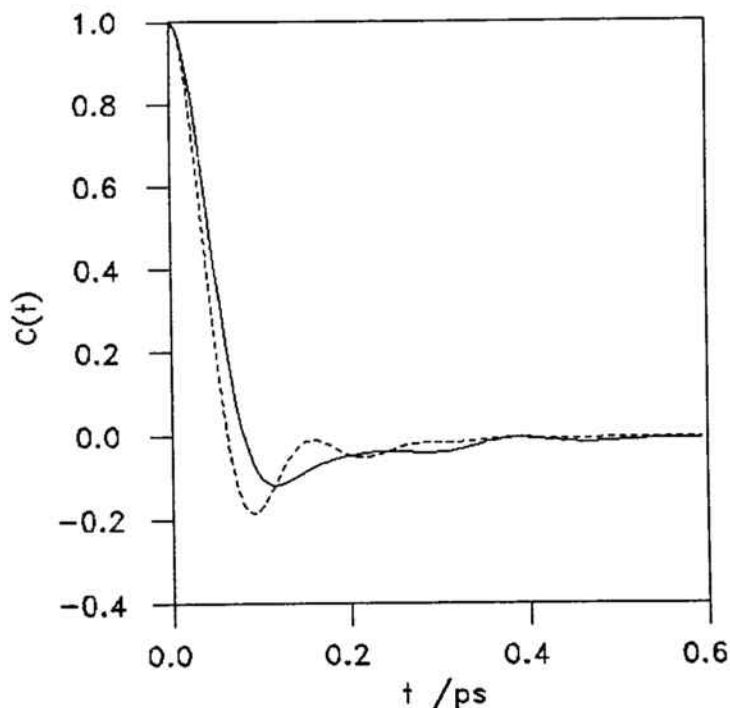


Figura 2.2 Funcions d'autocorrelació de velocitats normalitzades del NaCl fos: ----- $C_+^s(t)$; ——— $C_-^s(t)$.

2.1.c EL CLORUR DE COURE FOS, UN CAS ATÍPIC

Com ja hem dit a l'apartat 2.1.a, el cas del CuCl fos, malgrat ésser una sal del tipus 1:1 com els halurs alcalins, presenta propietats diferents a les que acabem de citar a l'apartat anterior. Així, les seves funcions de distribució radial (Page i Mika, 1971; Eisenberg *et al.* 1982) difereixen de les dels halurs alcalins fosos, com pot veure's a la figura 2.1b, en que:

- $g_{++}(r)$ i $g_{--}(r)$ no són semblants.
- $g_{++}(r)$ té un primer màxim molt baix i tendeix molt ràpidament a 1.
- $g_{++}(r)$ penetra considerablement en el primer màxim de $g_{+-}(r)$.

Els primers intents que es van fer per a poder justificar aquesta estructura consistien en considerar el CuCl fos com un líquid molecular (Powles, 1975; Bhatia i Ratti, 1976). Però els temps de relaxació obtinguts a partir dels experiments de ressonància magnètica nuclear realitzats per Boyce i Mikkelsen (1977), eren contradictoris amb aquesta consideració.

Aleshores, Ginoza *et al.* (1986), aplicant la teoria MSA (mean-spherical approximation), van aconseguir reproduir qualitativament les principals característiques de l'estructura d'aquesta sal fosa a partir d'un model molt senzill en el qual es tenia en compte la diferència de tamany entre els anions i els cations, i la idea d'Enderby i Neilson (1980) de que en el CuCl fos, degut a un cert càracter covalent en els enllaços, la ionització pot no ser completa.

A més a més, Ginoza *et al.* van suggerir en el seu treball que les sals superiòniques foses com el CuCl haurien de presentar propietats semblants entre elles.

D'altra banda, Howe *et al.* (1985) van fer notar la similitud entre l'estructura del iodur de plata (I) en fase α , α -AgI (fase sòlida de l'AgI abans de fondre's en la que presenta un comportament superiònic), i el CuCl fos, i van suggerir que les sals superiòniques foses haurien de presentar característiques semblants a les que tenen en fase sòlida abans de fondre.

2.1.d SALS SUPERIÒNIQUES

Així com els halurs alcalins en fase sòlida són sistemes iònics cristal·lins pràcticament aïllants i al fondre's la seva conductivitat passa de valors de l'ordre de $10^{-5}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ a valors de l'ordre de $1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, les sals superiòniques són sistemes iònics que, en la fase sòlida i a temperatures prou elevades, ja tenen conductivitats de l'ordre de $1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Els materials superiònics, a temperatura ambient tenen una estructura cristal·lina ben definida i no són conductors, però a l'augmentar la temperatura una de les xarxes de ions es fon i els seus ions es difonen dins

de l'altre xarxa que encara manté l'estructura cristal·lina. Aquests materials, doncs, presenten en fase sòlida propietats comunes als líquids i als sòlids cristal·lins.

Segons Boyce i Huberman (1979) poden distingir-se tres tipus de materials superiònics segons com sigui la transició del comportament aïllant al conductor:

- Tipus I Sals en les que, a una temperatura determinada, es produeix un salt brusc del comportament aïllant al conductor que correspon a un canvi de fase ben definit. La fase aïllant s'anomena fase β i la conductora fase α . L'AgI és un exemple típic d'aquestes sals, en el qual la seva conductivitat varia uns quatre ordres de magnitud. En la majoria d'aquestes sals el coure o la plata és un dels components.

- Tipus II Sals en les que la transició d'aïllant a conductor es produeix d'una manera gradual, amb un pic en la calor específica a una temperatura determinada que és la que s'acostuma a considerar com a temperatura de transició. El fluorur de plom (II) (PbF_2) és l'exemple més representatiu d'aquestes sals, la majoria de les quals són del tipus 2:1

- Tipus III Materials que a temperatura ambient ja poden tenir una certa conductivitat que augmenta exponencialment amb la temperatura i sense cap pic en la calor específica. El $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ és l'exemple més representatiu d'aquests materials.

Com es veu en aquesta classificació, tots els materials dels tipus I i II són sals. En les del tipus I, el canvi de la fase β a la α correspon a un canvi en l'estructura de la xarxa dels ions immòbils, acompanyada de la desaparició de l'estructura cristal·lina dels mòbils. En canvi, en les sals del tipus II, no es produeix cap canvi d'estructura dels ions immòbils i l'estructura dels mòbils es va desordenant progressivament.

Les sals del tipus I, poden subdividir-se en dos grups segons quina sigui l'estructura dels ions immòbils en la fase α . Aquelles en les que els

ions immòbils formen una xarxa BCC (Body-Centered Cubic, és a dir, una xarxa cúbica centrada al cos, cc), com els ions de iode en el cas del α -AgI, i aquelles en que formen una xarxa FCC (Face-Centered Cubic, és a dir, una xarxa cúbica centrada a les cares, ccc), com els ions de iode en el cas del α -CuI.

Pel que fa a les sals del tipus II, en totes elles els ions immòbils tenen una estructura FCC. Si els ions immòbils són els cations es diu que tenen estructura de fluorita, i si ho són els anions, es parla d'estructura d'antifluorita.

Les propietats macroscòpiques més destacables de les sals superiòniques són les següents (March i Tosi, 1984):

- L'increment d'entropia al fondre's és aproximadament la meitat del que es produeix en els halurs alcalins. En el cas de les sals superiòniques del tipus I, aquest increment és semblant al de la transició de la fase β a la α . Aquest fet es degut a que, d'alguna manera, la xarxa d'un dels ions ja s'ha fos.

- La conductivitat és aproximadament el doble de la que es deduiria a partir del coeficient d'autodifusió del ions mòbils a l'aplicar la relació de Nernst-Einstein (2.1.3).

En el cas de les sals superiòniques, com que la conductivitat només és deguda al moviment d'uns ions, l'expressió de Nernst-Einstein és equivalent a

$$\sigma_{NE} = \rho_m \frac{(z_m e)^2}{k_B T} D_m^s \quad (2.1.5)$$

on el subíndex m fa referència als ions mòbils. Aleshores (March i Tosi, 1984. Capítol 2), s'acostuma a definir el següent coeficient de difusió

$$D_\sigma = \frac{k_B T}{\rho_m (z_m e)^2} \sigma \quad (2.1.6)$$

de manera que el grau de desviació de la relació de Nernst-Einstein respecte

els valors reals de la conductivitat σ de materials superiònics s'acostuma a donar per la relació de Haven

$$H_r = \frac{D_m^s}{D_\sigma} = \frac{\sigma_{NE}}{\sigma} \quad (2.1.7)$$

en comptes del factor Δ de (2.1.4).

2.1.e ELS HALURS DE COURE I DE PLATA

Hi ha altres sals, com el clorur de coure (I) (CuCl) o el bromur de plata (I) (AgBr), que, malgrat tenir un comportament superiònic, la seva transició d'aïllant a conductor no es correspon a cap dels tres casos diferenciats en la classificació de Boyce i Huberman. Així, Rovere i Tosi (1986), en un estudi dels diferents tipus de sals, en el que diferencien els halurs alcalins de les sals superiòniques, destaquen d'entre les últimes, el conjunt format pels halurs de coure i de plata.

Els halurs de coure i de plata es caracteritzen perquè el ió monovalent Cu^+ o Ag^+ té la subcapa d plena amb deu electrons, i un radi petit i una gran polaritzabilitat si se'l compara amb el seu corresponent ió alcalí, K^+ o Rb^+ .

Els halurs de coure (CuI , CuBr i CuCl) es caracteritzen perquè a baixes temperatures tenen la mateixa estructura que la blenda de zinc, i es diu que estan en la fase γ . En aquesta fase, a mida que augmenta la temperatura, degut a que l'estructura FCC dels anions es prou oberta, els cations ja poden moure's i la conductivitat pot arribar a ser de l'ordre de $0.1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ abans de passar a la fase β . En la fase β els anions formen una xarxa HCP (Hexagonal Close-Packed, és a dir, hexagonal més compacte, hmc) més tancada que la FCC i la conductivitat augmenta discontinuament. Si la temperatura segueix augmentant, el CuBr i el CuI passen a la fase α en la que els ions Br^- formen una xarxa BCC, i els ions I^- una FCC, a través de la qual els ions de Cu^+ poden difondre's. En canvi, el CuCl fon abans d'arribar a la fase α .

Aquest procés contrasta amb el canvi de conductivitat brusca que es

produeix al passar l'AgI de la fase β a la fase α . A temperatura ambient l'AgI està en la fase β i té una estructura com la de la wurzita (sulfur de zinc) en la que els ions I^- formen una xarxa HCP que no permet la mobilitat dels ions Ag^+ . Si s'augmenta la pressió es produeix un canvi a la fase γ en la qual l'estructura és la de la blenda de zinc, però si s'augmenta la temperatura passa a la fase α en la que els ions I^- formen una xarxa BBC a través de la qual els ions Ag^+ poden difondre's.

Amb un model de IR, Rahman (1976) va simular per primera vegada una sal superiònica, el CaF_2 en fase sòlida que és un halur alcalí-terri que abans de fondre es comporta com una sal superiònica del tipus II (veure Rahman, 1979; Dixon i Gillan, 1982).

Pel que fa als halurs de coure i de plata, Vashistha i Rahman (1978) van ser els primers en simular per DM l'AgI en fase α , estudi que posteriorment van ampliar al CuI (Vashistha i Rahman, 1979; Rahman i Vashistha, 1983).

L'expressió general dels potencials de IR que van fer servir Vashistha i Rahman per a simular l'AgI és

$$\phi_{\alpha\beta}^{PRV}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} z_{\alpha} z_{\beta} r^{-1} + H_{\alpha\beta} r^{-n_{\alpha\beta}} - G_{\alpha\beta} r^{-4} - C_{\alpha\beta} r^{-6} \quad (2.1.8)$$

En el terme coulombià, z_{α} i z_{β} són les càrrega efectives dels ions α i β ($\alpha, \beta = +, -$) en unitats de la càrrega elemental e . El fet de que la càrrega sigui efectiva, i que per tant pot no ser un nombre enter, és per a introduir la idea d'Enderby i Neilson (1980) de que la ionització dels ions no és completa. En el cas de sals 1:1 s'ha de satisfer $z = |z_+| = |z_-| < 1$.

El terme repulsiu de $r^{-n_{\alpha\beta}}$ és del tipus proposat per Pauling i el paràmetre $H_{\alpha\beta}$ ve donat per

$$H_{\alpha\beta} = A(\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta})^{n_{\alpha\beta}} \quad (2.1.9a)$$

on σ_{α} i σ_{β} són els radis dels ions, i A i $n_{\alpha\beta}$ són paràmetres empírics que, junt amb z_{α} i z_{β} , s'ajusten a la constant de la xarxa cristal·lina, l'energia de cohesió i la compressibilitat de la sal a baixes temperatures

(Rahman i Vashista, 1983).

El terme corrector de r^{-4} té en compte els efectes promitjats de la polarització dels ions i $G_{\alpha\beta}$ ve donat per

$$G_{\alpha\beta} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} (a_\alpha z_\beta^2 + a_\beta z_\alpha^2) \quad (2.1.9b)$$

on a_α i a_β són les corresponents polaritzabilitats electròniques dels ions.

Finalment, el terme de r^{-6} té en compte la correcció de la interacció de van der Waals deguda a la interacció dipol-dipol i $C_{\alpha\beta}$ ve donat per

$$C_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} a_\alpha a_\beta (e_\alpha^{-1} + e_\beta^{-1})^{-1} \quad (2.1.9c)$$

on e_α i e_β són els nivells de ionització.

En el cas dels halurs de coure i de plata, degut a que el iò metàl·lic (Ag^+ o Cu^+) és molt més petit que l'halur (I^- , Br^- o Cl^-), s'acostuma a menysprear la polaritzabilitat del primer, és a dir, que es considera $a_{\text{Ag}} = a_{\text{Cu}} = 0$. Aleshores, si el subíndex m indica el iò metàl·lic i el subíndex x fa referència a l'halur, (2.1.8) és equivalent a

$$\phi_{MM}^{\text{PRV}}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} z^2 r^{-1} + H_{MM} r^{-n_{MM}} \quad (2.1.10a)$$

$$\phi_{MX}^{\text{PRV}}(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} z^2 r^{-1} + H_{MX} r^{-n_{MX}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} a_x z^2 r^{-4} \quad (2.1.10b)$$

$$\phi_{XX}^{\text{PRV}}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} z^2 r^{-1} + H_{XX} r^{-n_{XX}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} a_x z^2 r^{-4} - C_{XX} r^{-6} \quad (2.1.10c)$$

on $z = |z_+| = |z_-|$.

Partint dels estudis inicials de Vashista i Rahman (1978, 1979), Parrinello, Rahman i Vashista (1983) van ajustar el paràmetres més òptims de (2.1.10) per a simular la transició de la fase β a la α de l'AgI. Per aquest motiu als potencials que vénen donats per l'expressió (2.1.8), o (2.1.10), els anomenem potencials de Parrinello-Rahman-Vashista (PRV).

Malgrat que les expressions analítiques (2.1.2) i (2.1.8) dels potencials de BMH i de PRV no són exactament idèntiques, els seus termes són equivalents ja que corresponen a un model de IR. La diferència principal entre aquests dos potencials està en que els valors dels seus paràmetres corresponen a sals de característiques diferents.

En el cas dels halurs de coure i de plata, la diferència entre els tamanyos dels ions és molt més gran que en el cas dels halurs alcalins. Aquest fet s'introdueix en els paràmetres dels termes repulsius ϕ^{rP} , això és, en

$$\phi_{\alpha\beta}^{rP}(r) = b_{\alpha\beta} \exp[B(\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta} - r)] \quad (2.1.11a)$$

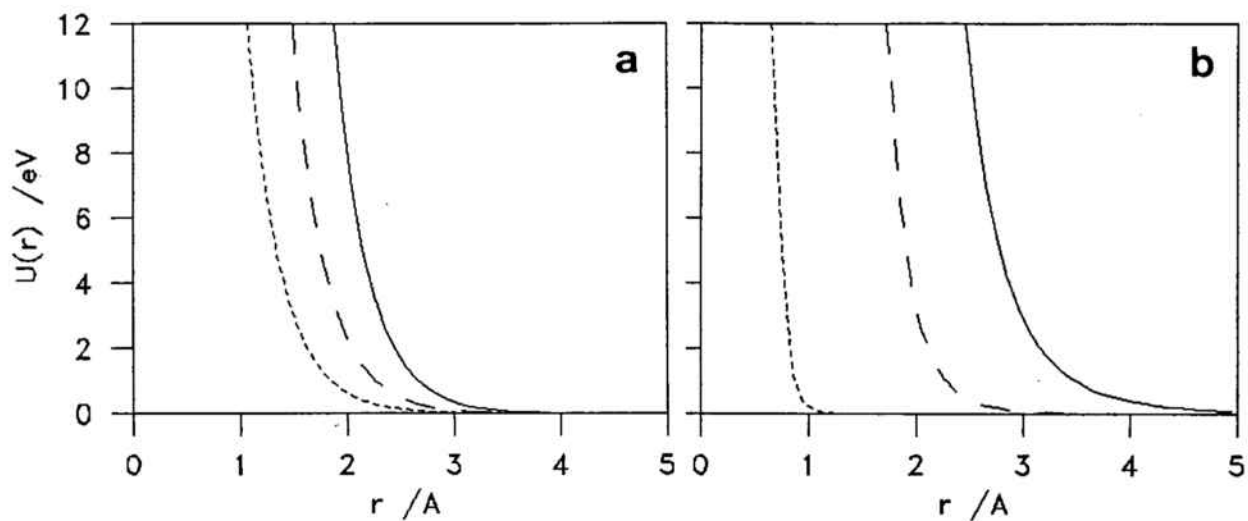
en el cas dels potencials de BMH, i en

$$\phi_{\alpha\beta}^{rP}(r) = H_{\alpha\beta} r^{-n} \quad (2.1.11b)$$

en el cas dels potencials de PRV (veure les figures 2.3 on hem representat gràficament aquests termes per als dos casos citats).

L'efecte de la interacció coulombiana superposat al del terme repulsiu fa, com es pot veure a les figures 2.4, que els ions d'igual signe es vegin entre ells més grans del que es veurien si no es repel·lissin elèctricament, i que els ions de diferent signe es vegin més petits del que es veurien si no s'atraguessin. En els potencials de PRV associats als halurs de coure i de plata les càrregues z són efectives i, per tant, no tenen un valor enter com en el cas dels halurs alcalins amb els potencials de BMH. Per aquest motiu, la interacció coulombiana en els potencials de PRV és més feble que en els de BMH, i el seu efecte en els tamanyos relatius també.

D'ara en endavant, quan parlem d'un model de BMH, donarem per entès que correspon a un model de IR amb els potencials de BMH i amb els paràmetres característics d'un halur alcalí (radis semblants $\sigma_{+} \approx \sigma_{-}$ i $z=1$). Quan parlem d'un model de PRV ens referirem a un model de IR amb un potencial de PRV i amb els paràmetres típics d'un halur de coure o plata (radis molt diferents i càrregues efectives $z < 1$). Així doncs, tant els models de BMH com els de

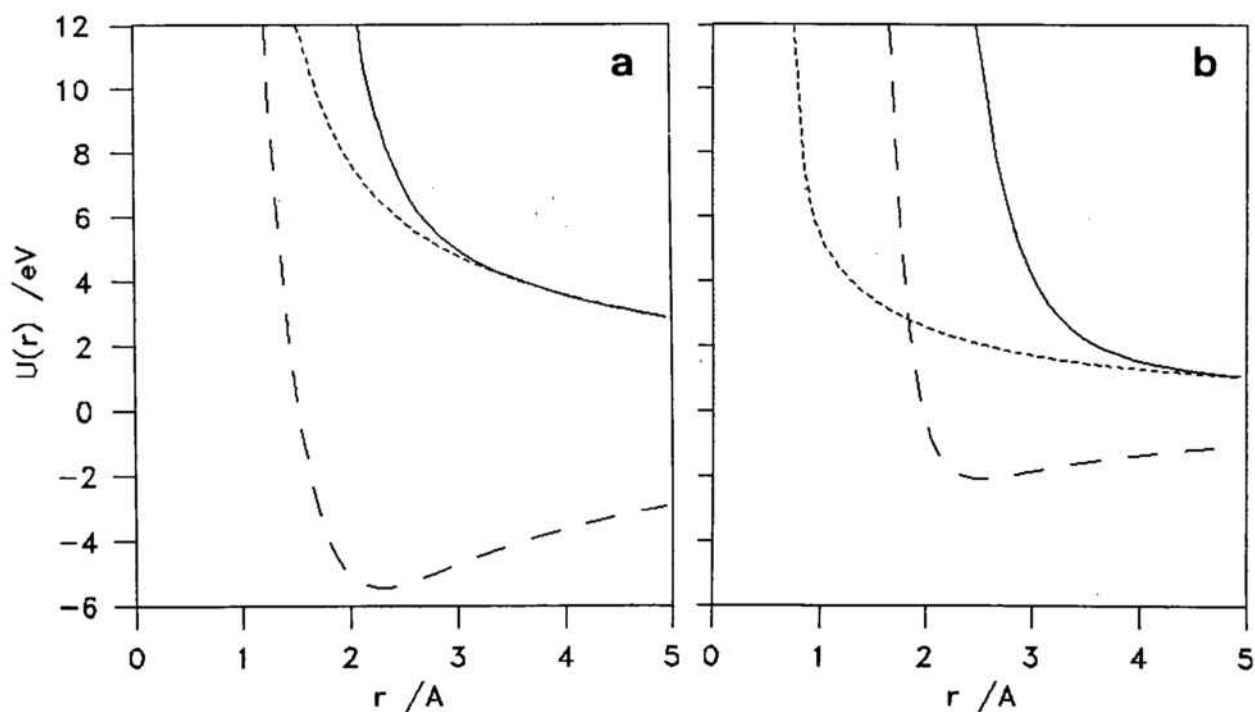


Figures 2.3 Termes repulsius:

a) dels potencials de BMH per al NaCl.

b) dels potencials de PRV per a l'AgI.

----- $\phi_{++}^{\text{RP}}(r)$; — $\phi_{--}^{\text{RP}}(r)$; - - $\phi_{+-}^{\text{RP}}(r)$.



Figures 2.4 a) Potencials de BMH per al NaCl.

b) Potencials de PRV per a l'AgI.

----- $\phi_{++}^{\text{IR}}(r)$; — $\phi_{--}^{\text{IR}}(r)$; - - $\phi_{+-}^{\text{IR}}(r)$.

PRV corresponen a sistemes iònics, però mentres en el primer els ions són esferes de tamany semblants carregades, en els de PRV són esferes de tamany molt diferents menys carregades.

A partir de la idea suggerida per Howe *et al.*, i subratllada al final de l'apartat 2.1.c, Stafford i Silbert (1987) han calculat teòricament amb l'aproximació HNC (hypernetted chain), i fent servir el mateix model de PRV proposat per Parrinello *et al.* (1983) per al α -AgI, els factors d'estructura i les funcions de distribució radial de l'AgI líquid. L'estructura que han obtingut coincideix amb la del CuCl fos pel que fa a les seves característiques principals, reforçant la idea de Ginoza *et al.*, subratllada al final de l'apartat 2.1.c, de que les sals superiòniques foses haurien de presentar propietats semblants. Aquests resultats han sigut parcialment confirmats per Takahashi *et al.* (1988) a l'aplicar la difracció de neutrons (sense substitució d'isòtops) a l'AgI fos i obtenir un factor d'estructura total amb un comportament qualitatiu semblant al calculat teòricament per Stafford i Silbert.

Seguint un procediment anàleg al de Parrinello *et al.* (1983), Stafford i Silbert (1989) han ajustat els paràmetres dels potencials de PRV al CuCl i al CuBr i, junt amb els paràmetres obtinguts per Vashistha i Rahman (1979) per al CuI, han calculat teòricament amb l'aproximació HNC els factors d'estructura i les funcions de distribució radial d'aquests tres halurs de coure foses. En els tres casos els resultats són qualitativament semblants als corresponents a l'AgI fos, la qual cosa no és d'estranyar ja que el model que han fet servir és el mateix. Cal destacar, però, que els trets principals de l'estructura que han obtingut per al CuCl són els mateixos que presenten els resultats experimentals de Page i Mika (1971) i d'Eisenberg *et al.* (1982) (veure les figures 2.5 i 2.6).

Així doncs, divuit anys després de la determinació experimental dels factors d'estructura parcials del CuCl fos ja es disposa d'un model, el de PRV, que explica el comportament d'aquesta sal superiònica fosa, al menys pel que fa als trets principals de la seva estructura. Aquest mateix model sembla que també va bé per a descriure qualitativament l'estructura de l'AgI fos, encara que les dades experimentals que es disposen es redueixen al factor d'estructura total. Per tant sembla plausible suposar que el model de

PRV també serà vàlid per a descriure qualitativament el comportament d'altres halurs de coure i de plata com el CuBr o el CuI.

Els resultats de Stafford i Silbert, però, a part de dependre del model de PRV, estan subjectes a les hipòtesis fetes en els seus càlculs, de manera que les discrepàncies amb els resultats experimentals poden ser degudes al model o a l'aproximació HNC. D'altra banda, aquests resultats no donen cap informació de les propietats dinàmiques dels sistemes associats al model de PRV, per la qual cosa el fet de saber fins a quin punt aquest model és o no adequat per a descriure el comportament dels halurs de coure i de plata fosos queda restringit a les propietats estructurals.

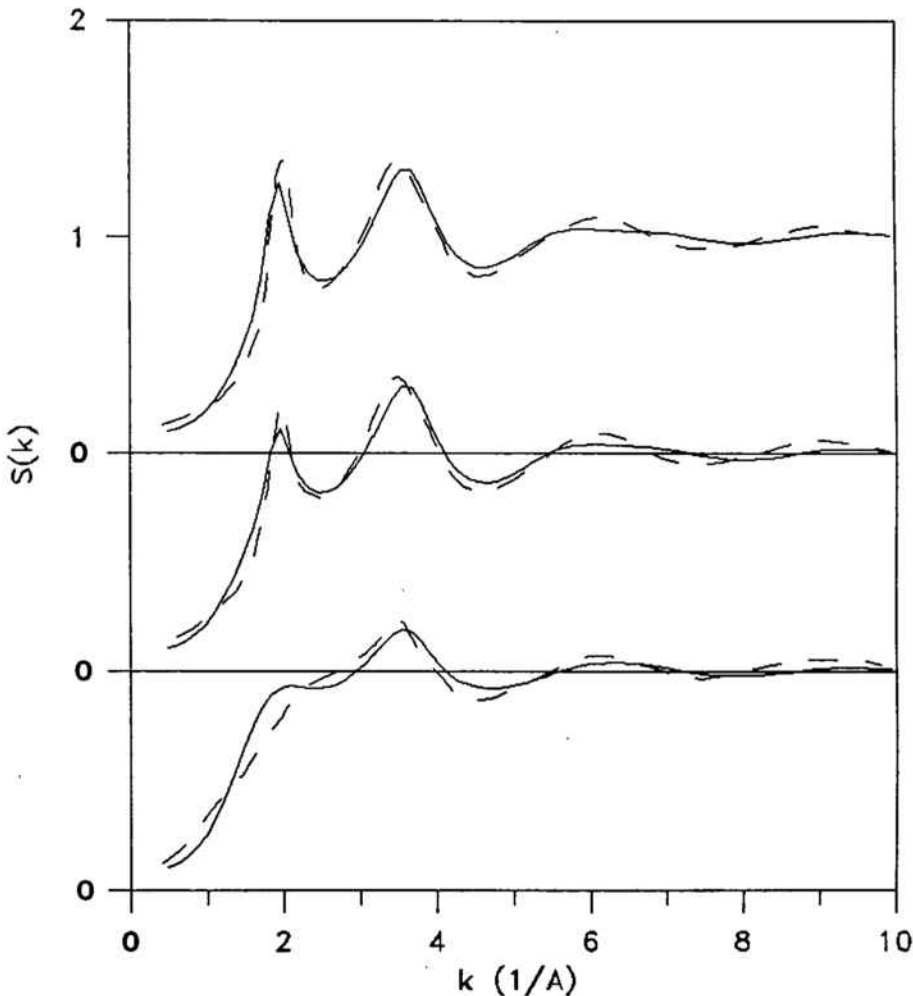


Figura 2.5 Factors d'estructura total del CuCl fos corresponents a diferents isòtops del Cl. De dalt a baix: CuCl^{35} , CuCl^{Nat} , CuCl^{37} .

— — $S(k)$ experimental (Eisenberg *et al.* 1982).

———— $S(k)$ teòric (Stafford i Silbert, 1989).

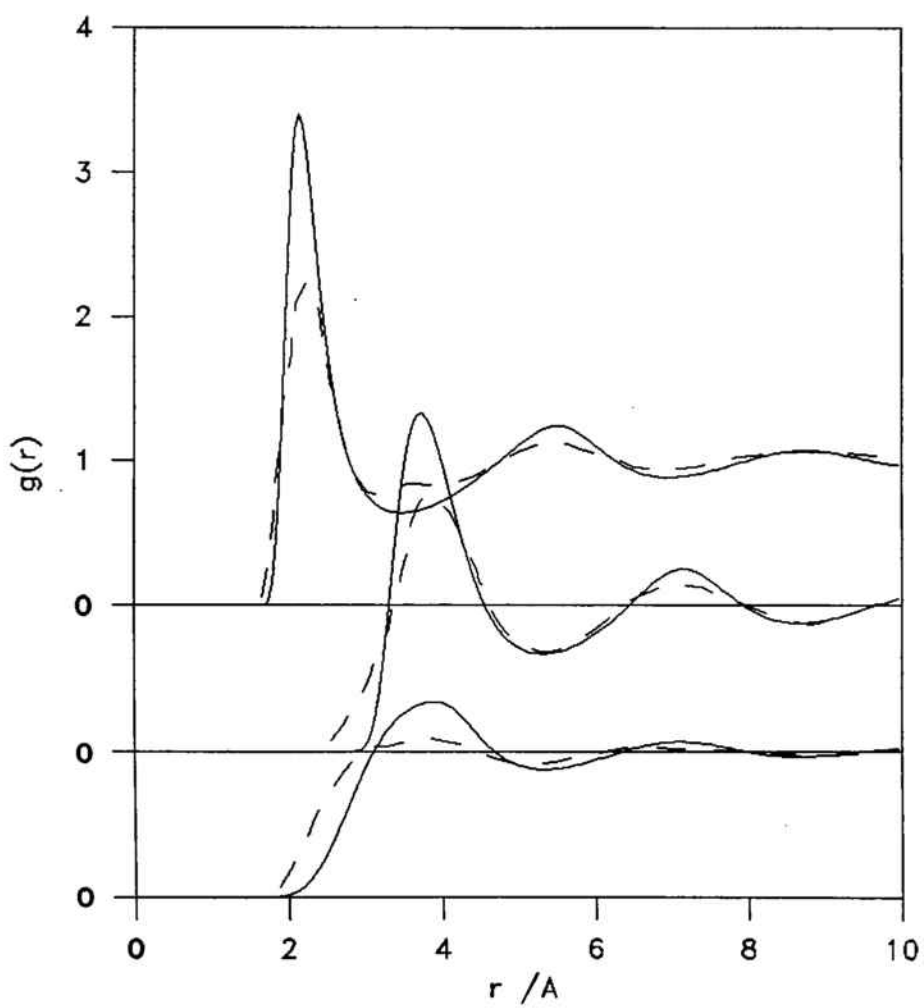


Figura 2.6 De dalt a baix: $g_{+-}(r)$, $g_{--}(r)$ i $g_{++}(r)$ del CuCl fos.
 - - $g(r)$ experimental (Eisenberg *et al.* 1982).
 — $g(r)$ teòrica (Stafford i Silbert, 1989).

2.2 OBJECTIUS I DESCRIPCIÓ DEL TREBALL

2.2.a OBJECTIUS

Els inconvenients plantejats al final de l'anterior secció, referents al grau de validesa dels resultats teòrics de l'estructura del CuCl, CuBr, CuI i AgI fosos obtinguts per Stafford i Silbert, poden solucionar-se simulant per DM els mateixos sistemes amb el mateix model de PRV i en les mateixes condicions de densitat i temperatura (veure el final de l'apartat 1.1.b). Al mateix temps, les propietats de transport que s'obtinguin a partir de la DM permetran disposar de més dades per a veure fins a quin punt el model de PRV és vàlid per a descriure el comportament dels halurs de coure i de plata fosos. Així doncs, els primers objectius d'aquest treball de DM de sals fosos són els següents:

- a1) Veure fins a quin punt són correctes les aproximacions HNC per a determinar l'estructura de líquids iònics densos associats a un model de PRV.
- a2) Veure fins a quin punt les discrepàncies entre els resultats experimentals i teòrics de l'estructura del CuCl fos, prop del punt de fusió, són degudes al model de PRV o a l'aproximació HNC.
- a3) Veure fins a quin punt els models de PRV permeten reproduir les propietats estructurals i dinàmiques dels halurs de coure i de plata fosos, prop del punt de fusió, al menys pel que fa a les dades experimentals disponibles.
- a4) Estudiar les propietats de sistemes associats a un model de PRV en fase líquida, que poden correspondre més o menys, segons les conclusions del punt a3), a un halur de coure o plata fos prop del punt de fusió, i veure fins a quin punt presenten característiques semblants a les sals superiòniques en la fase α com suggereix Howe *et al.* (1985).

D'altra banda, una de les possibles aplicacions tecnològiques de les sals superiòniques és la seva utilització en bateries sòlides. Aquesta

possible aplicació, però, planteja diferents problemes pràctics. Un d'ells és que aquestes sals assoleixen el comportament superiònic a temperatures elevades, superiors a la temperatura ambient. Un altre és la dificultat de l'obtenció de bons cristalls d'aquestes sals, al menys per a us industrial. Per aquest motiu és interessant saber si aquestes sals en fase sòlida amorfa també són superiòniques. Així, suposant que el model de PRV sigui prou adequat per a descriure un halur de coure o plata, un altre objectiu d'aquest treball és

- b1) Veure si un halur de coure o plata, l'AgI en concret, en fase sòlida amorfa manté o no el seu comportament superiònic de la fase α .

Com hem indicat a l'apartat 2.1.e, pot considerar-se que un model PRV correspon a un sistema d'esferes de tamanys diferents menys carregades que els ions esfèrics de tamanys semblants d'un model de BMH. Aleshores, altres objectius d'aquest treball són

- c1) Veure quines són les caracterítiques comunes i diferenciadores entre els sistemes associats a un model de PRV i a un model de BMH. En altres paraules, i suposant que els models de PRV corresponguin qualitativament a halurs de coure i de plata, fer un estudi comparatiu entre aquestes sals superiòniques foses i els halurs alcalins foses. Sovint, quan ens referim als halurs alcalins foses, parlarem de sals foses normals
- c2) Estudiar fins a quin punt la interacció coulombiana, o les diferències entre el tamany dels cations i els anions, influeixen en el comportament de les sals foses normals i en el dels halurs de coure i de plata.

Finalment, aprofitant les simulacions per DM que hem hagut de fer, l'últim objectiu és

- d1) Estudiar les funcions de correlació entre les velocitats i desplaçaments de partícules diferents, és a dir, les funcions de correlació temporals del tipus 'distinct' (veure els apartats A3.e i A3.f i A3.g de l'apèndix A), i els seus corresponents coeficients de

difusió (veure l'apartat B2.f de l'apèndix B), en sistemes d'esferes de tamany semblants o diferents, amb o sense càrrega.

2.2.b SISTEMES SIMULATS

Per tal d'assolir els objectius que van del punt a1) al a4) hem simulat per DM l'AgI, el CuI, el CuBr i el CuCl fosos considerant els mateixos models de PRV amb els quals Stafford i Silbert (1987, 1989) han calculat les seves funcions de distribució radial. Els resultats d'aquestes simulacions els comentem a la secció 2.3.

Aquestes sals les hem simulat considerant els potencials de PRV (2.1.10) amb els paràmetres indicats a la taula 2.1, i a la mateixa temperatura i densitat que Stafford i Silbert (taula 2.2).

Taula 2.1 Valors dels paràmetres dels potencials de PRV (2.1.10).

La unitat de longitud és l'Angstrom (\AA) i la unitat d'energia és $e^2(4\pi\epsilon_0)^{-1}/\text{\AA} = 14.39$ eV.

	AgI	CuI	CuBr	CuCl
$ z $	0.6	0.6	0.4828	0.501
n_{MM}, n_{MX}, n_{XX}	11, 9, 7	7	7	7
H_{MM}	0.014804	0.01196	0.00536	0.00389
H_{MX}	114.48	12.982	5.986	4.292
H_{XX}	446.64	339.578	185.463	132.614
a_x	2.3472	6.52	4.47	3.45
C_{XX}	6.9331	6.93	9.028	5.773

Taula 2.2 Temperatures i densitats a les quals hem simulat les diferents sals foses.

	AgI	CuI	CuBr	CuCl	NaCl
Temp K	873	923	800	773	1164
Densitat iònica Å ⁻³	0.0286	0.030412	0.035	0.041	0.0314

Per tal d'assolir l'objectiu indicat al punt b1), a part de simular l'AgI fos, també hem fet dues simulacions de l'AgI en fase sòlida amorfa. Ambdues són a la mateixa densitat a la qual Rahman i Vashistha (1983) van simular l'AgI en la fase α , i a temperatures inferiors a la de fusió. Una és a una temperatura propera a la de fusió i l'altra més baixa (veure la taula 2.3). Ambdues simulacions les hem fet amb els mateixos potencials de PRV (2.1.10) i els mateixos paràmetres que Parrinello *et al.* (1983) indicats a la taula 2.1 corresponents a la simulació de l'AgI fos. Els resultats obtinguts els comentem a l'últim apartat de la secció 2.3.

Taula 2.3 Nom de la sèrie, densitat i temperatura de les diferents simulacions de l'AgI fetes en fase líquida o amorfa.

Nom sèrie	A	B	C
Densitat iònica Å ⁻³	0.0286	0.030412	0.030412
Temp K	873	800	603
Fase	líquida	amorfa	amorfa

Per a realitzar l'estudi comparatiu entre les sals foses normals com els halurs alcalins i les sals superiòniques foses com els halurs de coure i de plata (objectiu indicat al punt c1), a part de tenir en compte dades experimentals i resultats de simulacions realitzades per altres autors, hem

simulat el NaCl fos prop del punt de fusió considerant els potencials de BMH(2.1.2) amb els paràmetres indicats a la taula 2.4, a una temperatura de 1164 K i a una densitat de 0.0314 ions/Å³ (taula 2.2). Aquestes dades corresponen a la mateixa simulació realitzada per Lantelme *et al.* (1974), però l'hem repetit per a disposar de totes les dades de les diferents funcions de correlació, en concret les del tipus 'distinct' que Lantelme *et al.* no van calcular.

Taula 2.4 Valors dels paràmetres dels potencials de BMH (2.1.2) per al NaCl obtinguts per Fumi i Tosi (1964) segons Woodcock (1971). El paràmetre B és el mateix per a les tres interaccions i val $B=3.15\text{Å}^{-1}$.

	$b_{\alpha\beta}$ (eV)	$\sigma_{\alpha+\beta}$ (Å)	$C_{\alpha\beta}$ (eVÅ ⁶)	$D_{\alpha\beta}$ (eVÅ ⁸)
+ +	0.211	2.340	1.05	0.50
+ -	0.211	2.755	6.99	8.67
- -	0.211	3.170	72.40	145.43

En les quatre sals superiòniques simulades, el catió de coure o plata és bastant més petit que l'anió de iode, brom o clor, a diferència dels ions del NaCl que són de tamans semblants. Així, les cinc sals foses simulades corresponen a dos tipus de sistemes iònics binaris diferents:

Sistemes de ITS (Ions Tamans Semblants): Les dues classes de ions són de tamans semblants. (NaCl)

Sistemes de ITD (Ions Tamans Diferents): Les dues classes de ions són de tamans diferents. (CuCl, CuBr, CuI i AgI)

Però mentres que en el cas del CuCl l'anió (Cl⁻) és més gran i més lleuger que el catió (Cu⁺), en els casos del CuBr, CuI i AgI, l'anió (Br⁻ o

I^-) és més gran i més pesat que el catió (Cu^+ o Ag^+). Per aquest motiu podem subdividir els sistemes de ITD en dos nous tipus de sistemes:

Sistemes de IGL (Ions Grans Lleugers): Els ions més grans són els més lleugers. ($CuCl$)

Sistemes de IGP (Ions Grans Pesats): Els ions més grans són els més pesats. ($CuBr$, CuI i AgI)

Aleshores, per a poder analitzar els efectes del tamany i la massa dels ions en front dels de la interacció coulombiana (objectiu indicat en el punt c2), hem simulat tres sistemes binaris associats al $NaCl$, el $CuCl$ i el $CuBr$, però amb els àtoms neutres. Aquests tres sistemes els hem anomenat $NaCl^0$, $CuCl^0$ i $CuBr^0$ respectivament, ja que cada un està constituït per dues classes d'esferes neutres que tenen les mateixes masses que els seus ions corresponents, i les seves interaccions només vénen donades pel terme repulsiu $\phi^{rp}(r)$ (2.1.11) del potencial de BMH o de PRV de la sal associada (veure les figures 2.3). Aquests tres sistemes d'esferes neutres els hem simulat a la mateixa temperatura i densitat que les seves sals associades (veure la taula 2.2).

El $NaCl^0$, el $CuCl^0$ i el $CuBr^0$, corresponen a dos tipus diferents de sistemes binaris d'esferes neutres:

Sistemes de ETS (Esferes Tamany Semblants): Les dues classes d'esferes són de tamany semblants. ($NaCl^0$)

Sistemes de ETD (Esferes Tamany Diferents): Les dues classes d'esferes són de tamany diferents. ($CuCl^0$ i $CuBr^0$)

Com en el cas dels sistemes de ITD, els de ETD també poden subdividir-se en dos nous tipus de sistemes:

Sistemes de EGL (Esferes Grans Lleugeres): Les esferes més grans són les més lleugeres. ($CuCl^0$)

Sistemes de EGP (Esferes Grans Pesades): Les esferes més grans són les més pesades. ($CuBr^0$)

2.2.c DETALLS DE LES SIMULACIONS

En totes les simulacions hem fet les següents consideracions:

El sistema està format per 54 cations i 54 anions, és a dir, amb 108 ions ($N_+ = N_- = N/2 = 54$). En els casos de NaCl^0 , CuCl^0 i CuBr^0 les partícules no estan carregades, però per analogia amb els altres casos sovint també parlarem de ions.

- Hem aplicat les condicions de contorn periòdiques amb una capsa cúbica (veure l'apartat 1.2.a), el costat L de la qual és el que correspon a 108 ions i les densitats indicades a la taula 2.2.

- Per a calcular les interaccions entre les partícules hem fet servir el mètode cel.lular (veure l'apartat 1.2.b).

- Hem integrat les equacions del moviment amb l'algorisme de Beeman amb un pas d'integració $\Delta t = 0.6 \times 10^{-2}$ ps (veure l'apartat 1.3.a), però imposant que la temperatura es mantingui constant cada pas de temps (veure l'apartat 1.3.b)

- Hem fet servir el mètode d'Ewald per a calcular les interaccions coulombianes amb $\alpha = 4$, $r_I = 0.6L$, i $h_{\text{Max}}^2 = 6$ (veure la secció 1.5).

- Hem calculat les diferents propietats estructurals i dinàmiques (veure la secció 1.6) a partir de sèries d'unes 100 mil configuracions cada una, corresponents al sistema en equilibri.

Degut a que, com veurem a la propera secció, en les sals superiòniques foses prop del punt de fusió els anions es difonen molt lentament, per a assolir l'equilibri hem partit d'una configuració inicial en la qual els ions formen una xarxa cristal·lina deformada (veure l'apartat 1.3.b) corresponent a una densitat lleugerament inferior a la desitjada. A aquesta densitat els anions tenen una difusivitat més gran que a les densitats indicades a la taula 2.2 i s'assoleix abans una estructura de líquid. Aleshores, un cop assolit l'equilibri, hem anat comprimint el sistema en dues o tres etapes (entre 5 mil i 10 mil configuracions cada una) fins

arribar a la densitat desitjada, comprovant sempre que es mantenia l'estructura de líquid.

Som conscients de que el fet de treballar amb un nombre tant petit de partícules, i a temperatura constant, pot introduir en els resultats que obtinguem petites diferències respecte els que s'obtidrien amb simulacions de DM amb un nombre de partícules més gran, i a energia constant. Però si no ho féssim així els recursos de càlcul necessaris serien excessius. A més a més, s'ha de tenir en compte que pretenem fer un estudi qualitatiu d'un model que creiem adequat, però no exacte, per a reproduir el comportament de sals superiòniques foses.

El fet de treballar amb 108 ions, en comptes de 216 com és habitual, ens permet reduir unes tres vegades el temps de càlcul de cada configuració, de manera que el procés d'anada a l'equilibri requereix menys temps de càlcul i, amb el mateix temps de cpu, podem fer sèries amb un nombre més gran de configuracions. Així, amb sèries més llargues, els errors estadístics, que per a un nombre de configuracions donat són més grans amb menys partícules, queden en certa manera compensats i, al mateix temps, és més improbable que l'interval de temps simulat correspongui a una trajectòria en l'espai fàsic poc representativa (veure el problema quasi-ergòdic a l'apartat 1.2.a), sobre tot si tenim en compte que, com veurem, els ions d'una classe es difonen molt lentament.

D'altra banda, al treballar a temperatura constant ens estalviem els problemes d'inicialització d'una sèrie a energia constant amb una temperatura mitja aproximadament igual a la desitjada (veure l'apartat 1.3.b), al mateix temps que garantim que els resultats teòrics i els de la DM corresponen exactament a la mateixa temperatura. Els problemes d'inicialització d'una sèrie a energia constant i a una temperatura mitja concreta, s'agreugen en el cas de les sals foses perque en aquests sistemes l'energia cinètica és molt petita comparada amb la potencial i petites variacions de l'energia total impliquen canvis importants de la temperatura mitja.

2.3 ESTUDI DELS HALURS DE COURE I DE PLATA

En els dos primers apartats d'aquesta secció presentem els resultats de les propietats estructurals i dinàmiques de les simulacions de DM amb un model de PRV de l'AgI, el CuI, el CuBr i el CuCl fosos prop del punt de fusió, i en el tercer els de l'AgI en fase sòlida amorfa.

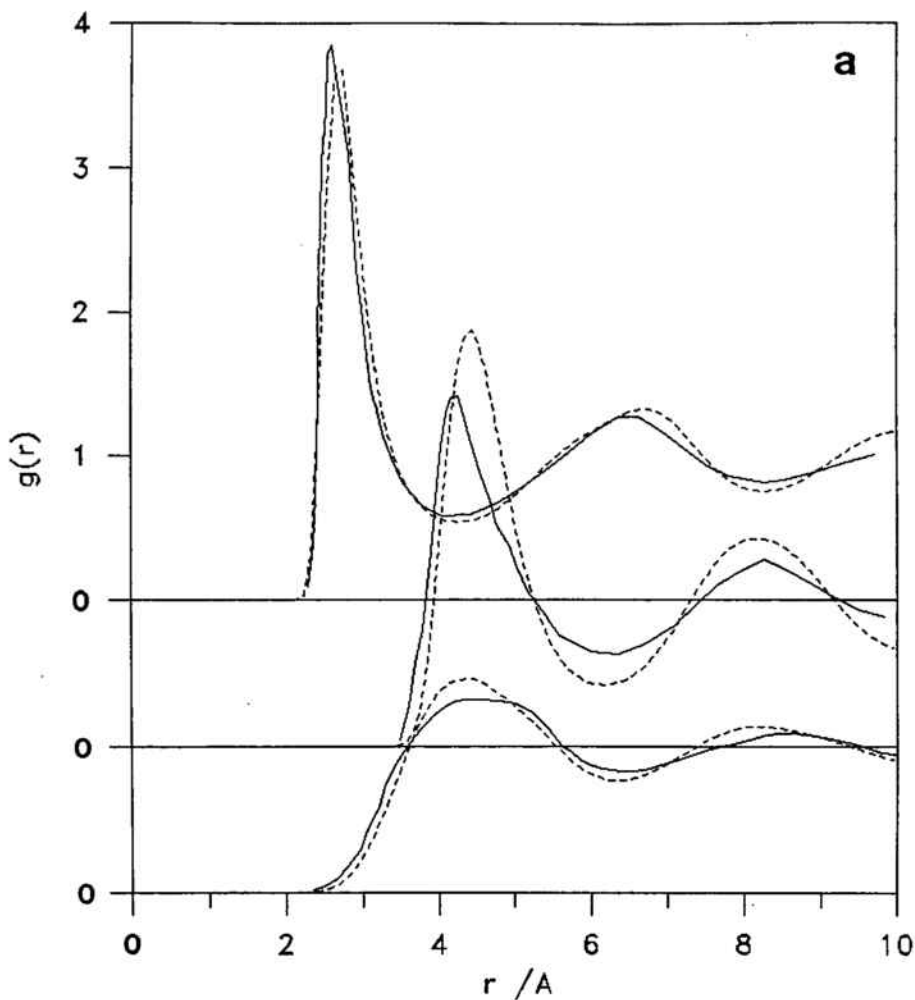
2.3.a PROPIETATS ESTRUCTURALS DELS HALURS DE COURE I DE PLATA FOSOS

A les figures 2.7 i 2.8 pot veure's com el comportament qualitatiu de les funcions de distribució radial resultants de les simulacions de DM que hem fet de l'AgI, el CuI, el CuBr i el CuCl, és el mateix que el de les obtingudes teòricament a partir de l'aproximació HNC per Stafford i Silbert (1989). De tota manera, però, s'observen les següents discrepàncies:

- Els màxims i mínims de les $g(r)$ predits teòricament estan lleugerament correguts a l'esquerra respecte els obtinguts per DM.
- Els màxims de $g_{++}(r)$ i $g_{--}(r)$ predits teòricament són una mica més petits que els de la DM, i els mínims són una mica més grans.
- El primer pic de $g_{+-}(r)$ predit teòricament és lleugerament més alt que el de la DM, excepte en el cas del CuBr que tenen pràcticament la mateixa alçada

Aquestes discrepàncies són principalment atribuïbles a la no exactitud de les aproximacions HNC, encara que els resultats de la DM poden estar lleugerament condicionats pel fet de treballar amb un nombre petit de ions.

Com es pot veure a la figura 2.8, on també comparem les funcions de distribució radial del CuCl fos calculades a partir dels factors d'estructura experimentals obtinguts per Eisenberg *et al.* (1982), els resultats de la DM no milloren la concordància entre els resultats associats al model de PRV i els experimentals. La principal diferència és que, per a les tres $g(r)$, els màxims dels resultats experimentals són més baixos que



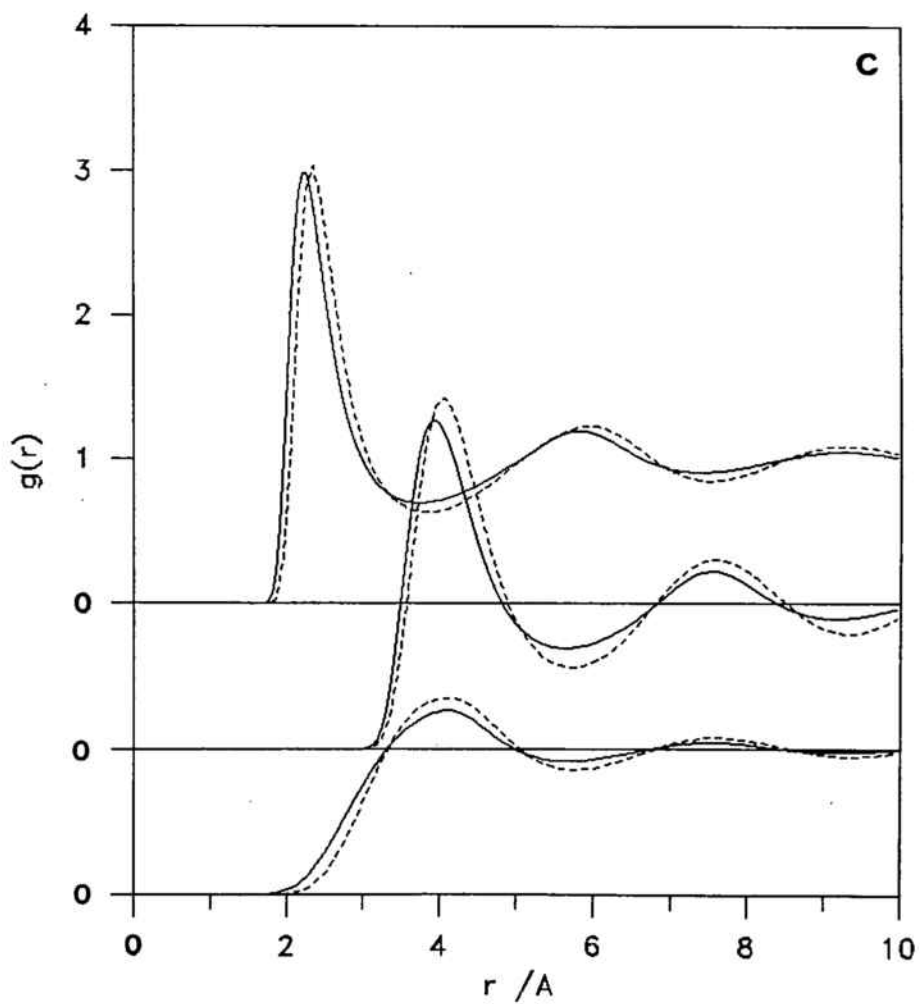
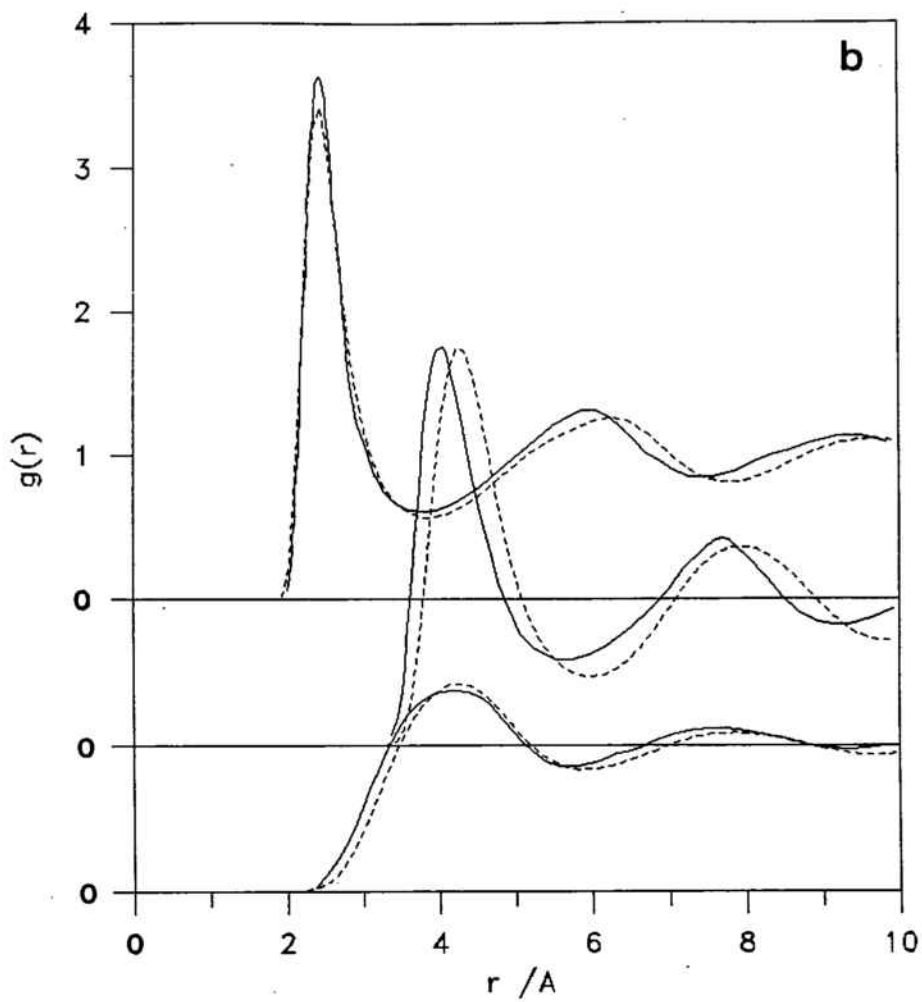
Figures 2.7 Comparació entre les funcions de distribució radial obtingudes teòricament amb l'aproximació HNC per Stafford i Silbert (1989) (——) i per DM en aquest treball (-----).

De dalt a baix $g_{+-}(r)$, $g_{-}(r)$ i $g_{++}(r)$.

a) corresponents a l'AgI

b) corresponents al CuI (pàgina següent, figura superior)

c) corresponents al CuBr (pàgina següent, figura inferior)



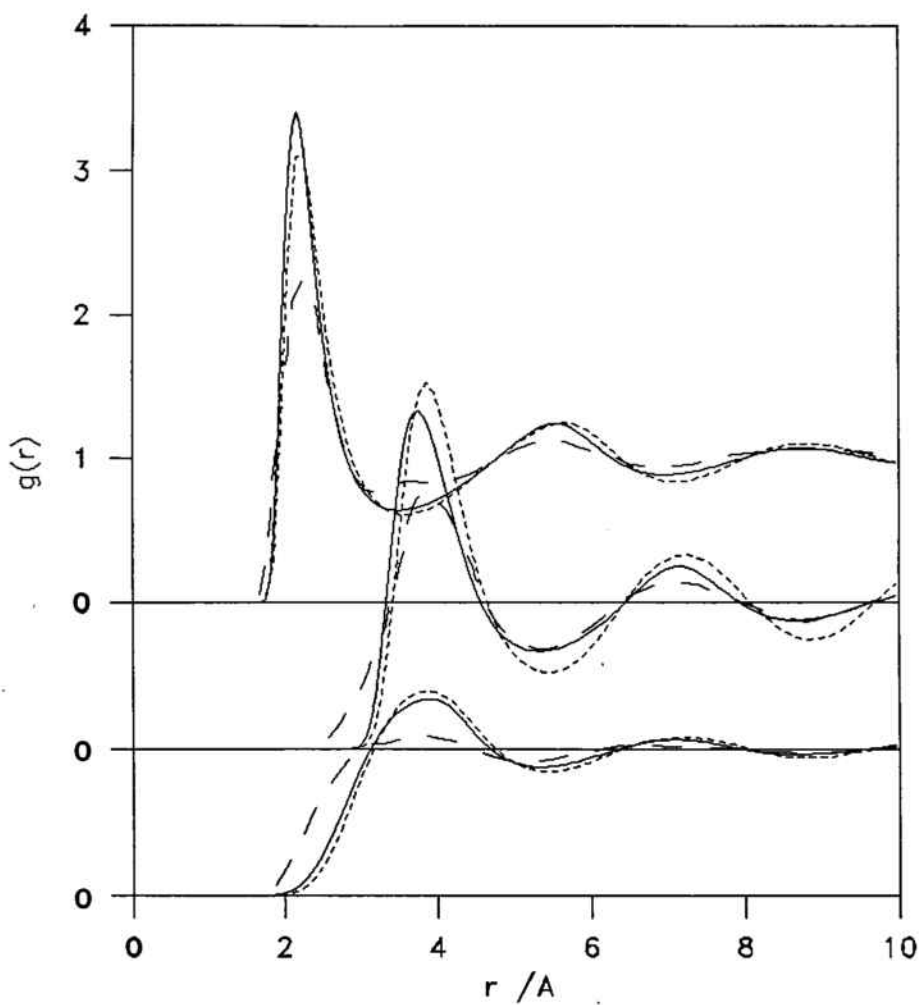


Figura 2.8 Comparació entre les funcions de distribució radial del CuCl fos obtingudes experimentalment per Eisenberg *et al.* (1982) (— —), teòricament amb l'aproximació HNC per Stafford i Silbert (1989) (——) i per DM en aquest treball (-----). De dalt a baix $g_{+-}(r)$, $g_{--}(r)$ i $g_{++}(r)$.

els associats al model de PRV, i els mínims són més alts. Malgrat aquesta diferència, però, les funcions de distribució radial associades al model de PRV reproduïxen els principals trets de l'estructura del CuCl obtinguda experimentalment, és a dir, la posició dels màxims i mínims és pràcticament coincident i $g_{++}(r)$ també penetra dins del primer pic de $g_{+-}(r)$ i és menys oscil·lant que $g_{--}(r)$. Així doncs, després de veure els resultats de la DM, i com ja havíem dit al final de la secció 2.1 tenint en compte només els resultats teòrics, **creiem que el model de PRV permet reproduir qualitativament l'estructura del CuCl fos, encara que pot millorar-se.** Aquest model podria millorar-se modificant lleugerament els paràmetres del potencial de PRV, o bé introduint un model de IP que també tingui en compte les diferències de tamany entre els ions i la seva ionització parcial (z no enter).

2.3.b PROPIETATS DINÀMIQUES DELS HALURS DE COURE I DE PLATA FOSOS

A l'anterior apartat acabem de veure com amb un model de PRV poden reproduir-se els principals trets experimentals de l'estructura d'una sal superiònica fosa com el CuCl, però això no implica necessàriament un comportament superiònic, és a dir, una conductivitat específica superior a $1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ deguda principalment a mobilitat d'una de les dues classes de ions. El caràcter superiònic de les quatre sals foses estudiades, al menys del model simulat, només pot confirmar-se a partir de l'estudi dinàmic que hem fet i que presentem a continuació.

Com pot veure's a la taula 2.5, la conductivitat específica dels quatre halurs de coure i de plata simulats és superior a $1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ i el coeficient d'autodifusió dels cations (D_+^s) és un ordre de magnitud més gran que el coeficient (D_-^s) dels anions. Així doncs, aquests resultats són qualitativament més propers al comportament de les sals superiòniques en la fase α on, com en el cas del $\alpha\text{-AgI}$, els cations es difonen dins de la xarxa cristal·lina dels anions, que no pas al comportament dels halurs alcalins fosos, com el NaCl, on els dos tipus de ions tenen difusivitats semblants. **Per tant, un primer resultat important d'aquest treball és que amb el model de PRV, no tan sols pot reproduir-se qualitativament l'estructura dels halurs de coure i de plata fosos, sino que pot predir-se el seu comportament**

superiònic, entenent com a tal el fet de que la seva conductivitat específica és superior a $1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ i deguda principalment a la mobilitat d'una de les dues classes de ions, al contrari del comportament característic dels líquids iònics normals com els halurs alcalins fosos en els quals els anions i els cations contribueixen per un igual a la conductivitat.

El fet de que la difusió dels anions del CuBr i del CuCl sigui bastant més gran que la dels de l'AgI no afecta al comportament superiònic d'aquestes dues sals, ja que la difusivitat del cations també és més elevada i la diferència de mobilitats entre anions i cations segueix sent prou important com per a poder considerar que correspon a un comportament superiònic i no al d'un líquid iònic normal. Aquestes diferències entre els valors absoluts dels coeficients d'autodifusió dels anions de les diferents sals és degut a que les densitats i temperatures a les que les hem simulat no són exactament equivalents.

Taula 2.5 Propietats de transport de l'AgI, el CuI, el CuBr i el CuCl fosos, obtingudes per DM (amb un error d'un 5%), comparades amb dades experimentals d'un conductor superiònic sòlid com el α -AgI (Rahman i Vashistha, 1983, i les referències que donen) i d'un halur alcalí fos com el NaCl (Ciccotti *et al.* 1976, i les referències que donen).

	α -AgI	AgI	CuI	CuBr	CuCl	NaCl
Temp K	760	873	923	800	773	1262
Densitat iònica \AA^{-3}	0.0304	0.0286	0.0304	0.0350	0.0410	0.0308
$D_+^s \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$	4.0	3.8	8.8	10.5	10.0	14.0
$D_-^s \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$	0	0.3	1.3	2.7	2.5	10.1
$\sigma \cdot \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	2.2*	2.0	5.6	7.8	9.6	4.2
Δ	-0.6	-0.63	-0.8	-0.46	-0.56	0.18

* (Funke, 1976)

Una altra propietat que tenen en comú els halurs de coure i de plata en fase líquida i en la fase sòlida prop del punt de fusió, és que el factor Δ de relació de Nernst-Einstein (2.1.4) és en ambdós casos negatiu i de l'ordre de -0.5 . Aquest fet confirma encara més el caràcter superiònic d'aquestes sals fosos, al menys per als models simulats, i les diferencia dels halurs alcalins fosos que sempre tenen un factor Δ positiu, si més no, molt proper a 0. A la secció 2.5 analitzarem les correlacions entre les velocitats i els desplaçaments de partícules diferents i com aquestes afecten als valors de Δ (veure l'apartat 1.6.d).

La conductivitat que hem obtingut per a l'AgI fos és lleugerament inferior a l'experimental del α -AgI. Aquest resultat està d'acord amb el treball experimental de Tubandt i Lorenz (1914) que ja havien observat que la conductivitat de l'AgI disminueix un 20% al fondre, la qual cosa reforça la credibilitat del model de PRV, al menys per a l'AgI. (veure Huggins, 1977)

Anàlogament a la conductivitat, el coeficient d'autodifusió dels cations que hem obtingut per a l'AgI fos també és inferior al valor experimental de la fase α . Si bé aquest últim resultat no s'ha comprovat experimentalment, al menys que nosaltres sapiguem, sembla raonable que així sigui a la realitat. Com que els cations són els únics portadors de càrrega en la fase α , si la conductivitat de l'AgI al fondre disminueix, la mobilitat dels cations també ho ha de fer.

Per a poder assegurar que el model de PRV permet reproduir el fet experimental de la disminució de la conductivitat de l'AgI al fondre, s'hauria de comparar la σ que hem obtingut simulant l'AgI en la fase líquida amb la que s'obté simulant-lo amb el mateix model en la fase α , però no disposem d'aquesta última dada. Ara bé, el coeficient d'autodifusió dels cations obtingut per Rahman i Vashistha (1983) en les seves simulacions del α -AgI amb el mateix model de PRV que nosaltres és d'uns $4.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, i per tant és superior a les dades experimentals i al valor que hem obtingut al simular l'AgI fos (veure la taula 2.5). Aquest resultat permet afirmar que en un sistema associat a un model de PRV el coeficient d'autodifusió dels ions més mòbils (els petits) disminueix al passar de la fase α a la fase líquida i, com que els ions més mòbils són els principals portadors de càrrega, la conductivitat segurament també disminueix.

El fet de que la conductivitat i el coeficient d'autodifusió dels ions més petits disminueixin al fondre l'AgI, i previsiblement al fondre altres halurs de coure i de plata, és atribuïble a que en la fase líquida els anions estan més desordenats que en la fase α . En la fase α els anions (ions més grans) formen una xarxa cristal·lina a través de la qual els cations (ions petits) poden difondre's, predominant els desplaçaments en unes determinades direccions de la xarxa (Rahman i Vashista, 1983), aquelles en les que hi ha espais lliures no ocupats pels anions. Però al disminuir la densitat, els anions també poden difondre's una mica i es desordenen agafant una estructura de líquid, de manera que, malgrat haver augmentat la separació entre ions, els espais lliures en determinades direccions poden estar ocupats pels anions que entorpeixen el moviment dels cations. Com veurem al següent apartat, aquest argument es veu reforçat a l'estudiar l'AgI en fase sòlida amorfa.

A la figura 2.9 dels desplaçaments quadràtics mitjos dels cations i dels anions de l'AgI fos pot veure's com els cations es desplacen més ràpid que no pas els anions. Aquesta figura visualitza clarament el comportament superiònic de l'AgI fos i es semblant a la dels tres halurs de coure simulats. Aquest comportament dels desplaçaments quadràtics mitjos coincideix amb el que s'obté en les simulacions del α -AgI (Rahman i Vashista, 1983) i d'altres simulacions de sals superiòniques en fase sòlida prop del punt de fusió com el SrCl_2 (Gillan i Dixon, 1980) o com el CaF_2 (Dixon i Gillan, 1982), excepte que en la fase sòlida el pendent del $r_-^2(t)$ dels anions és nul.

A la figura 2.10 de les funcions d'autocorrelació de velocitats normalitzades de l'AgI també es veu molt clar la diferència de comportament microscòpic entre els ions grans i els petits en una sal superiònica fosa, que coincideix qualitativament amb el que tenen en la fase α (Rahman i Vashista, 1983). Els cations presenten un comportament clarament difusiu. En canvi, la $C_-^s(t)$ dels anions té un backscattering molt pronunciat semblant al de les partícules d'un sòlid. Aquestes oscil·lacions corresponen al moviment vibratori que se superposa al moviment difusiu dels anions.

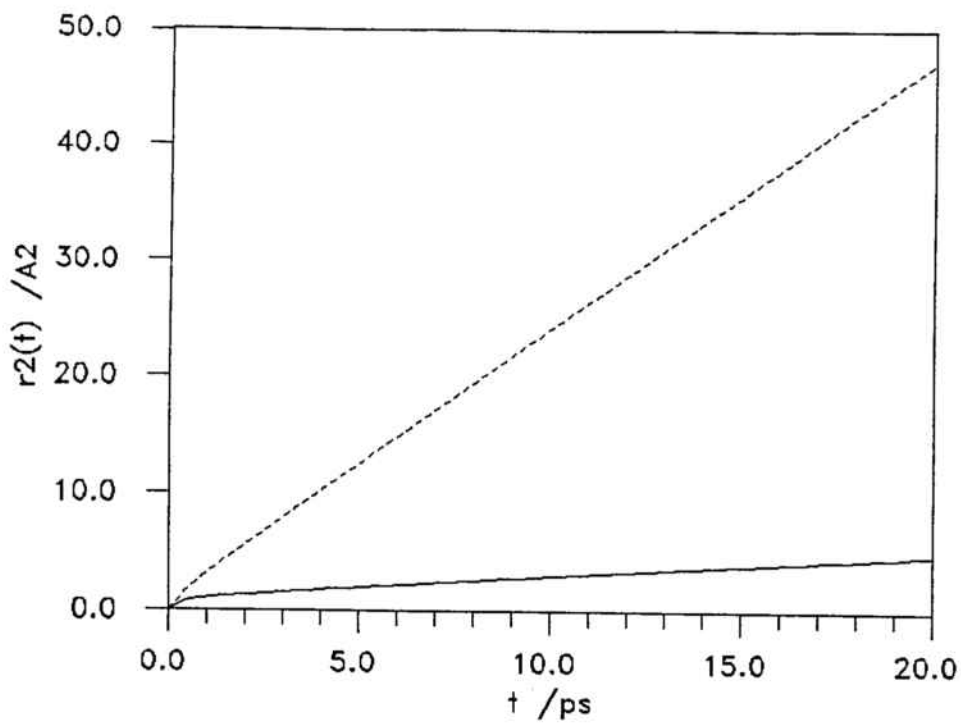


Figura 2.9 Desplaçaments quadràtics mitjos de l'AgI fos.
 — $r^2_{-}(t)$; - - - $r^2_{+}(t)$.

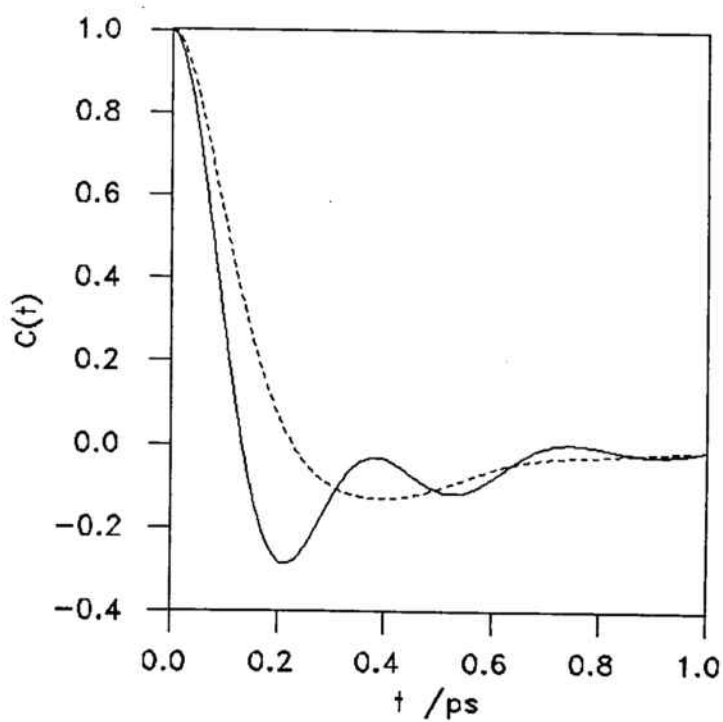
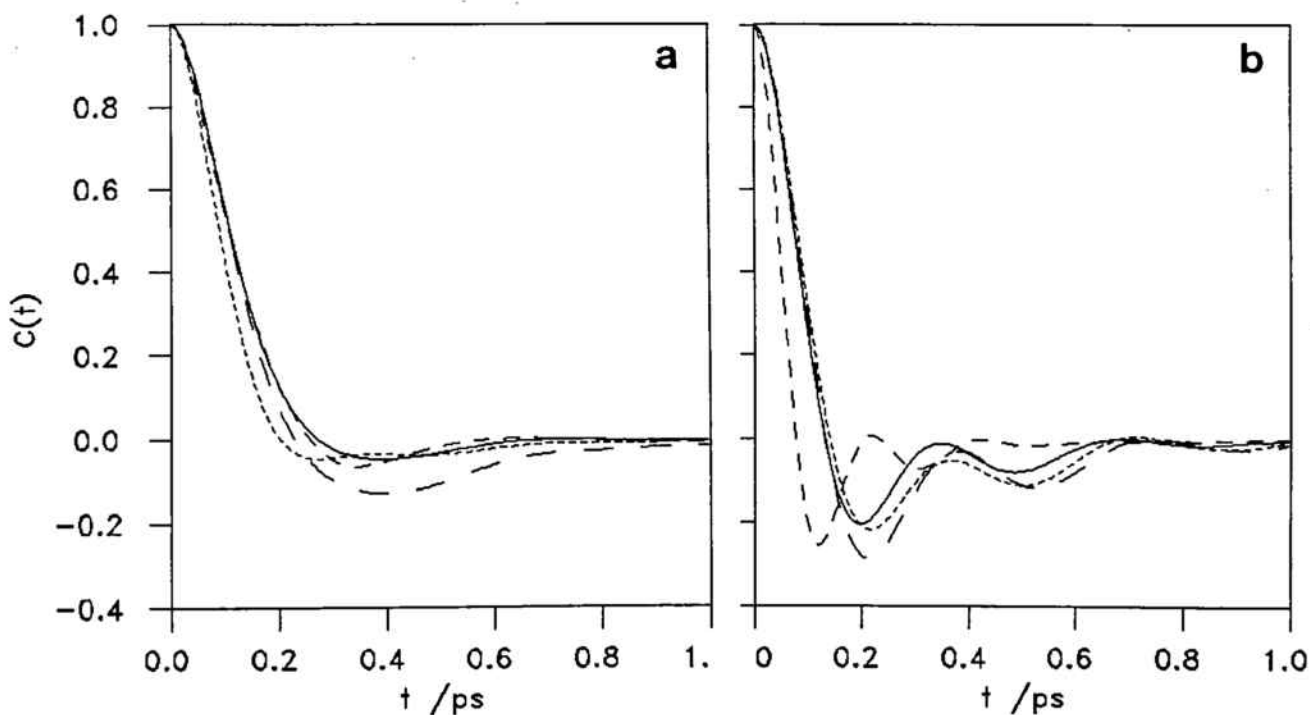


Figura 2.10 Funcions d'autocorrelació de velocitats normalitzades de l'AgI fos. — $C_{-}^s(t)$; - - - $C_{+}^s(t)$.

Com pot veure's a les figures 2.11, el comportament de les funcions d'autocorrelació de velocitats dels tres halurs de coure és semblant al de les de l'AgI, i tot el que hem dit en el paràgraf anterior també és vàlid per a aquests tres sistemes. Així doncs, aquest comportament microscòpic és un altre indicador del caràcter superiònic d'aquestes sals en la fase líquida.

Cal destacar que, a diferència dels halurs alcalins, en els que la $C^s(t)$ amb el backscattering més pronunciat sempre correspon als ions lleugers, en els halurs de coure i de plata sempre correspon als ions grans independentment de la seva massa.

Al comparar les quatre $C^s_+(t)$ dels cations (ions petits), a part de les lògiques diferències entre les propietats de sistemes semblants en condicions de temperatura i densitat no exactament equivalents, no s'aprècia cap diferència atribuïble al fet de que els cations siguin més lleugers o més pesats que els anions. En canvi, al comparar les $C^s_-(t)$ dels anions (ions



Figures 2.11 a) $C^s_+(t)$; b) $C^s_-(t)$
 - - - CuCl; — CuBr; ····· CuI; — — AgI.

grans) s'observa una clara diferència entre la que correspon al CuCl (els anions són més lleugers que els cations) i les altres tres (els anions són més pesats que els cations).

Una explicació de perquè es produeix aquesta diferència podria trobar-se tenint en compte el que passa en el cas dels halurs alcalins (veure l'apartat 2.1.b). En el cas dels halurs alcalins el ió més lleuger vibra dins de la capa de ions més pesats de càrrega oposada que temporalment l'envolten i, en canvi, el ió més pesat no nota tant aquesta capa i l'arrosega fins rebotar una mica abans d'arribar a la segona capa formada per ions del mateix tipus. Així, de forma semblant, cada ió de Cl^- vibraria dins de la capa de ions més pesats de Cu^+ i, en canvi, els ions de Br^- o I^- ho farien dins de la capa de ions del mateix tipus.

Tenint en compte, però, que en el cas dels halurs de coure i de plata els ions petits tenen una estructura poc marcada i la forma de la seva $C^s(t)$ sembla ser independent de la seva massa, el raonament del paràgraf anterior pot no ser correcte. Pot passar que, en els quatre casos, els ions més grans, independentment de la seva massa, vibrin xocant entre ells mateixos i el seu moviment es vegi poc afectat pels ions petits, però de manera que els ions de Cl^- ho facin més ràpid que no pas els de Br^- o I^- . Aquesta última suposició és coherent amb el fet de que, a temperatures semblants, les partícules més lleugeres tenen una velocitat quadràtica mitja superior a la de les més pesades. Com veurem a la següent secció, sembla que aquest raonament és el correcte.

És important recordar que totes aquestes propietats dinàmiques, com també les estructurals, corresponen a un model de PRV i podrien variar, com passa amb els halurs alcalins, si es fes servir un model de IP. De tota manera creiem que el model de PRV és una bona aproximació per a descriure qualitativament el comportament dels halurs de coure i de plata, i que els resultats que s'obtidrien amb un model de IP no serien molt diferents dels que hem obtingut.

També cal indicar que l'estudi que hem fet correspon a halurs de coure i de plata fosos prop del punt de fusió, i que a temperatures superiors i

densitats més baixes el comportament superiònic que mostren podria desaparèixer.

2.3.c L'AgI EN FASE SÒLIDA AMORFA

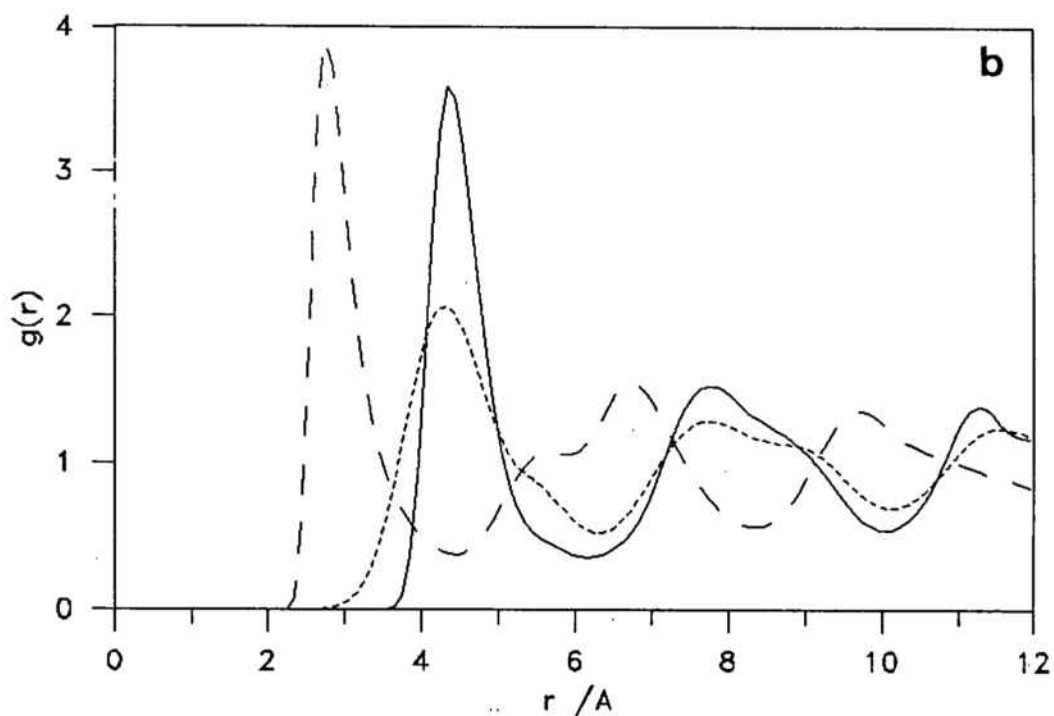
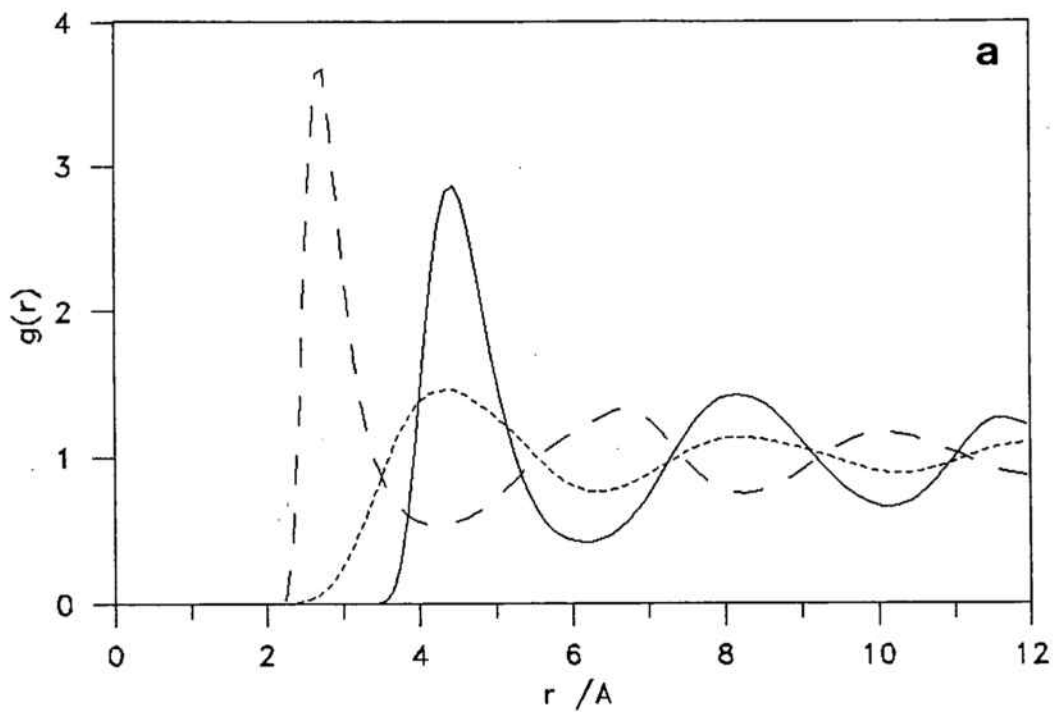
Com ja hem dit a la secció 2.2, a part de la simulació de l'AgI fos (sèrie A), també hem realitzat dues simulacions de l'AgI amorf a una densitat corresponent a la fase sòlida, la primera a una temperatura propera a la de fusió (sèrie B), i la segona a una temperatura més baixa (sèrie C). (veure la taula 2.3)

Per a poder simular l'AgI en fase sòlida amorfa, hem inicialitzat les sèries B i C comprimint una configuració de l'AgI fos (sèrie A, amb estructura de líquid) i deixant que el sistema s'equilibri a la temperatura i densitat imposades.

Com pot veure's a les figures 2.12, l'estructura característica que té l'AgI en fase líquida (figura 2.12a), desapareix en la fase amorfa (figura 2.12b). Les funcions de distribució radial de la fase amorfa manifesten una estructura intermitja entre la d'un líquid i la d'un sòlid cristal·lí. En les $g(r)$ de la sèrie C les oscil·lacions decreixents de la fase líquida ja no són tant perfectes, però el màxims i mínims, que són superiors als de les $g(r)$ de la sèrie A, no estan tant localitzats com en el cas dels sòlids cristal·lins. (Les $g(r)$ de la sèrie B són semblants a les de la C.)

De tota manera, la confirmació definitiva de que les sèries B i C corresponen a una fase amorfa, al menys pel que fa als anions (ions grans), ha de venir donada pels coeficients d'autodifusió.

Com pot veure's a la taula 2.6, el coeficient d'autodifusió dels anions (D_-^s) de la sèrie B és unes quatre vegades inferior al de la sèrie A, i el de la C ho és deu vegades. Aquests dos resultats indiquen que la difusió dels anions és quasi nul·la, pràcticament del mateix ordre de magnitud que l'error amb el qual podem determinar els coeficients d'autodifusió. Així, encara que no podem afirmar rigurosament que els anions es comportin com en



Figures 2.12 Funcions de distribuci3 radial:

a) de l'AgI fos prop del punt de fusi3 (s3rie A).

b) de l'AgI amorf (s3rie C).

----- $g_{++}(r)$; — $g_{--}(r)$; - - $g_{+-}(r)$.

un sòlid amorf, a la pràctica la situació és quasi equivalent ja que es desplacen molt lentament de la seva posició i mantenen una estructura amorfa. S'ha de tenir en compte que el model de l'AgI simulat només és una aproximació i que estem en una situació molt crítica en la que petites variacions del model produirien canvis de comportament importants. De fet, només caldria augmentar una mica la densitat i els anions ja no podrien difondre's.

Taula 2.6 Propietats de transport de l'AgI fos prop del punt de fusió (sèrie A) i en fase sòlida amorfa (sèries B i C).

Sèrie	A	B	C
Temp K	873	800	603
Densitat iònica \AA^{-3}	0.0286	0.0304	0.0304
$D_+^s \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	3.8	1.0	0.25
$D_-^s \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	0.3	0.08	0.03
$\sigma \cdot \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	2.0	0.5	0

El resultat més important de les sèries B i C és que el coeficient d'autodifusió dels cations, així com les conductivitats, han disminuït notablement respecte als de la sèrie A, especialment en el cas C en que la conductivitat és nul·la (al menys dins de la precisió dels nostres càlculs). Si bé les diferències entre els coeficients d'autodifusió dels cations i dels anions en la fase amorfa segueixen sent d'un ordre de magnitud, la conductivitat és massa petita com per a poder considerar que encara tenim un comportament superiònic. Així, aquest resultat indica que l'AgI en la fase sòlida amorfa, al menys el model de PRV simulat, no té el comportament superiònic de la fase α . Aquest fet queda perfectament visualitzat a la figura 2.13 on es veu com els pendents de $r_+^2(t)$ corresponents a les sèries B i C són bastant més petits que en la sèrie A.

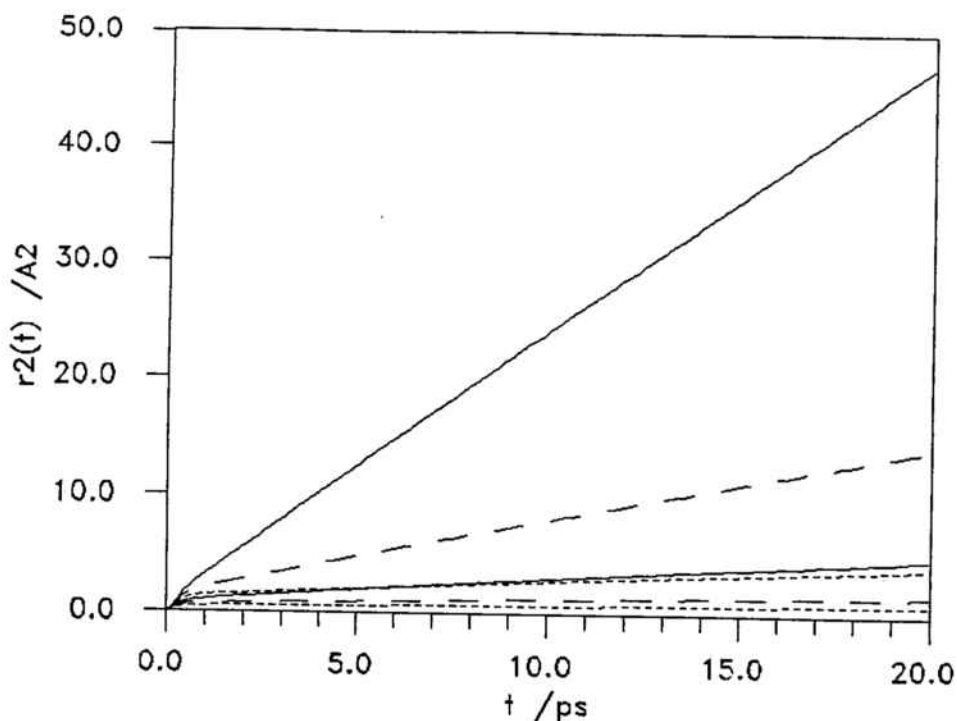


Figura 2.13 Desplaçaments quadràtics mitjos de l'AgI fos prop del punt de fusió (sèrie A) i en fase sòlida amorfa (sèries B i C).

—— sèrie A; — — sèrie B; - - - - sèrie C.

Per a cada sèrie, el $r_+^2(t)$ dels cations és el que té més pendent.

El fet de que el model de l'AgI simulat en la fase amorfa no presenti un comportament superiònic confirma que la gran difusivitat dels cations en la fase α , i per tant el seu caràcter conductor, és deguda a l'ordenació en forma de xarxa cristal·lina dels anions. Com ja hem indicat a l'apartat anterior, en la fase α els cations (ions petits) poden desplaçar-se a través de la xarxa cristal·lina en les direccions no ocupades pels anions (ions grans), però quan els anions estan desordenats, i ocupen els camins lliures, dificulten la mobilitat dels cations. En la fase líquida prop del punt de fusió l'efecte del desordre dels anions, contrari a la mobilitat dels cations, és més important que l'efecte favorable de l'augment d'espai lliure, de manera que la difusió del cations és una mica més baixa que en la fase α . En la fase amorfa, com que els anions estan desordenats i la densitat és prou elevada, els cations no poden difondre's i el comportament superiònic de la fase α desapareix.

Com ja hem dit, malgrat que en la fase amorfa la disminució de la conductivitat és prou important i es pot considerar que ha desaparegut el comportament superiònic, les diferències entre les difusivitats dels anions i dels cations segueixen sent d'un ordre de magnitud com en la fase líquida. Anàlogament, com pot veure's a les figures 2.14, les funcions d'autocorrelació de velocitats presenten un comportament semblant al que tenen en la fase líquida. Cal destacar, però, que el backscattering de les $C_+^s(t)$ dels cations en la fase amorfa ja és més pronunciat que en la fase líquida, i que les oscil·lacions de les $C_-^s(t)$ dels anions també són més pronunciades.

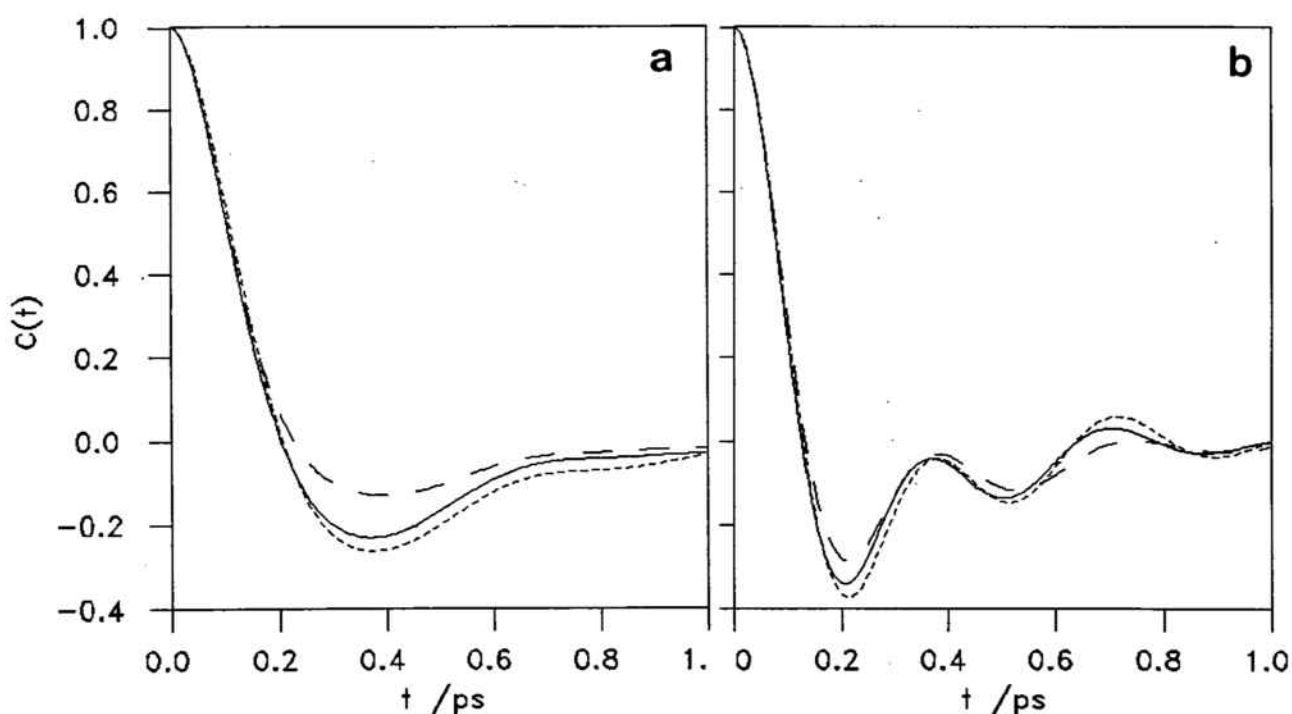


Figura 2.14 a) Comparació entre les $C^s(t)$ de l'AgI fos prop del punt de fusió (sèrie A) i en fase sòlida amorfa (sèries B i C):

a) $C_+^s(t)$ dels cations. b) $C_-^s(t)$ dels anions.

—— sèrie A; — — sèrie B; - - - - sèrie C.

2.4 EFFECTES DEL TAMANY I LA CÀRREGA DELS IONS

En aquesta secció, per tal de veure fins a quin punt el tamany i la càrrega dels ions influeixen en les propietats dels halurs alcalins fosos i en les dels halurs de coure i de plata fosos, fem un estudi comparatiu entre els resultats de les simulacions de DM corresponents al NaCl, el CuCl i el CuBr fosos, i els resultats corresponents als seus sistemes equivalents d'esferes neutres que hem anomenat NaCl^0 , CuCl^0 i CuBr^0 (veure l'apartat 2.2.b).

Per tal de facilitar el llenguatge, quan ens referim a una propietat d'un sistema d'esferes neutres, seguirem fent servir els subíndexs + o - per a indicar a quin tipus de partícules fan referència, en el ben entès de que corresponen a esferes sense càrrega.

2.4.a EFFECTES DE LA INTERACCIÓ COULOMBIANA EN LES PROPIETATS DEL NaCl FOS

A l'apartat 2.1.b ja ens hem referit a un treball anterior (Trullàs, 1986) en el que varem estudiar els efectes de la interacció coulombiana en el NaCl fos (exemple de sistema de ITS), i que ara hem repetit a una temperatura i densitats més properes al punt de fusió (1164 K i $0.0314 \text{ ions/\AA}^3$). Per a fer aquest estudi hem simulat el NaCl fos amb el potencial de BMH (veure l'apartat 2.1.a), i un sistema d'esferes toves amb les mateixes masses que els ions del NaCl i que només interactuen amb el terme repulsiu del potencial de BMH del NaCl (veure l'apartat 2.2.b). Aquest últim sistema és el sistema de ETS associat al NaCl i per això l'hem anomenat NaCl^0 .

Com pot veure's a la figura 2.15, les funcions de distribució radial del NaCl^0 no corresponen a l'estructura de capes característica dels halurs alcalins fosos (veure la figura 2.1), la qual cosa confirma, com era previsible, l'efecte ordenador de la interacció coulombiana en els líquids iònics densos. El primer màxim de $g_{++}(r)$ i de $g_{--}(r)$ és més alt i està situat a distàncies més properes que en el cas del NaCl, i el primer màxim de $g_{+-}(r)$ és més baix i està situat a distàncies més llunyanes. Com hem

indicat a l'apartat 2.1.e, al considerar només el terme repulsiu (2.1.11a), les esferes del mateix tipus es veuen més petites entre elles que quan estan carregades, i les de tipus diferent es veuen més grans. Aquest fet, que també afecta a les posicions del primer màxim de cada $g(r)$, es manifesta en la posició del primer punt diferent de zero de $g_{++}(r)$ i $g_{--}(r)$ a distàncies més properes que en el cas del NaCl fos, i en la posició a distàncies més llunyanes del de $g_{+-}(r)$.

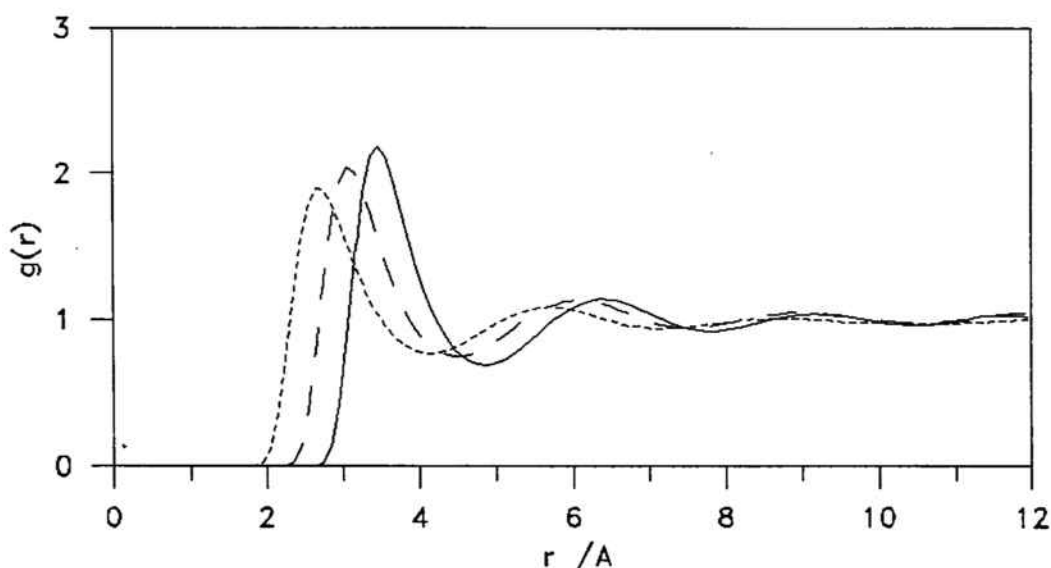


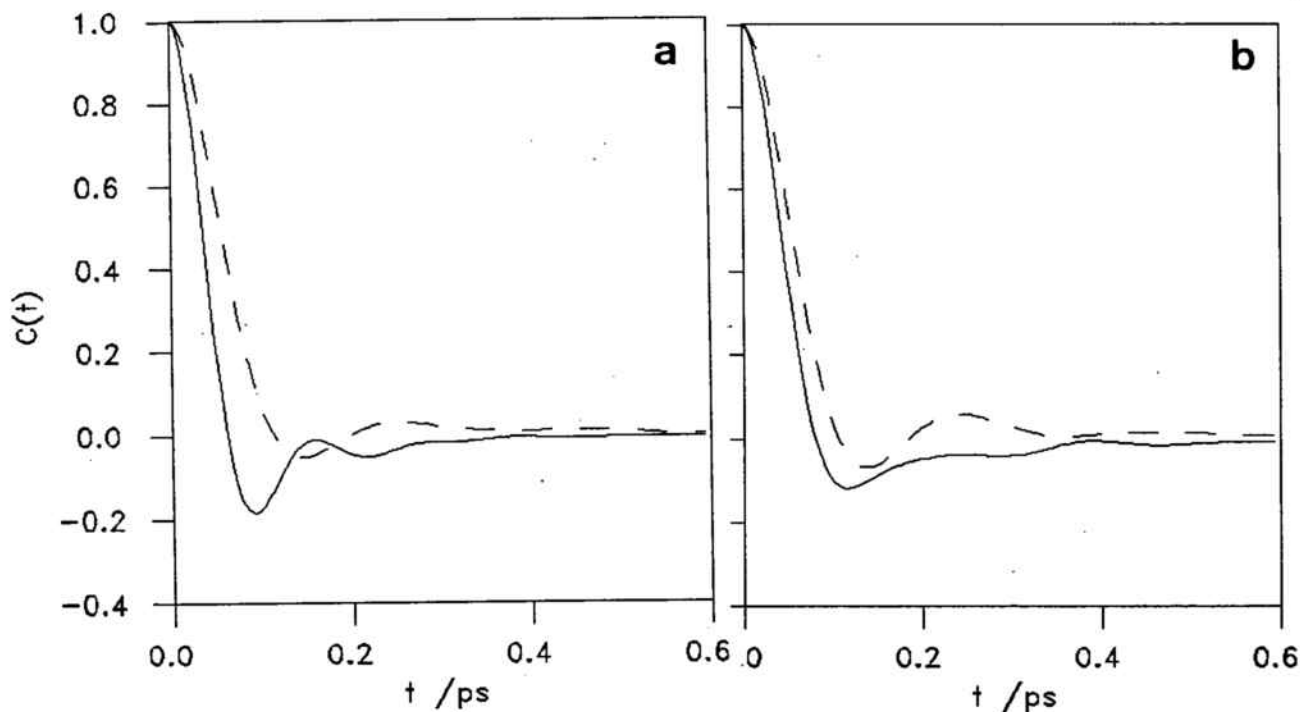
Figura 2.15 Funcions de distribució radial del NaCl^0 , és a dir, del sistema d'esferes toves que interactuen amb el potencial resultant de considerar només el terme repulsiu del potencial de BMH.

----- $g_{++}(r)$; ——— $g_{--}(r)$; — — $g_{+-}(r)$.

La difusivitat de les esferes del NaCl^0 és considerablement superior a la dels ions del NaCl fos. Així, al no intervenir la interacció coulombiana, els cations passen de tenir un coeficient d'autodifusió de $7.6 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ a un de $24 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$, i els anions de $6.4 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ a $17 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ (veure la taula 2.7). Aquest fet és atribuïble a la desaparició de l'estructura de capes, la qual cosa comporta que cada partícula deixa d'estar envoltada per una capa bastant propera de ions de càrrega oposada i passa a estar-ho per

una capa menys definida i una mica més llunyana de partícules d'una i altre classe que dificulta menys el moviment difusiu. Aquesta explicació queda ben reflectida a les figures 2.16 on es comprova com en el cas del NaCl^0 el backscattering és menys pronunciat que en el del NaCl , especialment pel que fa als cations.

Les $C^s(t)$ de les figures 2.16 reforcen la idea de que, com havíem apuntat a l'apartat 2.1.b, els ions més lleugers vibren dins de la capa de ions més pesats que temporalment envolta a cada un d'ells i que, en canvi, els ions més pesats no noten tant la primera capa de ions més lleugers i els arrossegueu fins invertir el sentit del seu moviment una mica abans d'arribar a la segona capa de ions del mateix tipus.



Figures 2.16 a) $C_+^s(t)$; b) $C_-^s(t)$.

———— corresponents al NaCl ; - - - - - corresponents al NaCl^0 .

A la figura 2.16a es veu com l'instant de temps en que la $C_+^s(t)$ dels cations (ions més lleugers) del NaCl es fa zero per primera vegada, així com el seu primer mínim, es produeixen unes dues vegades abans que en el cas del NaCl^0 . Això vol dir que, com que la temperatura i la massa de cada

partícula, i per tant la seva velocitat quadràtica mitja, és la mateixa en ambdós casos, els cations del NaCl inverteixen el seu moviment després de recórrer una distància aproximadament igual a la meitat de la de les esferes corresponents del NaCl⁰, la qual cosa concorda amb la posició més propera del primer màxim de $g_{+-}(r)$, és a dir, de la capa d'anions que envolta a cada catió.

Pel que fa als anions (ions més pesats), com es veu a la figura 2.16b, el primer zero i el primer mínim de la seva $C_{-}^s(t)$ es produeixen una mica abans que en la de les esferes més pesades del NaCl⁰, però no tant com en el cas dels cations. Això vol dir que el moviment de les partícules més pesades es veu menys condicionat que el de les més lleugeres pel fet de que hi hagi o no una estructura de capes i, per tant, que en el NaCl els anions no notin tant la capa de cations que envolta a cada un d'ells.

Abans d'acabar aquest apartat, volem indicar que els valors dels coeficients d'autodifusió del NaCl fos que hem obtingut són lleugerament inferiors als que van obtenir Lantelme *et al.* (1974) al simular el NaCl a la mateixa temperatura i densitat que nosaltres. Aquesta discrepància creiem que és deguda fonamentalment a que hem treballat amb 108 ions en comptes de 216 com varen fer ells. Una altra causa d'aquesta discrepància també potser deguda, encara que creiem que en menor grau, a que hem treballat a temperatura constant en comptes de fer-ho a energia constant. Malgrat aquestes petites diferències, les funcions d'autocorrelació presenten el mateix comportament qualitatiu.

2.4.b EFECTES DE LA INTERACCIÓ COULOMBIANA EN LES PROPIETATS ESTRUCTURALS DELS HALURS DE COURE FOSOS

En aquest apartat i els dos següents repetim l'estudi comparatiu de l'apartat anterior, però entre sistemes de ITD i els seus equivalents de ETD (veure l'apartat 2.2.b). En concret, comparem el CuCl (exemple de sistema de IGL, en el que els ions més grans són els més lleugers) amb el CuCl⁰ (corresponent a un sistema de EGL), i el CuBr (exemple de sistema de IGP, en el que els ions més grans són els més pesats) amb el CuBr⁰ (corresponent a un sistema de EGL). (Veure l'esquema del final de l'apartat 2.2.b.)

A les figures 2.17 de les funcions de distribució radial del CuCl i del CuCl⁰ poden comparar-se les estructures absolutament diferents que presenten aquests dos sistemes. Les del CuBr i del CuBr⁰ no les comparem perquè són qualitativament iguals a les del CuCl i del CuCl⁰ respectivament (les masses no influeixen en les propietats estructurals).

La $g_{-}(r)$ entre les partícules grans és, dels tres tipus de funcions de distribució radial, la que canvia menys al passar d'un sistema iònic a un en el que els àtoms són neutres. En ambdós sistemes els màxims i mínims de $g_{-}(r)$ estan situats pràcticament en les mateixes posicions, i l'única diferència apreciable és que el primer màxim és una mica més baix en el cas del CuCl (i del CuBr) que en el del CuCl⁰ (i del CuBr⁰).

El fet de que la distribució relativa dels anions d'un sistema de ITD sigui tan semblant a la de les esferes grans del seu equivalent de ETD, és degut a que el tamany tan gran d'aquestes partícules, tan si estan carregades com si no, les obliga a distribuir-se bàsicament en funció del poc espai disponible i la repulsió coulombiana entre els anions només es manifesta en el primer màxim de la seva $g_{-}(r)$ que, com hem dit, és una mica més baix en el cas de les esferes neutres corresponents. La presència de la interacció coulombiana també implica un canvi relatiu del tamany dels anions respecte el de les corresponents esferes neutres, però és molt petit comparat amb el que es produeix en el cas del NaCl (veure les figures 2.3 i 2.4) i no afecta a la posició del primer valor diferent de zero de la $g_{-}(r)$, ni a la del primer màxim.

En absència de l'atracció coulombiana, el primer màxim de la funció de distribució radial entre les partícules grans i les petites del CuCl⁰ (i del CuBr⁰) és bastant més baix que el de la $g_{+}(r)$ del CuCl (i del CuBr), i molt proper a 1, la qual cosa indica que en el cas del CuCl⁰ (i del CuBr⁰) la distribució relativa entre esferes grans i petites és bastant uniforme.

Al contrari del que passa amb les partícules grans, la diferència entre les funcions de distribució radial de les partícules petites és força sorprenent, sobretot pel que fa al primer màxim molt alt i que decau

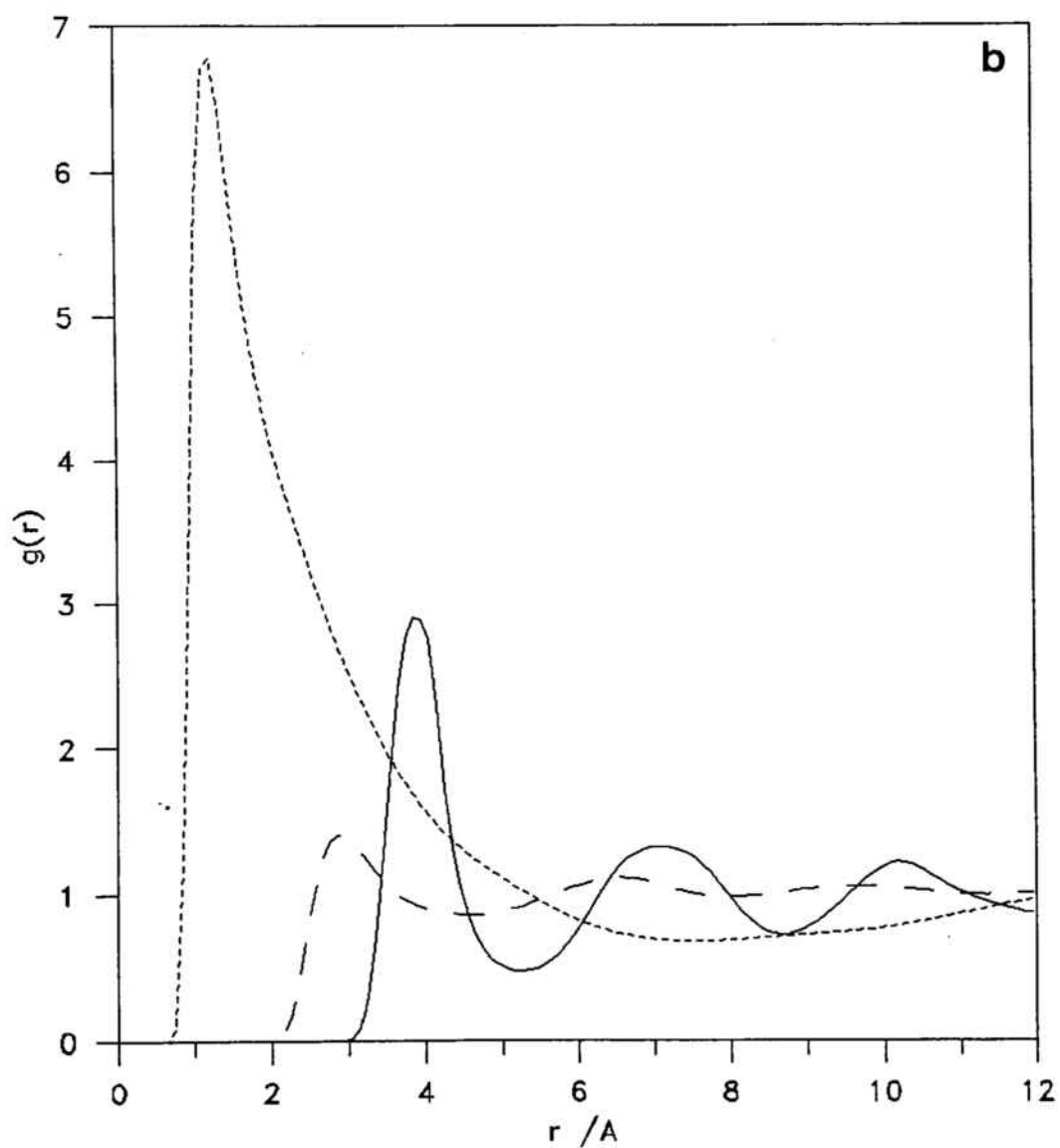
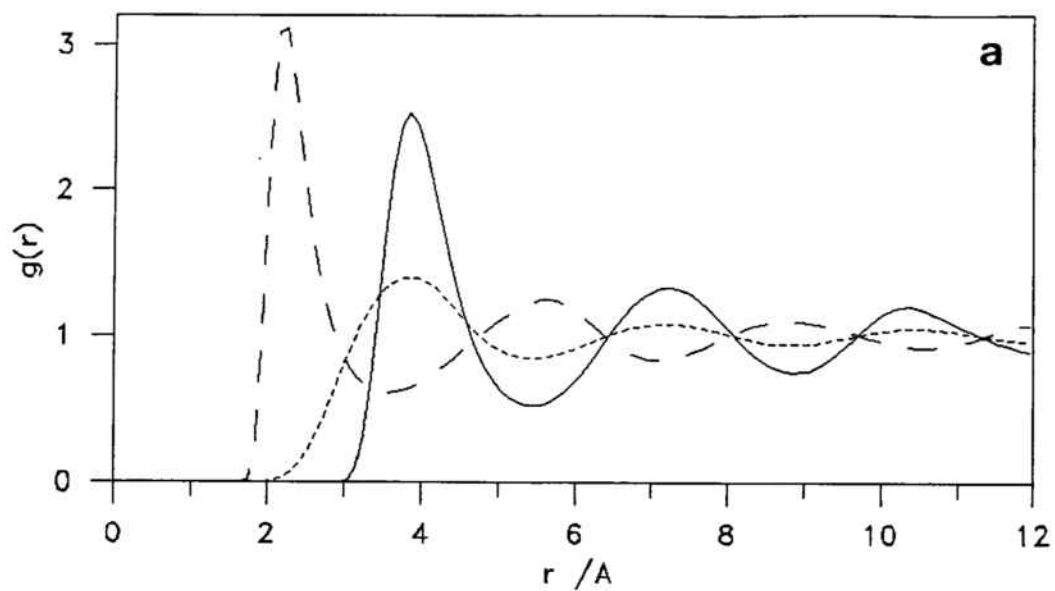
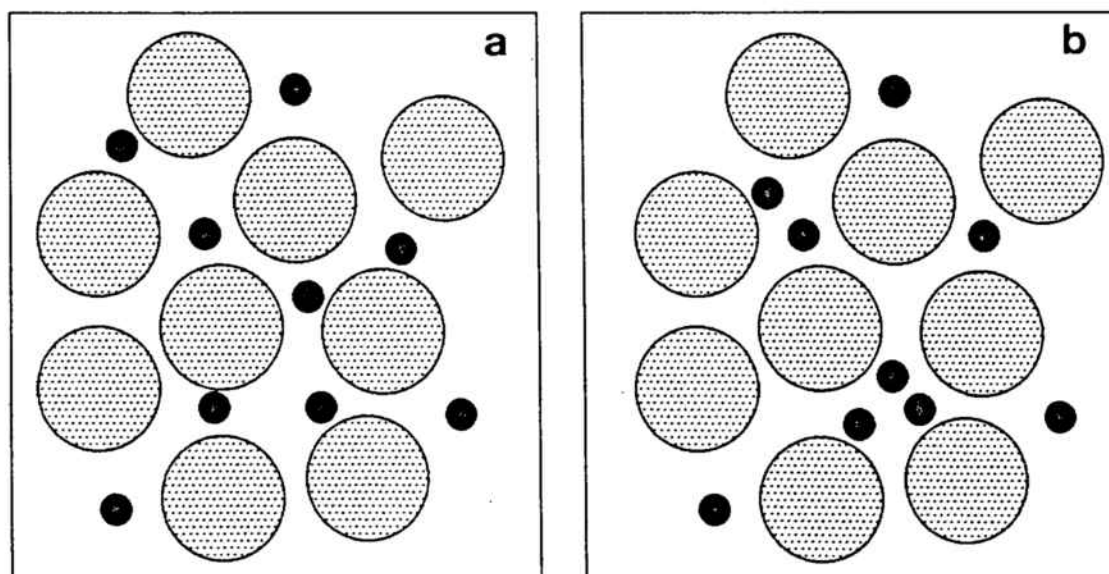


Figura 2.17 Funcions de distribuci3 radial: a) CuCl; b) CuCl⁰.

----- $g_{++}(r)$; — $g_{--}(r)$; - - $g_{+-}(r)$.

lentament de la $g_{++}(r)$ de les esferes petites descarregades. Una possible explicació d'aquest primer màxim tan espectacular pot ser la següent:

Les partícules grans, tant si estan carregades com si no, ocupen pràcticament tot l'espai disponible amb una distribució relativa molt semblant en ambdós casos, de manera que les partícules petites només poden ocupar els espais lliures que deixen les grans. Aleshores, com hem intentat visualitzar a les figures 2.18, si les esferes petites no estan carregades poden agrupar-se temporalment en els espais més amplis entre tres o quatre esferes grans (figura 2.18b), però si es repel·leixen elèctricament no poden estar tan juntes (figura 2.18a).



Figures 2.18 Visualització en dues dimensions de com poden agrupar-se les esferes petites d'un sistema binari de ETD:

a) distribució aproximada dels ions d'un sistema de ITD.

b) distribució aproximada de les esferes d'un sistema de ETD.

El fet de que el primer màxim de la $g_{++}(r)$ del CuCl^0 (i del CuBr^0) sigui una mica més alt que en el cas del CuCl (i del CuBr) l'hem atribuït a l'efecte repulsiu de la interacció coulombiana. Tenint en compte, però, que en un sistema de ETD les esferes petites poden agrupar-se temporalment en els espais més amplis entre tres o quatre esferes grans, una altra causa

d'aquesta diferència també pot ser que les esferes petites agrupades poden comportar-se temporalment com una de gran i reduir encara més l'espai disponible per a que les esferes grans es distribueixin. La conseqüència d'aquest efecte és equivalent a un augment de la densitat de les esferes grans, la qual cosa implica que les esferes grans estiguin més apretades i que, per tant, el primer màxim de la seva $g_{-}(r)$ sigui més alt.

2.4.c EFECTES DEL TAMANY DELS IONS EN LES PROPIETATS DINÀMIQUES DELS HALURS DE COURE FOSOS

Pel que fa a les propietats de transport, els coeficients d'autodifusió del CuCl i del CuBr, tant dels cations com dels anions, són una mica inferiors als del CuCl⁰ i als del CuBr⁰. Aquesta diferència, però, és molt petita comparada amb la que hi ha entre el NaCl i el NaCl⁰ (veure la taula 2.7).

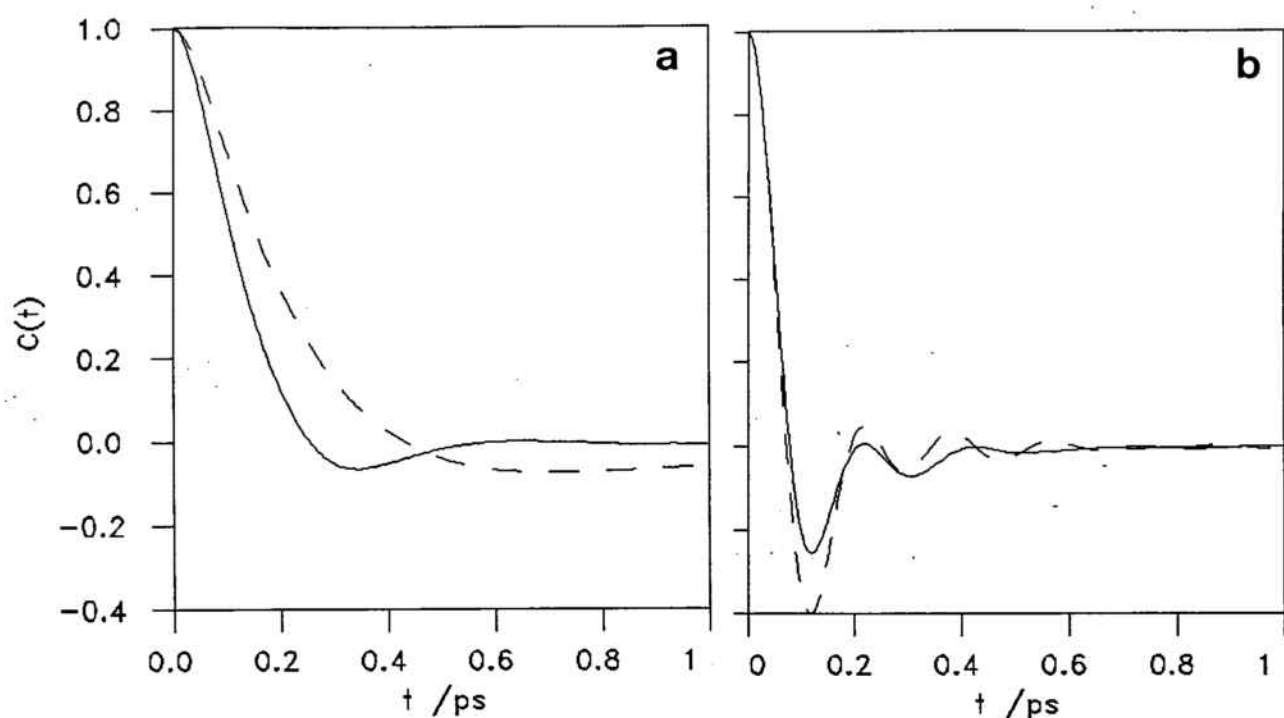
Taula 2.7 Propietats de transport del NaCl, el CuCl i el CuBr fosos, comparades amb les del NaCl⁰, el del CuCl⁰ i el CuBr⁰. Per a calcular D_{12} hem considerat $\theta=1$. (Els errors estimats són d'un 5%)

Sèrie	NaCl	NaCl ⁰	CuCl	CuCl ⁰	CuBr	CuBr ⁰
Temp °K	1164		773		800	
Densitat iònica Å ⁻³	0.0314		0.0410		0.0350	
Interacció Coulombiana	Si	No	Si	No	Si	No
$D_{+}^s \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	7.6	24	10	7.3	10.5	9.4
$D_{-}^s \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	6.4	17	2.5	1.7	2.7	1.55
$D_{12} \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	7.33	16.76	9.78	14.46	9.63	16.22
Δ	-0.05	0.18	-0.56	-2.2	-0.46	-1.96

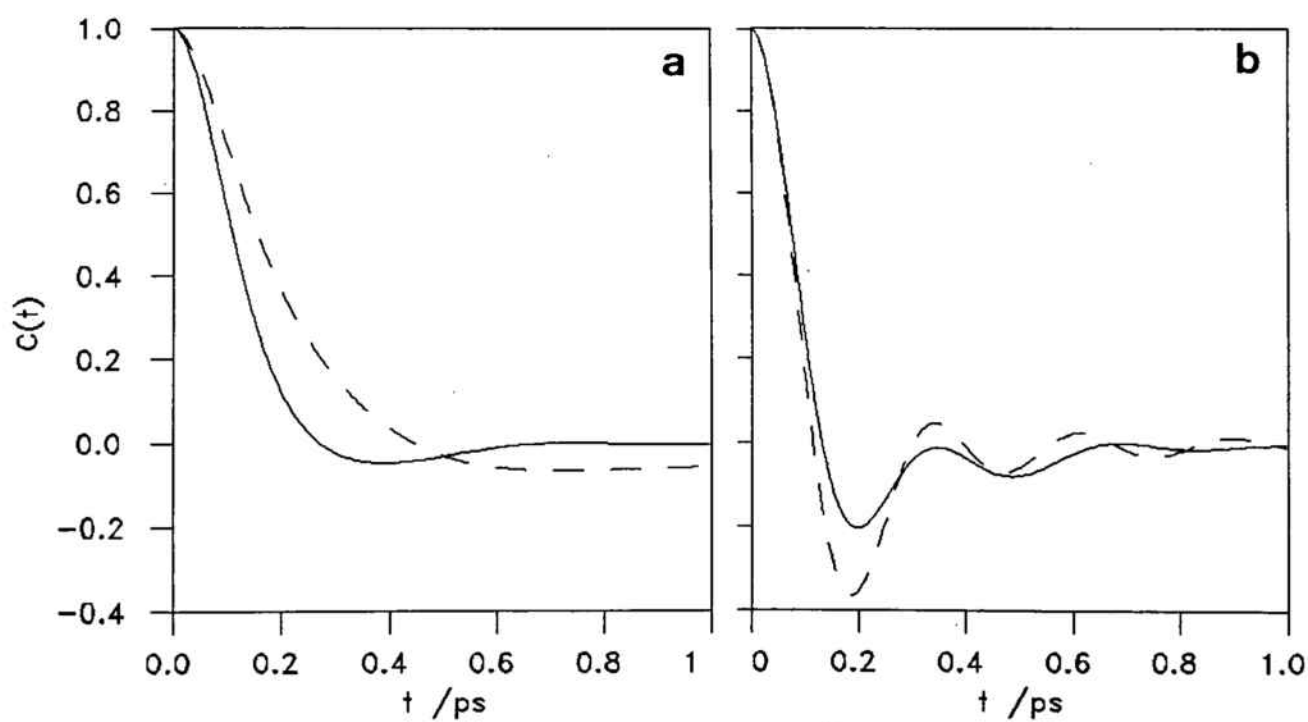
A l'anterior apartat hem atribuït la diferència entre els coeficients d'autodifusió dels ions del NaCl i els de les esferes del NaCl^0 , al fet de que l'estructura de capes del NaCl produïda per la interacció coulombiana dificulta la mobilitat dels ions. Tenint en compte que en el cas dels halurs de coure (i previsiblement els de plata) l'absència de la interacció coulombiana afecta molt a l'estructura relativa de les partícules petites i molt poc a la de les grans, de les petites diferències entre les mobilitats dels ions del CuCl i del CuCl^0 , i entre les del CuBr i del CuBr^0 , corroborarem que les difusivitats dels ions d'un halur de coure (o plata) prop del punt de fusió vénen determinades principalment per l'estructura dels ions grans, i no pas pel fet de que les partícules estiguin carregades.

De tota manera, però, els coeficients d'autodifusió de les esferes neutres del CuCl^0 i del CuBr^0 són una mica més petits (en comptes de més grans) que els dels ions del CuCl i del CuBr. Aquesta petita diferència entre les mobilitats dels ions i les esferes indica que la interacció coulombiana afavoreix lleugerament la difusivitat dels ions dels halurs de coure (o plata) fosos prop del punt de fusió. Aquest fenomen l'analitzarem al proper apartat.

D'altra banda, com es veu a les figures 2.19 i 2.20, les diferències entre les funcions d'autocorrelació de velocitats normalitzades corresponents al CuCl i al CuCl^0 i entre les del CuBr i del CuBr^0 , són qualitativament les mateixes. Les $C_+^s(t)$ de les esferes petites del CuCl^0 i del CuBr^0 decauen més lentament que les del CuCl i del CuBr, i un cop es fan negatives es mantenen amb valors inferiors a zero durant un temps bastant més llarg. Pel que fa a les $C_-^s(t)$ de les partícules grans, els instants corresponents al primer mínim i al primer màxim són pràcticament coincidents, però les oscil·lacions són més pronunciades en el cas de CuCl^0 i del CuBr^0 . Malgrat aquestes diferències, però, les $C_-^s(t)$ de les esferes grans descarregades segueixen manifestant una forta presència del moviment vibratori en front del caràcter clarament difusiu de les $C_+^s(t)$ de les esferes petites. Aquesta diferència entre la $C^s(t)$ de les esferes grans i la de les petites és una propietat comuna a les dels halurs de coure i de plata fosos.



Figures 2.19 a) $C_+^s(t)$ de les esferes petites. b) $C_-^s(t)$ de les grans.
 — CuCl; - - CuCl⁰.



Figures 2.20 a) $C_+^s(t)$ de les esferes petites. b) $C_-^s(t)$ de les grans.
 — CuBr; - - CuBr⁰.

Tenint en compte el que acabem de dir, i recordant de nou que la distribució relativa dels ions petits és molt diferent a la que tenen les corresponents esferes neutres, i que la dels grans és molt semblant, es dedueix que els principals trets de les $C^s(t)$, i per tant del moviment de les partícules, carregades o no, vénen condicionats per la distribució de les grans i molt poc per la de les petites. En el cas concret de les partícules grans, tant en el cas del CuCl com del CuBr, el fet de que el seu moviment es vegi poc afectat per la distribució de les petites, indica que el seu moviment vibratori es produeix dins de la capa de ions grans independentment de les seves masses. Així doncs, la diferència entre les funcions d'autocorrelació de velocitats del CuCl i les del CuBr, CuI i AgI (veure la figura 2.11b) discutida a l'apartat 2.3.b, ha de ser deguda a que els ions grans vibren més ràpid quan són més lleugers i no pas perquè els ions de Cl^- (més grans i més lleugers) vibrin dins de la capa de ions de Cu^+ (més petits i més pesats).

Tot el que hem dit sembla indicar que, malgrat que la $g_{+-}(r)$ dels halurs de coure i de plata té un primer pic molt marcat (veure les figures 2.1b i 2.17a), no correspon exactament al fet de que cada ió es vegi envoltat per una capa propiament dita (que els envolti del tot) de ions de signe oposat com sembla que passa en el cas dels halurs alcalins. De fet el primer pic de la $g_{+-}(r)$ és més alt en el cas del NaCl (figura 2.1a) que no pas en el del CuCl (figures 2.1b i 2.17a), i el primer màxim de $g_{--}(r)$ del CuCl és quasi tant alt com el de $g_{+-}(r)$. A la figura 2.18a es veu com efectivament cada ió gran es veu envoltat completament per altres ions grans, i no pels ions petits que hi ha aprop seu que no l'arriben a envoltar del tot. En aquesta figura ja s'intueix que el moviment de cada ió gran ha d'estar més condicionat pels altres ions grans que no pas pels ions petits que té aprop.

Fins ara, fixant-nos en les semblances entre les propietats del CuCl i del $CuCl^0$, i entre les del CuBr i del $CuBr^0$, hem anat veient com la **majoria de les propietats d'un halur de coure (o plata) fos prop del punt de fusió vénen condicionades principalment per la diferència entre el tamany dels anions i el dels cations**, especialment per la relació entre l'espai ocupat pels ions grans i el que deixen lliure. Segurament, com ja hem apuntat a l'apartat 2.3.b, les propietats d'aquestes sals foses a densitats més baixes

no estarien tan condicionades per la diferència de tamanys. En el següent apartat, a partir de les diferències que hi ha entre les propietats de transport d'aquests sistemes, analitzarem com la interacció coulombiana afecta al comportament dinàmic dels halurs de coure (i de plata), si més no al model de ITD proposat.

2.4.d EFECTES DE LA INTERACCIÓ COULOMBIANA EN LES PROPIETATS DINÀMIQUES DELS HALURS DE COURE FOSOS

Tenint en compte que en els sistemes de ITD i els de ETD el comportament dinàmic de les seves partícules ve condicionat principalment per la distribució de les més grans, per tal d'entendre perquè es produeixen les diferències entre les propietats de transport del CuCl i el CuCl^0 , i entre el CuBr i el CuBr^0 , analitzarem com la interacció coulombiana pot afectar al moviment relatiu entre dues partícules grans i entre una de gran i una de petita.

En un sistema d'esferes sense càrrega les interaccions entre elles es redueixen pràcticament a xocs, és a dir, que una esfera només nota la presència d'una segona a distàncies molt properes. En canvi si estan carregades es repel·leixen o s'atrauen a distàncies superiors. Això implica que el moviment d'aproximació entre dues esferes grans descarregades no es veu frenat per la repulsió coulombiana i, aleshores, la seva vibració és més accentuada que quan estan carregades. Aquesta és la causa de que el backscattering de les esferes grans sigui més pronunciat en absència de la interacció coulombiana.

Generalment el moviment vibratori de les partícules va en detriment del seu moviment difusiu i, per tant, no ha de sorprendre que les esferes grans d'un sistema de ETD, que vibren més que els ions dels corresponents sistemes de ITD, es difonguin menys que quan estan carregades. Però el fet de que la difusivitat de les esferes grans del CuCl^0 i del CuBr^0 sigui inferior a la dels ions grans del CuCl i del CuBr respectivament, també pot justificar-se si es té en compte que les esferes petites sense càrrega tenen tendència a agrupar-se, i que cada grup d'esferes petites es comporta temporalment com una molècula prou voluminosa que obliga a estar més apretades a les esferes

grans dificultant encara més la seva mobilitat.

D'altra banda, quan una esfera petita descarregada (les més mòbils) xoca amb una de més gran (molt poc mòbil), l'intercanvi de quantitat de moviment es produeix bàsicament entre elles dues. Però si un ió petit xoca amb un de més gran, és com si xoqués contra un ió de massa efectiva molt més gran que la que realment té perquè la repulsió dels ions de càrrega oposada que envolten el ió gran no el deixen moure amb la facilitat que ho faria si només fos una esfera descarregada. A més a més, el moviment d'aproximació d'un ió petit a un de gran de càrrega oposada es veu accelerat per l'atracció coulombiana. Aleshores, quan un ió petit xoca amb un de gran rebota més que quan les esferes són neutres, ja que la velocitat relativa és més gran i col·lisiona contra una massa efectiva més gran. Aquesta pot ser l'explicació de perquè la C_-^s dels ions petits decau més ràpid que la de les esferes petites descarregades.

La tendència dels ions petits d'un sistema de ITD a no agrupar-se temporalment en els espais lliures entre tres o quatre ions grans és deguda principalment a que no es repel·leixen entre ells. Aquesta tendència, però, es veu afavorida pel fet de que els ions grans es repel·leixen i vibren menys que quan són esferes neutres, de manera que és més fàcil que un ió petit passi entre dos ions grans que no pas que una esfera petita passi entre dues de grans. Per tant, segons aquests arguments, gràcies a la repulsió coulombiana els ions petits poden desplaçar-se amb més facilitat que no pas les esferes sense càrrega.

Però el fet de que a les esferes petites d'un sistema de ETD els hi sigui més difícil passar entre dues de grans implica que és més fàcil que es quedin atrapades en aquest espai, la qual cosa explica que la seva $C_+^s(t)$ es mantingui amb valors inferiors a zero durant un temps bastant llarg. Si ens imaginem el moviment d'una esfera petita que està dins d'un d'aquests espais, podem considerar que durant un cert interval de temps es desplaça en un sentit fins que xoca contra una de les esferes grans (primers instants de temps en que la $C_+^s(t)$ té valors positius), i que rebota i inicia un nou desplaçament en sentit contrari durant un nou interval de temps (instants en que la $C_+^s(t)$ té valors negatius) fins que torna a rebotar o aconsegueix sortir.

A la figura 2.21 s'observa com durant els instant inicials el desplaçament quadràtic mig de les esferes petites d'un sistema de ETD va augmentant amb una certa rapidesa, però després ho fa molt lentament, la qual cosa confirma el que hem dit en el paràgraf anterior. Durant els primers instants les esferes petites poden difondre's amb una certa facilitat dins dels espais més amplis que deixen les grans, però després els hi costa sortir d'aquests espais i en promig es difonen més lentament.

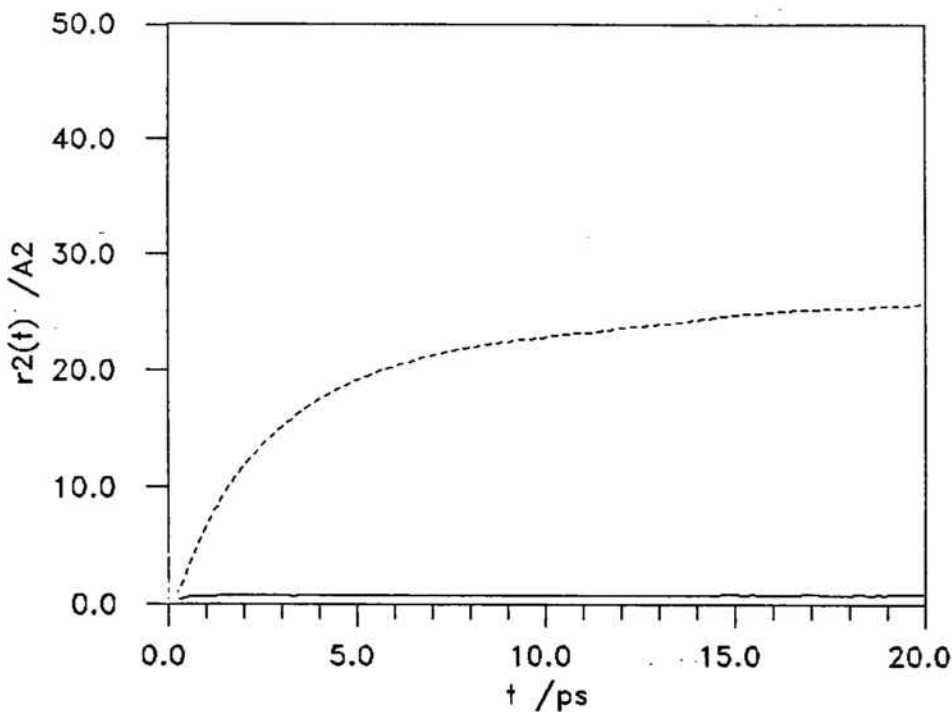


Figura 2.21 Desplaçaments quadràtics mitjans de les esferes d'un sistema de ETD. De l'AgI⁰ en concret.

----- $r_+^2(t)$ de les esferes petites; ——— $r_-^2(t)$ de les grans.

Els $r^2(t)$ de la figura 2.21 corresponen al sistema de ETD associat a l'AgI, és a dir, l'AgI⁰. Aquest sistema no l'hem estudiat tan detingudament com el CuCl⁰ i el CuBr⁰ perquè correspon al mateix tipus de sistema de EGP que el CuBr⁰. D'altra banda, en aquest sistema el coeficient d'autodifusió de les seves esferes grans és nul (al menys dins de la precisió dels nostres càlculs) i el de les petites és molt baix ($0.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) i pot considerar-se que pràcticament ja no és un líquid. De fet, a la densitat i temperatura a la qual hem simulat l'AgI (veure l'apartat 2.2.b) les seves

difusivitats ja són més baixes que les dels tres halurs de coure que també hem estudiat (veure la secció 2.3) i, per tant, no ha de sorprendre que en el seu sistema equivalent de ETD encara siguin més baixes, tant que les esferes grans ja no es difonen. Gràcies, però, a aquesta situació tant extrema, els seus $r^2(t)$ permeten visualitzar el comportament dinàmic de les esferes petites dels sistemes de ETD comentats en l'anterior paràgraf, doncs és molt més exagerat i no queda emmascarat com en els casos del CuCl^0 i del CuBr^0 .

La conductivitat (σ) dels sistemes binaris i iònics és proporcional al coeficient de difusió mutu (D_{12}) segons la relació (B2.65) (veure l'apartat 1.6.d), la qual cosa indica que els valors de σ i D_{12} estan relacionats amb el mateix fenomen de transport col·lectiu. Com que en els sistemes binaris d'esferes toves sense càrrega no té sentit parlar de conductivitats (a no ser que es consideri que les esferes són portadores de càrrega, però que la seva càrrega no afecta a les interaccions), a la taula 2.7 hem indicat els valors del coeficient de difusió mutu, en comptes dels de la conductivitat, per a veure com es veu afectat per la interacció coulombiana el corresponent fenomen de transport col·lectiu, al menys pel que fa a la seva manifestació macroscòpica. En aquesta taula també hem indicat el factor Δ que, apart d'indicar el grau de desviació de σ_{NE} respecte σ (veure l'apartat 2.1.b), també indica el grau de desviació del valor aproximat del coeficient de difusió mutu que s'obté a partir dels coeficients d'autodifusió respecte el valor exacte de D_{12} (veure l'apartat 1.6.d).

Com es veu a la taula 2.7, en els sistemes iònics, tant si són de ITS (NaCl) o de ITD (CuCl i CuBr), el coeficient de difusió mutu és més petit que en els seus sistemes equivalents d'esferes neutres, la qual cosa indica la importància de la presència o no de les interaccions coulombianes en els valors de D_{12} i en els fenòmens de transport col·lectius que comporta. De tota manera, però, el tamany dels ions també juga un paper important, ja que mentres que en els sistemes de ITS i ETS el factor Δ és molt proper a zero, en els de ITD i ETD és negatiu (bastant més en els de ETD).

L'anàlisi detallat dels resultats que acabem de comentar, però, el farem a la propera secció amb l'ajut dels coeficients de difusió 'distinct' i les corresponents funcions de correlació.

2.5 CORRELACIONS TEMPORALS ENTRE PARTÍCULES DIFERENTS

En aquesta secció estudiem les funcions de correlació entre velocitats o entre desplaçaments de partícules diferents, això és $Z_{\alpha\beta}^d(t)$ o $R_{\alpha\beta}^d(t)$, i els coeficients de difusió 'distinct', és a dir $D_{\alpha\beta}^d$, dels tres sistemes iònics (NaCl, CuCl i CuBr) i dels seus sistemes equivalents d'esferes neutres (NaCl^0 , CuCl^0 i CuBr^0).

Totes les $Z_{\alpha\beta}^d(t)$, $R_{\alpha\beta}^d(t)$ i $D_{\alpha\beta}^d$ que estudiem a continuació les hem calculat considerant el sistema de referència del centre de masses (s.r.c.m).

Al llarg d'aquesta secció, de la mateixa manera que ho hem fet a l'anterior, seguirem fent servir els subíndexs + o - per a distingir entre les dues classes de partícules que constitueixen cada un dels sistemes binaris que estudiem, tant si es tracta d'un sistema iònic com si no.

2.5.a CARACTERÍSTIQUES GENERALS: EL NaCl^0 COM EXEMPLE

Com que els sistemes que estudiem en aquest capítol són binaris i hem considerat el s.r.c.m., tenint en compte el que hem dit a l'apartat 1.6.d, les diferents funcions de correlació entre velocitats poden calcular-se en cada cas a partir de $Z_+^s(t)$, $Z_-^s(t)$ i $Z_{+-}^d(t)$ a través de relacions molt simples en les quals només intervenen les fraccions molars de cada component i les masses de les partícules. Aquestes relacions són les mateixes que permeten calcular les diferents funcions de correlació entre desplaçaments a partir de $r_+^2(t)=R_+^s(t)$, $r_-^2(t)=R_-^s(t)$ i $R_{+-}^d(t)$, i les mateixes que relacionen els diferents coeficients de difusió amb D_+^s , D_-^s i D_{+-}^d . Si simbolitzem amb Y les funcions de correlació temporals, ja siguin entre velocitats (Z) o entre desplaçaments (R), o els coeficients de difusió (D), aquestes relacions són les següents:

$$Y_{++}^t = -\frac{x_- m_-}{x_+ m_+} Y_{+-}^d \quad (2.5.1a)$$

$$Y_{--}^t = -\frac{x_+ m_+}{x_- m_-} Y_{+-}^d \quad (2.5.1b)$$

$$Y_{++}^d = Y_{++}^t - \frac{1}{x_+} Y_+^s = -\frac{x_- m_-}{x_+ m_+} Y_{+-}^d - \frac{1}{x_+} Y_+^s \quad (2.5.2a)$$

$$Y_{--}^d = Y_{--}^t - \frac{1}{x_-} Y_-^s = -\frac{x_+ m_+}{x_- m_-} Y_{+-}^d - \frac{1}{x_-} Y_-^s \quad (2.5.2b)$$

D'altra banda, per a qualsevol sistema unicomponent o multicomponent, independentment del sistema de referència que es consideri, el valor de cada funció d'autocorrelació de velocitats $Z_\alpha^s(t)$ per a $t=0$ coincideix amb el quadrat de la velocitat quadràtica mitja de les partícules de la classe corresponent i , per tant, en el nostre cas se satisfà

$$Z_+^s(0) = 3k_B T/m_+ \quad (2.5.3a)$$

$$Z_-^s(0) = 3k_B T/m_- \quad (2.5.3b)$$

i, si es considera el s.r.c.m., totes les funcions de correlació entre velocitats de partícules diferents $Z_{\alpha\beta}^d(t)$ tenen per a $t=0$ el mateix valor de $3k_B T/\bar{m}$ (Rainieri i Friedman, 1989) i, per tant, en el nostre cas se satisfà

$$Z_{+-}^d(0) = Z_{++}^d(0) = Z_{--}^d(0) = -3k_B T/\bar{m} \quad (2.5.4)$$

on $\bar{m} = x_+ m_+ + x_- m_-$.

Aleshores, en el cas de sistemes binaris i considerant el s.r.c.m., de les relacions anteriors es dedueix que per $t=0$ s'ha de satisfer

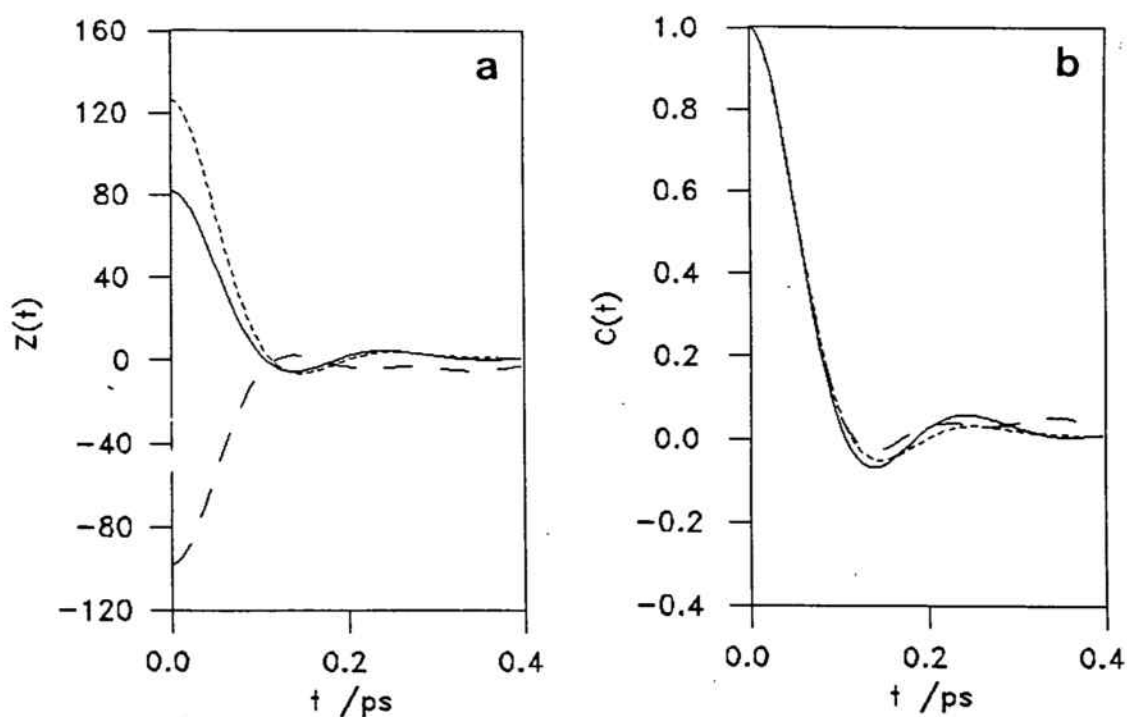
$$Z_{++}^t(0) = \frac{x_-}{x_+} \frac{m_-}{\bar{m}} Z_+^s(0) = \frac{x_- m_-}{x_+ m_+} 3k_B T/\bar{m} \quad (2.5.5a)$$

$$Z_{--}^t(0) = \frac{x_+}{x_-} \frac{m_+}{\bar{m}} Z_-^s(0) = \frac{x_+ m_+}{x_- m_-} 3k_B T/\bar{m} \quad (2.5.5b)$$

A la figura 2.22a poden veure's les tres funcions de correlació entre velocitats $Z_+^s(t)$, $Z_-^s(t)$ i $Z_{+-}^d(t)$ resultants de la simulació del NaCl^0 a partir de les quals hem calculat les restants. En aquesta figura pot comprovar-se que, com implica (2.5.3), $Z_+^s(0)$ i $Z_-^s(0)$ tenen valors positius,

essent més gran $Z_+^s(0)$ (la massa m_+ de les esferes neutres associades al Na és més petita que la m_- del les esferes associades al Cl), i que $Z_{+-}^d(0)$ és negatiu com implica (2.5.4).

Com que els valors de $Z_+^s(0)$, $Z_-^s(0)$ i $Z_{+-}^d(0)$ vénen determinats per la temperatura T i les masses \bar{m} , m_+ i m_- , si normalitzem aquestes tres funcions (figura 2.22b), la informació que aporten $C_+^s(t)$, $C_-^s(t)$ i $C_{+-}^d(t)$ és pràcticament la mateixa que $Z_+^s(t)$, $Z_-^s(t)$ i $Z_{+-}^d(t)$, i és més fàcil comparar els seus comportaments relatius. A més a més, com que $Z_{+-}^d(t)$ és proporcional a $Z_{+-}^r(t)$, $C_{+-}^d(t)$ és igual a $C_{+-}^r(t)$ (veure l'apartat A3.e).



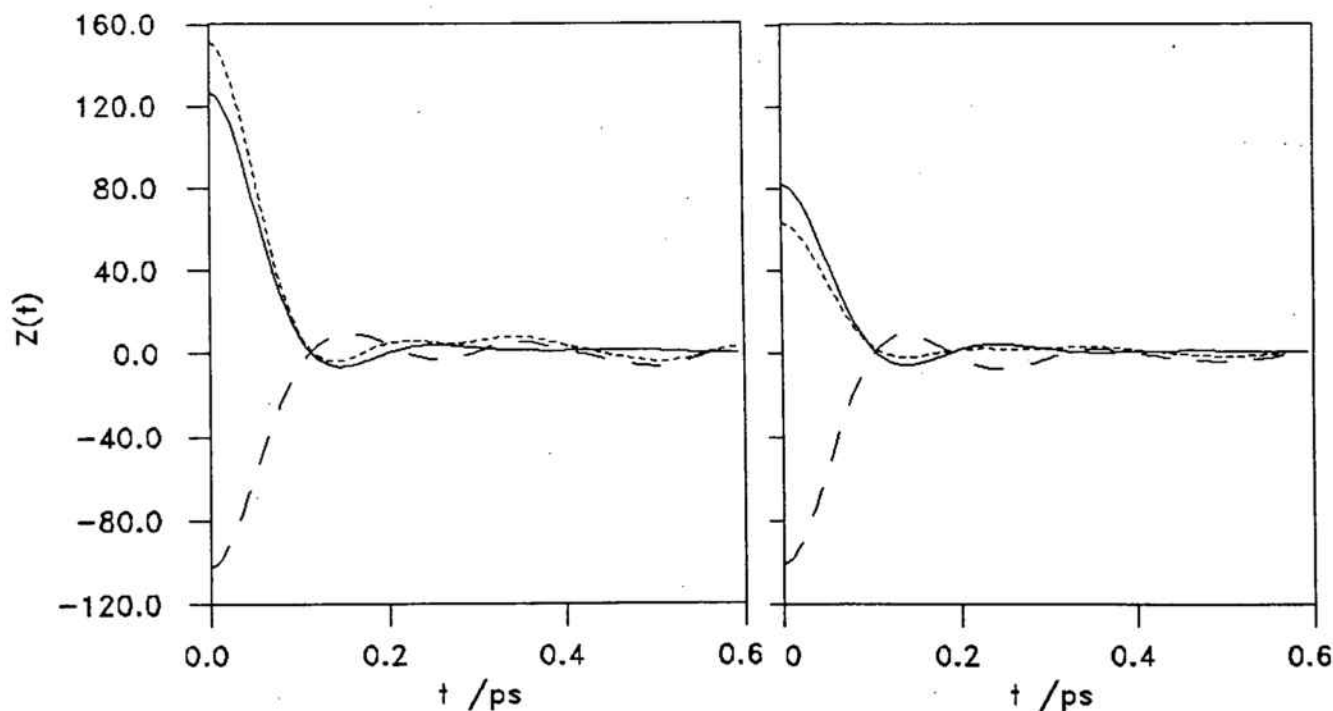
Figures 2.22 a) ----- $Z_+^s(t)$; ——— $Z_-^s(t)$; — — $Z_{+-}^d(t)$ del NaCl^0 .

b) ----- $C_+^s(t)$; ——— $C_-^s(t)$; — — $C_{+-}^d(t)$ del NaCl^0 .

(Les unitats de les $Z(t)$ són $\text{\AA}^2/\text{ps}^2$)

A la figura 2.22b es veu com $C_+^s(t)$, $C_-^s(t)$ i $C_{+-}^d(t)=C_{+-}^r(t)$ són molt semblants en el cas del NaCl^0 . Aquesta semblança és deguda a que les dues classes de esferes pràcticament només es diferencien en la seva massa. En un sistema unicomponent, considerant el s.r.c.m., $Z^s(t)=-Z^d(t)$ i $C^s(t)=C^d(t)$ (veure l'apartat A2.h), per la qual cosa les diferències entre aquestes funcions han de ser molt petites en sistemes de partícules molt semblants, sobretot entre les funcions normalitzades.

Com que en el cas del NaCl^0 $x_+=x_-$, i m_+ és més petita que m_- , a partir de (2.5.5) es dedueix que $Z_{++}^t(0)$ ha de ser més gran que $Z_+^s(0)$, i que $Z_{--}^t(0)$ ha de ser més petit que $Z_-^s(0)$, la qual cosa pot comprovar-se a les figures 2.23. $Z_{++}^t(t)$ i $Z_{--}^t(t)$ són proporcionals a $Z_{+-}^d(t)$ amb un factor negatiu segons (2.5.1) i, per tant, aporten pràcticament la mateixa informació que $Z_{+-}^d(t)$ i que $Z_{+-}^r(t)$, de manera que $C_{++}^t(t)$, $C_{--}^t(t)$, $C_{+-}^d(t)$ i $C_{+-}^r(t)$ són idèntiques.

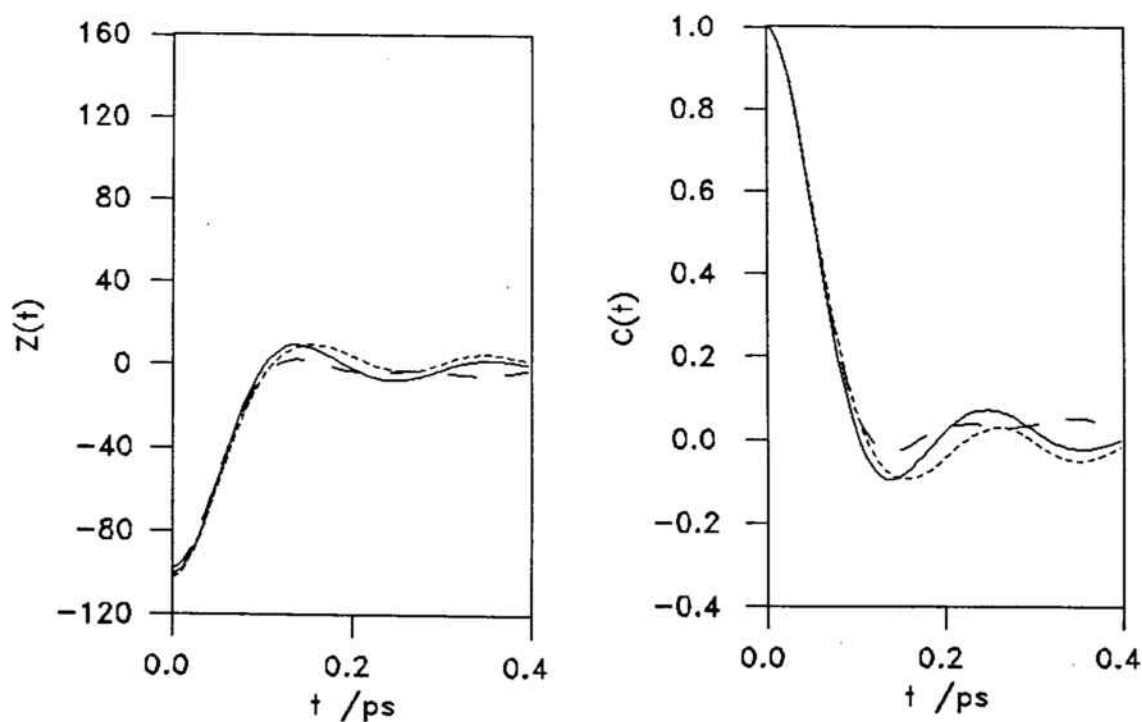


Figures 2.23 a) ——— $Z_+^s(t)$; - - - - $Z_{++}^t(t)$; — · — $Z_{+-}^d(t)$ del NaCl^0 .
 b) ——— $Z_-^s(t)$; - - - - $Z_{--}^t(t)$; — · — $Z_{+-}^d(t)$ del NaCl^0 .

(Les unitats de les $Z(t)$ són $\text{\AA}^2/\text{ps}^2$)

A la figura 2.24a pot comprovar-se com, efectivament, per a $t=0$ $Z_{+-}^d(t)$ (calculada a partir de les configuracions generades durant la simulació), $Z_{++}^d(t)$ i $Z_{--}^d(t)$ (calculades segons (2.5.2)) tenen el mateix valor negatiu previst a (2.5.4). El fet de que aquestes tres funcions tinguin el mateix valor per a $t=0$ implica que la informació al comparar-les sigui la mateixa que al comparar les seves corresponents funcions normalitzades (veure la figura 2.24b).

De nou, degut a que en el NaCl^0 les dues classes d'esferes son molt semblants, les diferències entre $Z_{+-}^d(t)$, $Z_{++}^d(t)$ i $Z_{--}^d(t)$, o entre $C_{+-}^d(t)$, $C_{++}^d(t)$ i $C_{--}^d(t)$, també són molt petites com s'aprècia a les figures 2.24. Així, com que $C_+^s(t)$, $C_-^s(t)$ i $C_{+-}^d(t)$ també són molt semblants, podem concloure que, com ja han previst teòricament Rainieri i Friedman (1989), en els sistemes de partícules semblants les funcions de correlació entre velocitats normalitzades del tipus 'self' i del tipus 'distinct' són molt semblants entre elles.



Figures 2.24 a) ----- $Z_{++}^d(t)$; ——— $Z_{--}^d(t)$; — · — $Z_{+-}^d(t)$ del NaCl^0 .
 b) ----- $C_{++}^d(t)$; ——— $C_{--}^d(t)$; — · — $C_{+-}^d(t)$ del NaCl^0 .

(Les unitats de les $Z(t)$ són $\text{\AA}^2/\text{ps}^2$)

Pel que fa a les funcions de correlació entre desplaçaments, com que per a temps prou grans són rectes, el pendent de les quals és proporcional al coeficient de difusió que tenen associat (veure l'apartat 1.6.c), la informació que aporten aquestes funcions és pràcticament la mateixa que la dels coeficients de difusió.

En qualsevol sistema multicomponent, i independentment del sistema de referència, de la definició de les diferents funcions relacionades amb desplaçaments quadràtics mitjos (el promig d'un desplaçament al quadrat), ja es veu que $r_{\alpha}^2(t)=R_{\alpha}^s(t)$, $R_{\alpha\alpha}^t(t)$ i $R_{\alpha\beta}^r(t)$ (veure l'apartat A3.f) sempre han de tenir valors positius (zero per a $t=0$) i, per tant, el seu pendent també ha de ser positiu (nul si no hi ha difusió). Així, en el cas concret dels sistemes binaris que estudiem en aquest capítol, $r_{+}^2(t)=R_{+}^s(t)$, $r_{-}^2(t)=R_{-}^s(t)$, $R_{++}^t(t)$, $R_{--}^t(t)$ i $R_{+-}^r(t)$ han de ser rectes amb un pendent positiu i, per tant, D_{+}^s , D_{-}^s , D_{++}^t i D_{--}^t també ho han de ser.

En canvi, pel que fa als pendents de les funcions de correlació entre desplaçaments de partícules diferents $R_{\alpha\beta}^d(t)$, i als valors dels coeficients $D_{\alpha\beta}^d$ (tant si $\alpha=\beta$ com si no), no es pot saber a priori si seran positius o negatius. De tota manera, però, en el cas d'un sistema binari, com que $R_{+-}^d(t)$ és proporcional a la correlació entre $[\vec{r}_{G+}(t)-\vec{r}_{G+}(0)]$ i $[\vec{r}_{G-}(t)-\vec{r}_{G-}(0)]$ (veure l'apartat A3.f), es dedueix que en el s.r.c.m. el seu pendent i D_{+-}^d han de ser negatius ja que en aquest sistema de referència aquests dos desplaçaments han de tenir sentits oposats. Aquest últim resultat també es dedueix tenint en compte que $R_{+-}^d(t)$ és proporcional a $R_{+-}^r(t)$ amb un factor negatiu segons (A3.77), o bé recordant que el coeficient de difusió mutu D_{12} (que sempre és positiu) també és proporcional a D_{+-}^d amb un factor negatiu segons (B2.82).

A la taula 2.8, i a les figures 2.25 i 2.26, pot comprovar-se com, efectivament, en el cas concret del NaCl^0 els signes dels coeficients de difusió, així com els signes dels pendents de les funcions de correlació entre desplaçaments, són els que hem anat indicant.

Taula 2.8 Coeficients de difusió del NaCl^0 (en $10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$). En la segona columna indiquem la relació de cada coeficient amb D_+^s , D_-^s i D_{+-}^d . Aquestes relacions coincideixen amb la de les corresponents funcions de correlació entre velocitats o desplaçaments, només cal substituir D per Z o R. (Per a calcular D_{12} i D_{12}^0 hem considerat $\theta=1$.)

D_+^s		24
D_-^s		17
D_{+-}^d		-16
D_{++}^t	$-\frac{x_- m_-}{x_+ x_+} D_{+-}^d$	24.6
D_{--}^t	$-\frac{x_+ m_+}{x_- m_-} D_{+-}^d$	10.37
D_{++}^d	$-\frac{x_- m_-}{x_+ m_+} D_{+-}^d - \frac{1}{x_+} D_+^s$	-23.3
D_{--}^d	$-\frac{x_+ m_+}{x_- m_-} D_{+-}^d - \frac{1}{x_-} D_-^s$	-23.6
D_{12}	$-\theta \frac{\bar{m}}{m_+ m_-} D_{+-}^d$	16.76
D_{12}^0	$\theta (x_- D_+^s + x_+ D_-^s)$	20.5
Δ	$\frac{x_+ x_- (2D_{+-}^d - D_{++}^d - D_{--}^d)}{x_- D_+^s + x_+ D_-^s}$	0.18

A la figura 2.25 es veu com efectivament $r_+^2(t)=R_+^s(t)$ i $r_-^2(t)=R_-^s(t)$ tenen pendents positius, i com $R_{+-}^d(t)$ el té negatiu. En aquesta mateixa figura també es veu com, en el cas concret del NaCl^0 , els pendents de $R_{++}^d(t)$ i $R_{--}^d(t)$ són negatius. El pendent d'aquestes dues últimes funcions, però, pot ser positiu en altres casos (com veurem a l'apartat 2.5.c) ja que, tenint en compte (2.5.2), depenen de la diferència entre $R_{++}^t(t)$ i $R_+^s(t)/x_+$, o entre $R_{--}^t(t)$ i $R_-^s(t)/x_-$, que són rectes amb pendents positius (idem per D_{++}^d i D_{--}^d).

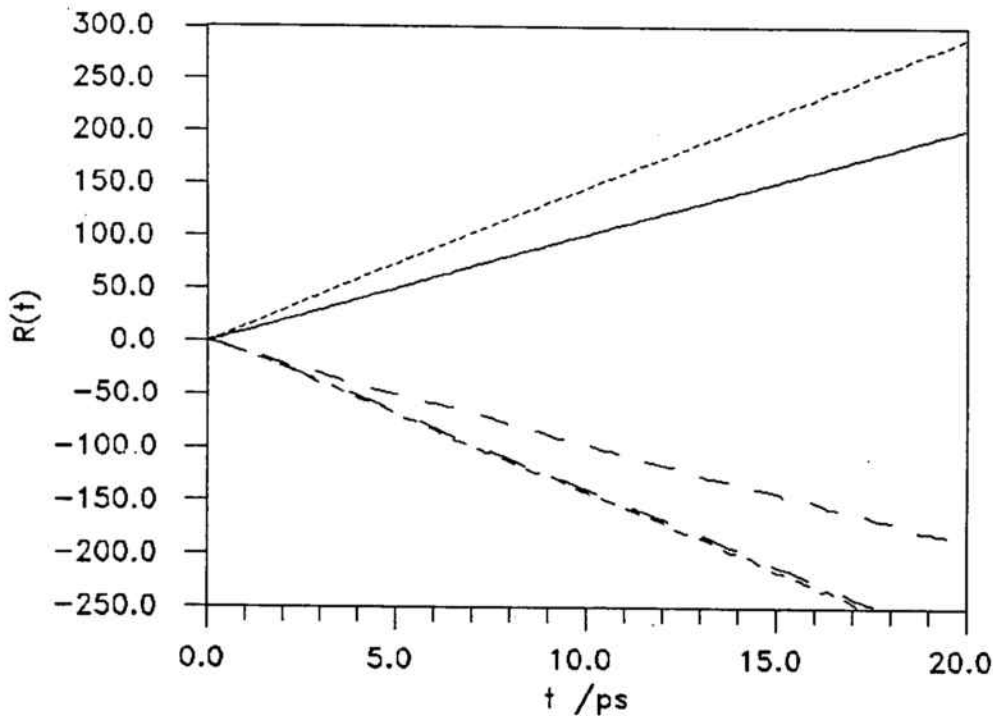


Figura 2.25 ----- $R_+^s(t)$; ——— $R_-^s(t)$; — — $R_{+-}^d(t)$ del NaCl^0 . Les dues rectes que pràcticament se superposen corresponen a $R_{++}^d(t)$ i $R_{--}^d(t)$. (Les unitats de les $R(t)$ són \AA^2)

El fet de que D_{++}^d i D_{--}^d (o els pendents de $R_{++}^d(t)$ i $R_{--}^d(t)$) siguin negatius indica que, en promig i en el s.r.c.m., dues partícules diferents d'una mateixa classe es difonen en sentits oposats de forma semblant a com ho fan dues partícules de classes diferents.

És important remarcar que el fet de que els mòduls dels valors dels coeficients de difusió 'distinct' siguin del mateix ordre que els dels d'autodifusió, indica que les correlacions entre partícules diferents no són menyspreables.

Sovint, al calcular d'una forma aproximada el coeficient de difusió mutu se suposa que la contribució de les correlacions entre partícules diferents és menyspreable i s'arriba a una expressió en la que només intervenen els coeficients d'autodifusió (aquest resultat s'indica amb D_{12}^0). Veure la taula 2.8 i l'apartat B2.c). El grau de desviació d'aquesta relació aproximada amb el valor real de D_{12} s'acostuma a indicar amb el factor $(1-\Delta)=D_{12}/D_{12}^0$ com hem fet a (1.6.27). Com que generalment Δ té valors petits comparats amb 1, pot pensar-se que les correlacions entre les partícules diferents són petites. Però si no es menysprea l'aportació de les correlacions entre partícules diferents i s'expressa D_{12} en funció dels coeficients d'autodifusió i dels 'distinct' (veure l'apartat B2.f) s'arriba a l'expressió (1.6.27) de Δ , o (B2.77), que també hem indicat a la taula 2.8. En aquesta expressió es comprova que el valor de Δ depèn del balanç entre els valors de D_{+-}^d , D_{++}^d i D_{--}^d que no tenen perquè ser petits. Així, en el cas concret del NaCl^0 (i en els altres sistemes que estudiem en aquest capítol), encara que el valor de Δ sigui proper a zero, els coeficients de difusió 'distinct' i, per tant, les correlacions entre partícules diferents no són menyspreables.

També cal destacar que $Z_{+-}^d(t)$ i $R_{+-}^d(t)$ són funcions associades a una propietat col·lectiva i que, aleshores, la seva estadística és més pobre que no pas la de $Z_{+}^s(t)$ i $Z_{-}^s(t)$, i la de $R_{+}^s(t)$ i $R_{-}^s(t)$, que són funcions que depenen d'una propietat individual i amb un mateix nombre de configuracions poden promitjar-se sobre totes les partícules. Com a conseqüència d'aquestes fluctuacions els errors relatius de D_{+-}^d , D_{++}^d , D_{--}^d i D_{12} acostumen a ser més grans que els dels coeficients d'autodifusió (veure Jacucci i McDonald, 1975; Jolly i Bearman, 1980; Schoen i Hoheisel, 1984).

La imprecisió al determinar D_{12} comporta que el valor de Δ també sigui molt imprecís, amb un error relatiu molt gran quan Δ és proper a zero, és a dir, quan D_{12} i D_{12}^0 són semblants. Aquesta última situació correspon als casos en els quals D_{+-}^d , D_{++}^d i D_{--}^d també són molt semblants i els efectes de les correlacions entre partícules diferents es contrarresten.

2.5.b CORRELACIONS TEMPORALS ENTRE PARTÍCULES DIFERENTS EN EL CAS DEL NaCl FOS

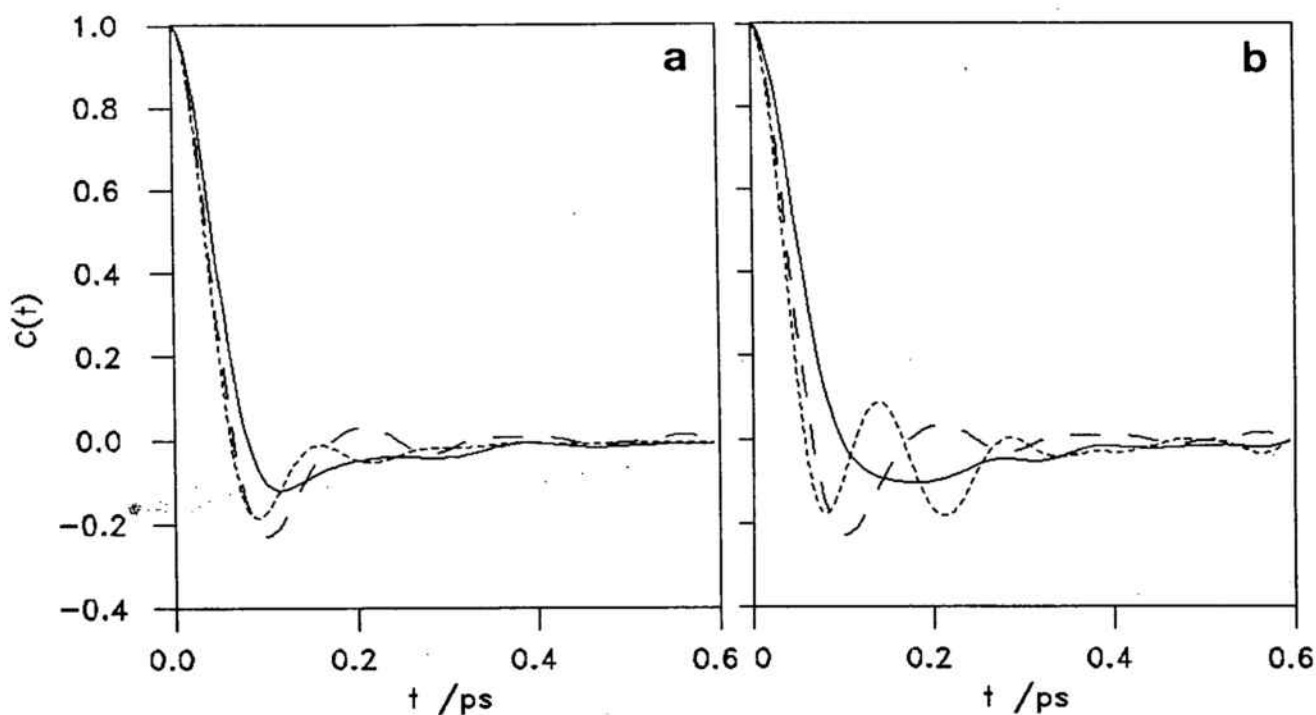
Com en el cas del NaCl^0 , en el NaCl fos els tres coeficients de difusió 'distinct' són negatius i els seus mòduls són del mateix ordre que els coeficients d'autodifusió, la qual cosa implica que dos ions diferents (siguin o no de la mateixa classe), en promig i considerant el s.r.c.m., es difonen en sentits oposats i que les seves correlacions no són menyspreables.

A la taula 2.9 (veure el proper apartat) s'observa com els mòduls dels valors dels coeficients de difusió 'distinct' del NaCl són bastant més petits en el cas del NaCl^0 . Aquesta diferència és deguda a que la difusivitat dels ions en el NaCl és més petita que en el NaCl^0 . Com que D_{+-}^d (que aporta la mateixa informació que D_{12}) està relacionat amb la tendència dels anions i cations a creuar-se (a difondre's en sentits oposats), és lògic que el seu valor, així com el de D_{++}^d i D_{--}^d , estigui condicionat en primera instància pels valors dels coeficients d'autodifusió.

A la figura 2.26a es veu com la $C_{+-}^d(t)$ del NaCl, després de decaure d'una forma aproximadament exponencial, oscil·la al voltant de zero. Anàlogament a $C_{+}^s(t)$ i $C_{-}^s(t)$, aquest comportament de $C_{+-}^d(t)=C_{+-}^r(t)$ indica que, al moviment difusiu del centre de masses dels ions d'una classe respecte el centre de masses dels altres, se superposa un moviment vibratori. És a dir, que els ions de càrrega oposada, en promig i considerant el s.r.c.m., es desplacen clarament en sentits oposats (D_{+-}^d és negatiu), però amb una lleugera tendència a anar en el mateix sentit durant petits intervals de temps.

Aquest comportament microscòpic que reflexa la $C_{+-}^d(t)=C_{+-}^r(t)$ del NaCl, i que no es dona en el seu sistema equivalent d'esferes neutres (la $C_{+-}^d(t)=C_{+-}^r(t)$ del NaCl^0 no presenta oscil·lacions tant clares, veure la figura 2.22b), sembla raonable atribuir-lo a l'atracció coulombiana entre cations i anions. Quan dos ions de càrrega oposada passen l'un prop de l'altre poden moure's durant uns instants en el mateix sentit units per l'atracció que es fan.

Comparant les figures 2.26a i 2.26b es veu com, en el cas del NaCl (sistema binari de ions semblants), $C_{++}^d(t)$ i $C_{--}^d(t)$ tenen un comportament molt semblant al de $C_+^s(t)$ i $C_-^s(t)$ respectivament. $C_{++}^d(t)$ presenta oscil·lacions semblants a les de $C_+^s(t)$, encara que una mica més pronunciades. En canvi $C_{--}^d(t)$ només presenta un lleuger backscattering una mica més perllongat que el de $C_-^s(t)$. En certa manera sembla lògic que les correlacions entre les velocitats de ions diferents d'una mateixa classe vingui condicionada pel comportament individual de cada un. Aleshores, a la vista del comportament de $C_{++}^d(t)$ i $C_{--}^d(t)$, i de que sembla molt condicionat per $C_+^s(t)$ i $C_-^s(t)$, les oscil·lacions de $C_{+-}^d(t)$ també poden atribuir-se senzillament a la correlació del moviment vibratori d'un catió amb el moviment més difusiu d'un anió. Segons aquesta nova interpretació, com que la diferència entre el comportament dinàmic dels anions i dels cations és deguda a l'estructura de capes i a que les seves masses són diferents (veure els apartats 2.1.b i 2.4.a), la causa directa de les oscil·lacions de la $C_{+-}^d(t)$ serien degudes a l'estructura de capes del NaCl, i la interacció coulombiana hauria de considerar-se com una causa indirecta (la de l'estructura de capes).



Figures 2.26 Funcions de correlació de velocitats normalitzades del NaCl.

a) ----- $C_+^s(t)$; ——— $C_-^s(t)$; - - - $C_{+-}^d(t)$.

b) ----- $C_{++}^d(t)$; ——— $C_{--}^d(t)$; - - - $C_{+-}^d(t)$.

Experimentalment Δ té valors positius en tots els halurs alcalins fosos (Hansen i McDonald, 1986. Capítol 10). En les poques simulacions, però, que s'ha calculat la conductivitat (Ciccotti *et al.*, 1976) els valors de Δ obtinguts són positius o negatius segons la sal. En ambdòs casos, però, Δ és molt proper a zero. En el cas concret del model de NaCl que hem simulat el valor de Δ que hem obtingut també és molt proper a zero (veure la taula 2.9 del proper apartat). Aquesta discrepància en el signe de Δ entre l'experiment i la simulació, creiem que és deguda, deixant de banda els possibles errors experimentals, a les imprecisions que es fan al calcular D_{+-}^d a partir de les simulacions. En el nostre cas, els errors de Δ poden veure's agreujats pel fet de treballar amb un nombre de partícules petit que de la mateixa manera que afecta als valors dels coeficients d'autodifusió (veure l'apartat 2.4.a) també afecta a D_{+-}^d , segurament més ja que es tracta d'una propietat col·lectiva més sensible als efectes de les condicions de contorn periòdiques, especialment en els sistemes de partícules que interactuen amb potencials de llarg abast.

Malgrat els errors que acabem d'indicar, però, dels resultats que hem obtingut per al NaCl pot concloure's que Δ és molt proper a zero pels mateixos motius que ho és en el cas del NaCl^0 .

El fet de que experimentalment Δ sigui sempre positiu s'atribueix a que els ions de càrrega oposada tenen una tendència a difondre's en la mateixa direcció i sentit (Hansen i McDonald, 1986. Capítol 10). Com hem vist, a partir de les oscil·lacions de la $C_{+-}^d(t)$ del NaCl sembla raonable pensar que, efectivament, en els halurs alcalins fosos els ions de càrrega oposada tenen aquesta tendència. Això, però, s'ha d'interpretar com una petita correcció al fet de que dues partícules de classes diferents (en promig i en el s.r.c.m.) s'han de difondre en sentits opostats. Ara bé, tenint en compte que en les simulacions d'halurs alcalins fosos s'han obtingut valors de Δ positius i negatius (Ciccotti *et al.* 1976), que en les simulacions de sistemes no iònics (com barreges líquides d'Argon i Kripton) també s'han obtingut valors de Δ positius i negatius (Jacucci i McDonald, 1975; Jolly i Bearman, 1980; Schoen i Hoheisel, 1984), i que per al NaCl hem obtingut un valor de Δ negatiu, i positiu per al NaCl^0 , creiem que aquesta tendència, suposant que sigui certa, només pot detectar-se en la $C_{+-}^d(t)$ i no en el signe de Δ .

De tota manera, però, tenint en compte que el signe de Δ depèn de $(2D_{+-}^d - D_{++}^d - D_{--}^d)$, i que D_{+-}^d sempre és negatiu, és cert que per a que Δ sigui positiu s'ha de satisfer $D_{++}^d + D_{--}^d < 0$ i $|D_{++}^d + D_{--}^d| > |2D_{+-}^d|$, la qual cosa vol dir que la difusió en sentits oposats entre partícules diferents d'una mateixa classe ha de ser més important que la difusió en sentits oposats entre partícules de classes diferents.

2.5.c CORRELACIONS TEMPORALS ENTRE PARTÍCULES DIFERENTS EN ELS HALURS DE COURE FOSOS

Un dels resultats més destacables de la taula 2.9 és que en el CuCl i CuBr fosos (sistemes binaris de ions de tamany molt diferents), el coeficient de difusió 'distinct' entre les partícules més grans (D_{--}^d) és positiu. Aquest resultat indica que en aquests halurs de coure fosos els anions es difonen en la mateixa direcció i sentit, al contrari del que fan els cations.

En general (en sistemes multicomponents i independentment del sistema de referència) si $D_{\alpha\alpha}^d$ és positiu, tenint en compte (1.6.19c), vol dir que $D_{\alpha\alpha}^t > D_{\alpha\alpha}^s / x_{\alpha}$. Recordant les definicions (1.6.20b) i (1.6.18b) de $D_{\alpha\alpha}^t$ i $D_{\alpha\alpha}^s$ respectivament, aquesta desigualtat implica que, per a temps prou grans i en promig, s'ha de satisfer

$$[\vec{r}_{G\alpha}(t) - \vec{r}_{G\alpha}(0)]^2 > \frac{[\vec{r}_{\alpha 1}(t) - \vec{r}_{\alpha 1}(0)]^2}{x_{\alpha}} \quad (2.5.6)$$

és a dir, que els desplaçaments del centre de masses de les partícules de la classe α són més grans que els d'una partícula qualsevol d'aquesta classe dividits per x_{α} , la qual cosa és equivalent a

$$\left\{ \sum_{\alpha 1=1}^N [\vec{r}_{\alpha 1}(t) - \vec{r}_{\alpha 1}(0)] \right\}^2 > \sum_{\alpha 1=1}^N [\vec{r}_{\alpha 1}(t) - \vec{r}_{\alpha 1}(0)]^2 \quad (2.5.7)$$

és a dir, que la suma dels desplaçaments de totes les partícules de la classe α al quadrat és més gran que la suma dels quadrats d'aquests desplaçaments. Per tant, per a que se satisfaci aquesta última desigualtat, i $D_{\alpha\alpha}^d$ sigui positiu, els desplaçaments de les partícules de la classe α han de produir-se preferentment en el mateix sentit.

Taula 2.9 Coeficients de difusió i conductivitats específiques del NaCl, del CuCl i del CuBr fosos, comparats amb els del NaCl⁰, del CuCl⁰ i del CuBr⁰. (Per a calcular D_{12} hem considerat $\theta=1$.)

Sèrie	NaCl	NaCl ⁰	CuCl	CuCl ⁰	CuBr	CuBr ⁰
Temp °K	1164		773		800	
Densitat iònica Å ⁻³	0.0314		0.0410		0.0350	
Interacció Coulombiana	Si	No	Si	No	Si	No
$D_{+}^s \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	7.6	24	10	7.3	10.5	9.4
$D_{-}^s \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	6.4	17	2.5	1.7	2.7	1.55
$D_{+-}^d \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	-7	-16	-9	-13.3	-9.5	-16
$D_{++}^d \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	-4.4	-23.3	-15	-7.2	-9.05	1.3
$D_{--}^d \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	-8.3	-23.6	11.1	20.4	2.15	9.5
$D_{12} \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	7.3	16.76	9.78	14.46	9.63	16.22
$\sigma \cdot \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	3.4	-	9.6	-	7.8	-
Δ	-0.05	0.18	-0.56	-2.2	-0.46	-1.96

En els casos concrets del CuCl i del CuBr, el fet de que D_{--}^d sigui positiu és degut a que quan un anió es mou obliga a desplaçar-se en el mateix sentit el primer anió que es troba, i l'espai que deixa lliure passa a ser ocupat per un altre anió que també s'ha desplaçat en el mateix sentit. En canvi, D_{++}^d és negatiu perquè els cations es mouen amb més llibertat, de forma semblant a com ho fan els ions del NaCl o les esferes del NaCl⁰, i la orientació dels seus desplaçaments és més aleatòria i no se satisfà la desigualtat (2.5.7).

Tenint en compte (2.5.1) i (2.5.2), és evident que en el CuCl D_{--}^d ha de ser més gran i D_{++}^d més petit que en el CuBr, ja que els valors de D_{+}^s , D_{-}^s i D_{+-}^d són molt semblants en ambdós casos i en el CuCl els anions són més lleugers que els cations, al contrari del que passa en el CuBr. Des d'un punt de vista físic, el fet de que D_{--}^d sigui més gran quan els anions són més lleugers és degut a que en el s.r.c.m., quan el centre de masses dels cations es desplaça, el desplaçament en sentit contrari del centre de masses dels anions ha de ser més gran.

Així doncs, a diferència dels halurs alcalins, en els halurs de coure que hem estudiat les correlacions entre anions són molt diferents i de característiques contràries a les dels cations. Aquesta és la causa de que els valors de D_{12} siguin el doble dels de D_{12}^0 (i els de σ el doble dels de σ_{NE}) i de que, per tant, els valors de Δ siguin clarament negatius i no propers a zero com en els sistemes de ETS i de ITS.

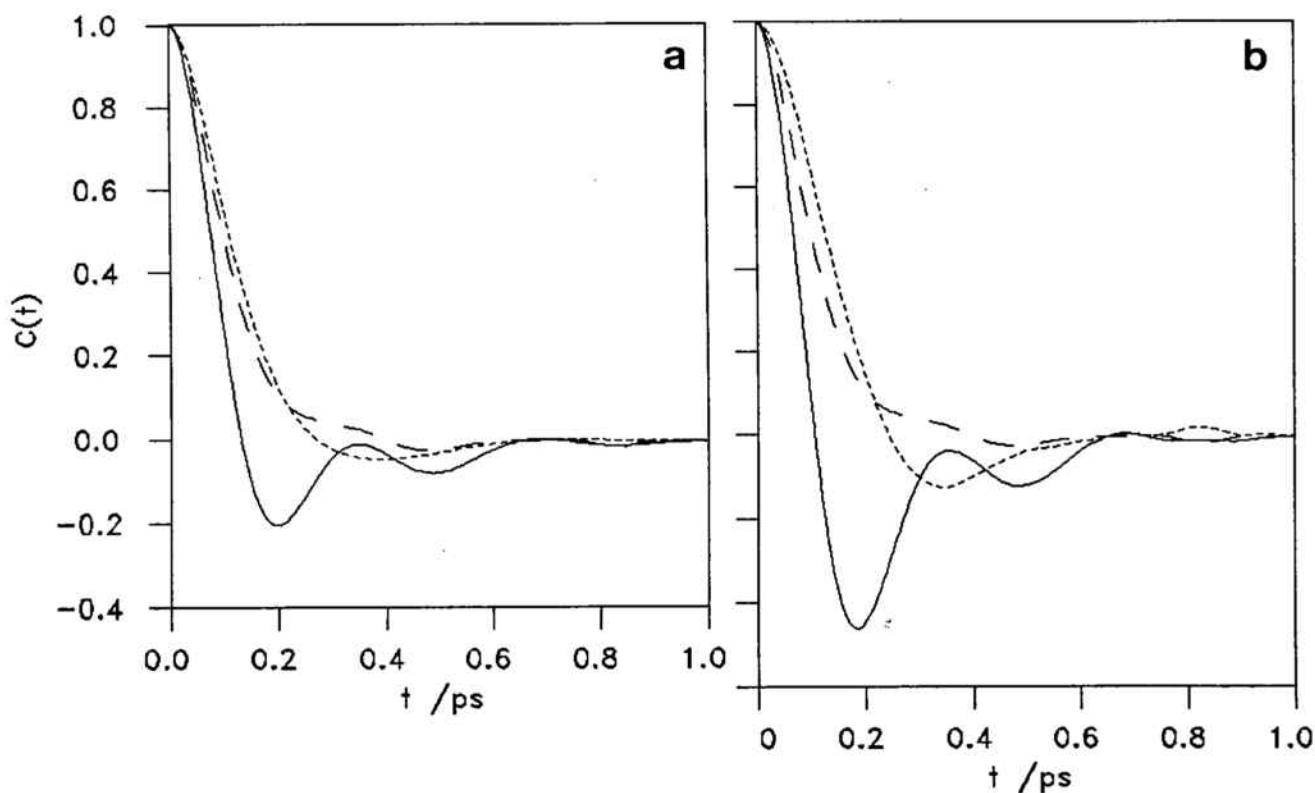
A les figures 2.27 i 2.28 pot veure's com les $C_{+-}^d(t)=C_{+-}^r(t)$ del CuBr i del CuCl no presenten les oscil·lacions de la del NaCl de les figures 2.26. Aquesta absència d'oscil·lacions ha de ser deguda a la diferència de mobilitats entre els cations i els anions. Suposant correcte el raonament de que en el NaCl les oscil·lacions de la $C_{+-}^d(t)$ són degudes a que dos ions de càrrega oposada tenen una certa tendència a moure's en el mateix sentit durant uns instants, sembla coherent pensar que si els cations es desplacen molt més que els anions, com passa en el CuBr o en el CuCl, difícilment podran anar junts. En el CuBr o en el CuCl, encara que un catió atregui un anió, no pot arrossegar-lo, ni que sigui uns instants, perquè l'anió queda bloquejat pels altres anions.

Tant en el CuBr com en el CuCl, encara que $C_{+-}^d(t)$ i $C_{+}^s(t)$ no són iguals, si que tenen un comportament clarament difusiu (sense oscil·lacions) en front el fort comportament vibratori de $C_{-}^s(t)$, la qual cosa fa pensar que $C_{+-}^d(t)$ ve principalment determinada pel comportament individual dels cations (ions més mòbils) que no pas pels anions (que pràcticament no es mouen).

L'absència d'oscil·lacions en la $C_{+-}^d(t)$ del CuBr i del CuCl també indica que el moviment del centre de masses dels cations i el dels anions és purament difusiu, sense cap moviment vibratori superposat com en el cas del

NaCl. (Cal tenir present que $C_{+-}^d(t) = C_{++}^t(t) = C_{--}^t(t)$.)

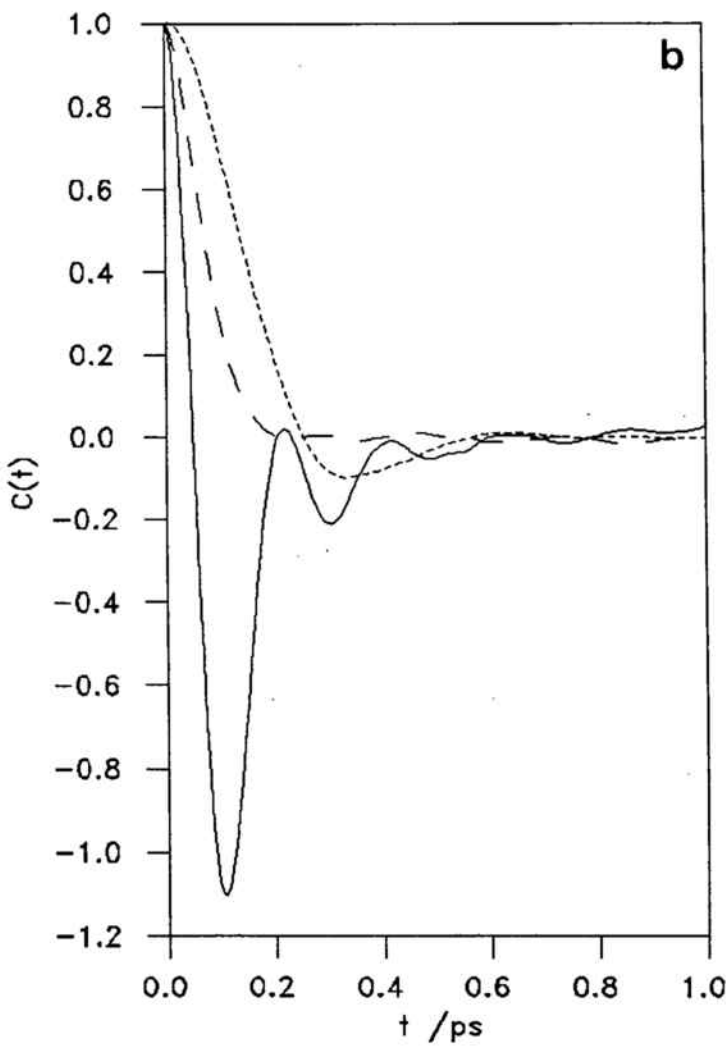
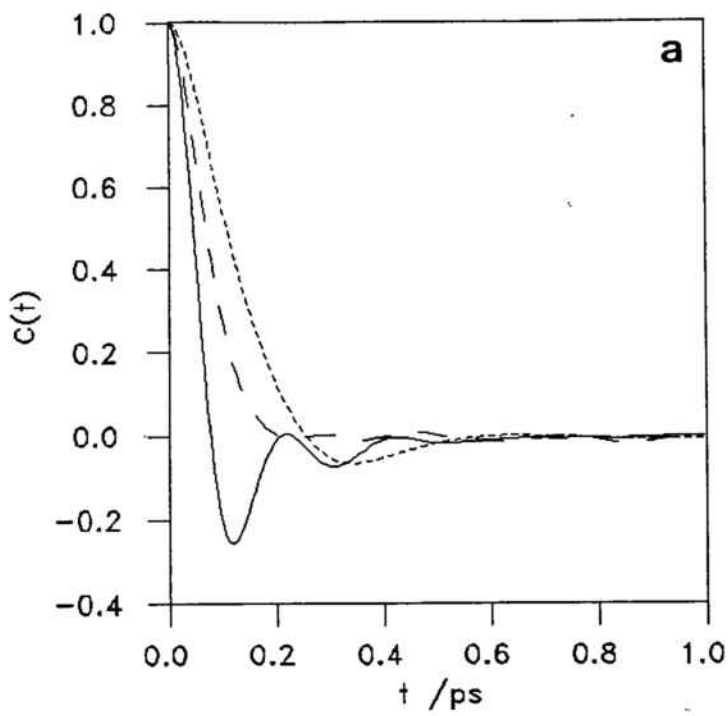
Comparant les figures 2.27a i 2.27b, es veu com en el cas del CuBr $C_{++}^d(t)$ i $C_{--}^d(t)$ tenen un comportament qualitatiu semblant al de $C_+^s(t)$ i $C_-^s(t)$ respectivament. La primera oscil·lació de $C_{--}^d(t)$, però, és bastant més pronunciada que la de $C_-^s(t)$, prou com per a que l'àrea tancada per sota de l'eix d'abscisses sigui més gran que la tancada per sobre i D_{--}^d sigui positiu (la forma de $Z_{--}^d(t)$ és la de $C_{--}^d(t)$, però invertida).



Figures 2.27 Funcions de correlació de velocitats normalitzades del CuBr.

- a) ----- $C_+^s(t)$; ——— $C_-^s(t)$; — · — $C_{+-}^d(t)$.
 b) ----- $C_{++}^d(t)$; ——— $C_{--}^d(t)$; — · — $C_{+-}^d(t)$.

En el cas del CuCl (figures 2.28), $C_{++}^d(t)$ i $C_{--}^d(t)$ també tenen un comportament qualitatiu semblant al de $C_+^s(t)$ i $C_-^s(t)$ respectivament. $C_{--}^d(t)$ quasi no oscil·la i $C_{++}^d(t)$ és clarament oscil·lant. Com salta a la vista, però, les oscil·lacions de $C_{--}^d(t)$ són molt més pronunciades que les de $C_-^s(t)$, especialment la primera (en el CuCl D_{--}^d és més gran que en el CuBr).



Figures 2.28 Funcions de correlació de velocitats normalitzades del CuCl.

a) ----- $C_+^s(t)$; — $C_-^s(t)$; - - $C_{+-}^d(t)$.

b) ----- $C_{++}^d(t)$; — $C_{--}^d(t)$; - - $C_{+-}^d(t)$.

Al comparar a la taula 2.9 els valors dels coeficients de difusió dels dos sistemes de ITD (el CuCl^0 i el CuBr^0) amb els dels seus sistemes equivalents de ETD (CuCl^0 i CuBr^0), es veu com, a diferència del que passa amb els seus coeficients d'autodifusió, D_{12} (i el mòdul de D_{+-}^d) és més gran en el segon cas. Aquest resultat sembla coherent amb el raonament de que en els sistemes de ITD l'atracció coulombiana dificulta la difusió en sentits oposats dels ions de càrrega diferent. Aquest efecte que ara sembla evident, no quedava clar en el NaCl ja que D_+^s i D_-^s també eren més petits que en el NaCl^0 .

En el CuCl^0 i en el CuBr^0 D_{--}^d segueix sent positiu, la qual cosa confirma el fet de que en el CuCl i en el CuBr D_{--}^d és positiu perquè els anions tenen molt poca llibertat de moviment com a conseqüència del seu gran tamany en front de l'espai disponible. En els sistemes de ETD, D_{--}^d és més gran que en els de ITD perquè, com hem vist a la secció anterior, els anions encara tenen menys llibertat de moviment. Per aquest mateix motiu D_{++}^d també és més gran en els sistemes de ETD, arribant a ser positiu en el cas del CuBr^0 .

Com que en els sistemes de ETD les diferències entre els coeficients de difusió 'distinct' encara són més grans que en els de ITD, els valors de Δ encara són més negatius. De fet, tenint en compte que $(1-\Delta)=D_{12}/D_{12}^0$, si D_{12} és més gran, i D_+^s i D_-^s són més petits, és evident que Δ ha de ser més negatiu.

Pel que fa a les funcions de correlació entre velocitats de partícules diferents del CuCl^0 i del CuBr^0 , els seus trets més característics són els mateixos que en el CuCl i en el CuBr . Les seves $C_{+-}^d(t)$ tampoc tenen oscil·lacions i són semblants a $C_+^s(t)$. $C_{++}^d(t)$ i $C_{--}^d(t)$ també tenen un comportament qualitatiu semblant al de $C_+^s(t)$ i de $C_-^s(t)$ respectivament ($C_{++}^d(t)$ és oscil·latòria i $C_{--}^d(t)$ presenta un backscattering bastant perllongat). Les oscil·lacions de $C_{--}^d(t)$ segueixen sent bastant més pronunciades que les de $C_-^s(t)$, especialment en el cas del CuCl^0 , i també més pronunciades que en els corresponents sistemes de ITD (D_{--}^d són més grans). El backscattering de $C_{++}^d(t)$ és més perllongat en el cas del CuBr^0 (D_{++}^d és positiu).

CAPÍTOL TERCER

DINÀMICA DE LANGEVIN DE DISSOLUCIONS IÒNIQUES AQUOSES

En aquest capítol fem un estudi de les dissolucions electrolítiques, del clorur sòdic dissolt en aigua concretament, aplicant la dinàmica de Langevin i considerant diferents models al nivell MM . Aquest estudi l'hem dividit en tres parts, una per a estudiar els efectes de diferents potencials efectius en les propietats dels ions (secció 3.3), una altra per a estudiar els efectes de diferents funcions memòria (secció 3.4), i una tercera per a estudiar les propietats dels ions en funció de la concentració (secció 3.5).

En primer lloc, però, fem una introducció als diferents models al nivell MM de les dissolucions iòniques aquoses (secció 3.1), i després plantegem els objectius d'aquesta part del treball i indiquem l'esquema dels diferents passos seguits (secció 3.2).

3.1 INTRODUCCIÓ

Ja hem vist al primer capítol introductori d'aquest treball que les dissolucions poden estudiar-se a dos nivells, el BO i el MM (apartat 1.1.a). En el cas de les dissolucions iòniques aquoses, com que el nombre de molècules d'aigua és molt més gran que el nombre de ions de solut, els recursos de càlcul necessaris per a poder realitzar simulacions al nivell BO són extremadament elevats, i les simulacions que s'han realitzat (Heizinger 1985; Bopp, 1987; i les referències que donen) es redueixen a dissolucions molt concentrades i, excepte en dos treballs de Bopp (1985 i 1986), només s'estudien les propietats microscòpiques de les molècules d'aigua i les correlacions entre els ions i les molècules d'aigua. El nombre de ions de solut és tant reduït en aquestes simulacions que l'estadística és massa pobra per a poder estudiar les correlacions entre ions. Una alternativa per a estudiar-les, més econòmica en quant a recursos de càlcul, consisteix en simular aquests sistemes al nivell MM.

Si només s'està interessat en les propietats termodinàmiques d'excés i en les propietats estructurals del solut, poden fer-se simulacions pel mètode de MC. Amb aquest mètode el model del sistema al nivell MM ve donat pels potencials efectius (veure l'apartat 1.1.a). Per a poder estudiar també les propietats dinàmiques del solut s'utilitzen mètodes de simulació anomenats genèricament com dinàmiques estocàstiques, un dels quals és la DL que hem comentat extensament a la secció 1.4. Per a poder fer simulacions de DL, a més a més dels potencials efectius, es necessari disposar de funcions memòria que completin el model al nivell MM.

3.1.a POTENCIALS EFECTIUS DE SALS DISSOLTES EN AIGUA

El primer model al nivell MM d'una dissolució d'una sal en aigua fou el proposat per Debye i Hückel al desenvolupar la teoria que porta el seu nom (Hill, 1970. Capítol 18). Aquest model, generalment anomenat model primitiu, consisteix en considerar els ions com esferes dures carregades elèctricament en un medi dielèctric continu amb la permitivitat relativa de l'aigua, la

qual cosa és equivalent a suposar que els potencials efectius vénen donats per

$$W_{\alpha\beta}^{DH}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{z_\alpha z_\beta}{r} + W_{\alpha\beta}^{hs}(r) \quad (3.1.1)$$

on $W_{\alpha\beta}^{hs}(r)$ és un potencial d'esferes dures (hard spheres), això és

$$r \leq (\sigma_\alpha + \sigma_\beta) \Rightarrow W_{\alpha\beta}^{hs}(r) = +\infty \quad (3.1.2)$$

$$r > (\sigma_\alpha + \sigma_\beta) \Rightarrow W_{\alpha\beta}^{hs}(r) = 0$$

on σ_α i σ_β són els radis dels ions de les classes α i β ($\alpha, \beta = +, -$), e és la càrrega fonamental, z_α i z_β són el nombre de càrrega dels ions (poden ser positius o negatius) i ϵ_r és la permitivitat relativa de l'aigua. Quan σ_+ i σ_- són iguals es parla del model primitiu restringit.

Seguint amb la idea de que l'aigua és un medi dielèctric continu, s'han anat proposant models efectius una mica més realistes, al menys pel que fa a la concepció dels ions. En aquests models els termes del potencial d'esferes dures se substitueixen per termes d'esferes toves, i també s'acostuma a afegir al potencial alguns termes correctors. Aquests models són els anomenats models refinats (Friedman, 1981) i que nosaltres anomenarem models primitius refinats. L'expressió general dels potencials associats a aquests models és

$$W_{\alpha\beta}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{z_\alpha z_\beta}{r} + W_{\alpha\beta}^{rp}(r) + W_{\alpha\beta}^{cr}(r) \quad (3.1.3)$$

on $W_{\alpha\beta}^{rp}(r)$ és el terme repulsiu d'esferes toves i $W_{\alpha\beta}^{cr}(r)$ la suma dels diferents termes correctors.

Uns dels potencials de l'estil que acabem de comentar són els proposats per Ramanthan i Friedman (1971), als quals anomenarem potencials de Ramanthan i Friedman (RF), que vénen donats per la següent expressió analítica

$$W_{\alpha\beta}^{RF}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{z_\alpha z_\beta}{r} + W_{\alpha\beta}^{rp}(r) + W_{\alpha\beta}^{cav}(r) + W_{\alpha\beta}^{Cur}(r) \quad (3.1.4)$$

El terme repulsiu d'esferes toves és del tipus proposat per Pauling, és a dir, inversament proporcional a una potència n-èsima de r, això és

$$W_{\alpha\beta}^{rp}(r) = B_{\alpha\beta} \frac{(\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta})^n}{r^n} \quad (3.1.5)$$

essent

$$B_{\alpha\beta} = |z_{\alpha} z_{\beta}| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{A_M}{6n(\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta})} \quad (3.1.6)$$

on A_M és la constant de Madelung i 6 el nombre de coordinació (Rosky *et al.* 1980).

El terme corrector $W_{\alpha\beta}^{cav}(r)$ és el que resulta de fer el següent raonament. Si l'aigua és un medi dielèctric continu, cada ió pot considerar-se com una cavitat esfèrica de radi σ_{α} , amb una permitivitat relativa ϵ_c , i una càrrega puntual $z_{\alpha}e$ en el seu centre. Com que una cavitat en un medi dielèctric es polaritza sota l'acció de camps elèctrics externs, les cavitats associades a dos ions interactuen entre elles. En una primera aproximació, aquesta interacció ve donada per

$$W_{\alpha\beta}^{cav}(r) = F_{\alpha\beta} r^{-4} \quad (3.1.7)$$

essent

$$F_{\alpha\beta} = \frac{\epsilon_r - \epsilon_c}{2\epsilon_r (2\epsilon_r + \epsilon_c)} (z_{\alpha}^2 \sigma_{\beta}^3 + z_{\beta}^2 \sigma_{\alpha}^3) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (3.1.8)$$

on es considera que la permitivitat relativa ϵ_c en l'interior de la cavitat és la del buit, és a dir, $\epsilon_c = 1$ (Patey i Valleau, 1975).

D'altra banda, si es considera que cada ió està envoltat per una corona esfèrica d'aigua, quan dos ions estan molt propers les dues corones que els envolten se superposen i el volum resultant és més petit que el de les dues corones sense superposar-se. Aquest fenomen va acompanyat d'una variació energètica que es té en compte en el terme corrector de Gurney

$$W_{\alpha\beta}^{Gur}(r) = A_{\alpha\beta} \mu_M^{-1} V_{\mu} (\sigma_{\alpha} + d_w, \sigma_{\beta} + d_w, r) \quad (3.1.9)$$

on $V(a,b,r)$ és la funció del volum mutu

$$V(a,b,r) = \pi \left\{ -(4r)^{-1}(a^2-b^2)^2 + 2(a^3+b^3)/3 - r(a^2+b^2)/2 + r^3/12 \right\} \quad (3.1.10)$$

d_w és el gruix de la corona d'aigua que envolta cada ió, que se suposa igual al diàmetre d'una molècula d'aigua, v_M és el volum molar de l'aigua (volum/mol) i $A_{\alpha\beta}$ és un paràmetre lliure que s'ajusta per a que els coeficients osmòtics que s'obtinguin teòricament concordin amb els experimentals.

Però si es consideren models més realistes del dissolvent en els quals es té en compte la naturalesa discreta de l'aigua, és a dir, que és un sistema molecular i no un fluid continu, els potencials efectius que es troben presenten diferències qualitatives importants respecte als potencials dels models primitius refinats. Així, considerant que els ions són esferes dures carregades immerses en un fluid d'esferes dures polaritzables equivalent a l'aigua, Patey i Valleau (1975) aplicant el mètode de MC, o Levesque *et al.* (1980), Patey i Carnie (1983) i Kusalick i Patey (1988a) solucionant les equacions HNC, van trobar potencials efectius que tenen una forma oscil·latòria. Aquesta forma contrasta amb la dels potencials dels models primitius com el de RF que no tenen oscil·lacions.

Ciccariello i Gazillo (1985), tenint en compte aquests primers resultats que posaven en evidència que al considerar la naturalesa molecular de l'aigua els potencials efectius han de ser oscil·latoris, van proposar una nova expressió analítica d'aquests potencials, als quals anomenaren potencials de Ciccariello i Gazillo (CG). Aquesta expressió és

$$W_{\alpha\beta}^{CG}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{z_\alpha z_\beta}{r} + W_{\alpha\beta}^{hs}(r) + W_{\alpha\beta}^{os}(r) + W_{\alpha\beta}^{cr}(r) \quad (3.1.11)$$

on

$$W_{\alpha\beta}^{os}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{z_\alpha z_\beta}{r} \exp[(\sigma_\alpha + \sigma_\beta - r)/d_w] \cos[2\pi(r - \sigma_\alpha - \sigma_\beta)/d_w] \quad (3.1.12)$$

i el terme corrector pot tenir una de les següents expressions

$$W_{\alpha\beta}^{cr}(r) = C_{\alpha\beta} \exp[\lambda_{\alpha\beta}(\sigma_\alpha + \sigma_\beta - r)/d_w] r^{-1} \quad (3.1.13a)$$

$$W_{\alpha\beta}^{c_r}(r) = C'_{\alpha\beta} r^{-4} \quad (3.1.13b)$$

$$W_{\alpha\beta}^{c_r}(r) = C''_{\alpha\beta} r^{-6} \quad (3.1.13c)$$

on $\lambda_{\alpha\beta}$ i $C_{\alpha\beta}$, $C'_{\alpha\beta}$ o $C''_{\alpha\beta}$ són de nou paràmetres lliures que s'ajusten a partir dels coeficients osmòtics experimentals.

Pettitt i Rosky (1986), a partir d'un model de l'aigua en el que es consideren molècules d'aigua rígides, és a dir, formades per un ió d'oxigen i dos ions d'hidrogen separats de l'oxigen una distància fixa i formant un angle constant, van obtenir uns potencials efectius solucionant les equacions integrals de l'extensió de la teoria RISM (referenced interaction site model. Rosky, 1985a) a una dissolució infinitament diluïda. Aquests potencials, als quals anomenarem potencials de Pettitt i Rosky (PR), també presenten una forma oscil·latòria que Zhong i Friedman (1988) van ajustar a la següent expressió analítica

$$W_{\alpha\beta}^{PR}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{z_\alpha z_\beta}{r} + W_{\alpha\beta}^{rp}(r) + W_{\alpha\beta}^{os}(r) \quad (3.1.14)$$

on

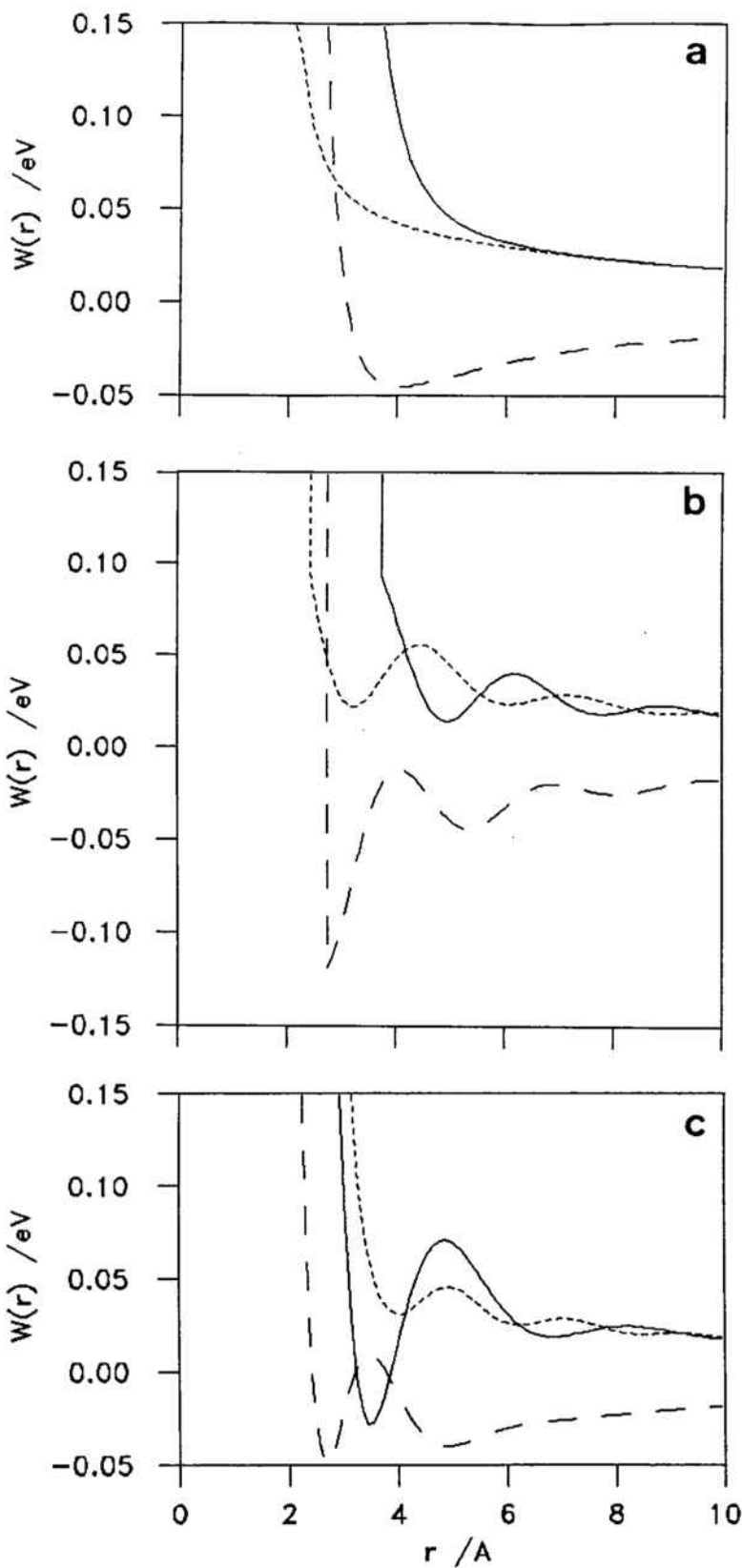
$$W_{\alpha\beta}^{rp}(r) = a_1 \exp(a_2 r) r^{-1} \quad (3.1.15)$$

i

$$W_{\alpha\beta}^{os}(r) = a_3 \exp(a_4 r) \cos(a_5 r + a_6) r^{-1} \quad (3.1.16)$$

Així doncs, com que hi ha uns potencials amb forma oscil·latòria i uns altres que no la tenen, parlarem genèricament de potencials oscil·latoris (OS) i de potencials no oscil·latoris (NO).

A les figures 3.1 poden apreciar-se les diferències entre els potencials de RF (exemple de potencials NO) i els de CG o de PR (exemples de potencials OS). En tots ells la interacció entre anions i cations presenta un previsible primer mínim (que sembla una mica exagerat en el cas dels potencials de CG). El que sobta més, però, és el primer mínim tan pronunciat en la interacció entre anions dels potencials de PR. Dang i Pettitt (1987),



Figures 3.1 Potencials efectius d'interacció entre ions en una dissolució al nivell MM: - - - - - $W_{++}(r)$; ——— $W_{--}(r)$; — · — $W_{+-}(r)$.

a) Proposats per Ramanathan i Friedman (1971), $W_{\alpha\beta}^{RF}(r)$.

b) Proposats per Ciccariello i Gazillo (1985), $W_{\alpha\beta}^{CG}(r)$.

c) Obtinguts per Pettitt i Rosky (1986), $W_{\alpha\beta}^{PR}(r)$.

aplicant la tècnica 'umbrella sampling' en simulacions de DM amb els mateixos potencials intermoleculars que Pettitt i Rossky (1986), també han trobat uns potencials efectius oscillatoris semblants als de PR amb un mínim molt pronunciat en la interacció entre els anions. Aquest primer mínim tan marcat s'atribueix a la formació de parelles estables d'anions lligats per un àtom d'hidrogen (long-lived hydrogen-bonded bridges. Friedman, 1988).

Els potencials que hem descrit són de fet potencials de força mitja a dilució infinita, però a baixes concentracions poden considerar-se potencials efectius que satisfan la hipòtesi d'additivitat (veure l'apartat 1.1.a).

3.1.b ESTUDIS DE DISSOLUCIONS IÒNIQUES AQUOSES AL NIVELL MM

La majoria d'estudis de dissolucions electrolítiques al nivell MM que s'han realitzat són teòrics, en els quals s'apliquen diferents mètodes d'aproximació (HNC, BGY, MSA), o pel mètode de simulació de MC. En ambdós casos s'acostumen a calcular les funcions de distribució radial i les propietats termodinàmiques d'excés, (Friedman, 1981, i les referències que dona). Pràcticament tots aquests estudis corresponen a models primitius (amb potencials NO) i en molts pocs es consideren potencials OS (Ciccariello i Gazillo, 1985; Zhong i Friedman, 1988; Kusalik i Patey, 1988b). D'entre aquests pocs estudis amb potencials OS, tant Ciccariello i Gazillo com Kusalik i Patey consideren un potencial amb un terme d'esferes dures la qual cosa és poc realista i, a més a més, Kusalik i Patey no poden resoldre les equacions integrals de l'aproximació HNC per a concentracions superiors a 0.25M (0.25 Molar) en alguns sistemes com les dissolucions de NaCl.

En alguns d'aquests treballs es defensa la validesa d'un cert potencial en funció de la concordància entre les dades experimentals de les propietats termodinàmiques d'excés i les obtingudes teòricament o simulant. Aquest criteri, però, creiem que no és del tot encertat. D'una banda, amb potencials quasi iguals les propietats termodinàmiques d'excés poden ser molt diferents ja que aquestes són molt sensibles a petites modificacions dels potencials (Rossky, 1985b), i de l'altra, amb potencials absolutament diferents, uns del tipus NO (Friedman, 1981) i altres del tipus OS

(Ciccariello i Gazillo, 1985; Zhong i Friedman, 1988), s'han aconseguit reproduir les mateixes propietats termodinàmiques.

Tenint en compte el que acabem de dir, creiem que el grau de validesa d'un potencial s'hauria de determinar comparant les funcions de distribució radial, o els seus factors d'estructura, amb els corresponents resultats experimentals. Malhauradament, però, l'aplicació de la difracció de neutrons a les dissolucions d'electrolits presenta grans problemes tècnics, més que en el cas de les sals foses, i només s'ha pogut aplicar en alguns casos molt concrets (Enderby *et al.* 1987, i les referències que donen).

Pel que fa a les simulacions dinàmiques amb mètodes estocàstics, se n'han realitzat molt poques fins al moment (Turq *et al.* 1977; Turq *et al.* 1979; Wood i Friedman, 1987), totes elles considerant potencials NO i funcions memòria en forma de delta de Dirac, $M(t)=2\gamma\delta(t)$, que són més apropiades per a partícules brownianes que no pas per a partícules de solut del mateix tamany i massa que les del dissolvent (veure la secció 1.4).

El fet de considerar que els ions d'una dissolució es comporten com partícules brownianes és equivalent a dir que es considera un model continu del dissolvent pel que fa als seus efectes dinàmics sobre el solut, i les funcions d'autocorrelació de velocitats que s'obtenen tenen una forma aproximadament exponencial. Ara bé, les funcions d'autocorrelació de velocitats dels ions que s'han obtingut per DM, i per tant amb models moleculars de l'aigua, oscil·len després del decaïment inicial (Heizinger, 1985; Berkowitz i Wan, 1987; Guàrdia i Padró, 1990), la qual cosa implica que per a tenir en compte la naturalesa molecular de l'aigua s'han de considerar funcions memòria més complexes que $M(t)=2\gamma\delta(t)$, al menys per a estudiar el comportament dinàmic dels ions a escales de temps de l'ordre dels temps de relaxació de la $C^s(t)$ (Guàrdia i Padró, 1985).

Així doncs, analitzats els diferents models que s'havien considerat per a estudiar les dissolucions electrolítiques, en aquest treball hem ampliat aquests estudis aplicant la DL al NaCl dissolt en aigua considerant diferents potencials efectius (oscil·latoris i no oscil·latoris) i diferents funcions memòria (sense forma de delta de Dirac i amb forma de delta de Dirac amb diferents coeficients de fregament).

Un dels fenòmens més suggerents a l'hora d'estudiar les dissolucions electrolítiques és el de l'associació iònica. Aquest fenomen juga un paper important a l'hora d'interpretar propietats com la conductivitat i, a més a més, pot considerar-se com una de les reaccions químiques més simples. La simulació permet obtenir informació microscòpica del comportament dels diferents agregats iònics que difícilment pot obtenir-se a partir de resultats experimentals. Així, Rossky *et al.* (1980) han estudiat la formació de diferents agregats iònics aplicant el mètode de MC, i Turq *et al.* (1979; 1988) ho han fet aplicant la DLO. En ambdós casos els resultats estan condicionats pel fet d'aplicar l'estudi a models primitius (amb potencials NO), però els resultats poden ser molt diferents en el cas de considerar potencials OS, com efectivament comprovarem al llarg d'aquest treball.

Finalment, volem comentar el treball de Degreuve (1988). En aquest treball, en el qual s'aplica la DLO per a estudiar l'associació iònica, es conclou que les forces de fregament i les forces estocàstiques tenen una forta influència en el grau d'associació iònica, és a dir, en el nombre de parelles de ions que es formen (veure la propera secció). Aquests resultats, però, són del tot contradictoris amb les prediccions teòriques de que el nombre de parelles de ions (que està relacionat amb una integral de la funció de distribució radial) només depèn del potencial efectiu. Per aquesta motiu, en aquest treball hem fet un estudi semblant al de Degreuve, i hem comprovat, com veurem en aquest capítol, que les funcions de distribució radial i el grau d'associació iònica només depenen dels potencials efectius que es considerin, sempre i quan es disposi de prou estadística per a eliminar els efectes de les fluctuacions.

3.2 OBJECTIUS I DESCRIPCIÓ DEL TREBALL

L'objectiu general d'aquest treball és fer un estudi de com es veuen afectades les propietats dels ions de les dissolucions electrolítiques al fer simulacions de DL considerant diferents models al nivell MM. Aquest estudi l'hem centrat al cas concret del NaCl dissolt en aigua a 298.16 K, i l'hem dividit en tres parts:

- a) Estudi de les propietats dels ions al considerar diferents potencials efectius (secció 3.3).
- b) Estudi de les propietats dels ions al considerar diferents funcions memòria (secció 3.4).
- c) Estudi de les propietats dels ions en funció de la concentració (secció 3.5).

Les diferents propietats que hem estudiat són les funcions de distribució radial, l'associació iònica i les propietats de transport individuals (funcions d'autocorrelació de velocitats, desplaçaments quadràtics mitjos i coeficients d'autodifusió). Les propietats termodinàmiques d'excés no les hem estudiat per les raons que ja hem comentat a l'apartat 3.1.b. Tampoc hem estudiat les funcions de correlació entre partícules diferents, ni els coeficients de difusió 'distinct', ja que aquestes propietats col·lectives depenen fortament de les interaccions hidrodinàmiques que no tenim en compte a l'aplicar la DL (veure el final de l'apartat 1.4.d). A més a més, al fer la DL no queda clar en quin sistema de referència es treballa.

3.2.a MODELS SIMULATS

- **Part a)** Estudi de les propietats dels ions al considerar diferents potencials efectius:

En aquesta part hem estudiat quatre models amb les mateixes funcions memòria i diferents potencials efectius. Aquests models, que anomenarem models del tipus 'a', els identificarem amb la lletra 'a' seguida d'un

número segons quins siguin els potencials efectius considerats.

Els potencials efectius que hem considerat són els següents:

a1) $W^{RF}(r)$. Els potencials no oscil·latoris de RF (3.1.4).

a2) $W^{CG1}(r)$. Els potencials oscil·latoris de CG (3.1.11) considerant el terme corrector (3.1.13a), però en els quals hem substituït el terme $W^{hs}(r)$ d'esferes dures (3.1.2) per un terme repulsiu d'esferes toves amb una expressió analítica semblant a (3.1.5).

a3) $W^{CG2}(r)$. Uns potencials que per a les interaccions entre ions amb la mateixa càrrega coincideixen amb $W^{CG1}(r)$, però que per a les interaccions entre ions de càrrega oposada el primer mínim és menys profund que el de $W^{CG1}(r)$.

a4) $W^{PR}(r)$. Els potencials oscil·latoris de PR amb l'expressió analítica (3.1.14) i els paràmetres ajustats per Zhong i Friedman (1988).

Els valors dels diferents paràmetres d'aquests potencials són els següents:

- En el cas del NaCl el mòdul del nombre de càrrega de cada ió val 1, és a dir, $|z|=1$ ($z_+=1$ i $z_-=-1$), i els corresponents radis iònics són $\sigma_+=0.95\text{\AA}$ i $\sigma_-=1.81\text{\AA}$.

- A 298.16 K la permitivitat relativa de l'aigua val $\epsilon_r=78.358$ i el seu volum molar és $v_M=0.018\text{dm}^3/\text{mol}$. El diàmetre de les molècules d'aigua que es considera és $d_w=2.76\text{\AA}$.

- En el terme repulsiu (3.1.5) del potencial de RF la potència n-èsima ve donada per $n=9$ (Ramanathan i Friedman, 1971), i per a aquesta potència es compleix (Rosky *et al.* 1980)

$$B_{\alpha\beta}/k_B T = (5377.75/T) |z_\alpha z_\beta| / (\sigma_\alpha + \sigma_\beta) \quad (3.2.1)$$

- En el terme corrector (3.1.7) del potencial de RF, la permitivitat relativa en l'interior de la cavitat és $\epsilon=1$ (Patey i Valleau, 1975).

- Els paràmetres ajustables del terme corrector de Gurney (3.1.9) obtinguts per Ramanathan i Friedman (1971) per al NaCl que hem considerat en aquest treball són:

$$A_{++} = -50 \text{ cal/mol} \quad A_{+-} = -47 \text{ cal/mol} \quad A_{--} = 0 \text{ cal/mol.}$$

- Els paràmetres ajustables del terme corrector (3.1.13a) obtinguts per Ciccariello i Gazillo (1985) per al NaCl i que hem considerat en aquest treball són:

$$\begin{aligned} \lambda_{++} &= 0 & \lambda_{+-} &= 1.25 & \lambda_{--} &= 0 \\ i & & & & & \\ C_{++} &= 0 \text{ \AA} & C_{+-} &= 1.5k_B T \text{ \AA} & C_{--} &= 0 \text{ \AA} \end{aligned}$$

- Els paràmetres del terme repulsiu (3.1.15) i del terme oscil·latori (3.1.16) dels potencials de PR que hem considerat en aquest treball són els indicats a la taula 3.1.

Taula 3.1 Valors dels paràmetres dels potencials de PR per al NaCl (Zhong i Friedman, 1988).

	++	+-	--
$a_1/k_B T \text{ \AA}$	1.363×10^9	2.285×10^3	1.800×10^5
$a_2 \text{ \AA}^{-1}$	-5.978	-1.778	-3.000
$a_3/k_B T \text{ \AA}$	9.868	491.9	132.0
$a_4 \text{ \AA}^{-1}$	-0.3534	-1.2330	-0.6000
$a_5 \text{ rad/\AA}$	2.890	2.382	1.800
$a_6 \text{ rad}$	-2.098	-2.994	-3.000

- El terme repulsiu d'esferes toves (3.1.5) que hem introduït en els potencials $W^{CG1}(r)$ i $W^{CG2}(r)$ l'hem calculat, seguint el suggeriment de Rossky *et al.* (1980), reduint el valor de $(\sigma_\alpha + \sigma_\beta)$ per tal de que la posició del primer màxim de la funció de distribució radial que s'obtingui coincideixi amb la que s'obté quan es considera $W^{hs}(r)$. Així, tant a (1.3.5) com a (1.3.6), hem considerat $(\sigma_\alpha + \sigma_\beta)/f_{\alpha\beta}$ en comptes de $(\sigma_\alpha + \sigma_\beta)$, on $f_{\alpha\beta}$ és un factor corrector que ens ha permès variar la profunditat del primer mínim de $W^{CG1}_{+-}(r)$ i $W^{CG2}_{+-}(r)$. Si expressem el terme repulsiu resultant amb la forma compacta

$$W_{\alpha\beta}^{rp}(r) = H_{\alpha\beta} r^{-9} \quad (3.2.2)$$

els valors de $H_{\alpha\beta}$ que hem obtingut en el cas dels potencials $W^{CG1}(r)$ considerant $f_{++}=1.35$, $f_{+-}=1.477$ i $f_{--}=1.2$ són

$$H_{++} = 7.134 \text{ eV\AA}^{-9} \quad H_{+-} = 68.9 \text{ eV\AA}^{-9} \quad H_{--} = 3178 \text{ eV\AA}^{-9}$$

i els valors de $H_{\alpha\beta}$ que hem obtingut en el cas dels potencials $W^{CG2}(r)$ considerant $f_{++}=1.35$, $f_{+-}=1.1$ i $f_{--}=1.2$ són

$$H_{++} = 7.134 \text{ eV\AA}^{-9} \quad H_{+-} = 728 \text{ eV\AA}^{-9} \quad H_{--} = 3178 \text{ eV\AA}^{-9}$$

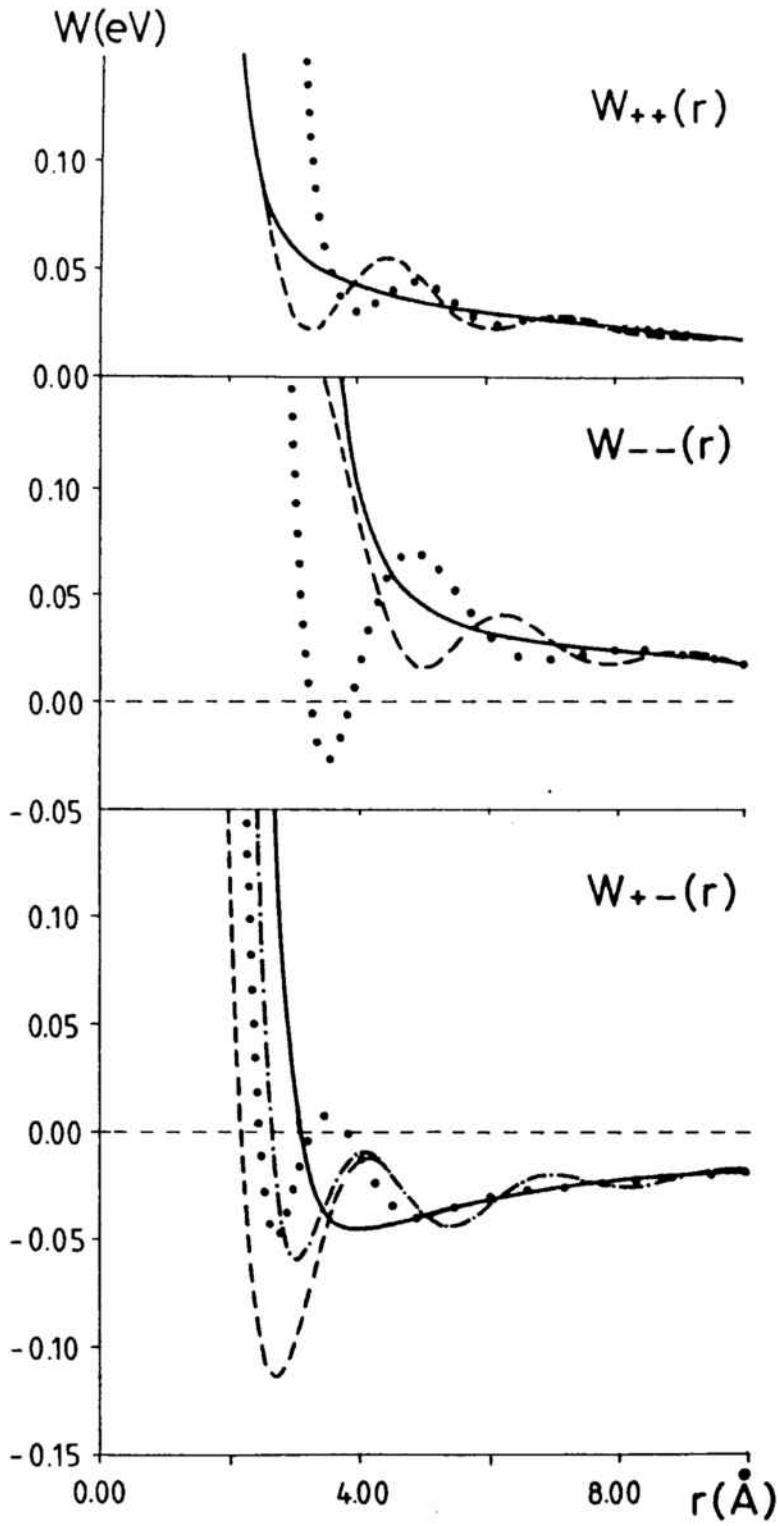
A les figures 3.2 poden observar-se les diferències entre aquests potencials per a cada un dels tres tipus d'interacció. Deixant de banda les diferències que ja hem anat comentant, cal destacar que la posició de la paret repulsiva és diferent en cada cas.

Aquests quatre models els hem estudiat aplicant la DLO (veure l'apartat 1.4.b), la qual cosa és equivalent a dir que hem considerat una funció memòria (veure l'apartat 1.4.c) del tipus

$$M_\alpha(t) = 2\gamma_\alpha \delta(t) \quad (3.2.3)$$

Els coeficients de fregament γ_α els hem deduït a partir dels coeficients d'autodifusió a dilució infinita experimentals (D_α^∞) aplicant la relació d'Einstein (1.4.4). Segons Tyrrell i Harris (1984), en el cas del NaCl dissolt en aigua, $D_+^\infty = 1.33 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ i $D_-^\infty = 2.03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Aquests quatre models els hem simulat a una concentració 1M. (1 Molar)



Figures 3.2 Potencials efectius. a) $W_{++}(r)$. b) $W_{--}(r)$. c) $W_{+-}(r)$.

— $W^{\text{RF}}(r)$; - - - $W^{\text{CG1}}(r)$; - · - · $W^{\text{CG2}}(r)$; · · · · $W^{\text{PR}}(r)$.

A les figures a) i b) $W^{\text{CG1}}(r) = W^{\text{CG2}}(r)$.

- Part b) Estudi de les propietats dels ions al considerar diferents funcions memòria.

En aquesta part hem estudiat quatre models amb els mateixos potencials efectius de PR i funcions memòria diferents. Aquests models, que anomenarem models del tipus 'b', els identificarem amb la lletra 'b' seguida d'un número del 1 al 4 segons quines siguin les funcions memòria considerades.

Les funcions memòria que hem considerat són les següents:

b1) $M^A(t)$. Dues funcions memòria, una per a cada tipus de ió, amb la forma exponencial

$$M_{\alpha}^A(t) = M_{\alpha}^0 \cdot \exp(-b_{\alpha} t) \quad (3.2.4)$$

on els paràmetres M_{α}^0 i b_{α} els hem triat de la següent manera. Com que la funció d'autocorrelació de velocitats normalitzada $C_{\alpha}^s(t)$ d'una partícula no interactiva (a dilució infinita) que es mou d'acord amb l'equació de Langevin generalitzada (1.4.5), està relacionada amb la seva funció memòria segons l'equació de Volterra (1.4.7), la $C_{\alpha}^s(t)$ corresponent a $M_{\alpha}^A(t)$ pot escriure's (Boon i Yip, 1980, Capítol 3) com

$$C_{\alpha}^A(t) = \exp(-b_{\alpha} t/2) \cdot [\cos(a_{\alpha} t) + (b_{\alpha}/2a_{\alpha}) \sin(a_{\alpha} t)] \quad (3.2.5)$$

on $a_{\alpha}^2 = M_{\alpha}^0 - b_{\alpha}^2/4$. Aleshores, hem ajustat els paràmetres M_{α}^0 i b_{α} a les $C_{\alpha}^s(t)$ resultants de les simulacions de DM d'un ió en aigua realitzades per Berkowitz i Wan (1987), imposant la condició de que els corresponents coeficients d'autodifusió coincideixin amb els de dilució infinita D_{+}^{∞} i D_{-}^{∞} que hem considerat a la part a, la qual cosa és equivalent (Boon i Yip, 1980, Capítol 3) a imposar

$$D_{\alpha}^{\infty} = \frac{k_B T}{m_{\alpha}} \frac{M_{\alpha}^0}{b_{\alpha}} \quad (3.2.6)$$

Així, fent aquest ajust, els valors dels paràmetres que hem obtingut són

$$\begin{array}{ll} b_{+} = 35 \text{ ps}^{-1} & M_{+}^0 = 2836 \text{ ps}^{-2} \\ b_{-} = 37 \text{ ps}^{-1} & M_{-}^0 = 1274 \text{ ps}^{-2} \end{array}$$

b2) $M^B(t)$. Les mateixes funcions memòria en forma de delta de Dirac que hem considerat a la part a, és a dir, del tipus (3.2.3) i amb els mateixos coeficients de fregament. Això és

$$M_{\alpha}^B(t) = 2\gamma_{\alpha}^B \delta(t) \quad (3.2.7)$$

on γ_{α}^B està relacionat amb D_{α}^{∞} per la relació d'Einstein (1.4.4).

b3) $M^C(t)$. Unes funcions memòria en forma de delta de Dirac en les quals els coeficients de fregament γ_{α}^C són deu vegades més petits que els de $M_{\alpha}^B(t)$, és a dir,

$$M_{\alpha}^C(t) = 2\gamma_{\alpha}^C \delta(t) \quad (3.2.8)$$

on $\gamma_{\alpha}^C = \gamma_{\alpha}^B / 10$.

b4) $M^D(t)$. Una funció memòria nul·la per a cada classe de ions, això és

$$M_{\alpha}^D(t) = 0 \quad (3.2.9a)$$

la qual cosa es equivalent a considerar

$$M_{\alpha}^D(t) = 2\gamma_{\alpha}^D \delta(t) \quad (3.2.9b)$$

on $\gamma_{\alpha}^D = 0$. En aquest cas, com que les forces de fregament i les forces estocàstiques no intervenen, les equacions del moviment de la DL esdevenen les equacions clàssiques de Newton i les simulacions de DL són de fet de DM.

Com a la part a, aquests quatre models també els hem simulat a una concentració 1M.

Es important observar que les funcions memòria dels models b2, b3 i b4 equivalen a considerar coeficients de fregament constants en el temps (nul en el cas del model b4). Per aquest motiu, quan comparem els resultats corresponents a aquests tres models, a vegades, en comptes de parlar de funcions memòria parlarem de coeficients de fregament.

També és important observar que, com els coeficients d'autodifusió a dilució infinita associats a les funcions memòria dels models b1 i b2 coincideixen, el comportament dinàmic dels ions en el regim difusiu és equivalent en ambdós casos. En altres paraules, això vol dir que el coeficient de fregament mig associat a la funció memòria $M_{\alpha}^A(t)$ dels ions de la classe α coincideix amb el coeficient de fregament γ_{α}^B associat a $M_{\alpha}^B(t)$.

- **Part c)** Estudi de les propietats dels ions en funció de la concentració.

En aquesta última part hem estudiat les propietats dels ions a les concentracions de 0.1M, 0.5M 1M i 2M en el cas del model resultant de considerar els potencials efectius de PR i les funcions memòria $M^B(t)$. Els resultats obtinguts els hem comparat amb alguns resultats obtinguts al simular a les concentracions de 0.5M, 1M i 2M el model resultant de considerar els potencials efectius de RF i les mateixes funcions memòria $M^B(t)$.

A la taula 3.2 resumim els set models diferents que hem simulat.

Taula 3.2 Models del NaCl dissolt en aigua que hem simulat (el model a4 i el b2 són el mateix). Totes les simulacions de les part a i b les hem fet a una concentració 1M.

	Part a				Part b			
Model	a1	a2	a3	a4	b1	b2*	b3	b4
W(r)	W^{RF}	W^{CG1}	W^{CG2}	W^{PR}	W^{PR}			
M(t)	M^B				M^A	M^B	M^C	M^D

* **Part c** Hem simulat el model b2 a les concentracions de 0.1M, 0.5M, 1M i 2M

3.2.b PARELLES DE IONS ASSOCIATS I EL SEU TEMPS DE VIDA MITJA

D'entre el diferents agregats iònics, o clusters, que es poden estudiar en una dissolució electrolítica, en aquest treball hem estudiat els agregats més simples, és a dir, aquells formats per només dos ions. Per tal de poder fer aquest estudi hem fet les següents definicions:

- Parella de ions associats: Considerem que dos ions de les classes α i β respectivament ($\alpha, \beta = +, -$) estan aparellats si la separació entre els seus centres de masses és inferior a una determinada distància $R_{\alpha\beta}$. Sovint, a l'agregat iònic, o cluster, que formen una parella de ions associats se l'anomena doblet o dimer.

- Percentatge de ions aparellats:

$$n_{\alpha\beta}(0) = \frac{100}{1+\delta_{\alpha\beta}} x_{\alpha} n_{\alpha\beta}^1(R_{\alpha\beta}) \quad (3.2.10)$$

on $x_{\alpha} = N_{\alpha}/N$ és la fracció molar dels ions de la classe α i $n_{\alpha\beta}^1(R_{\alpha\beta})$ és el nombre de coordinació a la distància $R_{\alpha\beta}$, és a dir,

$$n_{\alpha\beta}^1(R_{\alpha\beta}) = \int_0^{R_{\alpha\beta}} \rho_{\beta} g_{\alpha\beta}(r) 4\pi r^2 dr \quad (3.2.11)$$

on $\rho_{\beta} = N_{\beta}/V$ és la densitat de ions de la classe β .

$n_{\alpha\beta}^1(R_{\alpha\beta})$ és el valor de la funció $n_{\alpha\beta}^1(r)$ ('running integration number') definida a (A2.27) o (A3.22) per a una distància r igual a $R_{\alpha\beta}$.

$n_{\alpha\beta}(0)$ indica el nombre mig de parelles de ions associats (un de la classe α i l'altre de la β) que, per cada 100 ions de solut (siguin de la classe que siguin), hi ha en una configuració. Amb aquesta definició, aquelles parelles de ions que formen part d'associacions més complexes (de tres o més ions) també es contabilitzen al fer el percentatge.

- Percentatge de ions aparellats durant un temps superior a t:

$$n_{\alpha\beta}(t) = \frac{100}{N(1+\delta_{\alpha\beta})} \left\langle \sum_{\alpha i=1}^{N_{\alpha}} \sum_{\beta j=1}^{N_{\beta}} P(\alpha i, \beta j, R_{\alpha\beta}, t) \right\rangle \quad (3.2.12)$$

on $\langle \dots \rangle$ indica un promig sobre diferents configuracions i

$P(\alpha i, \beta j, R_{\alpha\beta}, t) = 1$ si els ions αi i βj han estat aparellats durant un temps superior a t.

o

$P(\alpha i, \beta j, R_{\alpha\beta}, t) = 0$ si no han estat aparellats durant un temps superior a t (o si $\alpha i = \beta j$).

$n_{\alpha\beta}(t)$ indica el nombre mig de parelles de ions que, per cada 100 ions de solut, hi ha en una configuració havent estat aparellats un temps superior a t. D'acord amb aquesta definició en l'instant $t=0$ $n_{\alpha\beta}(t)$ coincideix amb la definició del percentatge de ions aparellats definit a (3.2.10).

Com que en la majoria dels casos que hem estudiat (veure les següents seccions) $n_{\alpha\beta}(t)$ decau amb una forma aproximadament exponencial, aquesta funció pot ajustar-se a la funció analítica

$$n_{\alpha\beta}(t) = n_{\alpha\beta}(0) \cdot \exp(-t/\tau_{\alpha\beta}) \quad (3.2.13)$$

on $\tau_{\alpha\beta}$ és un nombre que ens dóna una idea del temps que en promig un ió de la classe α està aparellat amb un altre de la β . Per aquest motiu a $\tau_{\alpha\beta}$ l'anomenem temps de vida mitja de les parelles de ions.

En el cas dels models associats a un potencial OS (W^{CG1} , W^{CG2} i W^{PR}) hem considerat que $R_{\alpha\beta}$ és la posició del primer màxim de $W_{\alpha\beta}(r)$, que coincideix amb la posició del primer mínim de les corresponents $g_{\alpha\beta}(r)$. Aquest criteri, però, no es pot aplicar en el cas dels potencials NO de W^{RF} i, aleshores, hem triat els mateixos $R_{\alpha\beta}$ que en el cas de W^{CG1} i W^{CG2} (veure la taula 3.3).

Taula 3.3 Valors de $R_{\alpha\beta}$ expressats en Å que hem considerat per a cada tipus d'interacció dels diferents potencials efectius.

	R_{++}	R_{+-}	R_{--}
W^{RF}	4.4	4.1	6.2
W^{CG1}	4.4	4.1	6.2
W^{CG2}	4.4	4.1	6.2
W^{PR}	4.9	3.5	4.9

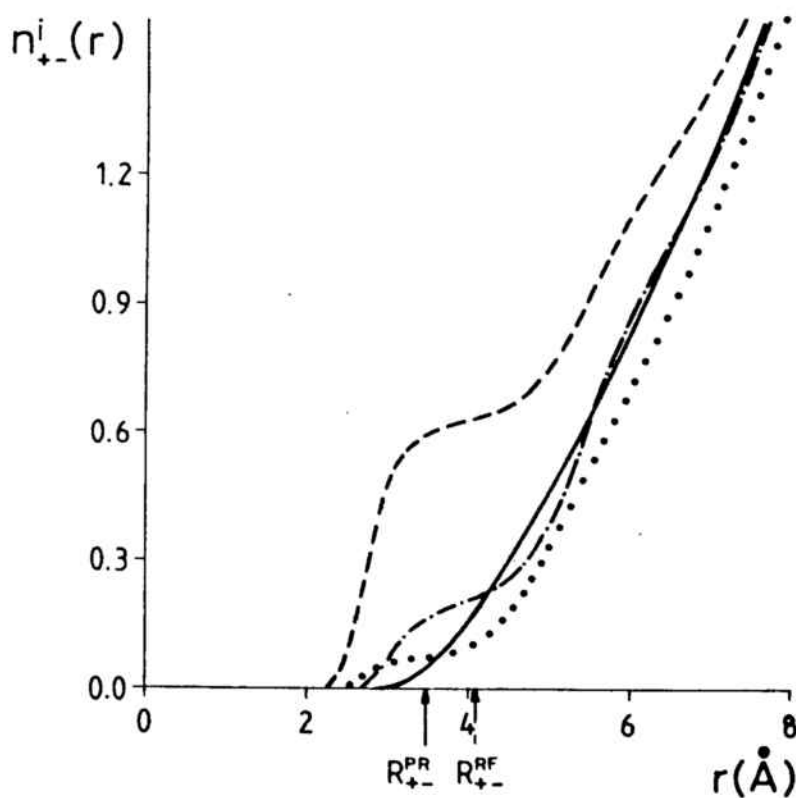


Figura 3.3 $n_{+-}^i(r)$, 'Running integration numbers' per a les parelles de cations i anions que hem obtingut a una concentració 1M considerant diferents potencials.

— W^{RF} ; - - - W^{CG1} ; - · - · - W^{CG2} ; · · · · W^{PR} .

A la figura 3.3 poden veure's les funcions $n_{+-}^1(r)$ ('running integration number') que hem obtingut en els quatre casos de potencials diferents que estudiem, i a partir de les quals hem calculat els corresponents percentatges de ions aparellats $n_{+-}(0)$. Com s'observa en aquesta figura, excepte en el cas dels potencials de RF, $n_{+-}^1(r)$ té valors molt semblants al voltant de la distància R_{+-} , la qual cosa indica que $n_{+-}(0)$ no canviaria gaire amb petites variacions del valor de R_{+-} . Com que les funcions $n_{++}^1(r)$ i $n_{--}^1(r)$, excepte en el cas dels potencials de RF, també tenen el mateix comportament al voltant de R_{++} i R_{--} , creiem que hem seguit un bon criteri per a determinar $R_{\alpha\beta}$ en els casos dels potencials OS. Aquest criteri, però, deixant de banda que no es pot aplicar en els casos de potencials NO, té l'inconvenient de que canvia d'uns potencials als altres, la qual cosa implica que s'ha d'anar en compte a l'hora de comparar els valors de $n_{\alpha\beta}(0)$.

Amb la definició de parelles de ions associats que hem fet, una vegada fixat $R_{\alpha\beta}$, el percentatge de ions aparellats depèn de dos factors; de la relació entre el nombre de ions i el volum que han d'ocupar, i de com siguin les interaccions entre els ions. És a dir, a mida que augmenti la concentració $n_{\alpha\beta}(0)$ també augmentarà ja que els ions han d'estar més pròxims (independentment de com interactuïn), però a una determinada concentració $n_{\alpha\beta}(0)$ serà més gran o més petit en funció de com siguin les interaccions.

D'altra banda, el valor de $\tau_{\alpha\beta}$ també depèn de dos factors; del temps mig que trigarien en creuar-se dos ions propers que no interactuessin, i de com les interaccions afecten a les trajectòries de dos ions propers.

Aleshores, per tal de determinar com les interaccions afecten als valors de $n_{\alpha\beta}(0)$ i $\tau_{\alpha\beta}$, hem fet unes simulacions complementàries en les mateixes condicions que les simulacions descrites a l'apartat anterior però reemplaçant els potencials efectius W^{RF} , W^{CG1} , W^{CG2} i W^{PR} per potencials d'esferes toves. En el cas dels potencials OS coincideixen amb W^{CG1} , W^{CG2} i W^{PR} però truncant-los a partir del primer mínim, i en el cas de W^{RF} només hem considerat el terme repulsiu (3.1.5). Aquests potencials els hem anomenat W^{RF0} , W^{CG10} , W^{CG20} i W^{PR0} . Anàlogament, els percentatges de ions aparellats, les funcions del percentage de ions aparellats durant un temps superior a t i els temps de vida mitja, resultants de considerar els potencials d'esferes toves els indicarem respectivament per $n_{\alpha\beta}^0(0)$, $n_{\alpha\beta}^0(t)$ i

$\tau_{\alpha\beta}^0$

Com que amb els potencials d'esferes toves les interaccions entre les partícules es redueixen pràcticament només a xocs, $n_{\alpha\beta}^0(0)$ només depèn de la relació entre el nombre de ions i el volum que han d'ocupar a una determinada concentració (i de $R_{\alpha\beta}$), i $\tau_{\alpha\beta}^0$ només depèn del temps mig que trigarien en creuar-se dos ions propers que no interactuessin (i de $R_{\alpha\beta}$). Per tant, comparant $n_{\alpha\beta}(0)$ i $\tau_{\alpha\beta}$ amb els valors de $n_{\alpha\beta}^0(0)$ i $\tau_{\alpha\beta}^0$ respectivament, es pot saber com les interaccions afecten als fenòmens d'associació iònica. Aquesta informació també pot extreure's comparant $n_{\alpha\beta}(t)$ amb $n_{\alpha\beta}^0(t)$, per la qual cosa hem definit la següent funció

$$n_{\alpha\beta}^d(t) = n_{\alpha\beta}(t) - n_{\alpha\beta}^0(t) \quad (3.2.14)$$

3.2.c DETALLS DE LES SIMULACIONS

En totes les simulacions hem fet les següents consideracions:

El sistema està format per 32 cations i 32 anions, és a dir, amb 64 ions ($N_+ = N_- = N/2 = 32$).

- Hem aplicat les condicions de contorn periòdiques amb una capsa cúbica (veure l'apartat 1.2.a).

- Per a calcular les interaccions entre les partícules hem fet servir el mètode cel.lular (veure l'apartat 1.2.b).

- Per a calcular les interaccions coulombianes hem fet servir el mètode d'Ewald amb $\alpha=4$, $r_1=0.6L$, i $h_{\text{Max}}^2=6$ (veure la secció 1.5).

- Per a tots aquells models en els quals $M(t)=2\gamma\delta(t)$ hem integrat les equacions de la DLO amb l'algorisme d'Allen (Allen, 1980. Veure l'apartat 1.4.b).

- En el cas del model b1, en el qual $M(t)=M^0\exp(-bt)$, hem integrat les equacions de la DLG amb l'algorisme de Guàrdia-Padró (Guàrdia i Padró, 1985).

- En els cas del model b4, en el qual $M(t)=0$, hem integrat les equacions de la DM amb l'algorisme de Beeman (Beeman, 1976. Veure l'apartat 1.3.a), però imposant que la temperatura es mantingui constant cada pas de temps (veure l'apartat 1.3.b).

- A la taula 3.4 indiquem el pas de temps Δt que hem fet servir per a simular cada model.

- En cada cas hem equilibrat el sistema després de generar unes 10^5 configuracions, i les propietats les hem calculat a partir de sèries que tenen el nombre de configuracions indicats a la taula 3.4.

Taula 3.4 Pas de temps Δt en femptosegons (fs) que hem fet servir per a simular cada model, nombre de configuracions aproximat (en múltiples de 10^5) i temps simulat t en nanosegons (ns). A cada sèrie li hem donat el mateix nom que el model simulat. Les sèries a4 i b2 corresponen al mateix model però fent servir un Δt diferent.

Sèrie/Model	Part a				Part b			
	a1	a2	a3	a4	b1	b2*	b3	b4
Δt fs	2	2	2	2	2	20	20	4
10^5 config	4	4	4	10	11	16	3.8	7
t sèrie ns	0.8	0.8	0.8	2	2.2	32	7.6	2.8

* A la part c, les sèries corresponents al model b2 a diferents concentracions també les hem fet amb un pas d'integració de 20fs i cada una té aproximadament un milió de configuracions.

A l'iniciar aquest treball estudiant els diferents potencials efectius (models a), ens varem donar compte que per a estudiar els temps de vida mitja de les parelles de ions associats, especialment en aquells casos en els que els potencials són oscil·latoris, les sèries havien de correspondre a un temps simulat de l'ordre dels nanosegons per a tenir prou estadística ja que els temps de vida podien ser de l'ordre dels picosegons. Per aquest motiu, abans d'estudiar les funcions memòria, varem tornar a simular el model a1 amb un pas de temps deu vegades més gran. Aquest nou pas de temps és de l'ordre dels temps de relaxació i no permet calcular les funcions d'autocorrelació de velocitats, però varem comprovar que totes les altres propietats que estudiem no es veien afectades dins del marge d'error que fem al calcular-les. Aleshores totes les simulacions posteriors les hem realitzat amb aquest pas de temps, excepte la del model b1 ja que sino no poden estudiar-se els efectes de la funcions memòria, i la del model b4, que correspon a una simulació de DM, perquè un pas de temps tant gran no garanteix la conservació de l'energia.

Així i tot, el nombre de configuracions que s'han de generar en cada sèrie segueix sent molt elevat. Aleshores, per tal d'estalviar temps de cpu, varem optimitzar el càlcul de les sèries d'Ewald amb el mètode del doble pas d'integració (veure l'apartat 1.5.d) considerant els paràmetres indicats a la taula 3.5.

Taula 3.5 Valors dels paràmetres r_{Ic} , n_I , h_c i n_{II} que hem considerat a l'aplicar el mètode del doble pas d'integració.

Model	Part b				Part c			
	b1	b2	b3	b4	b2			
Conc.	1M				0.1M	0.5M	1M	2M
r_{Ic}	0.3L	0.3L	0.3L	-	0.25L	0.3L	0.3L	0.3L
n_I	10	10	5	-	50	100	10	10
h_c^2	0	0	0	-	0	0	0	0
n_{II}	40	40	10	-	100	100	40	20

3.3 ESTUDI COMPARATIU CONSIDERANT DIFERENTS POTENCIALS EFECTIUS

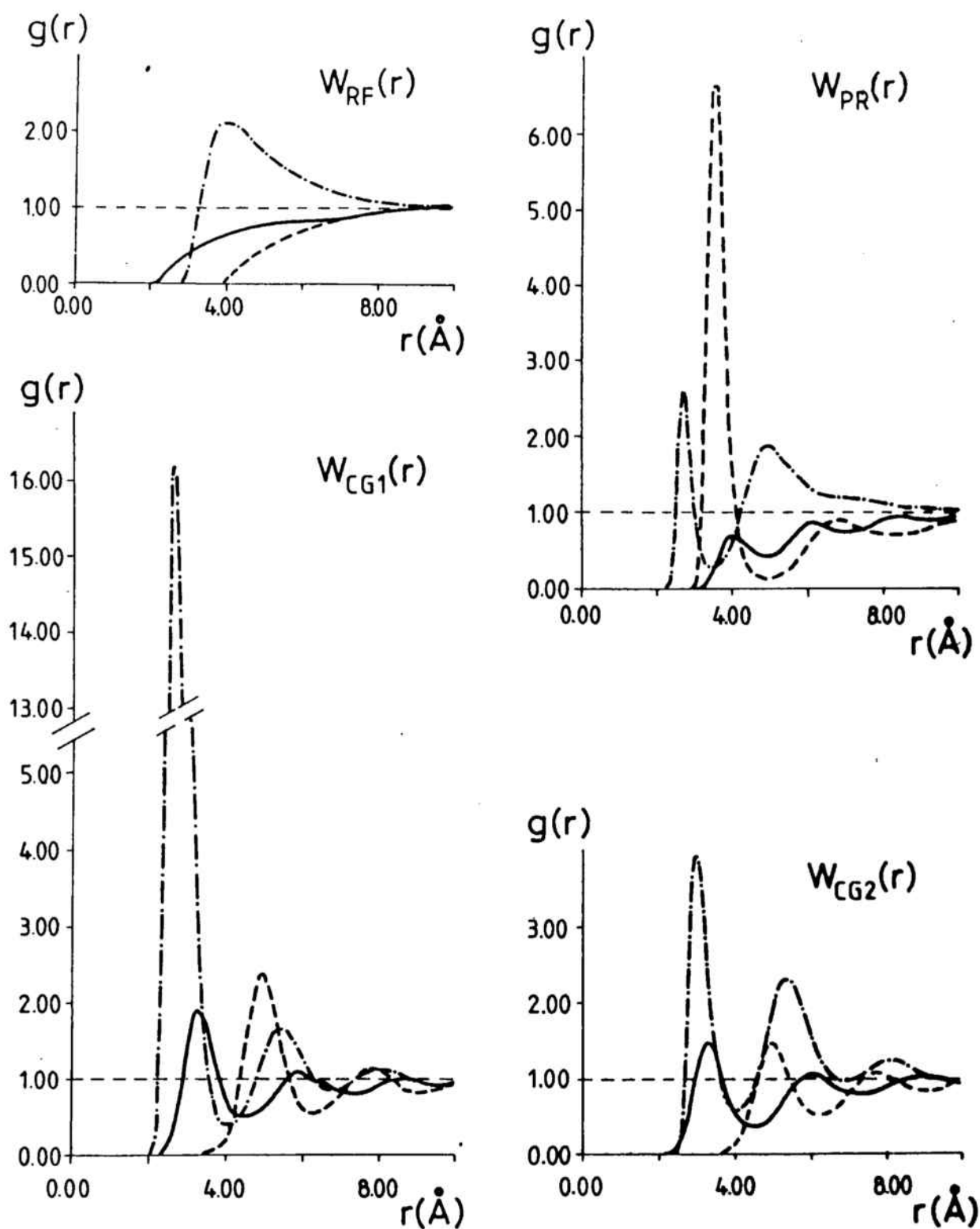
En aquesta secció comparem els resultats de les simulacions de DLO dels quatre models al nivell MM amb potencials efectius diferents (W^{RF} , W^{CG1} , W^{CG2} i W^{PR}) del NaCl dissolt en aigua a una temperatura de 298.16 K i una concentració 1M (models del tipus 'a', veure l'apartat 3.2.a). Al primer apartat comparem les propietats estructurals i de transport, i al segon comparem els resultats relatius a l'associació iònica.

3.3.a PROPIETATS ESTRUCTURALS I DE TRANSPORT

A les figures 3.4 pot veure's com les funcions de distribució radial que hem obtingut al considerar els potencials efectius W^{RF} , W^{CG1} , W^{CG2} i W^{PR} , són absolutament discrepants, la qual cosa era previsible tenint en compte que els potencials efectius també són molt diferents (veure les figures 3.2). L'única cosa que tenen en comú és que no presenten l'estructura de capes característica de les sals foses (veure el capítol anterior).

Totes les funcions de distribució radial corresponents als potencials OS són oscil·latòries, la qual cosa indica que l'estructura està més afectada per les interaccions de curt i mig abast del terme W^{os} que no pas per les interaccions coulombianes. Aquesta conclusió és evident en el cas dels potencials de PR en que, com a conseqüència del primer mínim tant pronunciat de la interacció entre els anions, el màxim de $g_{--}(r)$ és molt més alt que el de $g_{+-}(r)$. En canvi, en el cas dels potencials NO de RF, les corresponents funcions de distribució radial no són oscil·latòries; $g_{++}(r)$ i $g_{--}(r)$ són molt semblants a las de les partícules d'un gas, i $g_{+-}(r)$ presenta un únic màxim bastant menys alt que en els altres tres casos.

En el cas de W^{CG1} el primer màxim de $g_{+-}(r)$ és molt més alt que en el cas de W^{CG2} , la qual cosa és deguda a que el primer mínim de W^{CG1}_{+-} és més profund que el de W^{CG2}_{+-} . Ara bé, encara que $W^{CG1}_{++}(r)=W^{CG2}_{++}(r)$ i $W^{CG1}_{--}(r)=W^{CG2}_{--}(r)$, les $g_{++}(r)$ i $g_{--}(r)$ corresponents no coincideixen. Aquest resultat és força il·lustratiu perquè posa de manifest que cada una de les



Figures 3.4 Funcions de distribuci3 radial obtingudes amb diferents potencials efectius.

— $g_{++}(r)$; - - - $g_{--}(r)$; - · - · - $g_{+-}(r)$.

funcions de distribució radial $g_{\alpha\beta}(r)$ depèn dels tres tipus d'interacció i no només de la forma concreta del corresponent $W_{\alpha\beta}(r)$.

Com pot comprovar-se a la taula 3.6, els coeficients d'autodifusió corresponents a cada model són bastant semblants, i propers (sempre inferiors) als coeficients a dilució infinita ($D_{\alpha}^s/D_{\alpha}^{\infty} > 0.85$ en tots els casos). Pel que fa a les funcions d'autocorrelació de velocitats, les diferències entre elles són quasi bé inapreciables. Totes tenen un decaïment exponencial, pràcticament idèntic al de la $C_{\alpha}^s(t)$ d'una partícula browniana lliure (a dilució infinita), és a dir, d'una partícula que es mou segons l'equació de Langevin ordinària (1.4.1) o (B2.6) (veure l'apartat B2.b). Aquests resultats indiquen, com ja han observat Guàrdia *et al.* (1987), que al fer simulacions de DL les propietats de transport depenen bàsicament de les funcions memòria i es veuen poc afectades pels potencials efectius.

Taula 3.6 Coeficients d'autodifusió expressats en $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ que hem obtingut considerant diferents potencials. A la columna de D^{∞} indiquem els valors dels coeficients d'autodifusió a dilució infinita, i a l'última els valors experimentals a un concentració 1M (Tyrell i Harris, 1984. Capítol 8).

	D^{∞}	W^{RF}	W^{CG1}	W^{CG2}	W^{PR}	exp
D_{+}^s	1.33	1.30	1.18	1.26	1.25	1.23
D_{-}^s	2.03	1.93	1.75	1.84	1.75	1.78

Així i tot, de les petites diferències entre els coeficients d'autodifusió, que són pràcticament del mateix ordre que els errors que fem al calcular els D_{α}^s , s'observa que els efectes de les interaccions entre els ions són contaris a la difusivitat. Els coeficients d'autodifusió sempre són més petits que els coeficients a dilució infinita, la qual cosa indica que la difusivitat que imposem als ions amb les forces de fregament i amb les forces estocàstiques disminueix quan els ions interactuen, i aquesta disminució és més accentuada quan més gran és l'estructura imposada pels potencials, és a dir, quan més importants són les interaccions.

A la figura 3.5 dels desplaçaments quadràtics mitjos, que aporten la mateixa informació que els D_{α}^s , visualitzem com, considerant potencials diferents, les difusivitats dels ions d'una mateixa classe són molt semblants.

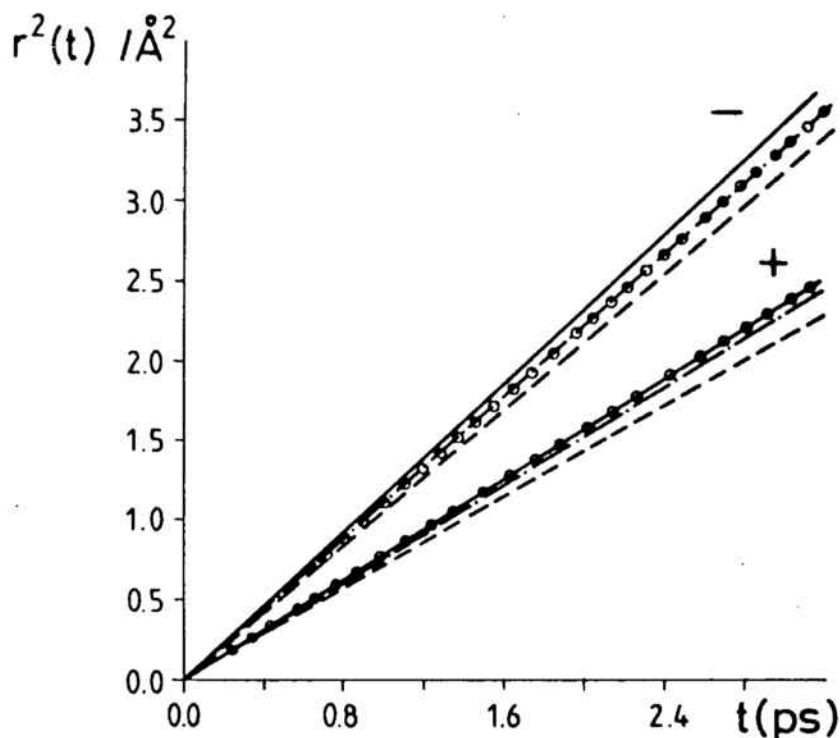


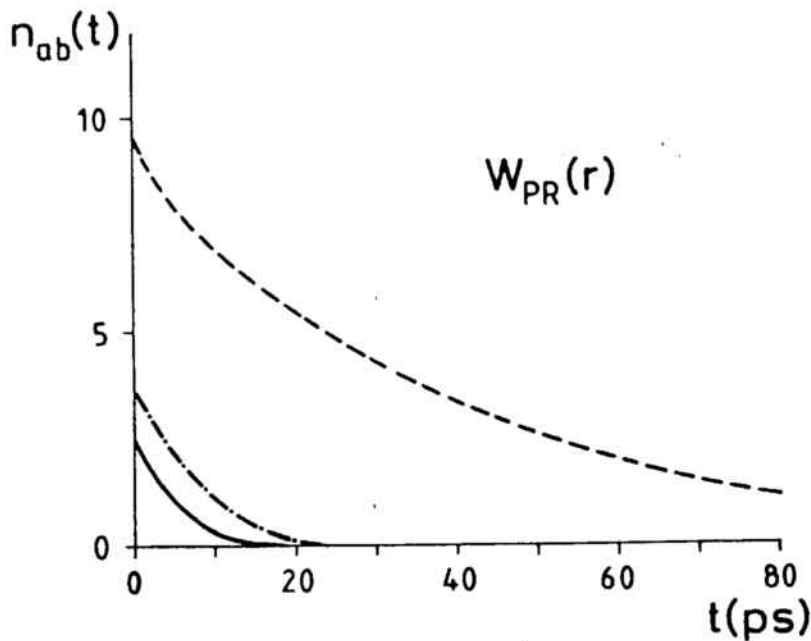
Figura 3.5 Desplaçaments quadràtics mitjos obtinguts amb diferents potencials efectius. Les quatre rectes superiors (amb més pendent) corresponen als desplaçaments quadràtics mitjos dels anions, i les inferiors als cations.

— W^{RF} ; - - - W^{CG1} ; - · - · - W^{CG2} ; o o o W^{PR} .

Comparant els D_{α}^s obtinguts amb els potencials W^{RF} i els experimentals, s'observa que els primers són massa grans, en canvi, els obtinguts amb les potencials OS són més semblants als experimentals. De tota manera, però, les diferències són massa petites com per a fer una comparació rigurosa entre els D_{α}^s resultants de les simulacions de DL i intentar concloure quins són els potencials més realistes. A més a més s'ha de tenir en compte que no hem inclòs les interaccions hidrodinàmiques en les simulacions de DL (veure el final de l'apartat 1.4.d).

3.3.b ASSOCIACIÓ IÒNICA

A la figura 3.6 hem representat les funcions $n_{\alpha\beta}(t)$ que hem obtingut al considerar els potencials de PR. Com ja hem indicat a l'apartat 3.2.b, aquestes funcions, i les que hem obtingut al considerar altres potencials, tenen totes una forma aproximadament exponencial que pot ajustar-se a l'expressió (3.2.13) per a obtenir els valors de $n_{\alpha\beta}(0)$ i $\tau_{\alpha\beta}$, de manera que coneixent $n_{\alpha\beta}(0)$ i $\tau_{\alpha\beta}$ ja es té tota la informació necessària per a descriure el comportament qualitatiu de $n_{\alpha\beta}(t)$. Així, a partir dels valors de $n_{\alpha\beta}(0)$ i $\tau_{\alpha\beta}$, junt amb els de $n_{\alpha\beta}^0(0)$ i $\tau_{\alpha\beta}^0$, ja pot fer-se un estudi dels fenòmens d'associació iònica corresponents als diferents potencials (veure la taula 3.6). A l'hora de fer aquest estudi, però, s'ha de tenir present que $n_{\alpha\beta}(0)$ i $\tau_{\alpha\beta}$ depenen del valor de $R_{\alpha\beta}$, el qual canvia d'un tipus de parella a l'altra i no val el mateix per a tots els potencials.



Figures 3.4 Funcions $n_{\alpha\beta}(t)$ obtingudes considerant W^{PR} .

— $n_{++}(t)$; - - - $n_{--}(t)$; - · - · - $n_{+-}(t)$.

Taula 3.6 Valors de $n_{\alpha\beta}(0)$, $n_{\alpha\beta}^0(0)$, $\tau_{\alpha\beta}$ i $\tau_{\alpha\beta}^0$ que hem obtingut al considerar diferents potencials. $R_{\alpha\beta}$ està expressat en Å, i $\tau_{\alpha\beta}$ i $\tau_{\alpha\beta}^0$ en ps.

Potencials	$\alpha\beta$	$R_{\alpha\beta}$	$n_{\alpha\beta}(0)$	$n_{\alpha\beta}^0(0)$	$\tau_{\alpha\beta}$	$\tau_{\alpha\beta}^0$
W^{RF}	++	4.4	2.25	4.5	4.5	5.5
	+-	4.1	8.5	3	1.5	1.25
	--	6.2	6	8.5	3.5	4
W^{CG1}	++	4.4	5	5	14	4.25
	+-	4.1	30	8	45	5
	--	6.2	14	10	25	4.5
W^{CG2}	++	4.4	3.5	3.5	11	4.5
	+-	4.1	11	6	10	3
	--	6.2	9.5	9.5	8	4.5
W^{PR}	++	4.9	3	4.5	5.5	4
	+-	3.5	3.75	3.25	6.5	1.75
	--	4.9	9.5	5	50	4

Com es veu a la taula 3.6, en el cas dels potencials NO de RF, $n_{+-}(0) > n_{+-}^0(0)$, $n_{++}(0) < n_{++}^0(0)$ i $n_{--}(0) < n_{--}^0(0)$, la qual cosa indica que la interacció coulombiana afavoreix la formació de parelles de ions de càrrega oposada i dificulta la formació de parelles de ions amb la mateixa càrrega. Anàlogament, pel que fa als temps de vida mitja, $\tau_{+-} > \tau_{+-}^0$, i $\tau_{++} < \tau_{++}^0$ i $\tau_{--} < \tau_{--}^0$. Aquests temps de vida, però, són molt semblants al considerar W^{RF} o W^{RFO} , d'on deduïm que les parelles de ions que s'observen en cada configuració no són parelles estables sino que només corresponen a ions amb trajectòries properes. La interacció coulombiana modifica les probabilitats

de que les trajectòries dels ions siguin més o menys properes del que ho serien si corresponguessin a esferes neutres, i si bé apropa les trajectòries dels ions de càrrega oposada no aconsegueix que es mantinguin junts prou temps com per poder considerar que formen un parella estable.

En canvi, en el cas dels tres potencials OS les $\tau_{\alpha\beta}$ dels tres tipus de parelles de ions són més grans que les $\tau_{\alpha\beta}^0$ respectives, tant més grans quan més fons és el primer mínim de la corresponent interacció, la qual cosa implica que l'estabilitat de les parelles de ions està directament relacionada amb la fondària del primer mínim de la interacció. $n_{+-}(0)$ i $n_{--}(0)$ també són més grans que $n_{+-}^0(0)$ i $n_{--}^0(0)$, essent de nou més grans quan el primer mínim de la corresponent interacció és més profund. Aquests resultats indiquen que **les interaccions oscil·latòries de curt abast són les responsables de la formació de parelles de ions estables, especialment quan la primera oscil·lació és més accentuada**, i que aquest fenomen és independent de que els ions tinguin càrregues oposades o no.

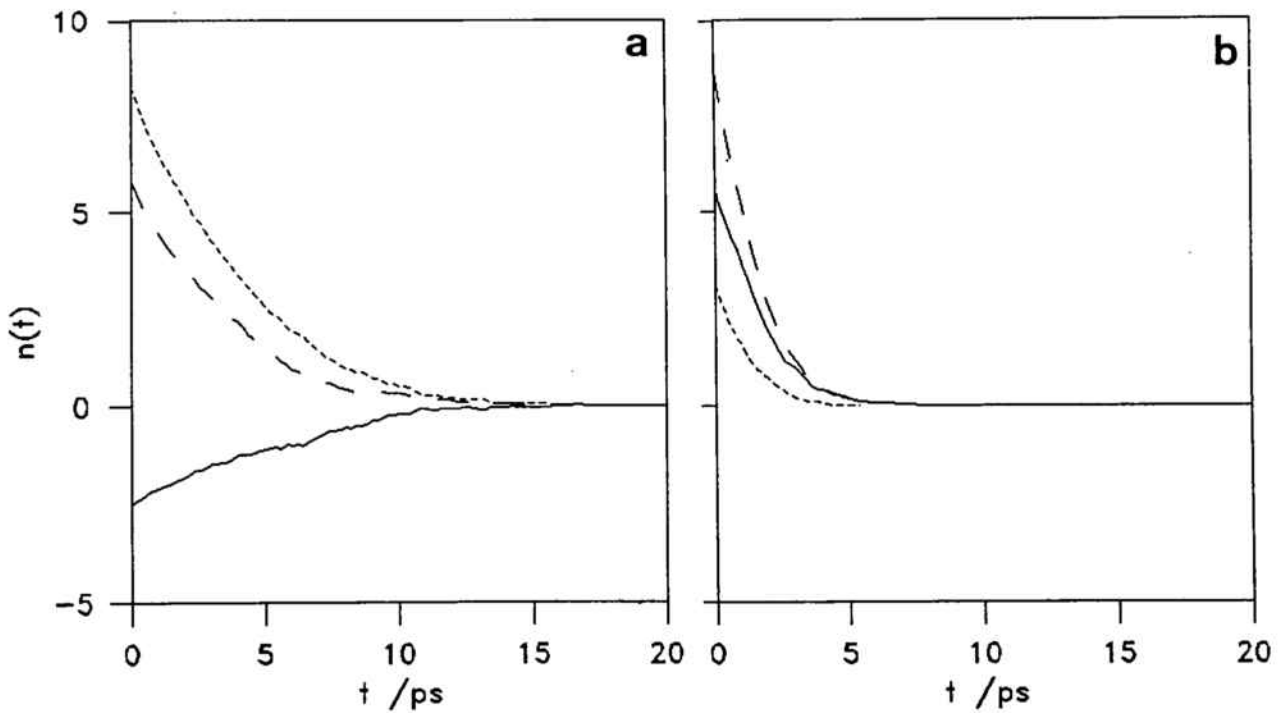
De tota manera però, els valors de $n_{\alpha\beta}(0)$ i $\tau_{\alpha\beta}$ també estan afectats per altres efectes menys directes que les interaccions. Així, els valors de $n_{\alpha\alpha}(0)$ i $\tau_{\alpha\alpha}$ associats a parelles de ions de la mateixa classe en el cas dels potencials W^{CG1} no coincideixen amb els de W^{CG2} , encara que en aquests dos potencials les interaccions entre ions iguals són les mateixes. Aquestes diferències són atribuïbles a la possible formació d'agregats iònics de més de dos ions en el cas de W^{CG1} . El pou tant profund de $W_{+-}^{CG1}(r)$ afavoreix la formació d'un gran nombre de parelles de ions diferents i possiblement d'associacions de tres ions del tipus $- + -$ o $+ - +$. Aquest fenomen, junt amb el fet de que hem considerat un valor de R_{--} bastant gran, ens fa pensar que hem contabilitzat algunes parelles d'anions que formen part d'una cadena $- + -$. En canvi, com que R_{++} és més petit, encara que els cations d'una cadena $+ - +$ estiguin col·locats de manera semblant als anions de les cadenes $- + -$, no considerem que estiguin aparellats.

D'altra banda, les diferències entre els resultats corresponents als potencials d'esferes toves W^{RF0} , W^{CG10} i W^{CG20} , posen de manifest que els valors de $n_{\alpha\beta}^0(0)$ i $\tau_{\alpha\beta}^0$ no depenen només de la concentració i de $R_{\alpha\beta}$ (que coincideixen en els tres casos), sino que també depenen de la posició i forma de la paret repulsiva (que no són exactament les mateixes), és a dir,

del tamany del les esferes, o sent més precisos, de l'espai comprès entre la superfície de cada partícula i una esfera concèntrica de radi $R_{\alpha\beta}$.

La diferència entre els efectes de les interaccions en els fenòmens d'associació iònica pot visualitzar-se amb la representació gràfica de les funcions $n_{\alpha\beta}^d(t)$ definides a (3.2.14).

Quan la repulsió coulombiana és la interacció predominant, com en el cas dels potencials de W^{RF} , $n_{\alpha\alpha}(t) < n_{\alpha\alpha}^0(t)$ i $n_{\alpha\alpha}^d(t)$ és negativa amb una forma exponencial invertida (veure la figura 3.7a), però si predomina l'atracció coulombiana, $n_{+-}(t) > n_{+-}^0(t)$ i $n_{+-}^d(t)$ és positiva amb una forma aproximadament exponencial (veure la figura 3.7b). En canvi, quan la interacció predominant és la part oscil·latòria, la forma de $n_{\alpha\beta}^d(t)$ és la de la figura 3.8 independentment de que els ions siguin iguals o diferents.



Figures 3.7 $n_{\alpha\beta}(t)$, $n_{\alpha\beta}^0(t)$ i $n_{\alpha\beta}^d(t)$ obtingudes al considerar els potencials no oscil·latoris de W^{RF} :

a) Corresponents a les parelles d'anions associats.

b) Corresponents a les parelles d'un catió i un anió associats.

— — $n_{\alpha\beta}(t)$; - - - - $n_{\alpha\beta}^0(t)$; ——— $n_{\alpha\beta}^d(t) = n_{\alpha\beta}(t) - n_{\alpha\beta}^0(t)$.

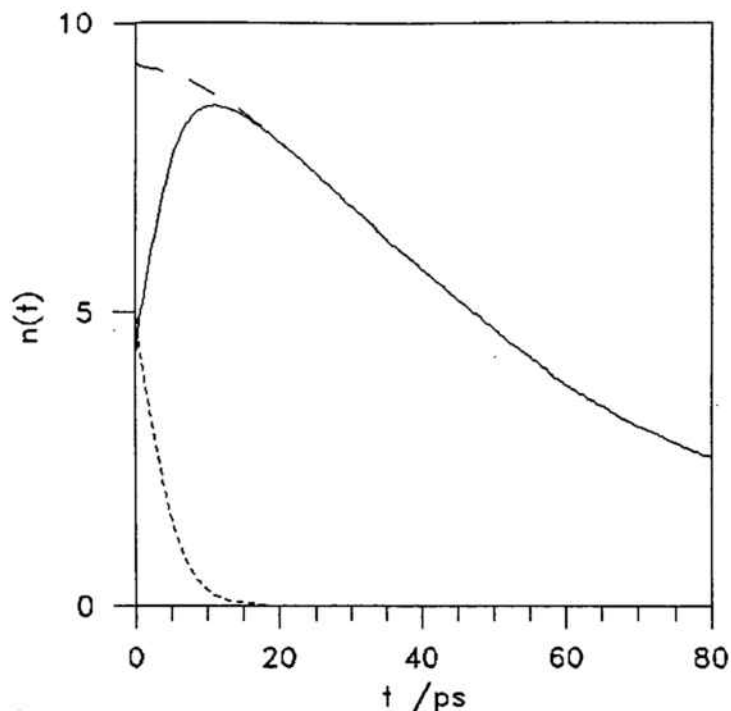
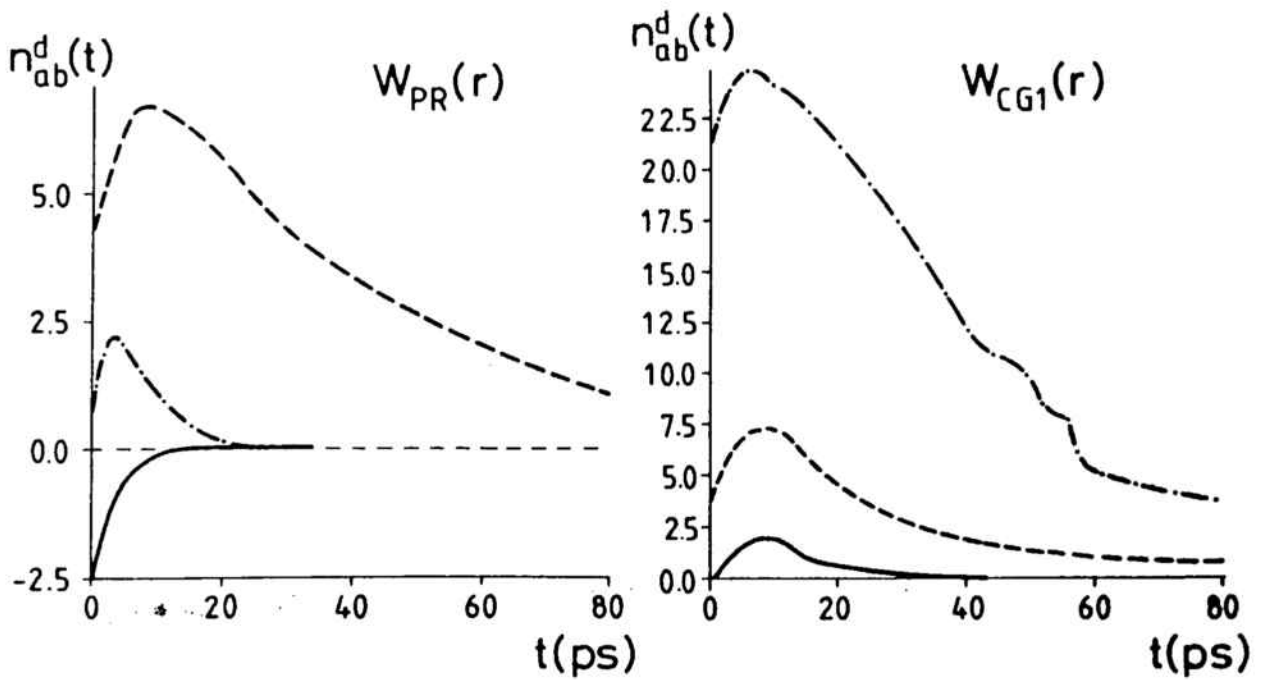
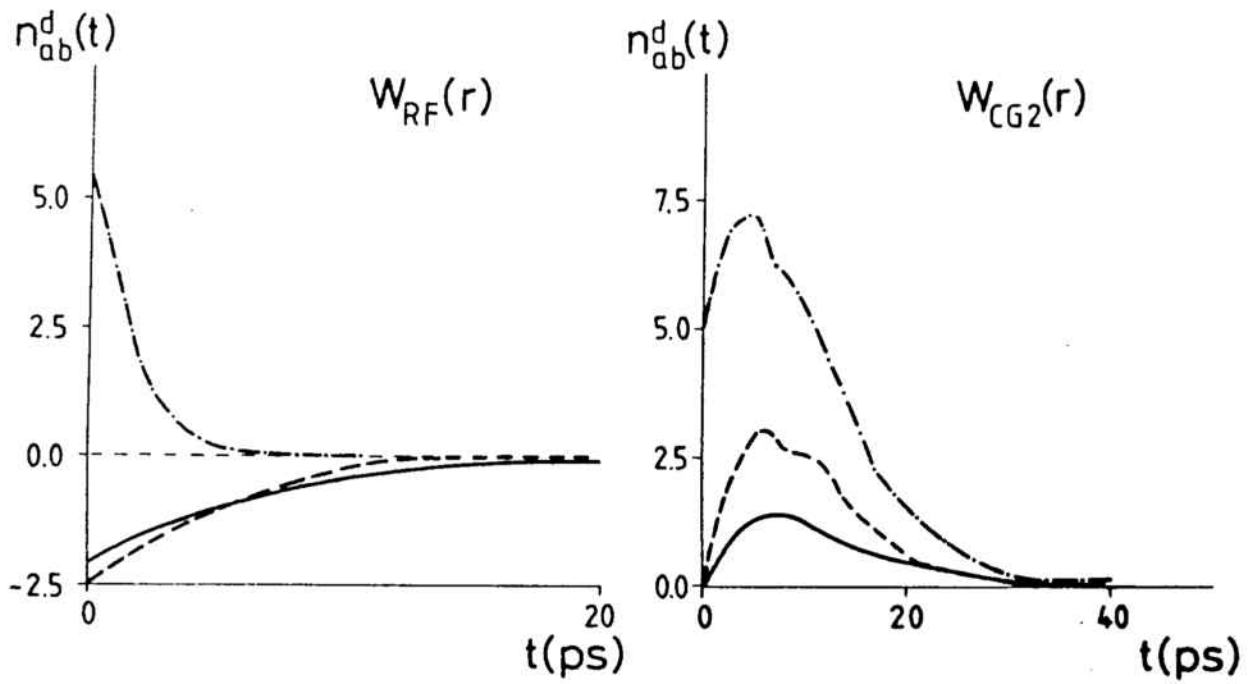


Figura 3.8 $n_{--}(t)$, $n_{--}^0(t)$ i $n_{--}^d(t)$ obtingudes al considerar els potencials oscil.latoris W^{PR} .

— $n_{--}(t)$; - - - - $n_{--}^0(t)$; ——— $n_{--}^d(t) = n_{--}(t) - n_{--}^0(t)$.

OBSERVACIÓ: L'escala d'aquesta figura és diferent a la de les figures 3.7.

A les figures 3.9 (següent pàgina), on hem representat (amb escales diferents) totes les funcions $n_{\alpha\beta}^d(t)$, pot observar-se com en el cas dels potencials OS sempre predomina l'efecte de la interacció oscil.latòria en front de la coulombiana, excepte en la $n_{++}^d(t)$ del potencial de W^{PR} . Les oscil.lacions de W_{++}^{PR} són tan petites (veure les figures 3.1c i 3.2a) que els seus efectes no predominen sobre els de la repulsió coulombiana.



Figures 3.9 $n_{\alpha\beta}^d(t)$ obtingudes al considerar diferents potencials.

a) W^{RF} . b) W^{CG1} . c) W^{CG2} . d) W^{PR} .

— $n_{++}^d(t)$; - - - $n_{--}^d(t)$; - · - · - $n_{+-}^d(t)$.

OBSERVACIÓ: Les escales són diferents a cada figura.

3.4 ESTUDI COMPARATIU CONSIDERANT DIFERENTS FUNCIONS MEMÒRIA

En aquesta secció comparem els resultats de les simulacions de DL dels quatre models del tipus 'b' del NaCl dissolt en aigua, és a dir, amb els mateixos potencials efectius de PR i diferents funcions memòria (veure l'apartat 3.2.a). Al primer apartat, després de comentar els resultats de les propietats estructurals, comparem els de les de transport, i al segon comparem els resultats relatius a l'associació iònica.

3.4.a PROPIETATS ESTRUCTURALS I DE TRANSPORT

Com que les funcions de distribució radial només depenen del potencial que es consideri, les $g(r)$ corresponents als diferents models del tipus 'b' han de coincidir. Les $g(r)$ que hem obtingut satisfan aquesta condició dins dels marges d'error amb que les hem calculat. S'ha de tenir en compte que hem hagut de promitjar un gran nombre de configuracions per tal d'eliminar els efectes de les fluctuacions. Al treballar amb una densitat de ions per unitat de volum tant baixa (1.2×10^{-3} ions/Å³) les possibles fluctuacions de les $g(r)$ al voltant dels primers màxims poden ser bastant importants, sobretot si es formen parelles de ions associats amb temps de vida grans.

Pel que fa a les propietats de transport, els coeficients d'autodifusió D_{α}^s que hem obtingut al considerar $M^A(t) = M^0 \exp(-bt)$ (model b1) coincideixen, dins dels marges d'error ($\pm 5\%$), amb els que hem obtingut al considerar $M^B(t) = 2\gamma^B \delta(t)$ (model b2), la qual cosa era previsible perquè, com ja hem observat a l'apartat 3.2.a, $M^A(t)$ i $M^B(t)$ són equivalents en el règim difusiu. En canvi els D_{α}^s que hem obtingut al considerar $M^C(t) = 2\gamma^C \delta(t)$ (model b3 amb $\gamma_c = \gamma_B / 10$) són unes deu vegades més grans que els del model b2, la qual cosa també era previsible perquè les forces de fregament són deu vegades menys intenses. Els D_{α}^s corresponents al model b4 ($M^D(t) = 0$) no els hem pogut calcular perquè els ions no assolixen el règim difusiu, la qual cosa és lògica perquè aquest model, al no intervenir la forces de fregament ni les estocàstiques, correspon a un gas i no a un líquid, al menys a la densitat de ions que l'hem estudiat. Així, com pot comprovar-se a la taula 3.7, **els coeficients d'autodifusió estan fortament influenciats pels coeficients de fregament que es considerin.**

De nou, com ja hem observat a la secció anterior, els valors de D_{α}^s són lleugerament inferiors, als respectius D_{α}^{∞} (veure la taula 3.7, $0.7 < D_{\alpha}^s/D_{\alpha}^{\infty} < 1$), la qual cosa l'hem atribuït als efectes de les interaccions. Com es pot veure a la taula 3.7, la relació $D_{\alpha}^s/D_{\alpha}^{\infty}$ és més petita en el cas del model b3 que en el b2, el que posa de manifest que **els efectes de les interaccions en els valors dels coeficients d'autodifusió són més notables quan les forces de fregament i estocàstiques són menys importants**. S'ha de tenir en compte que, com que les forces estocàstiques estan relacionades amb el coeficient de fregament pel teorema de fluctuació dissipació (veure la secció 1.4), quan més petit sigui γ menys intenses són les forces estocàstiques.

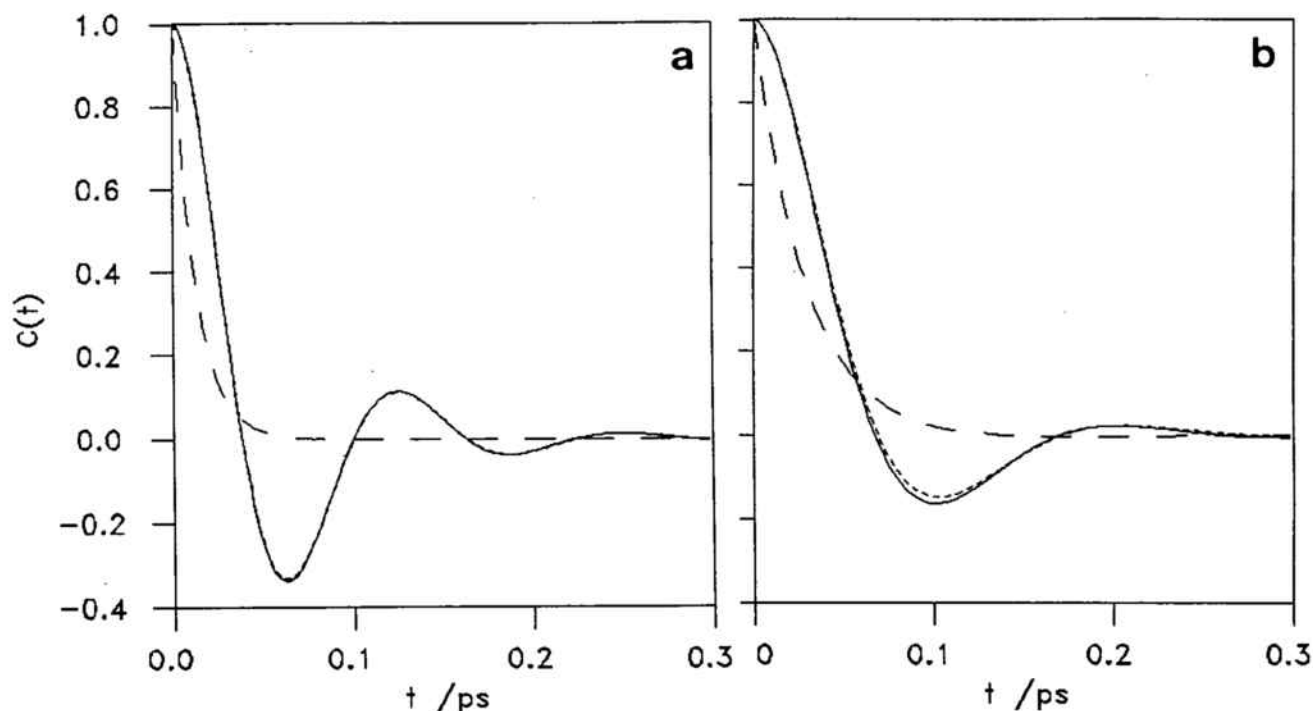
Taula 3.7 Coeficients d'autodifusió (en $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$) obtinguts al considerar diferents coeficients de fregament.

Model	γ	D_+^s	D_+^{∞}	D_+^s/D_+^{∞}	D_-^s	D_-^{∞}	D_-^s/D_-^{∞}
b2	γ^B	1.25	1.33	0.94	1.75	2.03	0.86
b3	$\gamma^B/10$	11.8	13.3	0.89	14.8	20.3	0.73
b4	0	-	-	-	-	-	-

Com es veu a la figura 3.10, malgrat que els coeficients d'autodifusió dels models b1 i b2 són coincidents, les funcions d'autocorrelació de velocitats són absolutament diferents, la qual cosa era del tot previsible ja que les funcions memòria $M^A(t)$ i les $M^B(t)$ són diferents. Aquest resultat, junt amb el fet de que els coeficients d'autodifusió d'ambós models són els mateixos, indica que **la forma de les funcions memòria només afecta al comportament dinàmic dels ions abans d'assolir el règim difusiu**, però que la difusivitat dels ions només depèn de quin sigui el coeficient de fregament mig associat a la corresponent funció memòria.

Com també es veu a la figura 3.10, les $C_{\alpha}^s(t)$ resultants de la simulació del model b1 són pràcticament coincidents amb les $C_{\alpha}^A(t)$ de l'expressió (3.2.5) corresponents a un ió no interactiu (a dilució infinita) amb la

mateixa $M^A(t)$. Aquest resultat confirma el fet de que en les simulacions de DL, les interaccions entre els ions afecten molt poc a les propietats dinàmiques, al menys a baixes concentracions.



Figures 3.10 Funcions d'autocorrelació de velocitats normalitzades:

a) dels cations (Na^+). b) dels anions (Cl^-).

———— Obtingudes considerant $M^A(t) = M^0 \exp(-bt)$.

- - - - Obtingudes considerant $M^B(t) = 2\gamma^B \delta(t)$.

..... $C^A(t)$ segons l'expressió (3.2.5). Corresponen a un ió que es mou d'acord amb l'equació de Langevin generalitzada amb una funció memòria $M^A(t)$.

3.4.b ASSOCIACIÓ IÒNICA

Com que les funcions de distribució radial resultants de considerar models amb els mateixos potencials i funcions memòria diferents coincideixen (dins dels marges d'error), els percentatges de ions aparellats $n_{\alpha\beta}(0)$ també són els mateixos ($n_{++}(0)=3$, $n_{+-}(0)=3.75$ i $n_{--}(0)=9.5$) dins un interval de precisió de ± 0.25). Aquests resultats, que són coherents amb la teoria, són contraris als resultats de Degreève (1988). Segons els seus resultats, obtinguts també a partir de simulacions de DLO de diferents models amb els

mateixos potencials i diferents coeficients de fregament, el nombre de parelles de ions associats en cada configuració canvia d'un model a l'altre. La inconsistència dels resultats de Degreve creiem que és deguda a que les seves simulacions són massa curtes, és a dir, amb poques configuracions, i no té prou estadística per a eliminar les incerteses de les $g(r)$ produïdes per les fluctuacions, i per tant, les diferències que detecta entre els nombres de parelles de ions associats segurament són errors estadístics.

Pel que fa a les funcions $n_{\alpha\beta}(t)$ i els corresponents $\tau_{\alpha\beta}$, els resultats que hem obtingut al considerar el model b1 coincideixen amb els del model b2, la qual cosa sembla indicar que els fenòmens d'associació iònica no es veuen afectats pel comportament dinàmic a escales de temps de l'ordre dels temps de relaxació de la $C^s(t)$. S'ha de recordar que, encara que la forma de les funcions memòria $M_{\alpha}^A(t)$ del model b1 sigui molt diferent de la de les funcions $M_{\alpha}^B(t)$ del model b2, els coeficients de fregament mitjos associats a les funcions $M_{\alpha}^A(t)$ coincideixen amb γ_{α}^B .

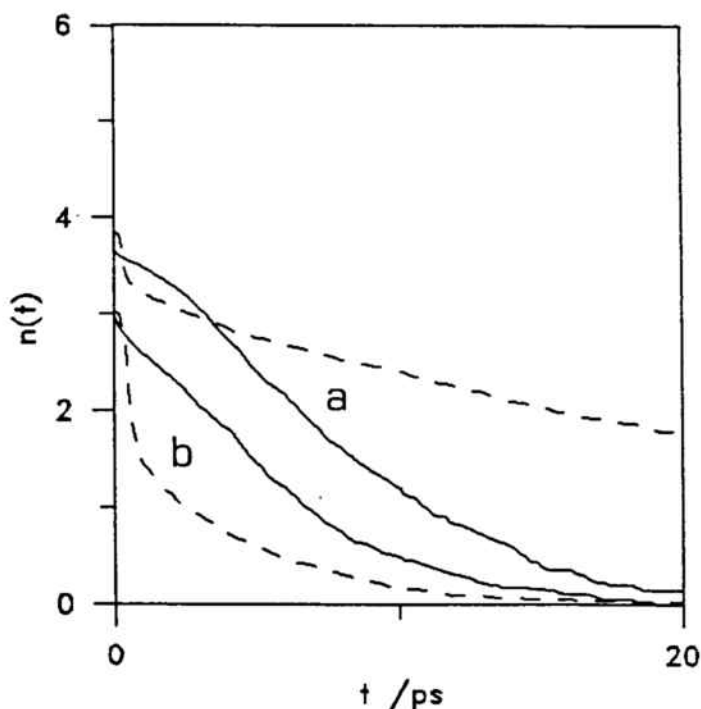
En canvi, les funcions $n_{\alpha\beta}(t)$ i, per tant, els valors de $\tau_{\alpha\beta}$ que hem obtingut al considerar els models b2 (o b1), b3 i b4 són molt diferents (veure la taula 3.8). Aquest resultat posa de manifest que les funcions $n_{\alpha\beta}(t)$ i, en concret, $\tau_{\alpha\beta}$ depenen de la intensitat de les forces de fregament i estocàstiques.

Taula 3.8 Temps de vida mitja (en ps) obtinguts al considerar diferents coeficients de fregament.

Model	γ	τ_{++}	τ_{++}^0	τ_{+-}	τ_{+-}^0	τ_{--}	τ_{--}^0
b2	γ^B	5.5	4.0	6.5	1.75	50	4.0
b3	$\gamma^B/10$	1.0	0.75	3.5	0.5	21	1.0
b4	0	4.5	0.5	28	0.4	75	0.6

Com es veu a la taula 3.8, en el cas dels sistemes d'esferes neutres els $\tau_{\alpha\beta}^0$ són més petits quan més petit és el coeficient de fregament, la qual cosa és del tot coherent amb el fet de que el temps que triguen en creuar-se dues partícules que no interactuen està relacionat amb la seva difusivitat. En el cas dels sistemes iònics, però, ja no s'observa el mateix comportament. Per tal d'entendre aquest comportament ens fixarem en les funcions $n_{\alpha\beta}(t)$.

En els casos dels models b2 i b3, les funcions $n_{\alpha\beta}(t)$ tenen una forma aproximadament exponencial (que decau més lentament en el cas del model b2), però en les del model b4 la seva forma fa pensar en la superposició de dos exponencials amb $n_{\alpha\beta}(0)$ i $\tau_{\alpha\beta}$ diferents (veure la figura 3.11).



Figures 3.11 Funcions $n_{\alpha\beta}(t)$ corresponents a:
a) parelles de cations i anions. b) parelles de cations.
—— Obtingudes considerant $M^B(t)=2\gamma^B\delta(t)$.
--- Obtingudes considerant $M^D(t)=0$.

La forma de les funcions $n_{\alpha\beta}(t)$ en el cas del model b4 suggereix que es formen dos tipus de parelles de ions associats diferents, unes amb un temps

de vida molt curt i unes altres amb un temps de vida bastant més llarg. És a dir, que es formen parelles inestables degudes a que les trajectòries de dos ions són prou properes, i parelles molt estables (més que en els models b2 i b3) lligades pel primer mínim del potencial.

En absència de forces de fregament i estocàstiques (model b4), els ions només es veuen sotmesos a les seves propies interaccions. Quan dos ions s'apropen a distàncies inferiors a $R_{\alpha\beta}$ vol dir que tenen prou energia cinètica per superar les forces repulsives que es fan abans d'arribar al primer màxim del potencial, i el més probable és que passin l'un molt prop de l'altre i després se separin (parelles inestables). Però si en aquest procés la seva energia cinètica disminueix i es queden atrapats en el primer mínim del potencial (parelles estables), no se separaran fins que rebin prou energia per a poder-se deslligar, i aquesta només pot venir de l'interacció amb un tercer ió, la qual cosa és molt poc probable.

El procés que acabem de descriure també es produeix en el cas dels models b2 i b3, però modificat per l'acció de les forces de fregament i estocàstiques de manera que ja no pot diferenciar-se entre les parelles de ions estables i les inestables. D'una banda, com que les forces de fregament disminueixen l'energia cinètica, aquestes forces afavoreixen el fet de que dos ions que s'apropen una distància inferior a $R_{\alpha\beta}$ quedin aparellats, i un cop s'han aparellat dificulten la seva separació. D'altra banda, però, com que les forces estocàstiques compensen l'energia que es dissipa per culpa del fregament, aquestes segones forces augmenten les probabilitats de que dos ions aparellats guanyin prou energia per a deslligar-se. Així, **el temps de vida mitja de les parelles de ions depèn del balanç dels efectes oposats de les forces de fregament i les forces estocàstiques i dels efectes cohesius del primer mínim del potencial.**

Com es veu a la taula 3.8, comparant els temps de vida mitjos del model b2 amb els del b3, quan els coeficients de fregament disminueixen, i per tant les forces de fregament i les forces estocàstiques es fan més petites (ambdues forces estan relacionades pel teorema de fluctuació dissipació), els temps de vida mitja també disminueixen. Ara bé, tenint en compte els resultats del model b4, sembla raonable pensar que quan els coeficients de fregament siguin prou petits i es comenci a poder diferenciar entre les

parelles de ions estables i les inestables, el temps de vida mitja de les inestables disminuirà a mida que disminueixi el coeficient de fregament (la difusivitat de les partícules augmentarà), però el temps de vida de les estables anirà augmentant (la intensitat de les forces estocàstiques disminueix amb el coeficient de fregament i la probabilitat de que dos ions aparellats guanyin prou energia per a deslligar-se també disminueix).

Finalment, tenint en compte el que hem dit al final de la secció anterior referent a la forma de les funcions $n_{\alpha\beta}^d(t)$, a les figures 3.12 i 3.13 s'observa com en els diferents models i per als tres tipus de parelles possibles, excepte en el cas de les parelles de cations del model b2, els efectes del primer mínim de la interacció oscil·latòria favorables a l'associació iònica predominen en front dels efectes de la interacció coulombiana.

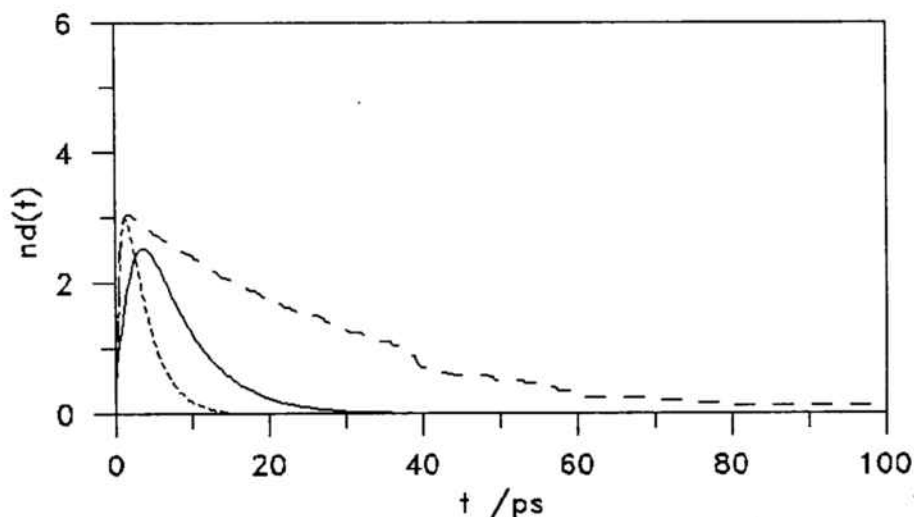
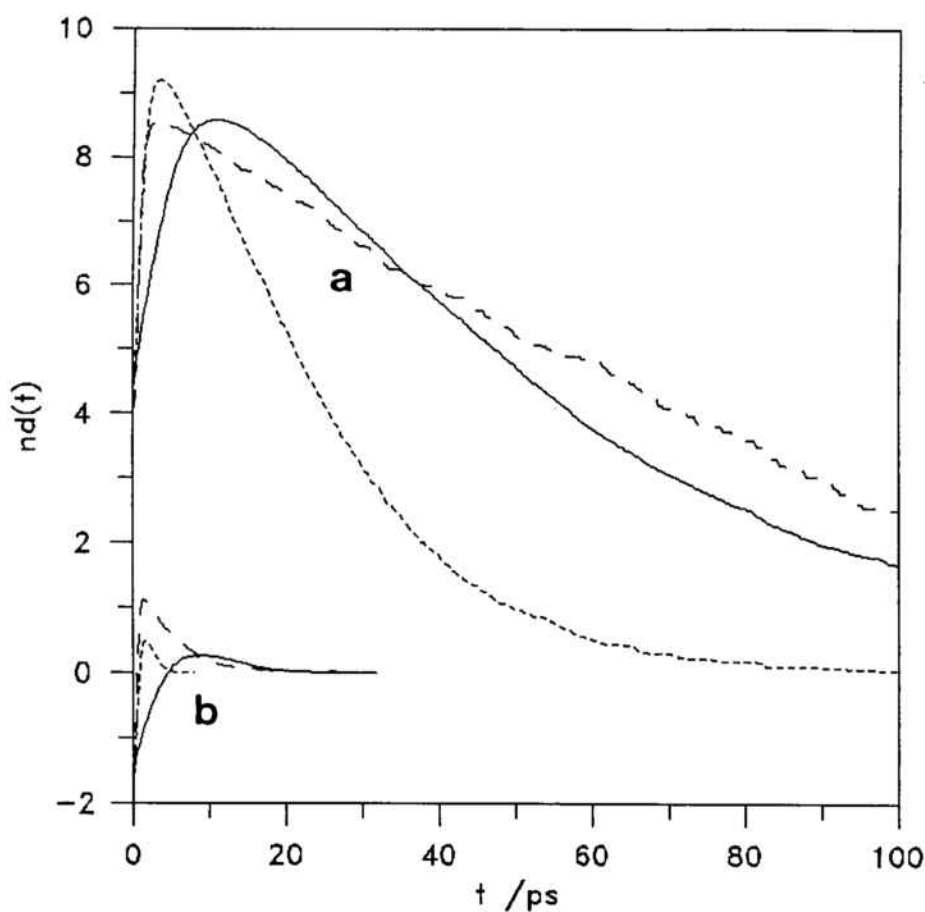


Figura 3.12 Funcions $n_{+-}^d(t)$ obtingudes al considerar funcions memòria diferents.

$$\text{—} M_+^B(t)=2\gamma_+^B\delta(t); \text{---} M_+^C(t)=2\gamma_+^C\delta(t); \text{- - - -} M_+^D(t)=0. (\gamma_+^C=\gamma_+^B/10)$$



Figures 3.13 Funcions $n_{\alpha\alpha}^d(t)$ entre ions iguals obtingudes al considerar funcions memòria diferents. a) $n_{--}^d(t)$. b) $n_{++}^d(t)$.

$$\text{—} M_+^B(t)=2\gamma_+^B\delta(t); \text{---} M_+^C(t)=2\gamma_+^C\delta(t); \text{- - - -} M_+^D(t)=0. (\gamma_+^C=\gamma_+^B/10)$$

Al final de la secció anterior hem atribuït la forma de la funció $n_{++}^d(t)$ corresponent al model b2 (el model b2 coincideix amb el model a4) a que el primer mínim de W_{++}^{PR} és massa petit per a que els seus efectes predominin en front dels de la repulsió coulombiana. Aquest fet, però, no és tant evident en els models b3 i b4.

A la figura 3.14, on hem ampliat les funcions $n_{++}^d(t)$ de la figura 3.13b, s'observa com per a $t=0$ $n_{++}^d(t)$ és negativa en els tres models, és a dir, que $n_{++}(0)$ és més petit que $n_{++}^0(0)$ (veure la taula 3.6). Uns instants després de $t=0$ $n_{++}^d(t)$ es fa clarament positiva en els models b3 i b4, però

en el model b2 no. Aquest resultat indica que el grau de predomini dels efectes de la interacció coulombiana en front dels d'un primer mínim poc profund, o viceversa, s'ha d'analitzar descomposant-lo en els efectes sobre el percentatge de ions aparellats i en els efectes sobre els temps de vida mitja. Aleshores, és evident que els efectes de la repulsió coulombiana contraris a l'aparellament dels cations predominen en front dels efectes favorables del primer mínim de $W_{++}^{PR}(r)$, però el temps que estan aparellats ve condicionat per les forces de fregament i estocàstiques. Així, en els models b3 i b4, on les forces de fregament i estocàstiques són més petites que en el model b2 (o nul·les), els efectes de cohesió del primer mínim de W_{++}^{PR} predominen en front dels efectes repulsius de la interacció coulombiana. En canvi, en el model b2 no queda clar quin dels dos efectes predomina.

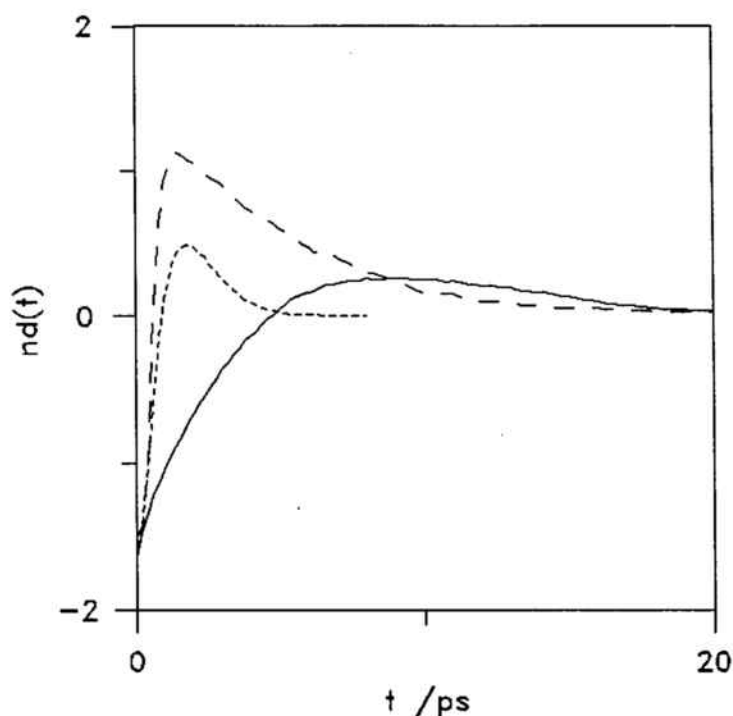


Figura 3.14 Ampliació de les funcions $n_{++}^d(t)$ de la figura 3.13b.

$$\text{—} M_+^B(t) = 2\gamma_+^B \delta(t); \text{---} M_+^C(t) = 2\gamma_+^C \delta(t); \text{- - - -} M_+^D(t) = 0. (\gamma_+^C = \gamma_+^B / 10)$$

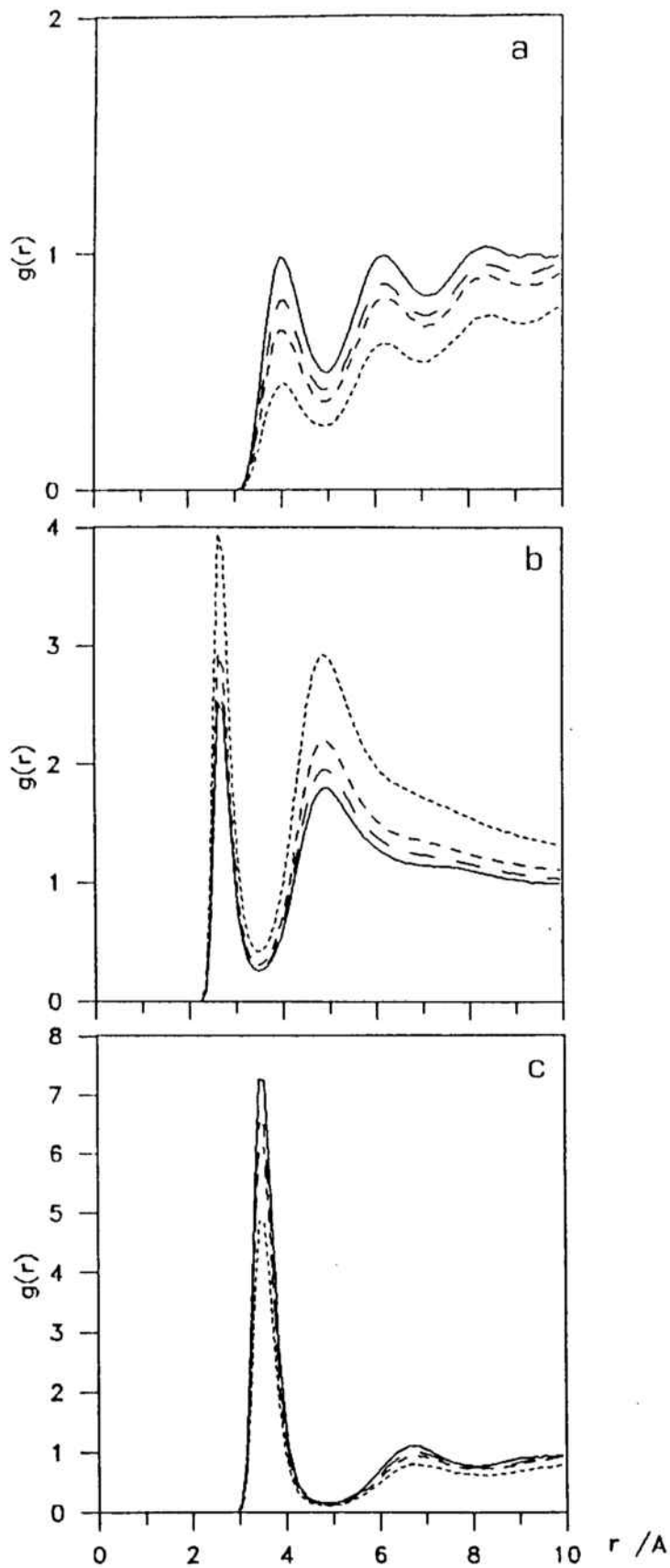
3.5 ESTUDI DE LES PROPIETATS DELS IONS EN FUNCIÓ DE LA CONCENTRACIÓ

En aquesta secció presentem els resultats corresponents a la part c de l'estudi que estem fent de diferents models al nivell MM del NaCl dissolt en aigua (veure l'apartat 3.2.a). Aquesta part consisteix en un estudi de com canvien les propietats dels ions en funció de la concentració quan se simula el model resultant de considerar els potencials de PR i les funcions memòria $M^B(t)=2\gamma^B\delta(t)$ (model b2 o a4). Aquest model l'hem estudiat a les concentracions de 0.1M, 0.5M, 1M i 2M. Com a les dues seccions anteriors, al primer apartat, comparem les propietats estructurals i de transport, i al segon comparem els resultats relatius a l'associació iònica.

Per tal d'analitzar el grau d'influència de les interaccions oscil·latòries en l'evolució de les propietats dels ions amb la concentració, hem realitzat tres simulacions auxiliars, a 0.5M, 1M i 2M, considerant els potencials no oscil·latoris de RF i la mateixa funció memòria $M^B(t)$ (model a1).

3.5.a PROPIETATS ESTRUCTURALS I DE TRANSPORT

Les funcions de distribució radial que hem obtingut a diferents concentracions considerant els potencials de PR són les de les figures 3.15. Com es veu en aquestes figures, **a mida que augmenta la concentració les $g_{\alpha\alpha}(r)$ entre ions iguals es fan més grans (els màxims són més alts i els mínims menys baixos) i les $g_{+-}(r)$ entre ions diferents es fan més petites.** Les $g(r)$ que s'obtenen al considerar els potencials de RF (veure les figures 3.16), malgrat ser molt diferents que les obtingudes amb els potencials de PR, també evolucionen amb la concentració amb el mateix comportament qualitatiu. Anàlogament, Kusalik i Patey (1988), estudiant altres dissolucions electrolítiques amb potencials efectius molt diferents als que hem estudiat a la secció 3.3, també han trobat la mateixa dependència de les $g(r)$ amb la concentració. Aquests resultats suggereixen que **el comportament qualitatiu que hem descrit de l'evolució de les $g(r)$ amb la concentració està associat a les interaccions coulombianes i es veu poc afectat per les interaccions de curt abast.**

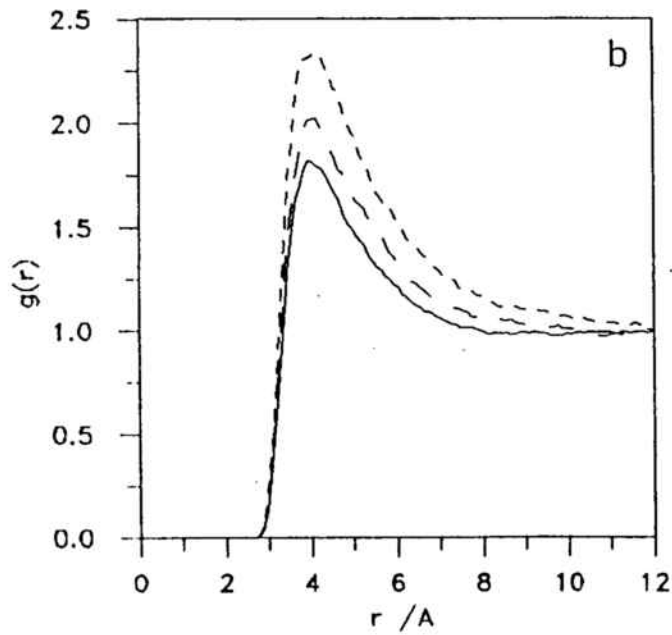
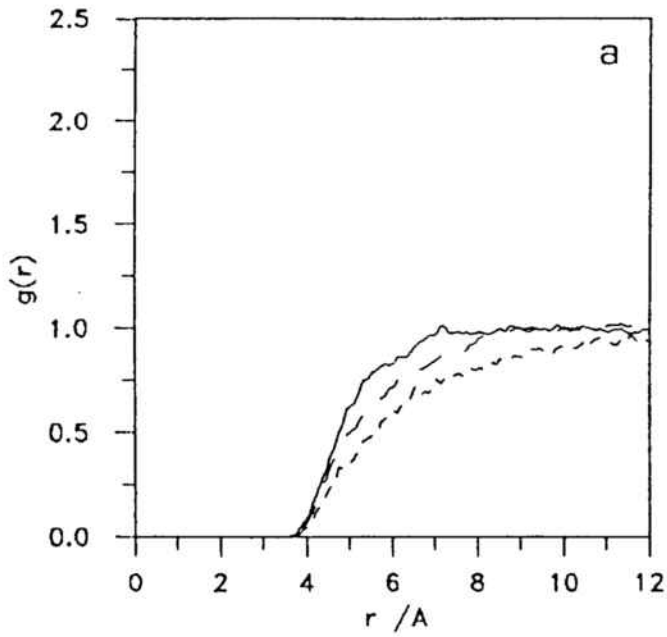


Figures 3.15 Funcions de distribuci3 radial que hem obtingut a diferents concentracions considerant els potencials W^{PR} .

a) $g_{++}(r)$. b) $g_{+}(r)$. c) $g_{-}(r)$.

— 2M; — — 1M; - - - 0.5M; - - - - 0.1M.

OBSERVACI3: Les escales s3n diferents a cada figura



Figures 3.16 Funcions de distribuci3 radial que hem obtingut a diferents concentracions considerant els potencials W^{RF} .

a) $g_{--}(r)$. b) $g_{+-}(r)$.

— 2M; - - 1M; - · - 0.5M.

El comportament de les $g_{++}(r)$ 3s semblant al de les $g_{--}(r)$.

En aquest estudi de les funcions de distribució radial que hem fet aplicant la DL no hem observat cap comportament anòmal a concentracions elevades, la qual cosa ens fa pensar que els problemes que s'han trobat Kusalik i Patey (1988) a l'estudiar al nivell de MM les dissolucions del NaCl en aigua poden ser deguts a que no han considerat uns potencials efectius prou realistes o a algun problema intrínsec de les aproximacions HNC.

Pel que fa als coeficients d'autodifusió, a la taula 3.9 comparem els resultats que hem obtingut amb les dades experimentals. A l'apartat 3.3.a hem argumentat que el fet de que els valors de D_{α}^s siguin més petits que els dels coeficients a dilució infinita D_{α}^{oo} és degut a les interaccions entre els ions. Aquest argument es veu reforçat amb aquests nous resultats ja que a mida que augmenta la concentració, i per tant les interaccions entre els ions són més importants, els D_{α}^s disminueixen. A més a més aquesta disminució és menys accentuada al considerar potencials NO que comporten forces de curt abast menys intenses que els potencials OS.

Taula 3.9 Coeficients d'autodifusió (expressats en $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$) que hem obtingut a diferents concentracions considerant els potencials W^{RF} i W^{PR} , comparats amb els obtinguts experimentalment (Tyrell i Harris, 1984).

	D_{+}^s			D_{-}^s		
	W^{RF}	W^{PR}	Exp.	W^{RF}	W^{PR}	Exp.
dilució infinita	--	--	1.33	--	--	2.03
0.1M	--	1.29	1.31	--	1.98	1.95
0.5M	1.31	1.25	1.28	2.02	1.85	1.85
1M	1.30	1.25	1.23	1.93	1.75	1.78
2M	1.27	1.15	1.13	1.84	1.40	1.66

Com pot comprovar-se a taula 3.9, els D_{α}^s corresponents als potencials de PR concorden força bé amb els experimentals, excepte en els cas dels anions a 2M, mentres que els que hem obtingut considerant els potencials de RF disminueixen massa poc a mida que augmenta la concentració. La tendència d'aquests resultats semblen posar de manifest que els potencials efectius no oscil·latoris no van tan bé com els que sí que ho són. Així i tot, però, no podem treure conclusions definitives sobre la validesa dels dos models perquè, com ja hem comentat a l'apartat 3.3.a, les imprecisions amb que calculem els D_{α}^s (de l'ordre de $0.05 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) no són gaire més petites que les variacions dels valors de D_{α}^s , i no s'ha d'oblidar que en les simulacions de DL que hem fet no hem tingut en compte les interaccions hidrodinàmiques. A més a més, també s'ha de tenir en compte que hem considerat vàlida la hipòtesi de l'additivitat en tots els casos, la qual cosa pot ser incorrecte a les concentracions més elevades, especialment a 2M. Això podria explicar el fet de que la difusivitat dels anions sigui massa petita al considerar els potencials de PR a una concentració 2M.

3.5.b ASSOCIACIÓ IÒNICA

Com pot veure's a la taula 3.10, el percentatge de ions aparellats augmenta amb la concentració. Aquest resultat és del tot lògic ja que a mida

Taula 3.10 Percentatges de ions aparellats que hem obtingut a diferents concentracions considerant els potencials W^{PR} , comparats amb els que hem obtingut al considerar els potencials d'esferes toves W^{PRO} .

	$n_{++}(0)$	$n_{++}^0(0)$	$n_{+-}(0)$	$n_{+-}^0(0)$	$n_{--}(0)$	$n_{--}^0(0)$
0.1M	0.15	0.4	0.55	0.3	0.7	0.5
0.5M	1.25	2	2	1.5	4.5	2.25
1M	3	4.5	3.75	3.25	9.5	5
2M	7	7.25	7.25	6.5	20	9.5

que augmenta la concentració els ions han d'estar més junts i la probabilitat de que un ió passi a una distància inferior a $R_{\alpha\beta}$ d'un altre és més elevada i, per tant, la probabilitat de que s'aparellin també ho és.

En el cas del sistema d'esferes neutres el valor de $n_{\alpha\beta}^0(0)$, un cop fixat $R_{\alpha\beta}$, depèn bàsicament de la relació entre el nombre de partícules i el volum que han d'ocupar. Les petites diferències que s'observen a una determinada concentració entre $n_{++}^0(0)$ i $n_{--}^0(0)$ (les hem calculat amb el mateix valor de $R_{\alpha\beta}$) són degudes, com ja hem comentat a l'apartat 3.3.b, a les petites diferències entre els tamanyes dels cations i els anions.

En el cas del sistema de ions que interactuen amb els potencials de PR, la probabilitat de que dos ions tinguin trajectòries prou properes per a poder-se associar també depèn de la relació entre el nombre de ions i el volum que han de ocupar, però la probabilitat de que s'associïn depèn, com també hem observat a l'apartat 3.3.b, de la fondària del primer mínim, essent més gran aquesta probabilitat quan més fons sigui aquest mínim.

Els valors que hem obtingut dels diferents valors dels temps de vida mitja els hem indicat a la taula 3.11. Com s'observa en aquesta taula, en el cas del sistema d'esferes neutres $\tau_{\alpha\beta}^0$ és independent de la concentració. Aquest resultat és coherent amb el fet de que aquests temps de vida

Taula 3.11 Temps de vida mitja dels ions aparellats que hem obtingut a diferents concentracions considerant els potencials W^{PR} , comparats amb els que hem obtingut al considerar els potencials d'esferes toves sense càrrega W^{PRO} .

	τ_{++}	τ_{++}^0	τ_{+-}	τ_{+-}^0	τ_{--}	τ_{--}^0
0.1M	5	4	7	1.75	46	4
0.5M	5	3.5	6.5	1.75	48	3.5
1M	5.5	4	6.5	1.75	50	4
2M	6	3.5	7	1.75	53	3

corresponen al temps mig que triguen en creuar-se dues partícules, la qual cosa només depèn de la seva difusivitat. Els coeficients d'autodifusió de les esferes, com que aquestes pràcticament no interactuen, es veuen molt poc afectats per la concentració i són molt propers als coeficients d'autodifusió a dilució infinita.

El resultat més destacable que hem obtingut, però, és que $\tau_{\alpha\beta}$ també és independent de la concentració en el cas del sistema de ions que interactuen amb els potencials de PR (veure la taula 3.11). Aquest resultat indica que els temps de vida mitja de les parelles de ions associats ve determinat fonamentalment per la profunditat del primer mínim de cada interacció. Així, les parelles d'anions són les més estables com a conseqüència del primer mínim tant marcat de $W_{--}^{PR}(r)$, i les parelles de cations són les menys estables ja que el primer mínim de W_{++}^{PR} és molt petit.

A la figura 3.17 de les funcions $n_{+-}(t)$ que hem obtingut a diferents concentracions es visualitza l'evolució general de les funcions $n_{\alpha\beta}(t)$ en funció de la concentració. Per a $t=0$ $n_{\alpha\beta}(t)$ és més gran quan més alta és la

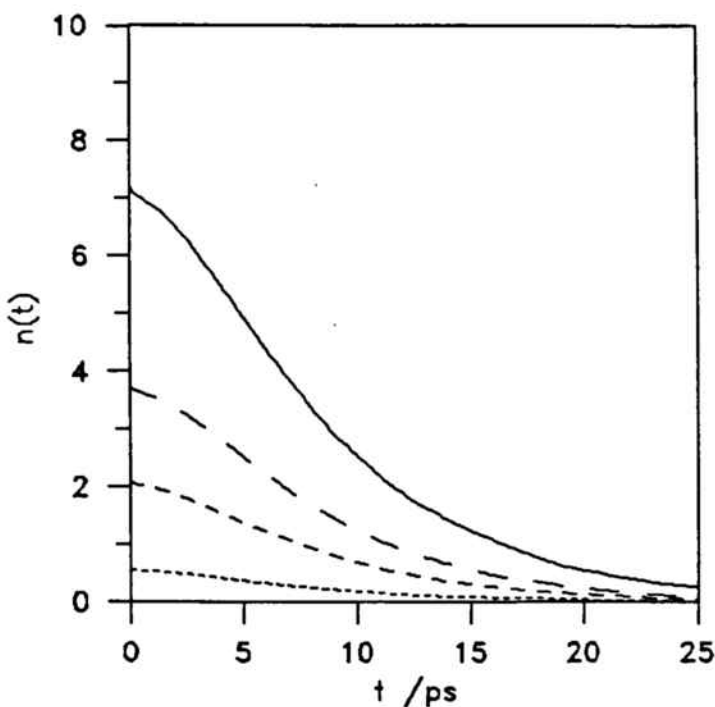


Figura 3.17 Funcions $n_{+-}(t)$ que hem obtingut a diferents concentracions.
 ——— 2M; — · — 1M; - - - 0.5M; - - - - 0.1M.

concentració, però el decaïment posterior de $n_{\alpha\beta}(t)$, i per tant $\tau_{\alpha\beta}$, és independent de la concentració. Aquest últim resultat es visualitza millor a la figura 3.18 de les funcions $n_{+-}(t)$ normalitzades, és a dir, de les funcions $n_{+-}(t)/n_{+-}(0)$, on es comprova que són pràcticament coincidents.

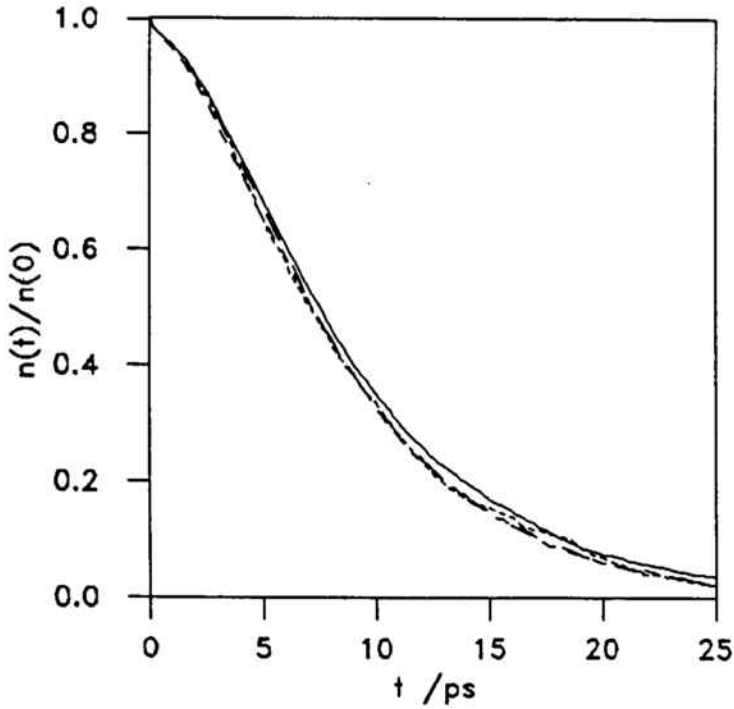


Figura 3.18 Funcions $n_{+-}(t)$ normalitzades. $n_{+-}(t)/n_{+-}(0)$.
 ——— 2M; — — 1M; - - - 0.5M; - - - - 0.1M.

CONCLUSIONS | PERSPECTIVES

CONCLUSIONS

DE LES SIMULACIONS DE DM DE SALS FOSES

SALS SUPERIÒNIQUES

1) S'ha observat que les funcions de distribució radial de l'AgI, el CuI, el CuBr i el CuCl obtingudes teòricament a partir de les equacions HNC considerant els potencials de Parrinello-Rhman-Vashista (PRV) tenen una bona concordància amb les que hem obtingut aplicant la DM. Aquesta concordància confirma que els potencials de PRV amb els paràmetres proposats per Stafford i Silbert (1989) permeten reproduir qualitativament l'estructura del CuCl fos obtinguda experimentalment per Eisenberg *et al.* (1982).

2) Entenent per comportament superiònic el fet de que la conductivitat específica sigui superior a $1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ i deguda principalment a la mobilitat d'una de les dues classes de ions, s'ha vist que, amb els potencials de PRV considerats, els halurs de coure i de plata fosos prop del punt de fusió encara mantenen el comportament superiònic que tenen abans de fondre. La conductivitat que hem obtingut al simular l'AgI fos prop del punt de fusió és lleugerament inferior a l'experimental de la fase sòlida, la qual cosa està d'acord amb el treball experimental de Tubandt i Lorenz (1914) que ja havien observat que la conductivitat de l'AgI disminueix un 20% al fondre.

3) En un sistema associat a un model de PRV, el coeficient d'autodifusió dels ions més mòbils disminueix al passar de la fase α a la fase líquida, la qual cosa suggereix una disminució de la conductivitat. Aquest fenomen pot atribuir-se a que en la fase líquida prop del punt de fusió els ions grans estan més desordenats que en la fase α i dificulten la mobilitat dels ions petits

4) En els halurs de coure i de plata simulats, la funció d'autocorrelació de velocitats normalitzada $C_{\alpha}^s(t)$ amb el backscattering més pronunciat sempre correspon als ions grans independentment de la seva massa. Això contrasta amb els halurs alcalins fosos en els que la $C_{\alpha}^s(t)$ amb el backscattering més pronunciat sempre correspon als ions lleugers.

5) Els resultats obtinguts suggereixen que en els halurs de coure i de plata en fase sòlida amorfa desapareix el comportament superiònic de la fase α . Aquest fet confirma que la gran difusivitat dels cations en la fase α , i per tant el seu caràcter superiònic, és deguda a l'ordenació dels anions en forma d'una xarxa cristal·lina prou oberta.

6) L'estudi comparatiu de les simulacions de sistemes iònics amb les dels seus sistemes equivalents d'esferes neutres permeten veure fins a quin punt la interacció coulombiana influeix en les propietats de les sals fosos. Gràcies a aquest estudi hem pogut concloure que:

- La majoria de les propietats dels halurs de coure i de plata analitzades en aquest treball vénen condicionades principalment per la diferència entre el tamany dels anions i el dels cations.

- Les propietats dinàmiques dels halurs de coure i de plata vénen determinades principalment per l'estructura dels ions grans.

- La interacció coulombiana afavoreix lleugerament la difusivitat dels ions dels halurs de coure i de plata fosos prop del punt de fusió. En canvi en els halurs alcalins fosos l'estructura de capes deguda a la interacció coulombiana dificulta la mobilitat dels ions.

CORRELACIONS TEMPORALS ENTRE PARTÍCULES DIFERENTS

7) En els diferents sistemes binaris que hem estudiat, i considerant el centre de masses com a sistema de referència, les funcions de correlació entre velocitats de partícules diferents d'una mateixa classe α normalitzades, $C_{\alpha\alpha}^d(t)$, tenen un comportament qualitatiu semblant al de les funcions d'autocorrelació de velocitats de partícules de la mateixa classe α normalitzades, $C_{\alpha}^s(t)$.

8) En el cas dels sistemes d'esfers molt semblants les funcions de correlació entre velocitats normalitzades del tipus 'self', $C_1^s(t)$ i $C_2^s(t)$, i del tipus 'distinct', $C_{11}^d(t)$, $C_{22}^d(t)$ i $C_{12}^d(t)$, són totes molt semblants.

9) En els líquids binaris de partícules semblants, siguin iònics o no, els tres coeficients de difusió 'distinct' són negatius i el factor Δ de la relació de Nernst-Einstein és proper a zero. El fet de que Δ sigui proper a zero no vol dir que les correlacions temporals entre partícules diferents siguin mensypreables, sino que els seus efectes es contrarresten.

10) En els líquids binaris de partícules de tamany molt diferents, el coeficient de difusió 'distinct' entre les partícules més grans és positiu perquè els anions tenen molt poca llibertat de moviment com a conseqüència del seu gran tamany en front de l'espai disponible. Les funcions $C_{\alpha\alpha}^d(t)$ entre les partícules grans segueixen tenint un comportament qualitatiu semblant al de $C_{\alpha}^s(t)$, però les oscil·lacions de $C_{\alpha\alpha}^d(t)$ són molt més pronunciades que les de $C_{\alpha}^s(t)$. En aquests sistemes Δ és clarament negatiu.

PROPIETATS ESTRUCTURALS I DINÀMIQUES

11) Les funcions de distribució radial $g_{\alpha\beta}(r)$ associades als potencials proposats a la bibliografia són molt diferents entre elles encara que en tots els casos permetin reproduir les propietats termodinàmiques d'excés. Malhauradament, però, l'obtenció d'informació experimental sobre les $g_{\alpha\beta}(r)$ presenta moltes dificultats en el cas de les dissolucions iòniques aquoses, per la qual cosa es fa difícil comprovar la validesa dels diferents models proposats.

12) A mida que augmenta la concentració les $g_{\alpha\alpha}(r)$ entre ions iguals es fan més altes (els màxims són més alts i els mínims menys baixos) i les $g_{+-}(r)$ entre ions diferents es fan més baixes. Aquesta evolució de les $g(r)$ amb la concentració està associada a les interaccions coulombianes i es veu poc afectada per les interaccions de curt abast.

13) Al fer simulacions de DL, les propietats de transport depenen principalment de les funcions memòria i es veuen poc afectades pels potencials efectius. La forma de les funcions memòria només afecta al comportament dinàmic dels ions abans d'assolir el règim difusiu.

14) La difusivitat que correspondria a un ió lliure que es mou d'acord amb l'equació de Langevin disminueix quan interactua amb altres ions, i aquesta disminució és més accentuada quan més importants són les interaccions. Aquests efectes són més notables a mida que augmenta la concentració, i també quan les forces de fregament i estocàstiques són menys importants.

ASSOCIACIÓ IÒNICA

15) La formació de parelles de ions estables és deguda a l'existència d'una part oscil·latòria en el potencial d'interacció, sobretot quan el primer mínim del potencial és molt accentuat. Aquest fenomen és independent de que els ions tinguin càrregues oposades o no.

16) Els percentatges de ions aparellats $n_{\alpha\beta}(0)$ depenen dels potencials efectius que es considerin, i augmenten amb la concentració. En canvi, els temps de vida mitja $\tau_{\alpha\beta}$ depenen del balanç entre els efectes oposats de les forces de fregament i les forces estocàstiques i dels efectes cohesius del primer mínim del potencial, i són independents de la concentració.

17) Els fenòmens d'associació iònica no s'han vist afectats pel comportament dinàmic dels ions a escales de temps de l'ordre dels temps de relaxació de la $C^s(t)$.

PERSPECTIVES

Alguns dels possibles estudis a realitzar com a continuació d'aquest treball són els següents:

- Estudi dels halurs de coure i de plata fosos a densitats més baixes i temperatures més altes per a veure si encara mantenen un comportament superiònic o si es comporten com una sal fosa normal, és a dir, com els halurs alcalins fosos.

- Estudi de sals superiòniques del tipus 2:1.

- Estudi de les correlacions temporals entre partícules diferents en barreges binàries de líquids Lenard-Jones i en barreges de més de dos components en general.

- Estudi teòric de les correlacions temporals entre partícules diferents considerant diferents sistemes de referència. Té especial interès en el cas de les simulacions de DL.

- Estudi de com les interaccions hidrodinàmiques poden afectar els resultats de les simulacions de DL.

- Ampliar l'estudi dels fenòmens d'associació iònica a agregats de més de dos ions.

- Simulacions de DL de dissolucions aquoses de sals amb ions divalents o trivalents.

APÈNDIXS

APÈNDIX A

RESUM DE MECÀNICA ESTADÍSTICA (NOTACIÓ)

En aquest apèndix fem un resum dels conceptes de la mecànica estadística clàssica en els quals es basa aquest treball.

En primer lloc introduïm les funcions de densitat de probabilitat i les funcions de correlació (secció A1).

A continuació, per tal de deixar clara la notació que hem fet servir, donem una relació de les funcions de distribució i funcions de correlació espàcio-temporals més usuals, la seva definició, el seu significat i algunes de les seves propietats més interessants. Per motius de simplicitat, primer ho fem pel cas de sistemes unicomponents (secció A2) i després ho generalitzem a sistemes multicomponents (secció A3).

El contingut de les dues primeres seccions d'aquest resum està basat principalment en els capítols segon, cinquè i setè del llibre de Hansen i McDonald (1986), i hem procurat, fins on ha estat possible, mantenir el mateix tipus de notació.

A1 INTRODUCCIÓ

L'objectiu fonamental de la mecànica estadística és relacionar les propietats macroscòpiques dels sistemes amb el comportament microscòpic dels elements que els constitueixen, és a dir, connectar la descripció termodinàmica de la matèria amb els models atòmics i moleculars que d'ella en tenim.

Des d'un punt de vista termodinàmic, un sistema es caracteritza per un conjunt de propietats mesurables que poden ser extensives, si fan referència a tot el sistema en conjunt, o intensives, si són de caràcter local. Si totes les propietats romanen constants al llarg del temps, i les intensives no varien d'un punt a un altre, es diu que el sistema està en equilibri. Experimentalment es comprova que les propietats d'un sistema en equilibri no són independents entre elles i, aleshores, es poden determinar equacions d'estat que relacionen les propietats independents, anomenades variables d'estat, amb les altres. Per tant, els diferents valors que poden prendre les variables d'estat defineixen l'estat macroscòpic, o macroestat, d'un sistema en equilibri.

En canvi, la mecànica estadística, per a descriure un sistema format per N partícules ho fa amb les tres coordenades de la posició de cada una, \vec{r}_i , i les tres components del seu moment, \vec{p}_i . L'espai $6N$ dimensional d'aquestes variables constitueix l'espai fàsic, o de les fases, i en cada instant de temps l'estat microscòpic, o microestat, d'un sistema queda definit pels valors de les $3N$ coordenades de posició, $\vec{r}^N \equiv (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, i de les $3N$ components dels moments, $\vec{p}^N \equiv (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$. Per tant, en cada instant, el sistema pot representar-se per un punt de l'espai fàsic (punt o microestat representatiu), i la seva evolució temporal es pot descriure per una trajectòria en aquest espai.

Segons la mecànica clàssica, la trajectòria d'un sistema en l'espai fàsic queda determinada per les equacions d'Hamilton i les $6N$ condicions

inicials de les posicions i moments. Les esmentades equacions són

$$\frac{d\vec{r}_1}{dt} = \frac{\partial H_N}{\partial \vec{p}_1} \quad ; \quad - \frac{d\vec{p}_1}{dt} = \frac{\partial H_N}{\partial \vec{r}_1} \quad (\text{A1.1})$$

on la funció H_N és l'hamiltonià d'un sistema de N partícules i ve donat per

$$H_N(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + U(\vec{r}^N) \quad (\text{A1.2})$$

on m_i és la massa de cada partícula i $U(\vec{r}^N)$ l'energia potencial total del sistema.

A1.a ELS MÈTODES DE BOLTZMANN I DE GIBBS

La connexió entre els microestats que determinen el macroestat d'un sistema en equilibri es pot fer seguint dos mètodes, el de Boltzmann i el de Gibbs, i els dos es basen en suposar que qualsevol propietat macroscòpica F, té associada una funció de les posicions i moments de les partícules que el constitueixen, $\mathfrak{F}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$.

El mètode de Boltzmann suposa que el resultat del procés de mesura d'una propietat F, d'un sistema en equilibri, és equivalent al del promig dels diferents valors que agafa $\mathfrak{F}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ al llarg de la trajectòria que el sistema segueix en l'espai fàsic. Això és

$$F = \langle \mathfrak{F}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \rangle_t = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathfrak{F}(\vec{r}^N(t), \vec{p}^N(t)) dt \quad (\text{A1.3})$$

Per tant, si som capassos d'integrar les equacions d'Hamilton, altrament dites equacions del moviment, i conèixer la trajectòria en l'espai fàsic d'un sistema en equilibri, podem calcular el valor de qualsevol propietat F.

El mètode de Gibbs parteix de la mateixa hipòtesi que el de Boltzmann però va més enllà. En aquest segon mètode se suposa que la trajectòria en

l'espai fàsic, durant un interval de temps infinitament llarg, d'un sistema en equilibri, passa per tots els microestats possibles corresponents a aquest macroestat, i que el promig dels valors de $\mathfrak{F}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ per a aquest conjunt d'infinits microestats és independent de l'ordre cronològic. Per tant, si som capassos de formar aquest conjunt, anomenat col·lectiu, el promig de $\mathfrak{F}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ sobre el col·lectiu coincidirà amb el promig temporal. Aquesta suposició és coneguda com el principi ergòdic i els sistemes que la verifiquen s'anomenen ergòdics.

Així doncs, un col·lectiu pot representar-se per un conjunt de punts distribuïts en l'espai fàsic. La manera com aquests punts o microestats representatius estan distribuïts es descriu amb la *funció de distribució de densitat* $\Omega_0^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$, o simplement funció de densitat. Aquesta funció ens diu la densitat de punts representatius corresponents a un mateix macroestat que hi ha en un element infinitesimal de volum $d\vec{r}^N d\vec{p}^N$ al voltant de les coordenades (\vec{r}^N, \vec{p}^N) . Per tant, $\Omega_0^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\vec{r}^N d\vec{p}^N$ és el nombre de microestats representatius que hi ha en el corresponent element infinitesimal de volum.

Normalitzant $\Omega_0^{(N)}$ s'obté la *funció de distribució de densitat de probabilitat* $f_0^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$, o funció de densitat de probabilitat, que al multiplicar-la per $d\vec{r}^N d\vec{p}^N$ ens dóna la probabilitat de que hi hagi un punt representatiu en (\vec{r}^N, \vec{p}^N) (a partir d'ara, donarem per entès que, al parlar de funcions de distribució, (\vec{r}^N, \vec{p}^N) fa referència a l'element infinitesimal de volum que hi ha al seu voltant) i, tenint en compte el principi ergòdic, també pot interpretar-se com la probabilitat de que la trajectòria en l'espai fàsic d'un sistema en equilibri passi per (\vec{r}^N, \vec{p}^N) .

Per tant, el valor d'una propietat F, calculat pel mètode de Gibbs, ve donat per

$$F = \langle \mathfrak{F}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \rangle_c = \iint \mathfrak{F}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) f_0^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\vec{r}^N d\vec{p}^N \quad (\text{A1.4})$$

que en el cas dels sistemes ergòdics ha de coincidir amb el resultat que s'obtindria fent el promig temporal sobre una trajectòria infinitament llarga del corresponent sistema en equilibri.

En resum doncs, el valor d'una propietat F d'un sistema ergòdic pot

calcular-se fent el promig, ja sigui temporal o sobre el col·lectiu, de la corresponent funció $\tilde{f}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$, la qual cosa s'acostuma a expressar:

$$F = \langle \tilde{f}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \rangle \quad (\text{A1.5})$$

on $\langle \dots \rangle$ indica el promig de la funció que hi ha en mig, independentment del mètode. Quan es vol especificar si el promig s'ha de fer pel mètode de Boltzmann o pel de Gibbs, aquest símbol s'acompanya d'un subíndex t o c segons el cas.

Fins fa uns 30 anys la mecànica estadística només havia desenvolupat teories enfocades a calcular propietats pel mètode de Gibbs, però l'aparició dels ordinadors, amb la seva gran potència de càlcul, ha fet possible que en els darrers anys hagi sorgit el mètode de la simulació dinàmica (veure la secció I) que fa possible aplicar el mètode de Boltzmann.

Les funcions de densitat de probabilitat poden generalitzar-se a situacions fora de l'equilibri introduint-hi una dependència temporal. Així, $f^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N, t)$ és la funció de densitat de probabilitat en l'instant t , i al multiplicar-la per $d\vec{r}^N d\vec{p}^N$ ens dona la probabilitat de que el sistema pugui representar-se, en aquest instant, per un microestat situat en (\vec{r}^N, \vec{p}^N) .

A1.b L'EQUACIÓ DE LIOUVILLE

L'evolució temporal de $f^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N, t)$ ve determinada per l'equació de Liouville

$$\frac{\partial f^N}{\partial t} = \{H_N, f^N\} \quad (\text{A1.6a})$$

on $\{ \dots \}$ són els parèntesi de Poisson, això és

$$\langle A, B \rangle = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial A}{\partial \vec{r}_i} \cdot \frac{\partial B}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial A}{\partial \vec{p}_i} \cdot \frac{\partial B}{\partial \vec{r}_i} \right) \quad (\text{A1.7})$$

Aquesta equació $6N$ -dimensional, anàloga a l'equació de continuïtat d'un líquid incompressible, indica que els punts representatius en l'espai fàsic no es creen ni es destrueixen. Amb l'ajuda de l'operador de Liouville,

$\mathcal{L} = i\langle H_N \rangle$, (A1.6a) també s'escriu:

$$\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} = -i\mathcal{L}f^{(N)} \quad (\text{A1.6b})$$

La solució formal de l'equació de Liouville és

$$f^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N, t) = \exp(-i\mathcal{L}t)f^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N, 0) \quad (\text{A1.8})$$

D'altra banda, si $A(t)$ és una variable dinàmica, entenent per variable dinàmica qualsevol funció de les posicions i moments que no té una dependència temporal explícita, $A[\vec{r}^N(t), \vec{p}^N(t)]$, i per tant $\frac{\partial A}{\partial t} = 0$, es demostra que satisfà l'equació

$$\frac{dA}{dt} = i\mathcal{L}A \quad (\text{A1.9})$$

que té per solució

$$A(t) = \exp(i\mathcal{L}t)A(0) \quad (\text{A1.10})$$

A1.c FUNCIONS DE CORRELACIÓ

Una funció de correlació temporal entre dues variables dinàmiques $A(t)$ i $B(t)$, d'un sistema en equilibri, es defineix segons

$$C_{AB}(t', t_0) = \langle A(t')B(t_0) \rangle \quad (\text{A1.11})$$

on $t' > t_0$ i $\langle \dots \rangle$ indica un promig sobre diferents configuracions inicials, ja sigui seguint el mètode de Boltzmann

$$\langle A(t')B(t_0) \rangle_t = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t'+t_s)B(t_0+t_s) dt_s \quad (\text{A1.12})$$

o el de Gibbs.

$$\langle A(t')B(t_0) \rangle_c = \quad (\text{A1.13})$$

$$\begin{aligned} &= \iint A(\vec{r}^N(t'), \vec{p}^N(t')) B(\vec{r}^N(t_0), \vec{p}^N(t_0)) f_0^{(N)}(\vec{r}^N(t_0), \vec{p}^N(t_0)) d\vec{r}^N(t_0) d\vec{p}^N(t_0) = \\ &= \int \exp[i\mathcal{L}(t'-t)] A(t_0) B(t_0) f_0^{(N)} d\vec{r}^N d\vec{p}^N \end{aligned}$$

Com que la densitat de probabilitat d'un sistema en equilibri, $f_0^{(N)}$, és independent del temps, els promitjos anteriors són independents de l'elecció de l'origen t_0 , i $C_{AB}(t', t_0)$ és invariant a les translacions de l'origen de temps. Per això es diu que les funcions de correlació temporals són estacionàries respecte t_0 i s'acostuma a fer $t' = t_0 + t$, de manera que queda clar que, en el cas de sistemes en equilibri, només depenen de la diferència de temps t .

$$C_{AB}(t', t_0) = C_{AB}(t_0 + t, t_0) = C_{AB}(t) \quad (A1.14)$$

Sovint, però, es fa $t_0 = 0$, i considerant $B = B(0)$, també s'escriu

$$\langle A(t')B(t_0) \rangle = \langle A(t_0 + t)B(t_0) \rangle = \langle A(t)B(0) \rangle = \langle A(t)B \rangle \quad (A1.15)$$

Si $A=B$, es parla de funcions d'autocorrelació.

Per $t=0$, les funcions de correlació temporals són correlacions estàtiques

$$\lim_{t \rightarrow 0} C_{AB}(t) = \langle AB \rangle \quad (A1.16)$$

i per t tendint a infinit les variables dinàmiques deixen d'estar correlacionades.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}(t) = \langle A \rangle \cdot \langle B \rangle \quad (A1.17)$$

Altres propietats que satisfan les funcions de correlació temporals, si $A'(t)$ i $B'(t)$ són les variables dinàmiques que s'obtenen al fer la derivada temporal de $A(t)$ i $B(t)$, i $A''(t)$ i $B''(t)$ al fer la derivada segona, són les següents:

$$\langle A'(t)B \rangle = -\langle A(t)B' \rangle \quad (A1.18)$$

$$\langle A'(t)A \rangle = 0 \quad (A1.19)$$

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle A(t)B \rangle = \langle A''(t)B \rangle = -\langle A'(t)B' \rangle \quad (A1.20)$$

$$\langle A''(t)B \rangle = \langle A(t)B'' \rangle \quad (A1.21)$$

Sovint interessa definir funcions de correlació temporals entre fluctuacions.

$$C_{AB}(t) = \langle [A(t) - \langle A \rangle][B(t) - \langle B \rangle] \rangle \quad (\text{A1.22})$$

Les funcions de correlació temporals entre fluctuacions tenen l'avantatge de que per t tendint a infinit s'anul·len i permeten calcular les seves transformades de Fourier, anomenades Funcions espectrals.

$$C_{AB}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C_{AB}(t) \exp(i\omega t) dt \quad (\text{A1.23})$$

Fent l'antitransformada de $C_{AB}(\omega)$ es retroba $C_{AB}(t)$.

$$C_{AB}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} C_{AB}(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega \quad (\text{A1.24})$$

Per tal de tenir una descripció més detallada de l'evolució microscòpica d'un sistema en equilibri, s'introdueixen les funcions de correlació espàcio-temporals. La seva definició coincideix amb la feta a (A1.12) i (A1.13), però la correlació es fa entre variables dinàmiques locals. Una variable dinàmica local es defineix com

$$A(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N a_i(t) \delta[\vec{r} - \vec{r}_i(t)] \quad (\text{A1.25})$$

on a_i pot ser qualsevol quantitat física (vectorial o no) associada a la partícula i , com la seva massa, velocitat, ...etc. $A(\vec{r}, t)$ també rep el nom genèric de densitat microscòpica de la magnitud 'a'.

Així doncs, una funció de correlació espàcio-temporal entre les variables dinàmiques locals $A(\vec{r}, t)$ i $B(\vec{r}, t)$ ve donada per

$$C_{AB}(\vec{r}, \vec{r}_0; t, t_0) = \langle A(\vec{r}, t) B(\vec{r}_0, t_0) \rangle \quad (\text{A1.26})$$

Aquestes funcions satisfan totes les propietats de les funcions de correlació temporals. En concret són invariants a les translacions de l'origen de temps, i en el cas de sistemes homogenis també són invariants a

les translacions espacials, per tant

$$C_{AB}(\vec{r}', \vec{r}_0; t', t_0) = C_{AB}(\vec{r}', -\vec{r}_0; t' - t_0) \quad (\text{A1.27})$$

Per aquest motiu, en el cas de sistemes homogenis pot eliminar-se la dependència de l'origen de posicions integrant sobre tots els orígens possibles, això és

$$C_{AB}(\vec{r}, t) = \frac{1}{V} \int C_{AB}(\vec{r}_0 + \vec{r}, \vec{r}_0; t) d\vec{r}_0 = \langle A(\vec{r}, t) B(\vec{0}, 0) \rangle \quad (\text{A1.28})$$

Les funcions de correlació espàcio-temporals, per $t=0$, donen lloc a les funcions de correlació espacials.

Cada component de la transformada de Fourier espacial d'una variable dinàmica local ve donada per

$$A_{\vec{k}}(t) = \int A(\vec{r}, t) \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}] d\vec{r} = \sum_{i=1}^N a_i(t) \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i(t)] \quad (\text{A1.29})$$

i, com que és complexa, les seves funcions de correlació temporals es defineixen amb l'ajut del seu conjugat:

$$C_{AB}(\vec{k}, \vec{k}'; t', t_0) = \langle A_{\vec{k}}(t') B_{\vec{k}'}^*(t_0) \rangle = \langle A_{\vec{k}}(t') B_{-\vec{k}'}(t_0) \rangle \quad (\text{A1.30})$$

En els sistemes homogenis, la invariància translacional implica que les correlacions entre components de Fourier espacials només siguin diferents de zero quan $\vec{k}' = \vec{k}$, per tant

$$C_{AB}(\vec{k}, \vec{k}'; t_0 + t, t_0) = \langle A_{\vec{k}}(t_0 + t) B_{\vec{k}'}^*(t_0) \rangle \cdot \delta_{\vec{k}\vec{k}'} = C_{AB}(\vec{k}, t) \quad (\text{A2.31})$$

on $\delta_{\vec{k}\vec{k}'}$ és la delta de Kronecker.

Evidentment, $C_{AB}(\vec{k}, t)$ és la transformada de Fourier espacial de $C_{AB}(\vec{r}, t)$

$$C_{AB}(\vec{k}, t) = \int C_{AB}(\vec{r}, t) \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}] d\vec{r} \quad (\text{A2.32})$$

D'entre les variables dinàmiques locals cal destacar les que es conserven, és a dir, aquelles per a les quals $\int A(\vec{r}, t) d\vec{r} = \sum_1 a_1(t)$ és independent del temps, i per tant verifiquen l'equació de continuïtat

$$\frac{\partial A(\vec{r}, t)}{\partial t} + \text{div} \vec{j}^A(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{A1.33})$$

on $\vec{j}^A(\vec{r}, t)$ és el corrent microscòpic o densitat microscòpica de flux associat a la densitat microscòpica $A(\vec{r}, t)$.

La corresponent equació de continuïtat entre les components de Fourier espacials és

$$A'_{\vec{k}}(t) + i\vec{k} \cdot \vec{j}_{\vec{k}}^A(t) = 0 \quad (\text{A1.34})$$

$\vec{j}_{\vec{k}}^A(t)$ pot descomposar-se en dos vectors, un paral·lel a \vec{k} , anomenat longitudinal, i un altre perpendicular, anomenat transversal

$$\vec{j}_{\vec{k}}^A(t) = \vec{j}_{\vec{k}\ell}^A(t) + \vec{j}_{\vec{k}t}^A(t) \quad (\text{A1.35})$$

de manera que fent les seves antitransformades s'obtenen dos corrents, també anomenats longitudinal i transversal, la suma dels quals dóna

$$\vec{j}^A(\vec{r}, t) = \vec{j}_{\ell}^A(\vec{r}, t) + \vec{j}_{t}^A(\vec{r}, t) \quad (\text{A1.36})$$

verificant-se

$$\text{rot} \vec{j}_{\ell}^A(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{A1.37a})$$

i

$$\text{div} \vec{j}_{t}^A(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{A1.37b})$$

(A1.34) indica que només la part longitudinal dels corrents contribueix a la variació temporal de les variables dinàmiques locals conservatives.

A2 SISTEMES UNICOMPONENTS

Un sistema unicomponent és aquell format per partícules de la mateixa classe, és a dir, amb la mateixa massa i que interactuen igual. Des del punt de vista de la mecànica estadística es considera que és possible numerar-les, i per tant distingir-les, però a l'hora de calcular propietats es té en compte que són indistingibles.

En el resum que segueix només considerem el cas d'aquells sistemes en els quals el nombre N de partícules es manté constant.

A2.a NOTACIÓ BÀSICA

N	Nombre de partícules que constitueixen el sistema.
V	Volum que ocupa el sistema.
ρ	Densitat mitja de partícules. $\rho=N/V$
m	Massa d'una partícula.
M	Massa total del sistema. $M=N \cdot m$
i, j	Subíndexs, que poden variar de 1 a N , que serveixen per a identificar les partícules.
\vec{r}_1	Vector posició de la partícula 1. $\vec{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$.
μ_1	Una de les tres possibles coordenades de \vec{r}_1 .
\vec{u}_1	Velocitat de la partícula 1. $\vec{u}_1 = (u_{x1}, u_{y1}, u_{z1})$.
$u_{\mu 1}$	Una de les tres possibles components de \vec{u}_1 .
\vec{p}_1	Moment de la partícula 1. $\vec{p}_1 = m \cdot \vec{u}_1 = (p_{x1}, p_{y1}, p_{z1})$.

En general, el subíndex μ indica una de les tres possibles components de qualsevol vector.

El mòdul de qualsevol vector s'acostuma a indicar pel seu símbol sense el signe vectorial $\vec{}$.

$\vec{r}^N = \{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\}$	3N coordenades de posició.
$\vec{p}^N = \{\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N\}$	3N components dels moments.
(\vec{r}^N, \vec{p}^N)	6N coordenades en l'espai fàsic. Corresponen a un punt o microestat representatiu. També es diu que defineixen una configuració.
$d\vec{r}^N d\vec{p}^N$	Element infinitesimal de volum en l'espai fàsic.
$d\vec{r}^n$	Element infinitesimal de volum en el subespai, o espai fàsic reduït, de les coordenades de posició.
$\vec{r}^n = \{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n\}$	3n coordenades de posició en l'espai fàsic reduït de n partícules.
$\vec{r}^{(N-n)} = \{\vec{r}_{n+1}, \dots, \vec{r}_N\}$	Coordenades de posició de les (N-n) partícules restants.

Tenint en compte les anteriors definicions, el significat de \vec{p}^n , $\vec{p}^{(N-n)}$, (\vec{r}^n, \vec{p}^n) , $(\vec{r}^{(N-n)}, \vec{p}^{(N-n)})$, $d\vec{r}^n$, $d\vec{r}^{(N-n)}$, $d\vec{p}^n$, $d\vec{p}^{(N-n)}$, $d\vec{r}^n d\vec{p}^n$ i $d\vec{r}^{(N-n)} d\vec{p}^{(N-n)}$ és fàcilment deduïble.

Finalment, es important indicar que, com ja hem dit a l'apartat A1.a, al parlar de (\vec{r}^N, \vec{p}^N) es dona per entès que s'està fent referència a un $d\vec{r}^N d\vec{p}^N$ al voltant d'aquestes coordenades.

A2.b DENSITATS DE PROBABILITAT EN L'ESPAI FÀSIC

La densitat de probabilitat d'un sistema en equilibri, $f_0^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$, definida a l'apartat A1.a, ha de satisfer

$$\iint f_0^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\vec{r}^N d\vec{p}^N = 1 \quad (\text{A2.1})$$

i, permet definir les següents funcions, també referides a un sistema en equilibri:

- Densitat de probabilitat reduïda,

$$f_0^{(n)}(\vec{r}^n, \vec{p}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \iint f_0^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\vec{r}^{\rightarrow(N-n)} d\vec{p}^{\rightarrow(N-n)} \quad (\text{A2.2})$$

$f_0^{(n)}(\vec{r}^n, \vec{p}^n) d\vec{r}^n d\vec{p}^n$ és $N!/(N-n)!$ vegades la probabilitat de que n partícules determinades d'un sistema en equilibri estiguin en (\vec{r}^n, \vec{p}^n) independentment de les posicions i moments de les $(N-n)$ restants.

Com que $N!/(N-n)!$ és el nombre de maneres diferents d'escollir n partícules concretes entre N , $f_0^{(n)}(\vec{r}^n, \vec{p}^n) d\vec{r}^n d\vec{p}^n$ també és la probabilitat de que, en un sistema en equilibri, n partícules qualssevol estiguin en (\vec{r}^n, \vec{p}^n) .

$f_0^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ i $f_0^{(n)}(\vec{r}^n, \vec{p}^n)$ són automàticament generalitzables a sistemes fora de l'equilibri introduint-hi una dependència temporal. Així tenim $f^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N, t)$ i $f^{(n)}(\vec{r}^n, \vec{p}^n, t)$, on ja no apareix el subíndex 0.

- Densitat de probabilitat en el subespai de les posicions,

$$P_0^{(N)}(\vec{r}^N) = \int f_0^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\vec{p}^N \quad (\text{A2.3})$$

$P_0^{(N)}(\vec{r}^N) d\vec{r}^N$ és la probabilitat de que les partícules d'un sistema en equilibri estiguin en \vec{r}^N independentment dels seus moments. També es $N!$ vegades la mateixa probabilitat però sense importar quina partícula està en cada \vec{r}_i .

Per tant, els promitjos d'aquelles propietats independents dels moments poden calcular-se segons

$$\langle \mathfrak{F}(\vec{r}^N) \rangle = \int \mathfrak{F}(\vec{r}^N) P_0^{(N)}(\vec{r}^N) d\vec{r}^N \quad (\text{A2.4})$$

- Densitat de probabilitat reduïda en el subespai de les posicions,

$$P_0^{(n)}(\vec{r}^n) = \int P_0^{(N)}(\vec{r}^N) d\vec{r}^{\rightarrow(N-n)} \quad (\text{A2.5})$$

$P_0^{(n)}(\vec{r}^n) d\vec{r}^n$ és la probabilitat de que n partícules determinades d'un sistema en equilibri estiguin en \vec{r}^n independentment de les posicions de les (N-n) restants i dels moments de totes.

A2.c DENSITATS DE PARTÍCULES

- Densitat de n partícules,

$$\rho_N^{(n)}(\vec{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} P_0^{(n)}(\vec{r}^n) \quad (\text{A2.6})$$

$\rho_N^{(n)}(\vec{r}^n) d\vec{r}^n$ és la probabilitat de que n partícules qualssevol d'un sistema en equilibri estiguin en \vec{r}^n independentment de les posicions de les (N-n) restants i dels moments de totes. Se satisfà

$$\int \rho_N^{(n)}(\vec{r}^n) d\vec{r}^n = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (\text{A2.7})$$

- Funció de distribució de n partícules,

$$g_N^{(n)}(\vec{r}^n) = \frac{\rho_N^{(n)}(\vec{r}^n)}{\prod_{i=1}^n \rho_N^{(1)}(\vec{r}_i)} \quad (\text{A2.8})$$

Com anirem veient, totes aquestes funcions de sistemes en equilibri, i d'altres que definirem, poden relacionar-se amb la

- Densitat microscòpica de partícules,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (\text{A2.9})$$

on $\delta(\vec{r})$ és la delta de Dirac.

Per $n=1$, la variable \vec{r}^1 coincideix amb el vector posició \vec{r} d'un punt de l'espai i, aleshores, $P_0^{(1)}(\vec{r}^1)$ i $\rho_N^{(1)}(\vec{r}^1)$ s'escriuen $P_0^{(1)}(\vec{r})$ i $\rho_N^{(1)}(\vec{r})$, de manera que:

$P_0^{(1)}(\vec{r})d\vec{r}$ és la probabilitat de trobar una partícula determinada en \vec{r} .

$\rho_N^{(1)}(\vec{r})d\vec{r}$ és la probabilitat de trobar una partícula qualsevol en \vec{r} .

Ambdues funcions estan relacionades amb $\delta(\vec{r}-\vec{r}_1)$ segons

$$\langle \delta(\vec{r}-\vec{r}_1) \rangle = \int \delta(\vec{r}-\vec{r}_1) P_0^{(N)}(\vec{r}^N) d\vec{r}^N = \int P_0^{(N)}(\vec{r}^N) d\vec{r}^{(N-1)} = P_0^{(1)}(\vec{r}) \quad (\text{A2.10})$$

i

$$\langle \rho(\vec{r}) \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}-\vec{r}_i) \right\rangle = N \cdot P_0^{(1)}(\vec{r}) = \rho_N^{(1)}(\vec{r}) \quad (\text{A2.11})$$

i se satisfà

$$\int \rho_N^{(1)}(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (\text{A2.12})$$

(A2.12) i (A2.11) ens diuen que $\rho_N^{(1)}(\vec{r})$ és la densitat mitja (macroscòpica) de partícules en \vec{r} i que s'obté promitjant $\rho(\vec{r})$.

Per $n=2$, la variable \vec{r}^2 fa referència a dos vectors posició diferents \vec{r}_1 i \vec{r}_2 , però sovint s'indiquen per \vec{r}' i \vec{r}_0 respectivament. El primer tipus de notació s'acostuma a fer servir per a indicar la posició de dues partícules determinades, i el segon per a indicar dos punts de l'espai en els quals poden haver-hi dues partícules qualssevol. Fent servir aquesta segona notació, es demostra que la relació entre $\rho_N^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}_0)$ i $\delta(\vec{r}-\vec{r}_1)$ és

$$\rho_N^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}_0) = \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}_0 - \vec{r}_j) \right\rangle \quad (\text{A2.13})$$

A2.d SISTEMES HOMOGENIS

En els sistemes homogenis la densitat és la mateixa en tots els punts, això és

$$\rho_N^{(1)}(\vec{r}) = N/V = \rho \quad (\text{A2.14})$$

d'on es dedueix:

$$P_0^{(1)}(\vec{r}) = 1/V \quad (\text{A2.15})$$

$$\rho^n g_N^{(n)}(\vec{r}^n) = \rho_N^{(n)}(\vec{r}^n) \quad (\text{A2.16})$$

$$g_N^{(1)}(\vec{r}) = 1 \quad (\text{A2.17})$$

i tenint en compte (A2.7) i (A2.16) pel cas $n=2$, es comprova que

$$\iint \rho g_N^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}_0) d\vec{r}, d\vec{r}_0 = \frac{V}{N} \iint \rho_N^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}_0) d\vec{r}, d\vec{r}_0 = V(N-1) \quad (\text{A2.18a})$$

Com que $\rho_N^{(1)}(\vec{r}) d\vec{r} = \rho d\vec{r}$, la probabilitat de trobar una partícula qualsevol és la mateixa en tots els punts de l'espai. Per tant, la probabilitat de trobar en un punt una segona partícula, independentment de les $(N-2)$ restants, depèn només de la seva posició relativa respecte la primera. Per aquest motiu, considerant que \vec{r}_0 és la posició d'una partícula qualsevol i $\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{r}$ la d'una segona, en comptes d'escriure $\rho_N^{(2)}(\vec{r}_0 + \vec{r}, \vec{r}_0)$ i $g_N^{(2)}(\vec{r}_0 + \vec{r}, \vec{r}_0)$, s'escriu $\rho_N^{(2)}(\vec{r})$ i, $g_N^{(2)}(\vec{r})$ o $g(\vec{r})$. Amb aquest canvi de variable i la nova notació, (A2.18a) és equivalent a

$$\iint \rho g_N^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}_0) d\vec{r}, d\vec{r}_0 = \iint \rho g_N^{(2)}(\vec{r}_0 + \vec{r}, \vec{r}_0) d\vec{r}, d\vec{r}_0 = \int d\vec{r}_0 \int \rho g_N^{(2)}(\vec{r}) d\vec{r} = V(N-1) \quad (\text{A2.18b})$$

d'on es dedueix

$$\int \rho g_N^{(2)}(\vec{r}_0 + \vec{r}, \vec{r}_0) d\vec{r}_0 = \int \rho g(\vec{r}) d\vec{r}_0 = V \rho g(\vec{r}) \quad (\text{A2.19a})$$

i

$$\int \rho g_N^{(2)}(\vec{r}_0 + \vec{r}, \vec{r}_0) d\vec{r} = \int \rho g(\vec{r}) d\vec{r} = (N-1) \quad (\text{A2.19b})$$

Aquesta última relació indica que $\rho g(\vec{r})$ és la densitat de partícules en un $d\vec{r}$ situat a \vec{r} d'una partícula qualsevol, per la qual cosa definim la

- Densitat relativa,

$$\rho_r(\vec{r}) = \rho g(\vec{r}) = \frac{\rho_N^{(2)}(\vec{r})}{\rho} \quad (\text{A2.20})$$

A partir de (A2.13), (A2.16) pel cas de $n=2$, (A2.19a) i tenint en compte que $\delta(\vec{r}-\vec{r}_1)$ satisfà

$$\int \delta(\vec{r}_0 + \vec{r} - \vec{r}_1) \delta(\vec{r}_0 - \vec{r}_j) d\vec{r}_0 = \delta(\vec{r} + \vec{r}_j - \vec{r}_1) \quad (\text{A2.21})$$

es demostra que

$$\rho g(\vec{r}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta(\vec{r} + \vec{r}_j - \vec{r}_i) \right\rangle \quad (\text{A2.22})$$

A2.e LA FUNCIO DE DISTRIBUCIO RADIAL

Per als sistemes homogenis i isotròpics, com els fluids constituïts per partícules amb simetria esfèrica, la probabilitat de trobar una segona partícula només depèn de r , és a dir, de la seva distància relativa respecte la primera. En aquests casos $g(\vec{r})$ s'escriu $g(r)$ i s'anomena funció de distribució radial.

Tenint en compte (A2.20) i fent $\rho_r(\vec{r}) = \rho_r(r)$, $g(r)$ pot interpretar-se com el grau de fluctuació de la densitat relativa respecte la densitat mitja ρ , i s'escriu

$$g(r) = \frac{\rho_r(r)}{\rho} \quad (\text{A2.23})$$

on $\rho_r(r)$ també pot expressar-se de la següent forma:

$$\rho_r(r) = n(r)/\Delta\omega \quad (\text{A2.24})$$

on $n(r)$ és el nombre mig de partícules situades a una distància compresa entre r i $r+dr$ d'una partícula, i $\Delta\omega$ és el volum de la corona esfèrica amb aquests radis.

Definint $n_1(r)$ com el nombre de partícules diferents de la partícula 1 que, per cada configuració, estan a una distància r d'aquesta última, se satisfà

$$n(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N n_i(r) \right\rangle \quad (\text{A2.25})$$

de manera que $g(r)$ pot expressar-se com

$$g(r) = \frac{V}{N} \frac{\frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N n_i(r) \right\rangle}{\Delta\vartheta} \quad (\text{A2.26})$$

A partir del que hem anat dient, és fàcil veure que el nombre de partícules que en promig estan a una distància inferior a r d'una altra partícula qualsevol ve donat per

$$n^1(r) = \int_0^r \rho g(r') 4\pi r'^2 dr' \quad (\text{A2.27})$$

En anglès aquesta funció s'anomena 'running integration number' o, també, 'running coordination number', i si es fixa la variable r a una distància R determinada, $n^1(R)$ rep el nom de nombre de coordinació.

A2.f FUNCIONS DE CORRELACIÓ ESPACIALS

- Funció d'autocorrelació de densitats,

$$G(\vec{r}) = \frac{1}{N} \int \langle \rho(\vec{r}_0 + \vec{r}) \rho(\vec{r}_0) \rangle d\vec{r}_0 = \frac{\langle \rho(\vec{r}) \rho(\vec{0}) \rangle}{\rho} \quad (\text{A2.28})$$

$G(\vec{r})$ és la correlació entre les densitats microscòpiques de partícules en dos punts separats per \vec{r} . En el cas de sistemes homogenis, substituint la definició (A2.9) de $\rho(\vec{r})$ i tenint en compte (A2.22), es demostra la següent igualtat:

$$G(\vec{r}) = \rho g(\vec{r}) + \delta(\vec{r}) \quad (\text{A2.29})$$

$\delta(\vec{r})$ correspon a la correlació, en un mateix instant, entre una partícula i ella mateixa, i $\rho g(\vec{r})$ a la correlació entre una partícula i les restants.

De nou, en el cas de sistemes isotròpics, $G(\vec{r})$ s'escriu $G(r)$.

Fent la transformada de Fourier espacial d'algunes funcions que acabem de definir tenim les següents funcions en l'espai recíproc:

- Component de Fourier de $\rho(\vec{r})$,

$$\rho_{\vec{k}} = \int \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} = \sum_{i=1}^N \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i) \quad (\text{A2.30})$$

- Factor d'estructura estàtic,

$$S(\vec{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\vec{k}} \rho_{-\vec{k}} \rangle = 1 + \frac{1}{N} \langle \sum_{i \neq j}^N \exp[-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)] \rangle \quad (\text{A2.31})$$

Amb l'ajut de (A2.13), (A2.16) per $n=2$, (A2.18) i tenint en compte que

$$\exp[-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)] = \iint \exp[-i\vec{k} \cdot (\vec{r}' - \vec{r}'_0)] \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}'_0 - \vec{r}_j) d\vec{r}' d\vec{r}'_0 \quad (\text{A2.32})$$

es comprova que, pels sistemes homogenis, el factor d'estructura estàtic està relacionat amb la transformada de Fourier de $g(\vec{r})$ segons

$$S(\vec{k}) = 1 + \int \rho g(\vec{r}) \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}] d\vec{r} \quad (\text{A2.33})$$

i, per tant,

$$\rho g(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int [S(\vec{k}) - 1] \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] d\vec{k} \quad (\text{A2.34})$$

Si el sistema, a part de ser homogeni, també és isotròpic, $S(\vec{k})$ només depèn de $k=|\vec{k}|$, i (A2.33) és equivalent a

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int r^2 g(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr \quad (\text{A2.35})$$

A2.g FUNCIONS DE VAN HOVE

Donat que la densitat microscòpica de partícules va canviant d'un instant de temps a un altre, pot considerar-se un cas particular de variable

dinàmica local amb el seu corresponent corrent microscòpic:

- Densitat microscòpica de partícules,

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta[\vec{r} - \vec{r}_i(t)] \quad (\text{A2.36})$$

- Corrent microscòpic de partícules,

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \vec{u}_i(t) \delta[\vec{r} - \vec{r}_i(t)] \quad (\text{A2.37})$$

també anomenada densitat microscòpica de flux de partícules.

La densitat microscòpica de partícules es un cas concret de variable dinàmica local conservativa i per tant satisfà l'equació de continuïtat (A1.33) pel cas $a_1=1$.

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\text{div } \vec{j}(\vec{r}, t) \quad (\text{A2.38})$$

A partir de $\rho(\vec{r}, t)$ es pot definir una funció que correlaciona les densitats microscòpiques de partícules en instants i punts diferents:

- Funció de correlació espàcio-temporal de densitats,

$$G(\vec{r}, \vec{r}_0; t) = \frac{1}{N} \langle \rho(\vec{r}_0 + \vec{r}, t) \rho(\vec{r}_0, 0) \rangle \quad (\text{A2.39})$$

Si s'elimina la dependència de l'origen de posicions integrant sobre \vec{r}_0 , s'obté la

- Funció de distribució espàcio-temporal o funció de van Hove,

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, t) &= \int G(\vec{r}, \vec{r}_0; t) d\vec{r}_0 = \frac{\langle \rho(\vec{r}, t) \rho(\vec{0}, 0) \rangle}{\rho} = \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int \delta[\vec{r}_0 + \vec{r} - \vec{r}_i(t)] \delta[\vec{r}_0 - \vec{r}_j(0)] d\vec{r}_0 \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{A2.40})$$

En el cas de la mecànica estadística clàssica, que és el nostre cas,

la última integral sempre es pot fer i dona

$$G(\vec{r}, t) = \frac{\langle \rho(\vec{r}, t) \rho(\vec{0}, 0) \rangle}{\rho} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta[\vec{r} + \vec{r}_j(0) - \vec{r}_i(t)] \right\rangle \quad (\text{A2.41})$$

El significat físic de la funció de van Hove és que $G(\vec{r}, t) d\vec{r}$ és proporcional a la probabilitat de que, un temps t després de l'instant en que una partícula estava en un element infinitesimal $d\vec{r}$ al voltant d'un punt, hi hagi una partícula en un altre $d\vec{r}$ al voltant d'un punt situat a \vec{r} del primer.

Aquesta funció es pot separar en dos termes, normalment anomenats 'self' i 'distinct'. El primer té en compte la correlació entre una partícula i ella mateixa, i el segon entre partícules diferents, això és

$$G(\vec{r}, t) = G^s(\vec{r}, t) + G^d(\vec{r}, t) \quad (\text{A2.42})$$

on

$$G^s(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta[\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_i(t)] \right\rangle \quad (\text{A2.43a})$$

i

$$G^d(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta[\vec{r} + \vec{r}_j(0) - \vec{r}_i(t)] \right\rangle \quad (\text{A2.43b})$$

Aquestes dues funcions satisfan les següents propietats:

$$G^s(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}) \quad (\text{A2.44a})$$

$$G^d(\vec{r}, 0) = \rho g(\vec{r}) \quad (\text{A2.44b})$$

$$\int G^s(\vec{r}, t) d\vec{r} = 1 \quad (\text{A2.45a})$$

$$\int G^d(\vec{r}, t) d\vec{r} = N-1 \quad (\text{A2.45b})$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} G^s(\vec{r}, t) = \lim_{r \rightarrow \infty} G^s(\vec{r}, t) = 1/V \approx 0 \quad (\text{A2.46a})$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} G^d(\vec{r}, t) = \lim_{r \rightarrow \infty} G^d(\vec{r}, t) = (N-1)/V \approx \rho \quad (\text{A2.46b})$$

Per $t=0$ es retroba $G(\vec{r})$, i de nou, en el cas de sistemes isotròpics, $G(\vec{r},t)$ només depèn de r .

Les components de Fourier espacials de la densitat microscòpica de partícules,

$$\rho_{\vec{k}}(t) = \sum_{i=1}^N \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i(t)] \quad (\text{A2.49})$$

permeten definir la

- Funció de 'scattering' intermitja o funció de van Hove intermitja,

$$F(\vec{k},t) = \int G(\vec{r},t) \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}] d\vec{r} = \frac{1}{N} \langle \rho_{\vec{k}}(t) \rho_{-\vec{k}} \rangle \quad (\text{A2.48})$$

Aquesta funció també pot descomposar-se en els termes 'self' i 'distinct',

$$F(\vec{k},t) = F^s(\vec{k},t) + F^d(\vec{k},t) \quad (\text{A2.49})$$

on

$$F^s(\vec{k},t) = \int G^s(\vec{r},t) \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}] d\vec{r} = \frac{1}{N} \langle \sum_{i=1}^N \exp(-i\vec{k} \cdot [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]) \rangle \quad (\text{A2.50a})$$

i

$$F^d(\vec{k},t) = \int G^d(\vec{r},t) \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}] d\vec{r} = \frac{1}{N} \langle \sum_{i \neq j}^N \exp(-i\vec{k} \cdot [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(0)]) \rangle \quad (\text{A2.50b})$$

Com que l'equació de continuïtat (A2.38) en l'espai recíproc és

$$\rho'_{\vec{k}}(t) = -i\vec{k} \cdot \vec{j}_{\vec{k}}(t) \quad (\text{A2.51})$$

on

$$\vec{j}_{\vec{k}}(t) = \sum_{i=1}^N \vec{u}_i(t) \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i(t)] \quad (\text{A2.52})$$

Tenint en compte (A1.20), i (A1.35) pel cas $a_1=1$, se satisfà

$$-F''(\vec{k},t) = \frac{1}{N} \langle \rho'_{\vec{k}}(t) \rho'_{-\vec{k}} \rangle = \frac{1}{N} \vec{k} \cdot \langle \vec{j}_{\vec{k}}(t) \vec{j}_{-\vec{k}} \rangle \cdot \vec{k} = \frac{k^2}{N} \langle j_{\vec{k}\ell}(t) j_{-\vec{k}\ell} \rangle \quad (\text{A2.53})$$

$$\text{on } F''(\vec{k},t) = \frac{d^2}{dt^2} F(\vec{k},t) \text{ i } \rho'_{\vec{k}}(t) = \frac{d\rho_{\vec{k}}(t)}{dt}.$$

Fent la transformada de Fourier temporal de $F(\vec{k}, t)$ tenim el

Factor d'estructura dinàmica. (Espectre de $F(\vec{k}, t)$)

$$S(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\vec{k}, t) \exp(i\omega t) dt \quad (\text{A2.54})$$

i es verifica

$$\int_{-\infty}^{\infty} S(\vec{k}, \omega) d\omega = F(\vec{k}, 0) = S(\vec{k}) \quad (\text{A2.55})$$

Aquesta funció, de nou, també pot descomposar-se en els termes 'self' i 'distinct'.

A2.h FUNCIONS DE CORRELACIÓ ENTRE VELOCITATS

En el tercer membre de (A2.53) hem introduït una funció d'autocorrelació temporal entre components de Fourier espacials del corrent microscòpic de partícules que designarem per

$$J_{\vec{k}}(t) = \langle \vec{j}_{\vec{k}}(t) \vec{j}_{-\vec{k}} \rangle \quad (\text{A2.56})$$

i que en el límit de $\vec{k} \rightarrow 0$, (Friedman, 1985. Capítol 11), dóna lloc a

$$J(t) = N \cdot \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \left[-F''(\vec{k}, t) / k^2 \right] = \langle \vec{j}(t) \vec{j} \rangle \quad (\text{A2.57a})$$

on

$$\vec{j}(t) = \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \vec{j}_{\vec{k}}(t) = \sum_{i=1}^N \vec{u}_i(t) \quad (\text{A2.58})$$

Per tant, també pot escriure's

$$J(t) = \left\langle \left[\sum_{i=1}^N \vec{u}_i(t) \right] \left[\sum_{j=1}^N \vec{u}_j(0) \right] \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{u}_i(t) \vec{u}_j(0) \right\rangle \quad (\text{A2.57b})$$

$J(t)$ també pot descomposar-se en els termes 'self' i 'distinct',

$$J(t) = J^s(t) + J^d(t) \quad (\text{A2.59})$$

essent

$$J^s(t) = N \cdot \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \left(-F^{s''}(\vec{k}, t) / k^2 \right) = \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{u}_i(t) \vec{u}_i(0) \right\rangle \quad (\text{A2.60a})$$

i

$$J^d(t) = N \cdot \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \left(-F^{d''}(\vec{k}, t) / k^2 \right) = \left\langle \sum_{i \neq j}^N \vec{u}_i(t) \vec{u}_j(0) \right\rangle \quad (\text{A2.60b})$$

d'on es poden definir les següents funcions:

- Funció d'autocorrelació de velocitats,

$$Z^s(t) = J^s(t) / N = \langle \vec{u}_1(t) \vec{u}_1(0) \rangle \quad (\text{A2.61a})$$

que és igual a

$$Z^s(t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{u}_i(t) \vec{u}_i(0) \right\rangle \quad (\text{A2.61b})$$

$\langle \vec{u}_1(t) \vec{u}_1(0) \rangle$ indica que $Z^s(t)$ és l'autocorrelació de la velocitat d'una partícula qualsevol, la qual cosa és equivalent al promig de les autocorrelacions de les velocitats de totes les partícules fet a (A2.61b).

Per a $t=0$, $Z^s(0)$ és el quadrat de la velocitat quadràtica mitja i, per tant, se satisfà

$$Z^s(0) = \langle u_1^2 \rangle = 3k_B T / m \quad (\text{A2.62})$$

- Funció de correlació entre velocitats de partícules diferents,

$$\tilde{Z}^d(t) = \frac{N}{N(N-1)} J^d(t) = \frac{N}{N(N-1)} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \vec{u}_i(t) \vec{u}_j(0) \right\rangle \quad (\text{A2.63})$$

El factor N que apareix en el numerador de (A2.63) l'hem introduït per tal d'unificar les expressions dels coeficients de difusió 'self' i 'distinct' que farem a l'apèndix B. Per aquest motiu, i per tal de que quedi

més clar el paral·lelisme entre els sistemes unicomponents i els multicomponents que desenvoluparem a la propera secció, no hem simplificat la N del numerador i denominador.

D'altra banda, s'ha de tenir en compte que en el límit termodinàmic, és a dir, per N 's suficientment grans, pot considerar-se $N \approx (N-1)$. En aquestes circumstàncies escriurem

$$Z^d(t) = \frac{N}{N \cdot N} J^d(t) = \frac{N}{N \cdot N} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \vec{u}_i(t) \vec{u}_j(0) \right\rangle = N \cdot \langle \vec{u}_1(t) \vec{u}_1(0) \rangle \quad (\text{A2.64})$$

on, pels mateixos motius que hem exposat en el paràgraf anterior, no simplifiquem les N 's.

$\langle \vec{u}_1(t) \vec{u}_1(0) \rangle$ indica que $Z^d(t)/N$ és la correlació entre les velocitats de dues partícules qualssevol, però diferents, la qual cosa és equivalent al promig de les correlacions entre les velocitats de les $N(N-1)$ parelles possibles de partícules diferents fet a (A2.63).

Finalment, per tal de tenir una funció semblant a $Z^s(t)$ i $Z^d(t)$ associada a $J(t)$, definim

$$\begin{aligned} Z^t(t) &= \frac{N}{N \cdot N} J(t) = & (\text{A2.65a}) \\ &= \frac{N}{N \cdot N} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{u}_i(t) \sum_{j=1}^N \vec{u}_j(0) \right\rangle = \frac{N}{N \cdot N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{u}_i(t) \vec{u}_j(0) \right\rangle \end{aligned}$$

que és equivalent a

$$Z^t(t) = Z^s(t) + Z^d(t) \quad (\text{A2.65b})$$

Definint \vec{u}_G com la velocitat del centre de masses de tot el sistema, això és

$$\vec{u}_G(t) = \frac{1}{N} \vec{J}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{u}_i(t) \quad (\text{A2.66})$$

també pot escriure's

$$Z^t(t) = N \cdot \langle \vec{u}_G(t) \vec{u}_G(0) \rangle \quad (\text{A2.65c})$$

de manera que $Z^t(t)/N$ pot interpretar-se com la funció de l'autocorrelació de la velocitat del centre de masses d'un sistema unicomponent.

Si les velocitats estan referides al centre de masses, $u_G(t)=0$, $J(t)$ i $Z^t(t)$ s'anul·len, $Z^s(t)=-Z^d(t)$ i $Z^d(0)=-3k_B T/m$.

Totes aquestes funcions poden normalitzar-se donant lloc a

$$C^s(t) = \frac{Z^s(t)}{Z^s(0)} = \frac{J^s(t)}{J^s(0)} \quad (\text{A2.67a})$$

$$C^d(t) = \frac{Z^d(t)}{Z^d(0)} = \frac{J^d(t)}{J^d(0)} \quad (\text{A2.67b})$$

i

$$C^t(t) = \frac{Z^t(t)}{Z^t(0)} = \frac{J(t)}{J(0)} \quad (\text{A2.67c})$$

A2.1 FUNCIONS DE CORRELACIÓ ENTRE DESPLAÇAMENTS

Per tal de conèixer del desplaçament mig d'una partícula, es defineix la següent funció, que ens diu la distància al quadrat mitja que es desplaça una partícula en un temps t :

- Desplaçament quadràtic mig,

$$r^2(t) = R^s(t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]^2 \right\rangle \quad (\text{A2.68a})$$

Aquesta funció també s'escriu

$$r^2(t) = R^s(t) = \langle [\vec{r}_1(t) - \vec{r}_1(0)]^2 \rangle \quad (\text{A2.68b})$$

i sempre pren valors positius.

$r^2(t)$ està relacionada amb $G^s(\vec{r}, t)$ a través de

$$r^2(t) = \int r^2 G^s(\vec{r}, t) d\vec{r} = \tag{A2.69}$$

$$= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \int r^2 \delta[\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_i(t)] d\vec{r} \right\rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]^2 \right\rangle$$

i també pot relacionar-se amb $Z^s(t)$, (Hansen *et al*, 1976. Capítol 7), segons

$$r^2(t) = 2t \int_0^t \left(1 - \frac{t'}{t}\right) Z^s(t') dt' \tag{A2.70}$$

Semblantment, per a partícules diferents, es defineix la

- Funció de correlació entre desplaçaments de partícules diferents,

$$\tilde{R}^d(t) = \frac{N}{N(N-1)} \left\langle \sum_{i \neq j}^N [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)] [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)] \right\rangle \tag{A2.71}$$

De nou, en el límit termodinàmic, com que N és prou gran pot considerar-se $N=N-1$, aleshores, $\tilde{R}^d(t)$ és equivalent a

$$R^d(t) = \frac{N}{N \cdot N} \left\langle \sum_{i \neq j}^N [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)] [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)] \right\rangle \tag{A2.72a}$$

que també s'escriu

$$R^d(t) = N \cdot \langle [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)] [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)] \rangle \tag{A2.72b}$$

per a indicar que $R^d(t)/N$ és la correlació del desplaçament d'una partícula amb el desplaçament de qualsevol altre partícula diferent.

$R^d(t)$ pot relacionar-se amb $Z^d(t)$, (Friedman, 1985. Capítol 11), segons

$$R^d(t) = 2t \int_0^t \left(1 - \frac{t'}{t}\right) Z^d(t') dt' \quad (\text{A2.73})$$

Per tal de poder fer un paral·lelisme total entre les funcions de correlació de velocitats i les de desplaçaments, pot definir-se

$$Q(t) = \left\langle \sum_{i=1}^N [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)] \sum_{j=1}^N [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)] \right\rangle \quad (\text{A2.74a})$$

que és equivalent a

$$Q(t) = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)] [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)] \right\rangle = \left\langle \left\{ \sum_{j=1}^N [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)] \right\}^2 \right\rangle \quad (\text{A3.74b})$$

i les funcions

$$Q^s(t) = \left\langle \sum_{i=1}^N [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]^2 \right\rangle \quad (\text{A2.75})$$

i

$$Q^d(t) = \left\langle \sum_{i \neq j}^N [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)] [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)] \right\rangle \quad (\text{A2.76})$$

Aquestes tres funcions són equivalents a $J(t)$, $J^s(t)$ i $J^d(t)$, de manera que es verifica

$$Q(t) = Q^s(t) + Q^d(t) \quad (\text{A2.77})$$

i permeten escriure

$$r^2(t) = R^s(t) = Q^s(t)/N \quad (\text{A2.78})$$

$$\tilde{R}^d(t) = \frac{N}{N(N-1)} Q^d(t) \quad (\text{A2.79})$$

$$R^d(t) = \frac{N}{N \cdot N} Q^d(t) \quad (\text{A2.80})$$

i

$$R^t(t) = \frac{N}{N \cdot N} Q(t) \quad (\text{A2.81a})$$

relacions anàlogues a (A2.61a), (A2.63), (A2.64) i (A2.65a), que satisfan

$$\boxed{R^t(t) = R^s(t) + R^d(t)} \quad (\text{A2.81b})$$

Definint $\vec{r}_G(t)$ com la posició del centre de masses de tot el sistema, això és

$$\vec{r}_G(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i(t) \quad (\text{A2.82})$$

també pot escriure's

$$R^t(t) = N \cdot \langle [\vec{r}_G(t) - \vec{r}_G(t)]^2 \rangle \quad (\text{A2.81c})$$

on es veu que $R^t(t)/N$ és del desplaçament quadràtic mig del centre de masses d'un sistema unicomponent.

Com en el cas de $J(t)$ i $Z^t(t)$, si les posicions estan referides al centre de masses, $\vec{r}_G(t)=0$, $Q(t)$ i $R^t(t)$ s'anul·len i se satisfà $R^s(t)=-R^d(t)$.

A3 SISTEMES MULTICOMPONENTS

Totes les funcions definides a la secció anterior són generalitzables a sistemes multicomponents, però s'ha d'anar en compte a l'hora de fer-ho perquè les partícules de classes diferents són distingibles entre sí.

A3.a NOTACIÓ BÀSICA

ν	Nombre de classes de partícules diferents que constitueixen un sistema.
α, β	Subíndexs, que poden variar de 1 a ν , associats a les diferents classes de partícules.
N_α	Nombre de partícules de la classe α .
N	Nombre total de partícules que constitueixen el sistema. $N = \sum_{\alpha=1}^{\nu} N_\alpha$
x_α	Fracció molar de les partícules de la classe α . $x_\alpha = N_\alpha / N$; $\sum_{\alpha=1}^{\nu} x_\alpha = 1$
V	Volum que ocupa el sistema.
ρ_α	Densitat mitja parcial de partícules de la classe α . $\rho_\alpha = N_\alpha / V$
ρ	Densitat mitja total de partícules del sistema. $\rho = N / V = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \rho_\alpha$
m_α	Massa d'una partícula de la classe α .
M_α	Massa total de les partícules de la classe α . $M_\alpha = N_\alpha m_\alpha$
M	Massa total del sistema. $M = \sum_{\alpha=1}^{\nu} M_\alpha$
i, j	Subíndexs, que poden variar de 1 a N , que serveixen per a identificar les partícules independentment de la seva classe.
α_i, α_j	Subíndexs, que varien de 1 a N_α , per a numerar les partícules de la classe α .

La generalització a sistemes multicomponents, de la notació de les coordenades de posicions i moments feta pel cas de sistemes unicomponents, és automàtica tenint en compte els exemples que segueixen:

$$\vec{r}^N = \{\vec{r}^{N1}, \dots, \vec{r}^{N\nu}\} \quad \text{on} \quad \vec{r}^{N\alpha} = \{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_\alpha}\}$$

$$\vec{r}^{(n1, \dots, n\nu)} = \{\vec{r}^{n1}, \dots, \vec{r}^{n\nu}\} \quad \text{on} \quad \vec{r}^{n\alpha} = \{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n_\alpha}\}$$

$$\vec{r}^{(N1-n1, \dots, (N\nu-n\nu))} = \{\vec{r}^{(N1-n1)}, \dots, \vec{r}^{(N\nu-n\nu)}\}$$

on

$$\vec{r}^{(N\alpha-n\alpha)} = \{\vec{r}_{n_\alpha+1}, \dots, \vec{r}_{N_\alpha}\}$$

A3.b DENSITATS DE PROBABILITAT I DE PARTÍCULES

La densitat de probabilitat en l'espai fàsic d'un sistema en equilibri, $f_0^{(N)}(\vec{r}, \vec{p})$, segueix tenint la mateixa definició en el cas de sistemes multicomponents que en el d'unicomponents, però la generalització de la densitat de probabilitat reduïda $f_0^{(n)}(\vec{r}^n, \vec{p}^n)$ no, ja que, per a què tingui el mateix significat, s'ha de tenir en compte que les partícules de classes diferents són distingibles.

$$f_0^{(n1, \dots, n\nu)}(\vec{r}^{(n1, \dots, n\nu)}, \vec{p}^{(n1, \dots, n\nu)}) = \tag{A3.1}$$

$$= \left\{ \prod_{\alpha=1}^{\nu} \frac{N_\alpha!}{(N_\alpha - n_\alpha)!} \right\} \cdot \iint f_0^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \prod_{\alpha=1}^{\nu} (d\vec{r}^{\alpha-n\alpha} d\vec{p}^{\alpha-n\alpha})$$

Aquesta funció, multiplicada per $\prod_{\alpha=1}^{\nu} (d\vec{r}^{\alpha-n\alpha} d\vec{p}^{\alpha-n\alpha})$ és $\left\{ \prod_{\alpha=1}^{\nu} \frac{N_\alpha!}{(N_\alpha - n_\alpha)!} \right\}$ vegades la probabilitat de que n_1 partícules determinades de la classe 1, n_2 de la 2, ...etc, d'un sistema en equilibri estiguin en $(\vec{r}^{(n1, \dots, n\nu)}, \vec{p}^{(n1, \dots, n\nu)})$ independentment de les posicions i moments de les restants. També és la probabilitat de que n_1 partícules qualssevol de la classe 1, n_2 de la 2, ...etc, estiguin en $(\vec{r}^{(n1, \dots, n\nu)}, \vec{p}^{(n1, \dots, n\nu)})$.

Aquestes funcions també són automàticament generalitzables a sistemes fora de l'equilibri introduint-hi una dependència temporal com s'ha dit a la secció A2.

Tant la densitat de probabilitat en el subespai de les posicions, $P_0^{(N)}(\vec{r}^N)$, com la reduïda, $P_0^{(n)}(\vec{r}^n)$, tenen la mateixa definició i significat en sistemes unicomponents i en multicomponents, ja que es refereixen a la probabilitat de trobar partícules determinades del sistema, és a dir, suposant que totes són distingibles malgrat n'hi hagi d'iguals. La notació de l'última, però, és diferent, ja que cal especificar a quines partícules de cada classe en concret fa referència, i s'escriu

$$P_0^{(n_1, \dots, n\nu)}(\vec{r}^{\rightarrow(n_1, \dots, n\nu)}) = \int P_0^{(N)}(\vec{r}^N) \prod_{\alpha=1}^{\nu} d\vec{r}^{\rightarrow(N\alpha - n\alpha)} \quad (\text{A3.2})$$

De nou, per a tenir en compte que les partícules de classes diferents són distingibles, la definició i notació de la densitat de n partícules en un sistema multicomponent es veu modificada i és

$$\rho_N^{(n_1, \dots, n\nu)}(\vec{r}^{\rightarrow(n_1, \dots, n\nu)}) = \left\{ \prod_{\alpha=1}^{\nu} \frac{N_{\alpha}!}{(N_{\alpha} - n_{\alpha})!} \right\} P^{(n_1, \dots, n\nu)}(\vec{r}^{\rightarrow(n_1, \dots, n\nu)}) \quad (\text{A3.3})$$

de manera que al multiplicar-la per $\prod_{\alpha=1}^{\nu} d\vec{r}^{\rightarrow n\alpha}$ dóna la probabilitat de que n_1 partícules qualssevol de la classe 1, n_2 de la 2, ...etc, estiguin en $\vec{r}^{\rightarrow(n_1, \dots, n\nu)}$, independentment de les posicions de les restants i dels moments de totes. Se satisfà

$$\int \rho_N^{(n_1, \dots, n\nu)}(\vec{r}^{\rightarrow(n_1, \dots, n\nu)}) \prod_{\alpha=1}^{\nu} d\vec{r}^{\rightarrow n\alpha} = \left\{ \prod_{\alpha=1}^{\nu} \frac{N_{\alpha}!}{(N_{\alpha} - n_{\alpha})!} \right\} \quad (\text{A3.4})$$

La generalització de la funció de distribució de n partícules a un sistema multicomponent és

$$g_N^{(n_1, \dots, n\nu)}(\vec{r}^{\rightarrow(n_1, \dots, n\nu)}) = \frac{\rho_N^{(n_1, \dots, n\nu)}(\vec{r}^{\rightarrow(n_1, \dots, n\nu)})}{\prod_{\alpha=1}^{\nu} \left(\prod_{\alpha_1=1}^{n\alpha} \rho_N^{(1\alpha)}(\vec{r}_{\alpha_1}^{\rightarrow}) \right)} \quad (\text{A3.5})$$

La densitat microscòpica de partícules de sistemes multicomponents, que

anomenarem densitat microscòpica total, es defineix igual que en els unicomponents, però pot descomposar-se en densitats microscòpiques parcials, això és

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}-\vec{r}_i) = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \rho_{\alpha}(\vec{r}) \quad (\text{A3.6})$$

on $\rho_{\alpha}(\vec{r})$ és la densitat microscòpica parcial de les partícules de la classe α i ve donada per

$$\rho_{\alpha}(\vec{r}) = \sum_{\alpha_1=1}^N \delta(\vec{r}-\vec{r}_{\alpha_1}) \quad (\text{A3.7})$$

Quan les funcions que acabem de definir fan referència només a una partícula, cal especificar, com ja hem fet a (A3.5), a quina classe pertany, i això vol dir que en comptes d'escriure (n_1, \dots, n_{ν}) només cal escriure (1α) . Aleshores, les relacions equivalents a (A2.10), (A2.11) i (A2.12) són

$$\langle \delta(\vec{r}-\vec{r}_{\alpha_1}) \rangle = \int \delta(\vec{r}-\vec{r}_{\alpha_1}) P_0^{(N)}(\vec{r}^N) d\vec{r}^N = \int P_0^{(N)}(\vec{r}^N) d\vec{r}^{(N-\alpha_1)} = P_0^{(1\alpha)}(\vec{r}) \quad (\text{A3.8})$$

$$\langle \rho_{\alpha}(\vec{r}) \rangle = \left\langle \sum_{\alpha_1=1}^N \delta(\vec{r}-\vec{r}_{\alpha_1}) \right\rangle = N_{\alpha} \cdot P_0^{(1\alpha)}(\vec{r}) = \rho_N^{(1\alpha)}(\vec{r}) \quad (\text{A3.9})$$

i

$$\int \rho_N^{(1\alpha)}(\vec{r}) d\vec{r} = N_{\alpha} \quad (\text{A3.10})$$

Si (A3.3) i (A3.5) fan referència a dues partícules, aquestes poden ser, o no, de la mateixa classe, per la qual cosa s'ha d'escriure (2α) en el primer cas, o $(1\alpha, 1\beta)$ en el segon. Aleshores, l'expressió equivalent a (A2.13) és

$$\rho_N^{(2\alpha)}(\vec{r}, \vec{r}_0) = \left\langle \sum_{\alpha_1 \neq \alpha_2}^N \delta(\vec{r}-\vec{r}_{\alpha_1}) \delta(\vec{r}_0-\vec{r}_{\alpha_2}) \right\rangle \quad (\text{A3.11a})$$

o

$$\rho_N^{(1\alpha, 1\beta)}(\vec{r}, \vec{r}_0) = \left\langle \sum_{\alpha_1=1}^{N_{\alpha}} \sum_{\beta_1=1}^{N_{\beta}} \delta(\vec{r}-\vec{r}_{\alpha_1}) \delta(\vec{r}_0-\vec{r}_{\beta_1}) \right\rangle \quad (\text{A3.11b})$$

i podem tenir $g^{(2\alpha)}(\vec{r}, \vec{r}_0)$ o $g^{(1\alpha, 1\beta)}(\vec{r}, \vec{r}_0)$.

A3.c SISTEMES HOMOGENIS

Seguint el paral·lelisme que estem fent amb la secció A2, les relacions corresponents als sistemes homogenis que van de la (A2.14) a la (A2.22) generalitzades a sistemes multicomponents són les que segueixen:

$$\rho_N^{(1\alpha)}(\vec{r}) = \frac{N_\alpha}{V} = \rho_\alpha \quad (\text{A3.12})$$

$$P_0^{(1\alpha)}(\vec{r}) = 1/V \quad (\text{A3.13})$$

i

$$\left(\prod_{\alpha=1}^{\nu} \rho_\alpha^{n_\alpha} \right) g_N^{(n_1, \dots, n_\nu)}(\vec{r}^{(n_1, \dots, n_\nu)}) = \rho_N^{(n_1, \dots, n_\nu)}(\vec{r}^{(n_1, \dots, n_\nu)}) \quad (\text{A3.14})$$

Tenint en compte (A3.4) i (A3.14), pel cas $n=2$ es comprova que

$$\iint \frac{\rho_N^{(2\alpha)}(\vec{r}, \vec{r}_0)}{\rho_\alpha} d\vec{r}, d\vec{r}_0 = \int d\vec{r}_0 \int \rho_\alpha g_N^{(2\alpha)}(\vec{r}_0 + \vec{r}, \vec{r}_0) d\vec{r} = V(N_\alpha - 1) \quad (\text{A3.15a})$$

o

$$\iint \frac{\rho_N^{(1\alpha, 1\beta)}(\vec{r}, \vec{r}_0)}{\rho_\beta} d\vec{r}, d\vec{r}_0 = \int d\vec{r}_0 \int \rho_\alpha g_N^{(1\alpha, 1\beta)}(\vec{r}_0 + \vec{r}, \vec{r}_0) d\vec{r} = VN_\alpha \quad (\text{A3.15b})$$

d'on es dedueix

$$\int \rho_\alpha g_N^{(2\alpha)}(\vec{r}_0 + \vec{r}, \vec{r}_0) d\vec{r}_0 = \int \rho_\alpha g_{\alpha\alpha}(\vec{r}) d\vec{r}_0 = V\rho_\alpha g_{\alpha\alpha}(\vec{r}) \quad (\text{A3.16a})$$

o

$$\int \rho_\alpha g_N^{(1\alpha, 1\beta)}(\vec{r}_0 + \vec{r}, \vec{r}_0) d\vec{r}_0 = \int \rho_\alpha g_{\alpha\beta}(\vec{r}) d\vec{r}_0 = V\rho_\alpha g_{\alpha\beta}(\vec{r}) \quad (\text{A3.16b})$$

i

$$\int \rho_\alpha g_N^{(2\alpha)}(\vec{r}_0 + \vec{r}, \vec{r}_0) d\vec{r} = \int \rho_\alpha g_{\alpha\alpha}(\vec{r}) d\vec{r} = (N_\alpha - 1) \quad (\text{A3.17a})$$

o

$$\int \rho_\alpha g_N^{(1\alpha, 1\beta)}(\vec{r}_0 + \vec{r}, \vec{r}_0) d\vec{r} = \int \rho_\alpha g_{\alpha\beta}(\vec{r}) d\vec{r} = N_\alpha \quad (\text{A3.17b})$$

on hem fet $g_N^{(2\alpha)}(\vec{r}_0 + \vec{r}, \vec{r}_0) = g_{\alpha\alpha}(\vec{r})$, i $g_N^{(1\alpha, 1\beta)}(\vec{r}_0 + \vec{r}, \vec{r}_0) = g_{\alpha\beta}(\vec{r})$. En el cas $(1\alpha, 1\beta)$ ha de quedar clar que a $\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{r}$ només pot haver-hi una partícula de la classe α , a \vec{r}_0 només una de la classe β , i que \vec{r} és la posició relativa

de una partícula de la classe α respecte una de la β .

Les relacions (A3.17) indiquen que $\rho_{\alpha} g_{\alpha\alpha}(\vec{r})$ és la densitat de partícules α que hi ha en un $d\vec{r}$ situat a \vec{r} d'una partícula α qualsevol, i que $\rho_{\alpha} g_{\alpha\beta}(\vec{r})$ és la densitat de partícules α respecte una de la classe β , de manera que es poden definir les corresponents densitats relatives,

$$\rho_{\alpha\alpha}(\vec{r}) = \rho_{\alpha} g_{\alpha\alpha}(\vec{r}) = \frac{\rho_N^{(2\alpha)}(\vec{r})}{\rho_{\alpha}} = \frac{1}{N_{\alpha}} \left\langle \sum_{\alpha i \neq \alpha j}^N \delta(\vec{r} + \vec{r}_{\alpha j} - \vec{r}_{\alpha i}) \right\rangle \quad (\text{A3.18a})$$

o

$$\rho_{\alpha\beta}(\vec{r}) = \rho_{\alpha} g_{\alpha\beta}(\vec{r}) = \frac{\rho_N^{(1\alpha, 1\beta)}(\vec{r})}{\rho_{\beta}} = \frac{1}{N_{\beta}} \left\langle \sum_{\alpha i=1}^{N_{\alpha}} \sum_{\beta j=1}^{N_{\beta}} \delta(\vec{r} + \vec{r}_{\beta j} - \vec{r}_{\alpha i}) \right\rangle \quad (\text{A3.18b})$$

Es comprova que $g_{\alpha\beta}(\vec{r}) = g_{\beta\alpha}(\vec{r})$ i que les relacions que van de la (A3.15) a la (A3.18) del tipus (b) segueixen essent vàlides intercanviant β per α .

En el cas de sistemes homogenis i isotròpics, (A3.18) també pot expressar-se com

$$\rho_{\alpha\beta}(r) = n_{\alpha\beta}(r) / \Delta v \quad (\text{A3.19})$$

on $n_{\alpha\beta}(r)$ és el nombre mig de partícules α situades a una distància compresa entre r i $r+dr$ d'una partícula β , i Δv és el volum de la corona esfèrica amb aquests radis. (El cas $\alpha=\beta$ està inclòs.)

Definint $n_{\alpha, \beta_1}(r)$ com el nombre de partícules de la classe α que, per a cada configuració, estan a una distància r de la partícula β_1 , se satisfà

$$n_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{N_{\beta}} \left\langle \sum_{\beta_1=1}^{N_{\beta}} n_{\alpha, \beta_1}(r) \right\rangle \quad (\text{A3.20})$$

de manera que

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{V}{N_{\alpha}} \frac{\frac{1}{N_{\beta}} \left\langle \sum_{\beta_1=1}^{N_{\beta}} n_{\alpha, \beta_1}(r) \right\rangle}{\Delta v} \quad (\text{A3.21})$$

El nombre de partícules de la classe α que en promig hi ha a una

distància r d'una de la classe β ve donat per

$$n_{\alpha\beta}^1(r) = \int_0^r \rho_{\beta} g_{\alpha\beta}(r') 4\pi r'^2 dr'$$

Per tal de descriure la distribució relativa entre partícules en un sistema multicomponent homogeni sense tenir en compte que poden ser de classes diferents com hem fet fins ara, es pot definir una funció de distribució de 2 partícules com si el sistema fós unicomponent. Si $g(\vec{r})$ és aquesta nova funció, la igualtat (A2.22) segueix essent certa i pot descomposar-se en les contribucions de les distribucions relatives entre partícules de classes diferents i de les de la mateixa classe, de manera que es verifica

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{\rho \cdot N} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta(\vec{r} + \vec{r}_j - \vec{r}_i) \right\rangle = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} x_{\alpha} x_{\beta} g_{\alpha\beta}(\vec{r}) \quad (\text{A3.23})$$

A3.d FUNCIONS DE VAN HOVE

La funció de van Hove en sistemes multicomponents, homogenis i en equilibri, pot definir-se igual que a (A2.41), és a dir, com l'autocorrelació espai-temporal de la densitat microscòpica total de partícules dividida per ρ , i, per tant, sense diferenciar entre les partícules de classes diferents. Però, semblantment a (A3.23), i tenint en compte que la densitat microscòpica total és la suma de densitats microscòpiques parcials, aquesta funció d'autocorrelació pot descomposar-se en diferents termes parcials, de manera que

$$G(\vec{r}, t) = \frac{\langle \rho(\vec{r}, t) \rho(\vec{0}, 0) \rangle}{\rho} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} G_{\alpha\beta}(\vec{r}, t) \quad (\text{A3.24})$$

on, (Friedman, 1985. Capítol 11),

$$G_{\alpha\beta}(\vec{r}, t) = \frac{\langle \rho_{\alpha}(\vec{r}, t) \rho_{\beta}(\vec{0}, 0) \rangle}{\rho} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\alpha_1=1}^N \sum_{\beta_j=1}^N \delta[\vec{r} + \vec{r}_{\beta_j}(0) - \vec{r}_{\alpha_1}(t)] \right\rangle \quad (\text{A3.25})$$

A $G(\vec{r}, t)$ se l'anomena funció de van Hove total i a $G_{\alpha\beta}(\vec{r}, t)$ funció de van Hove parcial.

Com a la secció A2, $G(\vec{r}, t)$ pot descomposar-se en un terme 'self' i en un 'distinct', i les relacions que van de (A2.42) a (A2.46) segueixen essent vàlides.

En el cas $\alpha=\beta$, les funcions de van Hove parcials també poden descomposar-se en un terme 'self' i un 'distinct', això és

$$G_{\alpha\alpha}(\vec{r}, t) = G_{\alpha}^s(\vec{r}, t) + G_{\alpha\alpha}^d(\vec{r}, t) \quad (\text{A3.26})$$

on

$$G_{\alpha}^s(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\alpha_1=1}^{N_{\alpha}} \delta[\vec{r} + \vec{r}_{\alpha_1}(0) - \vec{r}_{\alpha_1}(t)] \right\rangle \quad (\text{A3.27a})$$

i

$$G_{\alpha\alpha}^d(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\alpha_1 \neq \alpha_j}^{N_{\alpha}} \delta[\vec{r} + \vec{r}_{\alpha_j}(0) - \vec{r}_{\alpha_1}(t)] \right\rangle \quad (\text{A3.27b})$$

Com que en el cas $\alpha \neq \beta$, les correlacions són sempre entre partícules diferents pot considerar-se

$$G_{\alpha\beta}^d(\vec{r}, t) = G_{\alpha\beta}(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\alpha_1=1}^{N_{\alpha}} \sum_{\beta_j=1}^{N_{\beta}} \delta[\vec{r} + \vec{r}_{\beta_j}(0) - \vec{r}_{\alpha_1}(t)] \right\rangle \quad (\text{A3.28})$$

i, aleshores, (A3.26) pot generalitzar-se als dos casos i s'escriu

$$G_{\alpha\beta}(\vec{r}, t) = \delta_{\alpha\beta} \cdot G_{\alpha}^s(\vec{r}, t) + G_{\alpha\beta}^d(\vec{r}, t) \quad (\text{A3.29})$$

De nou, en el cas de sistemes isotròpics, les funcions de van Hove només depenen de r .

Pel que fa a la funció de van Hove intermitja en sistemes multicomponents, les definicions (A2.48) i (A2.50) fetes pels sistemes unicomponents segueixen essent vàlides, però de nou poden definir-se les diferents contribucions, és a dir,

$$F(\vec{k}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \rho_{\vec{k}}(t) \rho_{-\vec{k}}(0) \right\rangle = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} F_{\alpha\beta}(\vec{k}, t) \quad (\text{A3.30})$$

essent

$$F_{\alpha\beta}(\vec{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\alpha\vec{k}}(t) \rho_{\beta-\vec{k}}(0) \rangle = \delta_{\alpha\beta} \cdot F_{\alpha}^s(\vec{k}, t) + F_{\alpha\beta}^d(\vec{k}, t) \quad (\text{A3.31})$$

on

$$F_{\alpha}^s(\vec{k}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\alpha_1=1}^N \exp\{-i\vec{k} \cdot [\vec{r}_{\alpha_1}(t) - \vec{r}_{\alpha_1}(0)]\} \right\rangle \quad (\text{A3.32a})$$

i

$$F_{\alpha\beta}^d(\vec{k}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\alpha_1=1}^N \sum_{\beta_J=1}^N \exp\{-i\vec{k} \cdot [\vec{r}_{\alpha_1}(t) - \vec{r}_{\beta_J}(0)]\} \right\rangle \quad (\text{A3.32b})$$

($\alpha=\beta \Rightarrow \alpha_1 \neq \beta_J$)

Anàlogament, el factor d'estructura dinàmic, $S(\vec{k}, \omega)$, també pot descomposar-se en termes parcials, $S_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega)$, els quals tenen una contribució 'self' (si $\alpha=\beta$) i una 'distinct'.

A3.e FUNCIONS DE CORRELACIÓ ENTRE VELOCITATS

L'equació de continuïtat (A2.38) també se satisfà per a la densitat microscòpica parcial, i (A2.53) segueix essent vàlida per a cada $F_{\alpha\beta}(\vec{k}, t)$ i les corresponents components de Fourier de les densitats microscòpiques parcials i els seus corrents. Fent el límit de $\vec{k}=0$, pot definir-se

$$J_{\alpha\beta}(t) = N \cdot \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \left(-F_{\alpha\beta}'(\vec{k}, t) / k^2 \right) = \langle \vec{J}_{\alpha}(t) \vec{J}_{\beta} \rangle \quad (\text{A3.33a})$$

on

$$\vec{J}_{\alpha}(t) = \sum_{\alpha_1=1}^N \vec{u}_{\alpha_1}(t) \quad (\text{A3.34})$$

Per tant, també pot escriure's

$$J_{\alpha\beta}(t) = \left\langle \left[\sum_{\alpha_1=1}^N \vec{u}_{\alpha_1}(t) \right] \left[\sum_{\beta_J=1}^N \vec{u}_{\beta_J}(0) \right] \right\rangle = \left\langle \sum_{\alpha_1=1}^N \sum_{\beta_J=1}^N \vec{u}_{\alpha_1}(t) \vec{u}_{\beta_J}(0) \right\rangle \quad (\text{A3.33b})$$

$J_{\alpha\beta}(t)$ pot descomposar-se en els termes 'self' i 'distinct'

$$J_{\alpha\beta}(t) = \delta_{\alpha\beta} J_{\alpha}^s(t) + J_{\alpha\beta}^d(t) \quad (\text{A3.35})$$

on

$$J_{\alpha}^s(t) = N \cdot \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \left(-F_{\alpha}^{s, \prime \prime}(\vec{k}, t) / k^2 \right) = \left\langle \sum_{\alpha_1=1}^N \vec{u}_{\alpha_1}(t) \vec{u}_{\alpha_1}(0) \right\rangle \quad (\text{A3.36a})$$

i

$$J_{\alpha\beta}^d(t) = N \cdot \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \left(-F_{\alpha\beta}^{d, \prime \prime}(\vec{k}, t) / k^2 \right) = \left\langle \sum_{\alpha_1=1}^N \sum_{\beta_j=1}^N \vec{u}_{\alpha_1}(t) \vec{u}_{\beta_j}(0) \right\rangle \quad (\text{A3.36b})$$

($\alpha=\beta \Rightarrow \alpha_1 \neq \beta_j$)

de manera que es poden definir les següents funcions:

- Funció d'autocorrelació de velocitats de les partícules de la classe α ,

$$Z_{\alpha}^s(t) = J_{\alpha}^s(t) / N_{\alpha} = \left\langle \vec{u}_{\alpha_1}(t) \vec{u}_{\alpha_1}(0) \right\rangle \quad (\text{A3.37a})$$

que és igual a

$$Z_{\alpha}^s(t) = \frac{1}{N_{\alpha}} \left\langle \sum_{\alpha_1=1}^N \vec{u}_{\alpha_1}(t) \vec{u}_{\alpha_1}(0) \right\rangle \quad (\text{A3.37b})$$

Per a $t=0$, $Z_{\alpha}^s(0)$ és el quadrat de la velocitat quadràtica mitja de les partícules de la classe α i se satisfà

$$Z_{\alpha}^s(0) = \langle u_{\alpha_1}^2 \rangle = 3k_B T / m_{\alpha} \quad (\text{A3.38})$$

- Funció de correlació entre velocitats de partícules diferents de les classes α i β ,

$$\tilde{Z}_{\alpha\beta}^d(t) = \frac{N}{N_{\alpha}(N_{\beta} - \delta_{\alpha\beta})} J_{\alpha\beta}^d(t) = \quad (\text{A3.39})$$

$$= \frac{N}{N_{\alpha}(N_{\beta} - \delta_{\alpha\beta})} \left\langle \sum_{\alpha_1=1}^N \sum_{\beta_j=1}^N \vec{u}_{\alpha_1}(t) \vec{u}_{\beta_j}(0) \right\rangle$$

($\alpha=\beta \Rightarrow \alpha_1 \neq \beta_j$)

on, en el límit termodinàmic, com que el nombre de partícules es prou

elevat, $\delta_{\alpha\beta}$ pot menysprear-se i s'escriu

$$Z_{\alpha\beta}^d(t) = \frac{N}{N_\alpha N_\beta} J_{\alpha\beta}^d(t) = \frac{N}{N_\alpha N_\beta} \left\langle \sum_{\alpha 1=1}^{N_\alpha} \sum_{\beta J=1}^{N_\beta} \vec{u}_{\alpha 1}(t) \vec{u}_{\beta J}(0) \right\rangle \quad (\text{A3.40a})$$

$(\alpha=\beta \Rightarrow \alpha 1 \neq \beta J)$

$Z_{\alpha\beta}^d(t)$ també s'escriu

$$Z_{\alpha\beta}^d(t) = N \cdot \left\langle \vec{u}_{\alpha 1}(t) \vec{u}_{\beta J}(0) \right\rangle \quad (\text{A3.40b})$$

per a indicar que $Z_{\alpha\beta}^d(t)/N$ és la correlació de la velocitat d'una partícula qualsevol de la classe α i la d'una altra qualsevol de la classe β , amb la condició de que en el cas de que $\alpha=\beta$ les partícules han de ser diferents (per això els subíndexs i i j són diferents).

Anàlogament a com hem fet a l'apartat A2.h al definir la funció $Z^t(t)$ segons l'expressió (A2.65), també es poden definir les funcions

$$Z_{\alpha\beta}^t(t) = \frac{N}{N_\alpha N_\beta} J_{\alpha\beta}^t(t) = \quad (\text{A3.41a})$$

$$= \frac{N}{N_\alpha N_\beta} \left\langle \left[\sum_{\alpha 1=1}^{N_\alpha} \vec{u}_{\alpha 1}(t) \right] \left[\sum_{\beta J=1}^{N_\beta} \vec{u}_{\beta J}(0) \right] \right\rangle = \frac{N}{N_\alpha N_\beta} \left\langle \sum_{\alpha 1=1}^{N_\alpha} \sum_{\beta J=1}^{N_\beta} \vec{u}_{\alpha 1}(t) \vec{u}_{\beta J}(0) \right\rangle$$

que són equivalents a

$$Z_{\alpha\beta}^t(t) = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{x_\alpha} Z_\alpha^s(t) + Z_{\alpha\beta}^d(t) \quad (\text{A3.41b})$$

Definint $\vec{u}_{G\alpha}$ com la velocitat del centre de masses de les partícules de la classe α (que coincideix amb la velocitat mitja de les partícules d'aquesta classe), això és

$$\vec{u}_{G\alpha}(t) = \frac{1}{N_\alpha} \vec{J}_\alpha(t) = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{\alpha 1=1}^{N_\alpha} \vec{u}_{\alpha 1}(t) \quad (\text{A3.42})$$

també pot escriure's

$$Z_{\alpha\beta}^t(t) = N \cdot \langle \vec{u}_{g\alpha}(t) \vec{u}_{g\beta}(0) \rangle \quad (\text{A3.41c})$$

on es veu com en el cas de $\alpha=\beta$ $Z_{\alpha\alpha}^t(t)/N$ és l'autocorrelació de la velocitat del centre de masses de les partícules de la classe α , i en el cas de $\alpha \neq \beta$ $Z_{\alpha\beta}^t(t)/N = Z_{\alpha\beta}^d(t)/N$ és la correlació de la velocitat del centre de masses de les partícules de la classe α amb la de les de la classe β .

Tenint en compte les simetries de les inversions temporals (Friedman, 1985. Capítol 11) es demostra que $J_{\alpha\beta}(t)$, $J_{\alpha\beta}^d(t)$, $Z_{\alpha\beta}^t(t)$ i $Z_{\alpha\beta}^d(t)$ són iguals a $J_{\beta\alpha}(t)$, $J_{\beta\alpha}^d(t)$, $Z_{\beta\alpha}^t(t)$ i $Z_{\beta\alpha}^d(t)$ respectivament.

En el sistema de referència del centre de masses, tenint en compte que

$$\sum_{\beta=1}^{\nu} m_{\beta} \vec{J}_{\beta}(t) = 0 \quad (\text{A3.43})$$

i multiplicant (A3.43) per $\vec{J}_{\alpha}(t)$, es demostra que se satisfà

$$\sum_{\beta=1}^{\nu} x_{\beta} m_{\beta} Z_{\alpha\beta}^t(t) = m_{\alpha} Z_{\alpha}^s(t) + \sum_{\beta=1}^{\nu} x_{\beta} m_{\beta} Z_{\alpha\beta}^d(t) = 0 \quad (\text{A3.44})$$

També en el sistema de referència del centre de masses, es demostra (Rainieri i Friedman, 1989) que per a $t=0$

$$Z_{\alpha\beta}^d(0) = 3k_B T / \bar{m} \quad (\text{A3.45})$$

on $\bar{m} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} x_{\alpha} m_{\alpha}$.

Si definim

$$\vec{J}_{\alpha\beta}(t) = \sum_{\alpha_1=1}^{N_{\alpha}} [\vec{u}_{\alpha_1}(t) - \vec{u}_{g\beta}(t)] = N_{\alpha} \vec{u}_{\alpha\beta}(t) \quad (\text{A3.46})$$

on $\vec{u}_{\alpha\beta}(t)$ és la velocitat relativa del centre de masses de les partícules de la classe α respecte el centre de masses de les de la classe β , és a dir,

$$\vec{u}_{\alpha\beta}(t) = \vec{u}_{g\alpha}(t) - \vec{u}_{g\beta}(t) \quad (\text{A3.47})$$

pot calcular-se l'autocorrelació

$$J_{\alpha\beta}^r(t) = \langle \vec{J}_{\alpha\beta}(t) \vec{J}_{\alpha\beta}(0) \rangle = N_{\alpha}^2 \cdot \langle \vec{u}_{\alpha\beta}(t) \vec{u}_{\alpha\beta}(0) \rangle \quad (\text{A3.48})$$

a partir de la qual definim

$$Z_{\alpha\beta}^r(t) = \frac{N}{N_{\alpha}^2} J_{\alpha\beta}^r(t) = N \cdot \langle \vec{u}_{\alpha\beta}(t) \vec{u}_{\alpha\beta}(0) \rangle \quad (\text{A3.49})$$

$\langle \vec{u}_{\alpha\beta}(t) \vec{u}_{\alpha\beta}(0) \rangle$ és l'autocorrelació de la velocitat relativa del centre de masses de les partícules de la classe α respecte el centre de masses de les de la classe β . Evidentment, quan $\alpha=\beta$ aquesta autocorrelació és nul·la.

Desenvolupant (A3.49), es demostra que se satisfà

$$Z_{\alpha\beta}^r(t) = Z_{\alpha\alpha}^t(t) - 2 \cdot Z_{\alpha\beta}^t(t) + Z_{\beta\beta}^t(t) \quad (\text{A3.50})$$

Normalitzant les funcions que acabem de definir s'obté

$$C_{\alpha}^s(t) = \frac{Z_{\alpha}^s(t)}{Z_{\alpha}^s(0)} = \frac{J_{\alpha}^s(t)}{J_{\alpha}^s(0)} \quad (\text{A3.51a})$$

$$C_{\alpha\beta}^d(t) = \frac{Z_{\alpha\beta}^d(t)}{Z_{\alpha\beta}^d(0)} = \frac{J_{\alpha\beta}^d(t)}{J_{\alpha\beta}^d(0)} \quad (\text{A3.51b})$$

$$C_{\alpha\beta}^t(t) = \frac{Z_{\alpha\beta}^t(t)}{Z_{\alpha\beta}^t(0)} = \frac{J_{\alpha\beta}^t(t)}{J_{\alpha\beta}^t(0)} \quad (\text{A3.51c})$$

$$C_{\alpha\beta}^r(t) = \frac{Z_{\alpha\beta}^r(t)}{Z_{\alpha\beta}^r(0)} = \frac{J_{\alpha\beta}^r(t)}{J_{\alpha\beta}^r(0)} \quad (\text{A3.51d})$$

i

En el cas de sistemes binaris i en el sistema de referència del centre de masses, a partir de (A3.43) es demostra que se satisfà

$$m_1^2 J_{11}(t) = m_2^2 J_{22}(t) = -m_1 m_2 J_{12}(t) \quad (\text{A3.52a})$$

que, recordant (A3.41a), es equivalent a

$$(x_1 m_1)^2 Z_{11}^t(t) = (x_2 m_2)^2 Z_{22}^t(t) = -(x_1 m_1)(x_2 m_2) Z_{12}^d(t) \quad (\text{A3.52b})$$

d'on, tenint en compte (A3.41b), es dedueix que

$$Z_{11}^d(t) = -\frac{x_2 m_2}{x_1 m_1} Z_{12}^d(t) - \frac{1}{x_1} Z_1^s(t) \quad (\text{A3.53a})$$

$$Z_{22}^d(t) = -\frac{x_1 m_1}{x_2 m_2} Z_{12}^d(t) - \frac{1}{x_2} Z_2^s(t) \quad (\text{A3.53b})$$

i, tenint en compte (A3.50),

$$Z_{12}^r(t) = -\frac{\bar{m}}{m_1 m_2} \frac{1}{x_1 x_2} Z_{12}^d(t) \quad (\text{A3.54})$$

Per tant, en un sistema binari i considerant el centre de masses com a sistema de referència, a partir $Z_1^s(t)$, $Z_2^s(t)$ i $Z_{12}^d(t)$ es poden calcular totes les altres funcions de correlació entre velocitats.

A3.f FUNCIONS DE CORRELACIÓ ENTRE DESPLAÇAMENTS

La generalització a sistemes multicomponents de les funcions de correlació entre desplaçaments feta a la secció A2 dona lloc a les següents funcions:

- Desplaçament quadràtic mig de les partícules de classe α ,

$$r_\alpha^2(t) = R_\alpha^s(t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\alpha=1}^N [\vec{r}_{\alpha 1}(t) - \vec{r}_{\alpha 1}(0)]^2 \right\rangle \quad (\text{A3.55a})$$

que també s'escriu

$$r_{\alpha}^2(t) = R_{\alpha}^s(t) = \langle [\vec{r}_{\alpha 1}(t) - \vec{r}_{\alpha 1}(0)]^2 \rangle \quad (\text{A3.55b})$$

Les relacions equivalents a (A2.69) i (A2.70) són

$$x_{\alpha} r_{\alpha}^2(t) = \int r^2 G_{\alpha}^s(\vec{r}, t) d\vec{r} \quad (\text{A3.56})$$

i

$$r_{\alpha}^2(t) = 2t \int_0^t \left(1 - \frac{t'}{t}\right) Z_{\alpha}(t') dt' \quad (\text{A3.57})$$

- Funció de correlació entre desplaçaments de partícules diferents de les classes α i β ,

$$\tilde{R}_{\alpha\beta}^d(t) = \frac{N}{N_{\alpha} (N_{\beta} - \delta_{\alpha\beta})} \left\langle \sum_{\alpha 1=1}^{N_{\alpha}} \sum_{\beta J=1}^{N_{\beta}} [\vec{r}_{\alpha 1}(t) - \vec{r}_{\alpha 1}(0)] [\vec{r}_{\beta J}(t) - \vec{r}_{\beta J}(0)] \right\rangle \quad (\text{A3.58})$$

($\alpha = \beta \Rightarrow \alpha 1 \neq \beta J$)

Com que en el límit termodinàmic el nombre de partícules és prou elevat no cal tenir en compte $\delta_{\alpha\beta}$ i $\tilde{R}_{\alpha\beta}^d(t)$ és equivalent a

$$R_{\alpha\beta}^d(t) = \frac{N}{N_{\alpha} N_{\beta}} \left\langle \sum_{\alpha 1=1}^{N_{\alpha}} \sum_{\beta J=1}^{N_{\beta}} [\vec{r}_{\alpha 1}(t) - \vec{r}_{\alpha 1}(0)] [\vec{r}_{\beta J}(t) - \vec{r}_{\beta J}(0)] \right\rangle \quad (\text{A3.59a})$$

($\alpha = \beta \Rightarrow \alpha 1 \neq \beta J$)

que també s'escriu

$$R_{\alpha\beta}^d(t) = N \cdot \langle [\vec{r}_{\alpha 1}(t) - \vec{r}_{\alpha 1}(0)] [\vec{r}_{\beta J}(t) - \vec{r}_{\beta J}(0)] \rangle \quad (\text{A3.59b})$$

per a indicar que $R_{\alpha\beta}^d(t)/N$ és la correlació del desplaçament d'una partícula qualsevol de la classe α amb el d'una altra qualsevol de la classe β , amb la condició de que en el cas de que $\alpha = \beta$ les partícules han de ser diferents (per això els subíndexs i i j són diferents).

La relació equivalent a (A2.73) és

$$R_{\alpha\beta}^d(t) = 2t \int_0^t \left(1 - \frac{t'}{t}\right) Z_{\alpha\beta}^d(t') dt' \quad (\text{A3.60})$$

Finalment, i de forma anàloga a com hem fet a l'apartat A2.i, també es poden definir les funcions

$$Q_{\alpha\beta}(t) = \left\langle \left\{ \sum_{\alpha_1=1}^N [\vec{r}_{\alpha_1}(t) - \vec{r}_{\alpha_1}(0)] \right\} \left\{ \sum_{\beta_j=1}^N [\vec{r}_{\beta_j}(t) - \vec{r}_{\beta_j}(0)] \right\} \right\rangle \quad (\text{A3.61a})$$

que són equivalents a

$$Q_{\alpha\beta}(t) = \left\langle \sum_{\alpha_1=1}^N \sum_{\beta_j=1}^N [\vec{r}_{\alpha_1}(t) - \vec{r}_{\alpha_1}(0)] [\vec{r}_{\beta_j}(t) - \vec{r}_{\beta_j}(0)] \right\rangle \quad (\text{A3.61b})$$

i les funcions

$$Q_{\alpha}^s(t) = \left\langle \sum_{\alpha_1=1}^N [\vec{r}_{\alpha_1}(t) - \vec{r}_{\alpha_1}(0)]^2 \right\rangle \quad (\text{A3.62})$$

i

$$Q_{\alpha\beta}^d(t) = \left\langle \sum_{\alpha_1=1}^N \sum_{\beta_j=1}^N [\vec{r}_{\alpha_1}(t) - \vec{r}_{\alpha_1}(0)] [\vec{r}_{\beta_j}(t) - \vec{r}_{\beta_j}(0)] \right\rangle \quad (\text{A3.63})$$

($\alpha = \beta \Rightarrow \alpha_1 \neq \beta_j$)

de manera que se satisfà

$$Q_{\alpha\beta}(t) = \delta_{\alpha\beta} Q_{\alpha}^s(t) + Q_{\alpha\beta}^d(t) \quad (\text{A3.64})$$

i permeten escriure

$$r_{\alpha}^2(t) = R_{\alpha}^s(t) = Q_{\alpha}^s(t)/N_{\alpha} \quad (\text{A3.65})$$

$$\tilde{R}_{\alpha\beta}^d(t) = \frac{N}{N_{\alpha}(N_{\beta} - \delta_{\alpha\beta})} Q_{\alpha\beta}^d(t) \quad (\text{A3.66})$$

$$R_{\alpha\beta}^d(t) = \frac{N}{N_{\alpha} N_{\beta}} Q_{\alpha\beta}^d(t) \quad (\text{A3.67})$$

$$R_{\alpha\beta}^t(t) = \frac{N}{N_\alpha N_\beta} Q_{\alpha\beta}(t) \quad (\text{A3.68a})$$

o

$$R_{\alpha\beta}^t(t) = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{x_\alpha} R_\alpha^s(t) + R_{\alpha\beta}^d(t) \quad (\text{A3.68b})$$

Definint $\vec{r}_{G\alpha}$ com la posició del centre de masses de les partícules de la classe α , és a dir,

$$\vec{r}_{G\alpha}(t) = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{\alpha 1=1}^{N_\alpha} \vec{r}_{\alpha 1}(t) \quad (\text{A3.69})$$

també pot escriure's

$$R_{\alpha\beta}^t(t) = N \cdot \langle [\vec{r}_{G\alpha}(t) - \vec{r}_{G\alpha}(0)] [\vec{r}_{G\beta}(t) - \vec{r}_{G\beta}(0)] \rangle \quad (\text{A3.68c})$$

on es veu com en el cas de $\alpha=\beta$ $R_{\alpha\alpha}^t(t)/N$ és el desplaçament quadràtic mig del centre de masses de les partícules de la classe α , i en el cas de $\alpha \neq \beta$ $R_{\alpha\beta}^t(t)/N = R_{\alpha\beta}^d(t)/N$ és la correlació del desplaçament del centre de masses de les partícules de la classe α amb el de les de la classe β .

Les definicions de les funcions de correlació entre desplaçaments que acabem de definir són simètriques respecte α i β i, per tant, anàlogament al cas de les funcions de correlació entre velocitats, $Q_{\alpha\beta}(t)$, $Q_{\alpha\beta}^d(t)$, $R_{\alpha\beta}^t(t)$ i $R_{\alpha\beta}^d(t)$ són iguals a $Q_{\beta\alpha}(t)$, $Q_{\beta\alpha}^d(t)$, $R_{\beta\alpha}^t(t)$ i $R_{\beta\alpha}^d(t)$ respectivament.

D'altra banda, és fàcil demostrar que, en el sistema de referència del centre de masses, se satisfà

$$\sum_{\beta=1}^{\nu} x_\beta m_\beta R_{\alpha\beta}^t(t) = m_\alpha R_\alpha^s(t) + \sum_{\beta=1}^{\nu} x_\beta m_\beta R_{\alpha\beta}^d(t) = 0 \quad (\text{A3.70})$$

Si definim $\vec{r}_{\alpha\beta}$ com la posició relativa del centre de masses de les partícules de la classe α respecte el centre de masses de les de la classe β , és a dir,

$$\vec{r}_{\alpha\beta}(t) = \vec{r}_{G\alpha}(t) - \vec{r}_{G\beta}(t) \quad (\text{A3.71})$$

pot calcular-se l'autocorrelació

$$Q_{\alpha\beta}^r(t) = N_\alpha^2 \cdot \langle [\vec{r}_{\alpha\beta}(t) - \vec{r}_{\alpha\beta}(0)]^2 \rangle = \quad (\text{A3.72})$$

$$= \left\langle \left\{ \sum_{\alpha_1=1}^{N_\alpha} \left\{ [\vec{r}_{\alpha_1}(t) - \vec{r}_{\alpha_1}(0)] - [\vec{r}_{\alpha_1}(t) - \vec{r}_{\alpha_1}(0)] \right\} \right\}^2 \right\rangle$$

a partir de la qual definim

$$R_{\alpha\beta}^r(t) = \frac{N}{N_\alpha^2} Q_{\alpha\beta}^r(t) = N \cdot \langle [\vec{r}_{\alpha\beta}(t) - \vec{r}_{\alpha\beta}(0)]^2 \rangle \quad (\text{A3.73})$$

$\langle [\vec{r}_{\alpha\beta}(t) - \vec{r}_{\alpha\beta}(0)]^2 \rangle$ és el desplaçament relatiu quadràtic mig del centre de masses de les partícules de la classe α respecte el centre de masses de les de la classe β . Evidentment, quan $\alpha=\beta$ aquesta autocorrelació és nul·la.

Desenvolupant (A3.73), es demostra que se satisfà

$$R_{\alpha\beta}^r(t) = R_{\alpha\alpha}^t(t) - 2 \cdot R_{\alpha\beta}^t(t) + R_{\beta\beta}^t(t) \quad (\text{A3.74})$$

En el cas de sistemes binaris, si també considerem el sistema de referència del centre de masses se satisfà

$$m_1^2 Q_{11}(t) = m_2^2 Q_{22}(t) = -m_1 m_2 Q_{12}(t) \quad (\text{A3.75a})$$

o

$$(x_{11} m_1)^2 R_{11}^t(t) = (x_{22} m_2)^2 R_{22}^t(t) = -(x_{11} m_1)(x_{22} m_2) R_{12}^d(t) \quad (\text{A3.75b})$$

d'on, tenint en compte (A3.68b), es dedueix que

$$R_{11}^d(t) = -\frac{x_2 m_2}{x_1 m_1} R_{12}^d(t) - \frac{1}{x_1} R_1^s(t) \quad (\text{A3.76a})$$

$$R_{22}^d(t) = -\frac{x_1 m_1}{x_2 m_2} R_{12}^d(t) - \frac{1}{x_2} R_2^s(t) \quad (\text{A3.76b})$$

i, tenint en compte (A3.74),

$$R_{12}^r(t) = -\frac{\bar{m}}{m_1 m_2} \frac{1}{x_1 x_2} R_{12}^d(t) \quad (\text{A3.77})$$

Per tant, en un sistema binari i considerant el centre de masses com a sistema de referència, anàlogament a les funcions de correlació entre velocitats, a partir $R_1^s(t)$, $R_2^s(t)$ i $R_{12}^d(t)$ es poden calcular totes les altres funcions de correlació entre desplaçaments.

A3.g SISTEMES IÒNICS

En el cas de sistemes constituïts per partícules carregades elèctricament, s'acostuma a definir la densitat microscòpica de càrrega total com

$$\rho^Z(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N z_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (\text{A3.78a})$$

on z_i és la càrrega elèctrica de cada partícula en unitats de la càrrega elemental.

Com que per a totes les partícules d'una mateixa classe z_i té el mateix valor z_α , si definim les densitats microscòpiques de càrrega parcials

$$\rho_\alpha^Z(\vec{r}) = z_\alpha \sum_{i=1}^{N_\alpha} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha i}) = z_\alpha \rho_\alpha(\vec{r}) \quad (\text{A3.79})$$

també pot escriure's

$$\rho^Z(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^v \rho_\alpha^Z(\vec{r}) \quad (\text{A3.78b})$$

Per tal d'evitar confusions, les densitats microscòpiques de partícules, tant les totals $\rho(\vec{r})$ com les parcials $\rho_\alpha(\vec{r})$, així com les seves components de Fourier espacials $\rho_{\vec{k}}$ i $\rho_{\alpha\vec{k}}$, també s'acostumen a escriure $\rho^N(\vec{r})$, $\rho_\alpha^N(\vec{r})$, $\rho_{\vec{k}}^N$ i $\rho_{\alpha\vec{k}}^N$ respectivament.

Les components de Fourier espacials de la densitat microscòpica de càrrega total són

$$\rho_{\vec{k}}^Z = \sum_{l=1}^N z_l \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_l) = \sum_{\alpha=1}^{\nu} z_{\alpha} \sum_{l=1}^N \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\alpha l}) = \sum_{\alpha=1}^{\nu} z_{\alpha} \rho_{\alpha \vec{k}}^N = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \rho_{\alpha \vec{k}}^Z \quad (\text{A3.80})$$

on $\rho_{\alpha \vec{k}}^Z$ són les components de Fourier espacials de les densitats microscòpiques de càrrega parcials.

Aleshores, en el cas de sistemes iònics, poden definir-se els tres factors d'estructura que segueixen:

$$S^{NN}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\vec{k}}^N \rho_{-\vec{k}}^N \rangle = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} S_{\alpha\beta}(\vec{k}) \quad (\text{A3.81a})$$

$$S^{NZ}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\vec{k}}^N \rho_{-\vec{k}}^Z \rangle = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} z_{\beta} S_{\alpha\beta}(\vec{k}) \quad (\text{A3.81b})$$

i

$$S^{ZZ}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\vec{k}}^Z \rho_{-\vec{k}}^Z \rangle = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} z_{\alpha} z_{\beta} S_{\alpha\beta}(\vec{k}) \quad (\text{A3.81c})$$

De la mateixa manera que, introduint una dependència temporal, $\rho^N(\vec{r}, t)$ i $\rho_{\alpha}^N(\vec{r}, t)$ són dos casos particulars de variables dinàmiques locals que tenen associats els corrents microscòpics de partícules $\vec{j}(\vec{r}, t)$ i $\vec{j}_{\alpha}(\vec{r}, t)$ respectivament, $\rho^Z(\vec{r}, t)$ i $\rho_{\alpha}^Z(\vec{r}, t)$ tenen associats els corrents microscòpics de càrrega $\vec{j}^Z(\vec{r}, t)$ i $\vec{j}_{\alpha}^Z(\vec{r}, t)$, que vénen donats per

$$\vec{j}_{\alpha}^Z(\vec{r}, t) = z_{\alpha} \vec{j}_{\alpha}(\vec{r}, t) \quad (\text{A3.82})$$

i

$$\vec{j}^Z(\vec{r}, t) = \sum_{l=1}^N z_l \vec{u}_l(t) \delta[\vec{r} - \vec{r}_l(t)] = \sum_{\alpha=1}^{\nu} z_{\alpha} \vec{j}_{\alpha}(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \vec{j}_{\alpha}^Z(\vec{r}, t) \quad (\text{A3.83})$$

La component de Fourier espacial de $\vec{j}^Z(\vec{r}, t)$ ve donada per

$$\vec{j}_{\vec{k}}^Z(t) = \sum_{l=1}^N z_l \vec{u}_l(t) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_l) = \sum_{\alpha=1}^{\nu} z_{\alpha} \vec{j}_{\alpha \vec{k}}(t) = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \vec{j}_{\alpha \vec{k}}^Z(t) \quad (\text{A3.84})$$

i, fent el seu límit de k tendint a zero, es troba l'anomenat corrent de càrrega

$$\vec{j}^Z(t) = \sum_{l=1}^N z_l \vec{u}_l(t) = \sum_{\alpha=1}^{\nu} z_{\alpha} \sum_{l=1}^N \vec{u}_{\alpha l}(t) = \sum_{\alpha=1}^{\nu} z_{\alpha} \vec{j}_{\alpha}(t) = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \vec{j}_{\alpha}^Z(t) \quad (\text{A3.85})$$

a partir del qual també pot calcular-se la seva autocorrelació

$$J^Z(t) = \langle \vec{J}^Z(t) \vec{J}^Z(0) \rangle \quad (\text{A3.86})$$

que està relacionada amb les funcions de correlacions entre velocitats definides a (A3.33) segons

$$J^Z(t) = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} z_{\alpha} z_{\beta} J_{\alpha\beta}^Z(t) \quad (\text{A3.87a})$$

o amb les $Z_{\alpha\beta}^t(t)$ definides a (A3.41) segons

$$J^Z(t) = N \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} (x_{\alpha} z_{\alpha})(x_{\beta} z_{\beta}) Z_{\alpha\beta}^t(t) \quad (\text{A3.87b})$$

A partir de $J^Z(t)$ pot definir-se

$$Z^Z(t) = \frac{1}{N} J^Z(t) = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} (x_{\alpha} z_{\alpha})(x_{\beta} z_{\beta}) Z_{\alpha\beta}^t(t) \quad (\text{A3.88})$$

APÈNDIX B

PROPIETATS DE TRANSPORT

En aquest apèndix donem les relacions que hi ha entre els coeficients de transport que hem estudiat en aquest treball (els coeficients d'autodifusió, el coeficient de difusió mutu i la conductivitat elèctrica) i les funcions de correlació entre velocitats i entre desplaçaments que hem definit a l'apèndix A.

Primer, però, fem un resum de les idees bàsiques relacionades amb els fenòmens de transport i la termodinàmica del no equilibri, parant atenció en els fenòmens difusius (secció B1).

A continuació donem la relació de cada un dels coeficients de transport citats en el primer paràgraf amb les corresponents funcions de correlació temporals, repassant prèviament els fonaments teòrics que porten a establir cada una d'elles, i introduïm els coeficients de difusió 'distinct' (secció B2).

B1 INTRODUCCIÓ

B1.a ELS COEFICIENTS DE TRANSPORT

Experimentalment s'observa que en els sistemes fora de l'equilibri es produeixen transferències de calor, de matèria (si es tracta d'un fluid), i de càrrega (si hi ha càrregues elèctriques lliures), d'un punt a un altre.

Fourier, Fick i Ohm foren els primers en realitzar estudis quantitius d'aquests fenòmens de transport i varen establir les lleis empíriques que porten el seu nom.

Les característiques que tenen en comú aquestes lleis són:

- a) Les tres fan servir un corrent, o una densitat de flux, (ja sigui de calor, matèria o càrrega) per a descriure macroscòpicament un determinat fenomen de transport.
- b) Les tres consideren que els corrents apareixen com a conseqüència del gradient d'una determinada magnitud física (que pot ser la temperatura, la concentració, o el potencial elèctric).
- c) Les tres estableixen una relació lineal entre la densitat de flux i el gradient (vàlida si el gradient no és massa gran), de manera que la constant de proporcionalitat és el coeficient de transport característic de cada fenomen (com per exemple la conductivitat tèrmica, el coeficient de difusió o la conductivitat elèctrica).

La forma general d'aquestes lleis és

$$\vec{J}_a = -k_a \cdot \text{grad}(\phi_a) \quad (\text{B1.1})$$

on \vec{J}_a és la densitat de flux (en unitats de calor, matèria o càrrega per unitat de superfície i temps), k_a el coeficient de transport, i ϕ_a la magnitud física que varia d'un punt a un altre. El subíndex a serveix per a distingir els diferents tipus de corrents.

A $-\text{grad}(\phi_a)$ se l'acostuma a anomenar *força termodinàmica*, *força conjugada*, *afinitat*, o senzillament *força*, i es representa per \vec{X}_a , i a ϕ_a se l'anomena *potencial*.

Així doncs, en altres paraules, aquestes lleis ens diuen que les causes dels fenòmens de transport que es produeixen en un sistema són les alteracions respecte el seu estat d'equilibri, ja sigui per l'acció de forces externes sobre les partícules que el constitueixen (com per exemple l'acció d'un camp elèctric extern), com per la no uniformitat de les seves propietats intensives (com poden ser els gradients de temperatura o concentració), i que els coeficients de transport són les magnituds que permeten determinar com reacciona macroscòpicament un sistema davant d'aquestes pertorbacions.

En el cas concret dels coeficients de transport que ens interessen, la conductivitat elèctrica està relacionada amb el moviment del conjunt de partícules carregades (corrent elèctric) que es produeix quan el sistema està sotmès a l'acció d'un camp elèctric extern, mentres que el coeficient de difusió mutu ho està amb els fenòmens difusius (també de caràcter col·lectiu) que apareixen en una barreja binària quan hi ha gradients de concentració, és a dir, com a conseqüència de les no uniformitats pròpies del sistema. En canvi, el coeficient d'autodifusió està relacionat amb el moviment individual de les partícules d'un sistema en equilibri, encara que també pot associar-se a una situació particular de no equilibri com veurem més endavant. Aquestes diferències fan que el tractament teòric per a relacionar aquests coeficients de transport amb les corresponents funcions de correlació temporal sigui diferent en cada cas.

B1.b EL RÈGIM HIDRODINÀMIC, EL CINÈTIC I EL DE LA PARTÍCULA LLIURE

En una primera descripció aproximada del moviment d'una partícula en un líquid, pot considerar-se que aquesta es mou xocant amb les partícules que l'envolten i, aleshores, es poden definir el recorregut lliure mig ℓ_0 , que és la distància mitja que es desplaça una partícula entre xoc i xoc, i el temps mig entre col·lisions τ_0 , que, com el seu nom indica, és el temps mig que transcorre entre un xoc i el següent xoc d'una mateixa partícula.

El temps mig entre col·lisions permet diferenciar tres tipus de fenòmens:

Per $t \gg \tau_0$ les partícules han xocat moltes vegades i, aleshores, es diu que els fenòmens associats a aquestes escales de temps corresponen al règim hidrodinàmic. A aquest tipus de règim corresponen tots els fenòmens que s'observen macroscòpicament.

Per $t \ll \tau_0$, una partícula no ha tingut, en promig, temps de xocar amb cap altra i, per tant, pot considerar-se que es mou lliurement. Per aquest motiu es diu que els fenòmens que tenen lloc en intervals de temps d'aquest ordre de magnitud corresponen al règim de la partícula lliure (Hansen i McDonald, 1986. Capítol 8). També es diu que corresponen al règim transitori o estadístic perquè per a poder-los descriure cal tenir un coneixement complet de l'evolució temporal de la funció de distribució de densitats de probabilitat (Kreuzer, 1981. Capítol 7).

Finalment, es diu que aquells fenòmens associats a escales de temps de l'ordre de τ_0 corresponen al règim cinètic.

Des d'un punt de vista espectral, els fenòmens corresponents al règim de la partícula lliure estan associats a freqüències (o pulsacions) grans comparades amb $1/\tau_0$, la qual cosa es equivalent a dir que $\omega\tau_0 \gg 1$. En aquest mateix règim les distàncies implicades són més petites que ℓ_0 , és a dir, que les longituds d'ona han de satisfer $\lambda\ell_0 \ll 1$, i per tant en l'espai recíproc això correspon a vectors d'ona de mòdul k gran comparat amb $1/\ell_0$, això és $k\ell_0 \gg 1$.

En canvi, pel que fa al règim cinètic $\omega\tau_0 \approx 1$ i $k\ell_0 \approx 1$ (o $\lambda\ell_0 \approx 1$), i per al règim hidrodinàmic $\omega\tau_0 \ll 1$ i $k\ell_0 \ll 1$ (o $\lambda\ell_0 \gg 1$).

El fet de que els fenòmens macroscòpics corresponguin al règim hidrodinàmic és un dels punts claus en els quals es basa la teoria de la termodinàmica del no equilibri i la connexió entre els coeficients de transport (propietats macroscòpiques) i les funcions de correlació temporals (de caràcter microscòpic).

Bl.c APUNTS DE LA TEORIA DE LA TERMODINÀMICA DEL NO EQUILIBRI

Les lleis de Fourier, Ohm i Fick, fan referència a situacions en les quals només actua una força termodinàmica i només s'indueix un únic tipus de corrent. Però hi ha fenòmens en els quals una única força indueix més d'un tipus de corrent, com en el cas dels efectes Seebeck, Peltier, Dufour i Soret (Tyrell i Harris, 1984. Capítol 1), i també hi ha situacions en les quals intervé més d'una força i es produeixen diferents tipus de corrents al mateix temps. Aleshores, per tal de poder explicar aquests fenòmens creuats, cal recórrer a la teoria de la termodinàmica del no equilibri.

Aquesta teoria considera que els sistemes fora de l'equilibri es poden descriure com un medi continu en el qual és possible definir, localment i amb dependència temporal, variables termodinàmiques pròpies dels sistemes en equilibri. Per a fer això es basa en la hipòtesi de l'equilibri local que suposa:

a) Un sistema pot dividir-se en subsistemes (cel·les o elements) de volum V constant, suficientment grans microscòpicament de manera que el nombre de partícules N de cada subsistema sigui prou gran per a poder aplicar la mecànica estadística, però suficientment petits com per a poder-los considerar elements infinitesimals des d'un punt de vista macroscòpic.

b) Es poden triar intervals de temps τ prou llargs microscòpicament, de manera que les partícules d'un sistema puguin xocar moltes vegades, però suficientment curts macroscòpicament com per poder considerar-los intervals infinitesimals.

c) Tenint en compte a) i b), i aquesta és concretament la hipòtesi de l'equilibri local, en un sistema fora de l'equilibri pot considerar-se que cada element V està, durant un temps τ , en equilibri amb el seu entorn.

Per tant, si s'accepta l'equilibri local, és possible definir macroscòpicament variables termodinàmiques amb una dependència espai-temporal. Això vol dir que, des del punt de vista de la mecànica estadística, per a aquelles variables termodinàmiques que es poden associar a una variable dinàmica local com les definides a l'apèndix A (també anomenades densitats microscòpiques), es pot calcular la seva corresponent

variable local macroscòpica (o hidrodinàmica) promitjant sobre el volum V i al llarg de l'interval τ . Això és

$$\bar{A}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} \frac{1}{V} \int_V A(\vec{r}', t+t') d\vec{r}' dt' \quad (\text{B1.2})$$

on \vec{r} és el centre de V i \bar{A} és la variable hidrodinàmica associada a la variable microscòpica A . (De tota manera, quan no hi hagi possibilitat de confusió no posarem la ratlla horitzontal sobre les variables hidrodinàmiques.)

A l'hora d'escriure $\bar{A}(\vec{r}, t)$ es diu que es fa una granulació gruixuda (traducció literal de 'coarse graining') o suavització del temps i l'espai, Això vol dir que quan es parla de l'instant t , havent fet una suavització del temps, microscòpicament correspon a un interval de temps τ , i quan es parla d'un punt situat a \vec{r} , havent fet una granulació gruixuda de l'espai, correspon a un element de volum centrat en \vec{r} .

Per a que la hipòtesi de l'equilibri local sigui el més encertada possible, s'ha de satisfer que els elements de volum siguin prou grans per a que les fluctuacions del nombre de partícules siguin menyspreables ($\delta N/N \ll 1$), i així poder considerar que N és constant (Hansen i McDonald, 1986. Capítol 8), i que els elements de volum V siguin prou petits per tal de que els gradients de \bar{A} siguin menyspreables en cada subsistema, si més no, més petits que les fluctuacions $\delta \bar{A}$ que es produeixen (Kreuzer, 1981. Capítol 1).

$$\frac{V^{1/3} |\text{grad } \bar{A}|}{\bar{A}} \leq \frac{\delta \bar{A}}{\bar{A}} \ll 1 \quad (\text{B1.3})$$

Suposant que les lleis macroscòpiques també se satisfan per a cada cel.la, les variables termodinàmiques han de verificar localment l'equació de Gibbs. Per tal de remarcar el caràcter local, les variables extensives s'acostumen a expressar amb els seus corresponents valors específics (per unitat de massa), i llavors l'equació de Gibbs s'escriu

$$T d\underline{s} = d\underline{u} + p d\underline{v} - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \underline{\mu}_{\alpha} d\underline{w}_{\alpha} \quad (\text{B1.4})$$

on T és la temperatura, \underline{s} l'entropia específica, \underline{u} l'energia específica, p

la pressió, \underline{v} el volum específic ($\underline{v}_s=1/\rho^M$, essent $\rho^M=M/V$ la densitat de massa, que no s'ha de confondre amb la densitat de partícules $\rho=N/V$), $\underline{\mu}_\alpha$ el potencial químic específic de la substància α , i \underline{w}_α la fracció de massa de la substància α ($\underline{w}_\alpha=\rho_\alpha^M/\rho^M=M_\alpha/M$).

L'expressió matemàtica en forma local del segon principi de la termodinàmica ve donada (de Groot i Mazur, 1962. Capítol 3) per

$$\frac{\partial \rho^M \underline{s}}{\partial t} = - \operatorname{div} \underline{\dot{J}}_s + \sigma_s \quad (\text{B1.5})$$

on $\rho^M \underline{s}$ és la densitat d'entropia, $\underline{\dot{J}}_s$ la densitat de flux d'entropia i σ_s la producció d'entropia per unitat de volum i temps.

(B1.5) és formalment l'equació de balanç de la densitat d'entropia i indica que en un element de volum l'entropia es modifica per dos motius, o bé com a conseqüència de l'entropia que intercanvia amb els elements que l'envolten, o bé per l'entropia que es genera a causa dels processos irreversibles que esdevenen en el seu interior.

Combinant les equacions de balanç de la densitat de massa, del moment i de l'energia (expressions locals de les corresponents lleis de conservació) amb l'equació de Gibbs (B1.4) i amb l'equació de balanç de la densitat d'entropia (B1.5), es demostra (de Groot i Mazur, 1962. Capítol 3) que la producció d'entropia per unitat de volum i temps és una forma bilineal positiva de densitats de flux i forces conjugades, és a dir, que sempre es positiva i pot expressar-se com una suma de productes entre un flux i la corresponent força conjugada. L'expressió general d'aquesta relació, en el cas de que es produeixen q fluxos (o intervinguin q forces), és

$$\sigma_s = \sum_{a=1}^q \underline{\dot{J}}_a \underline{\dot{X}}_a \quad (\text{B1.6})$$

Sovint, però, també s'escriu

$$T\sigma_s = \sum_{a=1}^q \underline{\dot{J}}_a \underline{\dot{X}}_a' \quad (\text{B1.7})$$

on $T\sigma_s$ s'anomena funció dissipativa i $\underline{\dot{X}}_a' = \underline{\dot{X}}_a / T$.

Aquesta relació, però, no permet conèixer com reacciona un sistema, és a dir, quins corrents es produeixen, davant pertorbacions del seu estat d'equilibri, és a dir, en funció de les forces termodinàmiques que intervenen. Per tal d'aconseguir-ho, es considera que les lleis empíriques (Bl.1) poden generalitzar-se a situacions en les quals es poden produir fenòmens de transport creauts i se suposa que se satisfan les que s'anomenen relacions lineals fenomenològiques:

$$\vec{J}_a = \sum_{b=1}^q L_{ab} \vec{X}_b = \sum_{b=1}^q \Omega_{ab} \vec{X}_b \quad (\text{Bl.8})$$

on L_{ab} , o $\Omega_{ab} = L_{ab}/T$, són els anomenats coeficients fenomenològics.

D'altra banda, si s'estudien les desviacions de l'entropia ΔS com a conseqüència de les fluctuacions espontànies en un sistema aïllat en equilibri, caracteritzat per n paramatres independents $\bar{A}_1, \dots, \bar{A}_n$ (que poden ser els valors de les variables termodinàmiques extensives independents que determinen l'estat de cada un dels subsistemes), es demostra (Yourgrau *et al.* 1966. Capítol 1) que la derivada temporal de l'entropia, és a dir, la producció d'entropia total, pot expressar-se de forma anàloga a (Bl.6).

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{k=1}^n \frac{d\bar{a}_k}{dt} F_k \quad (\text{Bl.9})$$

on, si \bar{A}_k^0 és el valor del paramàtre k en l'equilibri, $\bar{a}_k = \bar{A}_k - \bar{A}_k^0$ són les coordenades d'Onsager i $F_k = \frac{\partial \Delta S}{\partial \bar{a}_k}$ les forces d'Onsager.

Suposant que les fluctuacions espontànies d'un sistema en equilibri decauen en promig linealment, es a dir, que estan governades pel mateix tipus de lleis que les que s'observen macroscòpicament en els fenòmens de transport l'evolució temporal de cada paràtre pot ser descrita per

$$\frac{d\bar{a}_k}{dt} = - \sum_{l=1}^n M_{kl} \bar{a}_l \quad (\text{Bl.10})$$

i s'ha de satisfer

$$\frac{d\bar{a}_k}{dt} = \sum_{l=1}^n L_{kl}^* F_l \quad (\text{B1.11})$$

Aleshores, a partir de la hipòtesis de la reversibilitat microscòpica es demostra (Yourgrau *et al*, 1966. Capítol 1) que se satisfan les anomenades relacions recíproques d'Onsager.

$$L_{kl}^* = L_{lk}^* \quad (\text{B1.12})$$

Malgrat que formalment (B1.6) i (B1.9) són iguals, i (B1.8) i (B1.11) també, les relacions recíproques d'Onsager només poden garantir-se si es consideren les coordenades i les forces d'Onsager (sempre i quan no intervinguin camps magnètics, el sistema no giri, i els paràmetres siguin funcions parelles de les velocitats). Pot demostrar-se, però, que si les densitats de flux i les forces que apareixen a (B1.6) i (B1.8) són independents, els coeficients fenomenològics satisfan les relacions recíproques d'Onsager (de Groot i Mazur, 1962. Capítol 4).

Recentment, però, Timmerman (1986) ha demostrat que si, (a) hi ha una relació lineal homogènia entre els fluxos i/o les forces, (b) la funció dissipativa és una forma bilineal de q productes d'aquests fluxos i forces conjugades invariant a l'hora d'eliminar una parella qualsevol de fluxos i forces conjugades pel fet d'expressar-les com a quantitats dependents de les $(q-1)$ restants, i (c) existeix una relació lineal fenomenològica entre els fluxes i les forces, aleshores, les relacions recíproques d'Onsager se segueixen verificant.

Abans d'acabar aquest resum de la teoria de la termodinàmica del no equilibri, es important saber que (Hansen i McDonald, 1986. Capítol 8) també es poden definir funcions de correlació entre variables hidrodinàmiques de forma anàloga a com es fa a (A1.13) amb les variables microscòpiques, però tenint en compte que els promitjos no són sobre el col·lectiu sino que són sobre les condicions inicials i fent servir la densitat de probabilitat de fluctuació termodinàmica en comptes de la densitat de probabilitat f_0^N definida a l'apartat A1.

La hipòtesi clau que permet connectar els coeficients de transport macroscòpics amb les funcions de correlació microscòpiques consisteix en

suposar que les funcions de correlació hidrodinàmiques coincideixen amb les microscòpiques en el límit hidrodinàmic, això és, per a temps grans ($t \gg \tau_0$ o $t \rightarrow \infty$) i longituds d'ona llargues ($\lambda \gg \ell_0$ o $\lambda \rightarrow \infty$) o, freqüències baixes ($\omega \rightarrow 0$) i vectors d'ona de mòdul petit ($k \rightarrow 0$) (Hansen i McDonald, 1986. Capítol 8). Així, per exemple, per a la correlació entre les components de Fourier de les variables A i B, se satisfà

$$\lim_{t \gg \tau_0} \lim_{k \ell_0 \ll 1} \langle A_{\vec{k}}(t) B_{-\vec{k}} \rangle = \langle \bar{A}_{\vec{k}}(t) \bar{B}_{-\vec{k}} \rangle \quad (\text{B1.13})$$

on els límits s'han de fer en l'ordre indicat i s'ha de tenir en compte que els promitjos no són del mateix tipus com acabem d'explicar en el paràgraf anterior.

Com a conseqüència d'aquesta hipòtesi, els coeficients L_{ab}^* associats a les variables macroscòpiques conservatives \bar{A} i \bar{B} (cassos concrets de \bar{A}_k) poden calcular-se a partir de funcions de correlació microscòpiques en el límit hidrodinàmic i s'obté (Rice i Gray, 1965. Capítol 7)

$$L_{ab}^* = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6k_B V t} \langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [a_i(t) \vec{r}_i(t) - a_i(0) \vec{r}_i(0)] [b_j(t) \vec{r}_j(t) - b_j(0) \vec{r}_j(0)] \rangle \quad (\text{B1.14a})$$

$$L_{ab}^* = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{3k_B V} \int_0^t (1 - \frac{t'}{t}) \langle \vec{J}^A(t') \vec{J}^B(0) \rangle dt' = \int_0^\infty \langle \vec{J}^A(t) \vec{J}^B(0) \rangle dt \quad (\text{B1.14b})$$

on

$$\vec{J}^A(t) = \sum_{i=1}^N \frac{d}{dt} [a_i(t) \vec{r}_i(t)] \quad (\text{B1.15})$$

k_B és la constant de Boltzmann i a_i i b_j són les magnituds físiques associades a les variables \bar{A} i \bar{B} que transporten les partícules i i j respectivament.

B1.d FENÒMENS DIFUSIUS I SISTEMES DE REFERÈNCIA

Els fenòmens difusius es descriuen amb l'ajut de les densitats de flux de matèria de cada un dels components del sistema, això és, la quantitat de

matèria de cada espècie per unitat de superfície i temps que travessa un pla perpendicular al flux. Però la quantitat de matèria pot indicar-se amb unitats de massa, amb el nombre de partícules (o molècules), o amb el nombre de mols, donant lloc a la densitat de flux de massa \vec{J}_α^M , a la del nombre de partícules \vec{J}_α , i a la del nombre de mols que és igual a \vec{J}_α dividit pel nombre d'Avogadro.

Mentres que l'elecció del pla de referència per a mesurar els fluxos de calor o electricitat normalment no presenta problemes, aquest no és el cas a l'hora d'estudiar els fenòmens difusius en els líquids. Per aquest motiu cal distingir entre diferents sistemes de referència. A continuació comentem tres dels més usuals (Kirkwood *et al*, 1960); el sistema de referència del centre de masses, el del dissolvent i el del volum fixe.

Per tal d'indicar que les densitats de flux corresponen a un sistema de referència R determinat, escriurem $(\vec{J}_\alpha^M)_R$ on R pot ser igual a D si correspon al sistema de referència del dissolvent, igual a v en el cas del sistema de referència del volum-fixe, i quan no indiquem res donarem per entès que correspon al sistema de referència del centre de masses.

En el sistema de referència del centre de masses no es produeix cap flux net de massa a través del pla perpendicular i , si com a la secció A3 de l'apèndix A, v segueix indicant el nombre total de les diferents classes de partícules d'un sistema multicomponent, se satisfà

$$\sum_{\alpha=1}^v \vec{J}_\alpha^M = 0 \quad (\text{B1.16})$$

Generalment, a l'estudiar dissolucions, s'acostuma a agafar com a pla de referència un pla que es mou amb el dissolvent de manera que el flux de dissolvent a través d'aquest pla és nul. Per tant, si v és el subíndex per a indicar el dissolvent, se satisfà

$$(\vec{J}_v^M)_D = 0 \quad (\text{B1.17})$$

Experimentalment, el sistema de referència més usual és del volum fixe (traducció de 'volume-fixed frame') en el qual no es produeix cap flux net

de volum i per tant se satisfà

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{v_{\alpha}}{v} \cdot (\dot{J}_{\alpha}^M)_v = 0 \quad (\text{B1.18})$$

on $\frac{v_{\alpha}}{v}$ és el volum específic parcial de la substància α .

B1.e FENÒMENS DIFUSIUS A TEMPERATURA I PRESSIÓ CONSTANTS

En el cas de la difusió en fluids isotròpics, multicomponents, a temperatura i pressió uniformes i constants, en absència de reaccions químiques i de forces externes (com la de la gravetat o la d'un camp elèctric), i menyspreant la viscositat i els corrents de calor produïts per l'efecte Dufour, la producció d'entropia (B1.6) ve donada (de Groot i Mazur, 1962. Capítol 11) per

$$\sigma_s = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \dot{J}_{\alpha}^M \frac{-(grad \mu_{\alpha})_{T,p}}{T} \quad (\text{B1.19})$$

on es important remarcar que les densitats de flux estan referides al sistema de referència del centre de masses.

Les corresponents relacions lineals fenomenològiques (B1.8) per aquest cas són

$$\dot{J}_{\alpha}^M = - \sum_{\beta=1}^{\nu} \Omega_{\alpha\beta} \cdot (grad \mu_{\beta})_{T,p} \quad (\alpha=1, \dots, \nu) \quad (\text{B1.20})$$

on $\Omega_{\alpha\beta}$ reben el nom de coeficients de difusió fonamentals.

Les densitats de flux verifiquen la relació lineal homogènia (B1.16) i els gradients del potencial químic, que juguen el paper de les forces conjugades \vec{X}' de (B1.7), també estan relacionats linealment per l'equació de Gibbs-Duhem pel cas de la temperatura i pressió constants.

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \rho_{\alpha}^M \mu_{\alpha} = 0 \quad (\text{B1.21})$$

Per tant tenint en compte el teorema demostrat per Timmerman (1986), els coeficients $\Omega_{\alpha\beta}$ verifiquen les relacions recíproques d'Onsager.

$$\Omega_{\alpha\beta} = \Omega_{\beta\alpha} \quad (\alpha, \beta=1, \dots, \nu) \quad (\text{B1.22})$$

Com que els potencials químics són funció de la temperatura, la pressió i les $\nu-1$ densitats de massa parcials, és a dir $\mu_{\beta}^M(p, T, \rho_1^M, \dots, \rho_{\nu-1}^M)$, se satisfà

$$(\text{grad } \mu_{\beta}^M)_{T,p} = \sum_{\gamma=1}^{\nu-1} \left(\frac{\partial \mu_{\beta}^M}{\partial \rho_{\gamma}^M} \right)_{T,p} \cdot (\text{grad } \rho_{\gamma}^M)_{T,p} \quad (\text{B1.23})$$

i pot escriure's (Ricci i Rocca, 1984)

$$\vec{J}_{\alpha}^M = - \sum_{\gamma=1}^{\nu-1} D_{\alpha\gamma} \cdot (\text{grad } \rho_{\gamma}^M)_{T,p} \quad (\alpha=1, \dots, \nu) \quad (\text{B1.24})$$

on

$$D_{\alpha\gamma} = \sum_{\beta=1}^{\nu} \Omega_{\alpha\beta} \cdot \left(\frac{\partial \mu_{\beta}^M}{\partial \rho_{\gamma}^M} \right)_{T,p} \quad (\text{B1.25})$$

$D_{\alpha\gamma}$ són els anomenats coeficients interdifusius o coeficients de difusió pràctics.

L'expressió equivalent a (B1.20) pel cas del sistema de referència del dissolvent és (Kirkwood *et al*, 1960)

$$(\vec{J}_{\alpha}^M)_D = - \sum_{\beta=1}^{\nu-1} (\Omega_{\alpha\beta})_D \cdot (\text{grad } \mu_{\beta}^M)_{T,p} \quad (\alpha=1, \dots, \nu-1) \quad (\text{B1.26})$$

on

$$(\Omega_{\alpha\beta})_D = \Omega_{\alpha\beta} - (\rho_{\alpha}^M / \rho_{\nu}^M) \cdot \Omega_{\nu\beta} - (\rho_{\beta}^M / \rho_{\nu}^M) \cdot \Omega_{\alpha\nu} + (\rho_{\alpha}^M \rho_{\beta}^M / \rho_{\nu}^M \rho_{\nu}^M) \cdot \Omega_{\nu\nu} \quad (\text{B1.27})$$

i les de (B1.24) i (B1.25) són

$$(\vec{J}_{\alpha}^M)_D = - \sum_{\gamma=1}^{\nu-1} (D_{\alpha\gamma})_D \cdot (\text{grad } \rho_{\gamma}^M)_{T,p} \quad (\alpha=1, \dots, \nu-1) \quad (\text{B1.28})$$

i

$$(D_{\alpha\gamma})_D = \sum_{\beta=1}^{\nu-1} (\Omega_{\alpha\beta})_D \cdot \left(\frac{\partial \mu_{\beta}^M}{\partial \rho_{\gamma}^M} \right)_{T,p} \quad (\text{B1.29})$$

En el sistema de referència del volum fixe se satisfà

$$(\vec{j}_{\alpha}^M)_V = - \sum_{\gamma=1}^{\nu-1} (D_{\alpha\gamma})_V \cdot (\text{grad } \rho_{\gamma}^M)_{T,P} \quad (\alpha=1, \dots, \nu-1) \quad (\text{B1.30})$$

on

$$(D_{\alpha\gamma})_V = (D_{\alpha\gamma})_D - \rho_{\alpha}^M \cdot \sum_{\beta=1}^{\nu-1} \rho_{\beta}^M \cdot (D_{\beta\gamma})_D \quad (\alpha, \gamma=1, \dots, \nu-1) \quad (\text{B1.31})$$

Cal ressaltar que a (B1.26), (B1.29) i (B1.31) els sumatoris són sobre $\nu-1$ i no sobre ν com en les seves homòlogues del sistema de referència del centre de masses.

Des d'un punt de vista microscòpic, els coeficients de difusió fonamentals $\Omega_{\alpha\beta}$ poden calcular-se (Douglas i Frisch, 1968) a partir de

$$\Omega_{\alpha\beta} = \frac{1}{3k_B T V} \int_0^{\infty} \langle \vec{j}_{\alpha}^M(t) \vec{j}_{\beta}^M(0) \rangle dt = \frac{m_{\alpha} m_{\beta}}{3k_B T V} \int_0^{\infty} \langle \vec{j}_{\alpha}(t) \vec{j}_{\beta}(0) \rangle dt \quad (\text{B1.32})$$

on, si $\vec{u}_{\alpha 1}(t)$ és la velocitat respecte el centre de masses d'una partícula,

$$\vec{j}_{\alpha}(t) = \sum_{\alpha 1=1}^N \rho_{\alpha 1}^M \vec{u}_{\alpha 1}(t) \quad (\text{B1.33})$$

i

$$\vec{j}_{\alpha}^M(t) = m_{\alpha} \cdot \vec{j}_{\alpha}(t) \quad (\text{B1.34})$$

Recordant la funció de correlació entre velocitats definida a (A3.33), (B1.32) també pot escriure's

$$\Omega_{\alpha\beta} = \frac{m_{\alpha} m_{\beta}}{3k_B T V} \int_0^{\infty} J_{\alpha\beta}(t) dt \quad (\text{B1.35})$$

(B1.32), tenint en compte que $\Omega_{\alpha\beta} = L_{\alpha\beta}/T$, coincideix amb (B1.14b) quan la magnitud física que transporten les partícules de cada classe és la seva massa, i, aleshores, l'expressió equivalent a (B1.14a) és

$$\Omega_{\alpha\beta} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{m_{\alpha} m_{\beta}}{6k_B T V} \left\langle \sum_{\alpha 1=1}^N \sum_{\beta j=1}^N [\vec{r}_{\alpha 1}(t) - \vec{r}_{\alpha 1}(0)] [\vec{r}_{\beta j}(t) - \vec{r}_{\beta j}(0)] \right\rangle \quad (\text{B1.36})$$

on els vectors posició estan referits al centre de masses.

Recordant (A3.61), (B1.36) també pot escriure's

$$\Omega_{\alpha\beta} = \frac{m_{\alpha} m_{\beta}}{6k_B T V} \lim_{t \rightarrow \infty} Q_{\alpha\beta}(t) \quad (\text{B1.37})$$

B2.a EL MOVIMENT BROWNIÀ I EL COEFICIENT D'AUTODIFUSIÓ

Els fenòmens de transport que s'observen macroscòpicament són, evidentment, conseqüència del comportament individual i col·lectiu de les partícules que constitueixen un sistema, i sembla lògic que per a poder entendre'ls el pas més senzill per començar és intentar descriure el moviment individual d'una partícula.

Un primer model per a descriure el moviment d'una partícula en un fluid és considerar que es mou com un partícula browniana. La primera descripció matemàtica del moviment brownià fou feta per Einstein a l'estudiar el moviment unidimensional, discret i aleatori d'una partícula que només es pot moure fent salts de la mateixa longitud ℓ (per exemple el recorregut lliure mig ℓ_0), a un ritme constant (per exemple cada interval de temps igual al temps mig entre col·lisions τ_0) i amb la mateixa probabilitat d'anar en un sentit o l'altre. Considerant que des d'un punt de vista macroscòpic aquest moviment és continu, pot demostrar-se (Rice i Gray, 1965. Capítol 4) que, després d'un temps t , la distància al quadrat que una partícula s'ha allunyat de la seva posició inicial, promitjada per a un conjunt de partícules idèntiques que realitzen el mateix moviment, és a dir, el seu desplaçament quadràtic mig en una dimensió, ve donat per

$$\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = 2D^s t \quad (\text{B2.1})$$

on la constant D^s rep el nom de coeficient d'autodifusió. (Com veurem a l'apartat B2.d, D^s coincideix amb el coeficient de difusió de partícules marcades molt diluïdes.)

La generalització d'aquest moviment a tres dimensions porta a

$$\langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle = 6D^s t \quad (\text{B2.2})$$

Aquestes últimes relacions indiquen que els desplaçaments de una partícula browniana, per a temps prou grans, són proporcionals a $t^{1/2}$ i permeten definir microscòpicament el coeficient d'autodifusió, que en el cas

d'un moviment tridimensional s'expressa

$$D^s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle}{6t} \quad (\text{B2.3})$$

on el límit de t tendint a infinit indica que la relació és vàlida per a temps grans des d'un punt de vista microscòpic, és a dir, en el règim hidrodinàmic al qual pertanyen els fenòmens macroscòpics.

Així doncs, el coeficient d'autodifusió fa referència al moviment individual en el règim hidrodinàmic de les partícules d'una mateixa classe en un sistema en equilibri. Per tant, com que en el cas de barreges cal indicar a quina classe ens estem referint, la definició general és

$$D_{\alpha}^s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [\vec{r}_{\alpha 1}(t) - \vec{r}_{\alpha 1}(0)]^2 \rangle}{6t} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{r_{\alpha}^2(t)}{6t} \quad (\text{B2.4})$$

Tenint en compte (A2.70) o (A3.57), el coeficient d'autodifusió també pot calcular-se a partir de

$$D_{\alpha}^s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{3} \int_0^t \left(1 - \frac{t'}{t}\right) \langle \vec{u}_{\alpha 1}(t') \vec{u}_{\alpha 1}(0) \rangle dt' = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{3} \int_0^t \left(1 - \frac{t'}{t}\right) Z_{\alpha}^s(t') dt' \quad (\text{B2.5a})$$

on sovint, al fer-se el límit, ja no es posa $(1 - \frac{t'}{t})$ i s'escriu

$$D_{\alpha}^s = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \vec{u}_{\alpha 1}(t) \vec{u}_{\alpha 1}(0) \rangle dt = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} Z_{\alpha}^s(t) dt \quad (\text{B2.5b})$$

Com que $Z_{\alpha}^s(0)$ és el quadrat de la velocitat quadràtica mitja de les partícules de la classe α (A3.38), i aquest val $3k_B T/m_{\alpha}$, (B2.5b) és equivalent a

$$D_{\alpha}^s = \frac{k_B T}{m_{\alpha}} \int_0^{\infty} \frac{Z_{\alpha}^s(t)}{Z_{\alpha}^s(0)} dt = \frac{k_B T}{m_{\alpha}} \int_0^{\infty} C_{\alpha}^s(t) dt \quad (\text{B2.5c})$$

B2.b L'EQUACIÓ DE LANGEVIN

Una descripció una mica més acurada del moviment d'una partícula browniana consisteix en suposar que les forces que fan les partícules del líquid en el qual està immersa poden reduir-se a dues. Una primera força de fricció proporcional a la seva velocitat i de sentit contrari, i una segona força aleatòria. Aleshores, l'equació del moviment de la partícula browniana és l'anomenada equació de Langevin ordinària,

$$m\dot{\vec{u}}(t) = -\gamma m\vec{u}(t) + \vec{R}(t) \quad (\text{B2.6})$$

on m és la seva massa, \vec{u} la seva velocitat, γ el coeficient de fregament i $\vec{R}(t)$ una força estocàstica amb components $R_\mu(t)$ (μ , o a vegades η , correspon a les components x , y o z) estacionàries, de valor mig nul,

$$\langle R_\mu(t) \rangle = 0 \quad (\text{B2.7a})$$

no correlacionades amb les velocitats,

$$\langle R_\mu(t) u_\eta(0) \rangle = 0 \quad (\text{B2.7b})$$

i relacionades amb γ mitjançant el teorema de fluctuació-dissipació que ve donat per

$$\langle R_\mu(t) R_\eta(0) \rangle = 2\delta_{\mu\eta} k_B T m \gamma \delta(t) \quad (\text{B2.8})$$

on k_B és la constant de Boltzmann i T la temperatura del líquid en el qual està immersa la partícula browniana. Gràcies a aquesta relació les forces estocàstiques compensen l'energia perduda a través de la força de fregament i la partícula es manté en equilibri tèrmic amb el líquid.

A partir de (B2.6) i tenint en compte (B2.7a) es demostra

$$C^s(t) = \frac{\langle \vec{u}(t) \vec{u}(0) \rangle}{\langle u^2(0) \rangle} = \exp(-\gamma t) \quad (\text{B2.9})$$

D'altra banda, també pot demostrar-se (Hansen i McDonald, 1986. Capítol 7) que el desplaçament quadràtic mig satisfà

$$\langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle = 6(k_B T / m \gamma^2) \cdot \{\gamma t - [1 - \exp(-\gamma t)]\} \quad (\text{B2.10})$$

Aquesta funció presenta dos comportaments ben diferenciats. Per a temps curts, $\gamma t \ll 1$,

$$\langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle \approx 3(k_B T / m) t^2 \quad (\text{B2.11a})$$

de manera que la partícula es mou com si fos lliure, la qual cosa és coherent ja que estem suposant que estem en el règim de la partícula lliure.

En canvi, per a temps llargs, $\gamma t \gg 1$,

$$\langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle \approx 6(k_B T / m \gamma) t \quad (\text{B2.11b})$$

i per tant hem retrobat el comportament característic d'una partícula browniana per a temps prou llargs. Comparant (B2.2) i (B2.11b) es dedueix la coneguda relació d'Einstein entre D^s i γ , que en el cas de barreges és

$$D_{\alpha}^s = \frac{k_B T}{m_{\alpha} \gamma_{\alpha}} \quad (\text{B2.12})$$

B2.c DIFUSIÓ EN SISTEMES BINARIS I EL COEFICIENT DE DIFUSIÓ MUTU

El coeficient de difusió mutu és un cas particular de coeficient interdifusiu associat a la difusió a temperatura i pressió constants en sistemes binaris. En aquest cas, fent $\alpha=1$ i $\beta=2$, les relacions fenomenològiques (B1.20) són

$$\vec{J}_1^M = - \Omega_{11} \cdot (\text{grad } \mu_1)_{T,p} - \Omega_{12} \cdot (\text{grad } \mu_2)_{T,p} \quad (\text{B2.13a})$$

i

$$\vec{J}_2^M = - \Omega_{21} \cdot (\text{grad } \mu_1)_{T,p} - \Omega_{22} \cdot (\text{grad } \mu_2)_{T,p} \quad (\text{B2.13b})$$

expressions que, com ja hem indicat al final de la secció anterior, corresponen al sistema de referència del centre de masses.

Fent ús dels coeficients interdifusius, les densitats de flux de massa vénen donades per

$$\vec{j}_1^M = -D_{11} \cdot (\text{grad } \rho_1)_{T,P} \quad (\text{B2.14a})$$

i

$$\vec{j}_2^M = -D_{21} \cdot (\text{grad } \rho_1)_{T,P} \quad (\text{B2.14b})$$

on

$$D_{11} = \Omega_{11} \cdot \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1^M} \right)_{T,P} + \Omega_{12} \cdot \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \rho_1^M} \right)_{T,P} \quad (\text{B2.15a})$$

i

$$D_{21} = \Omega_{21} \cdot \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1^M} \right)_{T,P} + \Omega_{22} \cdot \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \rho_1^M} \right)_{T,P} \quad (\text{B2.15b})$$

(B2.14a) és la llei de Fick pel component 1.

Tenint en compte les relacions recíproques d'Onsager (B1.22) i que s'ha de satisfer (B1.16), pel cas d'un sistema binari es verifica

$$\Omega_{11} = -\Omega_{12} = -\Omega_{21} = \Omega_{22} = \Omega \quad (\text{B2.16})$$

i, aleshores, tenint en compte la relació de Gibbs-Duhem (B1.21), pot escriure's

$$D_{11} = \frac{\rho^M}{\rho_2^M} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1^M} \right)_{T,P} \cdot \Omega \quad (\text{B2.17})$$

i

$$D_{21} = -D_{11} \quad (\text{B2.18})$$

Considerant que el component 2 és el dissolvent, aplicant (B1.27) i (B1.29) es comprova que la relació entre el coeficient interdifusiu $(D_{11})_D$ associat al sistema de referència del dissolvent i D_{11} (associat al sistema de referència del centre de masses) és

$$(D_{11})_D = \frac{\rho^M}{\rho_2^M} D_{11} \quad (\text{B2.19})$$

Aplicant (B1.31), (B2.19), i tenint en compte que $\rho_1^M \cdot \omega_1 + \rho_2^M \cdot \omega_2 = 1$, es troba

$$(D_{11})_V = \rho_2^M \omega_2 D_{11} \quad (\text{B2.20})$$

Normalment, $(D_{11})_V$ és el coeficient que s'acostuma a calcular a partir dels resultats experimentals de la difusió en sistemes binaris i rep el nom de coeficient de difusió mutu (Jolly i Bearman, 1980). Per tant, a partir de (B2.16), (B2.17) i (B2.20), si simbolitzem el coeficient de difusió mutu per D_{12} , aquest ve donat per

$$D_{12} = -\rho^M v_{-2} \frac{\rho^M}{\rho_2^M} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1^M} \right)_{T,p} \cdot \Omega_{12} \quad (\text{B2.21a})$$

Si definim la massa mitja per partícula com $\bar{m} = x_1 m_1 + x_2 m_2$, i tenint en compte que $\rho_\alpha^M = m_\alpha \rho_\alpha$, $\mu_\alpha = \mu_\alpha / m_\alpha$ (μ_α és el potencial químic per partícula, o per molècula) i $v_\alpha = v_\alpha / m_\alpha$ (v_α és el volum per partícula, o molecular, parcial), també es pot escriure

$$D_{12} = -\frac{\bar{m}^2}{m_1^2 m_2^2} \frac{1}{x_2} \frac{N}{V} v_2 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} \right)_{T,p} \cdot \Omega_{12} \quad (\text{B2.21b})$$

o, (Friedman i Mills, 1981),

$$D_{12} = -\frac{\bar{m}^2}{m_1^2 m_2^2} \frac{1}{x_1 x_2} \frac{V}{N} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,p} \cdot \Omega_{12} \quad (\text{B2.21c})$$

Definint el factor termodinàmic θ (Jolly i Bearman, 1980) com

$$\theta = \frac{\rho_1}{k_B T} \rho v_2 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} \right)_{T,p} = \frac{x_1}{k_B T} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,p} \quad (\text{B2.22})$$

i tenint en compte (B1.35) i (A3.40), es veu com el coeficient de difusió mutu està relacionat amb la funció de correlació entre velocitats de les partícules de les classes 1 i 2, això és

$$D_{12} = -\theta \frac{\bar{m}^2}{m_1 m_2} \frac{1}{3} \frac{N}{N_1 N_2} \int_0^\infty J_{12}(t) dt = -\theta \frac{\bar{m}^2}{m_1 m_2} \frac{1}{3} \int_0^\infty Z_{12}^d(t) dt \quad (\text{B2.23a})$$

o, a partir de (B1.37) i (A3.61), o (B1.36) i (A3.59), es veu com està

relacionat amb la funció de correlació entre els desplaçaments de les partícules de les classes 1 i 2 segons

$$D_{12} = -\theta \frac{\bar{m}^2}{m_1 m_2} \frac{N}{N_1 N_2} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{Q_{12}(t)}{6t} = -\theta \frac{\bar{m}^2}{m_1 m_2} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{R_{12}^d(t)}{6t} \quad (\text{B2.23b})$$

En els sistemes ideals θ val 1, i en la majoria de barreges les desviacions respecte el cas ideal és petita, per la qual cosa s'acostuma a considerar quasi sempre igual a la unitat (Hansen *et al*, 1985).

Tenint en compte (A3.54) i (A3.49), D_{12} també pot relacionar-se amb l'autocorrelació de la velocitat relativa del centre de masses de les partícules d'una classe respecte el de les altres, això és

$$D_{12} = -\theta \frac{1}{x_1 x_2} \frac{1}{3} \int_0^{\infty} Z_{12}^r(t) dt \quad (\text{B2.24a})$$

o, tenint en compte (A3.77) i (A3.73), amb el desplaçament relatiu quadràtic mig del centre de masses de les partícules d'una classe respecte el de les altres, això és

$$D_{12} = -\theta \frac{1}{x_1 x_2} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{R_{12}^r(t)}{6t} \quad (\text{B2.24b})$$

Altres expressions equivalents del coeficient de difusió mutu són les donades per:

- (Jolly i Bearman, 1980)

$$D_{12} = \theta \frac{\bar{m}^2}{m_2^2} \frac{1}{x_1 x_2} \frac{1}{3N} \int_0^{\infty} J_{11}(t) dt \quad (\text{B2.25})$$

on s'ha tingut en compte que, en un sistema binari i considerant les velocitats respecte al sistema de referència del centre de masses, se satisfà $m_1 \vec{J}_1 = -m_2 \vec{J}_2$.

- (Schoen i Hoheisel, 1984)

$$D_{12} = \theta \frac{\bar{m}^2}{m_2^2} \frac{1}{x_1 x_2} \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{d}{dt} Q_{11}(t) \right] \quad (\text{B2.26})$$

equivalent a

$$D_{12} = \theta \frac{\bar{m}^2}{m_2^2} \frac{1}{x_1 x_2} \frac{1}{N} \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{Q_{11}(t)}{6t} \right] \quad (\text{B2.27})$$

essent $\vec{r}_{\alpha i}$ les posicions respecte el centre de masses.

- (Hansen *et al.* 1985)

$$D_{12} = \frac{\theta}{x_1 x_2} \frac{1}{3N} \int_0^{\infty} \langle \vec{j}^c(t) \vec{j}^c(0) \rangle dt \quad (\text{B2.28})$$

on $\vec{j}^c(t)$ és el corrent interdifusiu microscòpic o corrent de la concentració, que ve donat per

$$\vec{j}^c(t) = x_2 \vec{j}_1(t) + x_1 \vec{j}_2(t) \quad (\text{B2.29})$$

Si al calcular l'autocorrelació de \vec{j}^c es consideren nul·les les correlacions entre les velocitats de partícules diferents, es demostra que D_{12} només depèn dels coeficients d'autodifusió definits a (B2.4) i (B2.5) segons la relació

$$D_{12}^0 = \theta(x_2 D_1^s + x_1 D_2^s) \quad (\text{B2.30})$$

(B2.30) també pot obtenir-se a partir de (B2.24) tenint en compte (A3.49) o (A3.74) i menyspreant les correlacions entre partícules diferents.

B2.d EL COEFICIENT D'AUTODIFUSIÓ, UN CAS LÍMIT DEL COEFICIENT DE DIFUSIÓ MUTU

Un sistema unicomponent en el qual es possible distingir amb una marca algunes de les partícules que el constitueixen, amb la condició de que el seu comportament sigui el mateix tant si hi ha partícules marcades com si

no, pot considerar-se un cas particular de sistema binari en el qual els dos components tenen les mateixes propietats moleculars. Un exemple aproximat pot ser una barreja d'isòtops, o millor encara, un sistema unicomponent en el qual es poden distingir un grup de partícules de les restants perquè tenen una orientació diferent del moment magnètic nuclear.

Si en aquest cas particular de sistema binari es tracten les partícules marcades com el component 1 i es considera que estan infinitament diluïdes ($x_1 \rightarrow 0$ i $x_2 \rightarrow 1$, o $\rho_1^M \rightarrow 0$ i $\rho_2^M \rightarrow \rho^M$), aleshores $D_{12} = D_{11} = (D_{11})_D = (D_{11})_V$ (veure B2.17 i B2.20 tenint present que $v_2 \rightarrow 1/\rho^M$) i, per tant, els tres sistemes de referència comentats a l'apartat B1.d són equivalents (Ricci i Rocca, 1984). En aquestes condicions D_{12} rep el nom de coeficient d'autodifusió D^s .

A continuació, (Hansen i McDonald, 1986. Capítol 8), veurem com aquesta definició macroscòpica i experimental coincideix amb la microscòpica i teòrica donada a (B2.3).

Si $\bar{\rho}_1(\vec{r}, t)$ és la densitat hidrodinàmica de les partícules marcades a dilució infinita i $\vec{J}_1(\vec{r}, t)$ el corresponent corrent, l'equació de continuïtat,

$$\frac{\partial \bar{\rho}_1(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\text{div } \vec{J}_1(\vec{r}, t) \quad (\text{B2.31})$$

combinada amb la llei de Fick,

$$\vec{J}_1(\vec{r}, t) = -D^s \cdot \text{grad } [\bar{\rho}_1(\vec{r}, t)] \quad (\text{B2.32})$$

dóna lloc a l'anomenada equació de la difusió, o segona llei de Fick,

$$\frac{\partial \bar{\rho}_1(\vec{r}, t)}{\partial t} = D^s \cdot \text{div } \{ \text{grad } [\bar{\rho}_1(\vec{r}, t)] \} \quad (\text{B2.33})$$

que en l'espai recíproc és

$$\frac{d\bar{\rho}_{1\vec{k}}(t)}{dt} = -D^s k^2 \bar{\rho}_{1\vec{k}}(t) \quad (\text{B2.34})$$

essent la solució

$$\bar{\rho}_{1\vec{k}}(t) = \bar{\rho}_{1\vec{k}}(0) \exp(-D^s k^2 t) \quad (\text{B2.35})$$

Multiplicant els dos costats per $\bar{\rho}_{1-\vec{k}}(0)$, promitjant i considerant que $\langle \bar{\rho}_{1-\vec{k}}(t) \bar{\rho}_{1-\vec{k}} \rangle = N_1$ ja que les partícules marcades estan molt diluïdes i pot suposar-se que no estan correlacionades entre elles, queda

$$\frac{1}{N_1} \langle \bar{\rho}_{1-\vec{k}}(t) \bar{\rho}_{1-\vec{k}} \rangle = \exp(-D^s k^2 t) \quad (\text{B2.36})$$

Tenint en compte la hipòtesi (B1.13) i la definició de la funció de van Hove intermitja (A3.31) se satisfà

$$\frac{1}{N_1} \langle \bar{\rho}_{1-\vec{k}}(t) \bar{\rho}_{1-\vec{k}} \rangle = \lim_{t \gg \tau_0} \lim_{k \ell_0 \ll 1} \frac{1}{N_1} \langle \rho_{1-\vec{k}}(t) \rho_{1-\vec{k}} \rangle = \lim_{t \gg \tau_0} \lim_{k \ell_0 \ll 1} x_1 \cdot F_{11}(\vec{k}, t) \quad (\text{B2.37})$$

on, si es menyspreen de nou les correlacions creuades, $F_{11}(k, t)$ (ja no posem el signe vectorial de \vec{k} perquè considerem que estem en un sistema homogèni i isotròpic) coincideix amb el terme 'self', $F_1^s(k, t)$.

D'altra banda, com que les propietats moleculars de les partícules marcades són les mateixes que les de les que no ho estan, el comportament individual d'unes i altres es el mateix, aleshores les autocorrelacions associades a cada partícula coincideixen, $x_1 \cdot F_1^s(k, t) = F^s(k, t)$ i (B2.36) equival a

$$\lim_{t \gg \tau_0} \lim_{k \ell_0 \ll 1} F^s(k, t) = \exp(-D^s k^2 t) \quad (\text{B2.38})$$

Fent la transformada de Fourier de $F^s(k, t)$ es troba el terme 'self' de la funció de van Hove, $G^s(k, t)$, que en límit hidrodinàmic val

$$\lim_{t \gg \tau_0} \lim_{r \gg \ell_0} G^s(r, t) = \frac{1}{(4\pi D^s t)^{3/2}} \exp(r^2/4D^s t) \quad (\text{B2.39})$$

i, en el mateix límit, el terme 'self' del factor d'estructura dinàmic és

$$\lim_{\omega \tau_0 \ll 1} \lim_{k \ell_0 \ll 1} S^s(k, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{D^s k^2}{\omega^2 + (D^s k^2)^2} \quad (\text{B2.40})$$

Per tant

$$D^s = \lim_{\omega \rightarrow 0} \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\omega^2}{k^2} S^s(\vec{k}, \omega) \quad (\text{B2.41})$$

Si es considera que $G^s(r,t)$ és una gaussiana per a qualsevol instant de temps

$$G^s(r,t) = \left(\frac{\alpha(t)}{\pi}\right)^{3/2} \exp(-\alpha(t)r^2) \quad (B2.42)$$

on $\alpha(t)$ és una funció que només depèn del temps, però no de r , i que en el límit hidrodinàmic es igual a $1/4D^s t$, al calcular el desplaçament quadràtic mig a partir de (A2.69), es troba que

$$r^2(t) = \frac{3}{2\alpha(t)} \quad (B2.43)$$

i, fent la transformada de Fourier de (B2.42), s'obté

$$F^s(k,t) = \exp\left[-\frac{1}{6}k^2 r^2(t)\right] \quad (B2.44)$$

Comparant (B2.38) amb (B2.44) finalment s'arriba a (B2.3),

$$D^s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{r^2(t)}{6t} \quad (B2.45)$$

En el cas de sistemes multicomponents, la definició macroscòpica del coeficient d'autodifusió de les partícules d'una classe determinada és semblant a la dels sistemes unicomponents que hem donat, però una mica més complicada. Un sistema format per ν components en el qual s'han marcat unes quantes partícules d'una mateixa classe, pot consider-se com un cas particular de sistema de $\nu+1$ components. Si en aquest nou sistema es tracten les partícules marcades com la classe 1 i les que no ho estan com la 2, s'estudia el cas límit de $x_1 \rightarrow 0$, i es considera que no hi ha gradients de concentració de les $\nu-1$ classes restants, el coeficient interdifusiu D_{11} que apareix a (B1.24) rep el nom de coeficient intradifusiu (Tyrell i Harris, 1984. Capítol 1) o coeficient d'autodifusió.

B2.e LA TEORIA DE LA RESPOSTA LINEAL I LA CONDUCTIVITAT ELÈCTRICA

En general, la resposta d'un sistema pertorbat per una camp de forces extern, pot descriure's a partir de les funcions de correlació temporals

característiques del sistema en equilibri. Aquest és el principal resultat de la teoria de la resposta lineal desenvolupada per Kubo (1957, 1966) que permet relacionar els coeficients de transport amb el comportament microscòpic del sistema en equilibri.

El punt de partida d'aquesta teoria consisteix en suposar que l'hamiltonià d'un sistema pertorbat per un camp de forces extern no molt intens ve donat per

$$H = H_0 + H'(t) \quad (B2.46)$$

on H_0 és l'hamiltonià del sistema en equilibri i $H'(t)$ representa la pertorbació que pot escriure's

$$H'(t) = -A(\vec{r}^N, \vec{p}^N)F(t) \quad (B2.47)$$

on $F(t)$ indica la dependència temporal de la pertorbació i $A(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ és la variable dínamica microscòpica lligada a la variació que es produeix en l'hamiltonià.

Es demostra (Hansen i McDonald, 1986. Capítol 7) que, en aquesta situació, la variació ΔB produïda en qualsevol variable dínamica, que en l'equilibri tingui un valor mig nul, ve donada, en promig, per

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \int_0^{\infty} \Phi_{BA}(t') F(t-t') dt' \quad (B2.48)$$

on

$$\Phi_{BA}(t) = \frac{1}{k_B T} \langle B(t) A'(0) \rangle = \frac{-1}{k_B T} \langle B'(t) A(0) \rangle \quad (B2.49)$$

$\Phi_{BA}(t)$ rep el nom de 'after effect function'. S'ha de resaltar que $\langle \dots \rangle$ indica un promig sobre el col·lectiu en l'equilibri.

Com que qualsevol funció amb dependència temporal pot descomposar-se espectralment,

$$F(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F_{\omega} \exp(-i\omega t) d\omega \quad (B2.50)$$

sovint s'estudia la resposta del sistema davant una pertorbació

monocromàtica de tipus $F_{\omega} \exp(-i\omega t)$ i llavors

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \chi_{BA}(\omega) \cdot F_{\omega} \exp(-i\omega t) \quad (\text{B2.51})$$

on

$$\chi_{BA}(\omega) = \int_0^{\infty} \Phi_{BA}(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{B2.52})$$

$\chi_{BA}(\omega)$ rep el nom de funció resposta o susceptibilitat dinàmica.

El cas més conegut de fenomen de transport produït per un camp de forces extern és el del corrent elèctric. La llei empírica associada a aquest fenomen és la llei d'Ohm,

$$\vec{J}_e = -\sigma \cdot \text{grad}(\phi_e) \quad (\text{B2.53})$$

on \vec{J}_e és la densitat de flux de càrrega elèctrica (en unitats de càrrega per unitats de superfície i temps), ϕ_e és el potencial elèctric i σ la conductivitat elèctrica per unitat de volum.

En el cas de camps elèctrics amb dependència temporal del tipus $\vec{E}(t) = \text{Re}[\vec{E}_{\omega} \exp(-i\omega t)]$ la llei d'Ohm segueix essent vàlida per a freqüències no massa grans i, tenint en compte que $\vec{E} = -\text{grad}(\phi_e)$, s'escriu

$$\vec{J}_e(t) = \text{Re}[\sigma(\omega) \cdot \vec{E}_{\omega} \exp(-i\omega t)] \quad (\text{B2.54})$$

En aquest cas el camp de forces extern és el camp elèctric i, aleshores, a l'aplicar la teoria de la resposta lineal, el terme de l'hamiltonià que té en compte aquesta pertorbació ve donat per

$$H'(t) = \sum_{i=1}^N e z_i \vec{r}_i \cdot \vec{E}(t) \quad (\text{B2.55})$$

on $e z_i$ és la càrrega de cada partícula (z_i pot ser positiu o negatiu) i e la càrrega elemental.

La pertorbació produïda és un corrent elèctric que microscòpicament s'expressa per

$$e\vec{j}^Z(t) = e \sum_{i=1}^N z_i \vec{u}_i(t) \quad (\text{B2.56})$$

Si el camp elèctric és unidireccional, per exemple en la direcció de l'eix de les y , només s'induirà, en promig, corrent elèctric en aquesta direcció i , si $E_y(t) = \text{Re}[E_\omega e^{-i\omega t}]$, tenint en compte (B2.49) i (B2.52), es comprova que l'expressió equivalent a (B2.48) és

$$e\langle j_y^Z(t) \rangle = \text{Re}[\chi(\omega) \cdot E_\omega \exp(-i\omega t)] \quad (\text{B2.57})$$

on

$$\chi(\omega) = \frac{e^2}{k_B T} \int_0^\infty \langle j_y^Z(t) j_y^Z(0) \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{B2.58})$$

Com que

$$\vec{j}_e = \frac{e}{V} \langle \sum_{i=1}^N z_i \vec{u}_i \rangle = \frac{e}{V} \langle \vec{j}^Z \rangle \quad (\text{B2.59})$$

comparant (B2.53) amb (B2.56) es dedueix que

$$\sigma(\omega) = \frac{\chi(\omega)}{V} \quad (\text{B2.60})$$

En el cas de sistemes isotròpics se satisfà

$$\langle j_y^Z(t) j_y^Z(0) \rangle = \frac{1}{3} \langle \vec{j}^Z(t) \vec{j}^Z(0) \rangle \quad (\text{B2.61})$$

i, aleshores,

$$\sigma = \frac{e^2}{3Vk_B T} \int_0^\infty \langle \vec{j}^Z(t) \vec{j}^Z(0) \rangle dt = \frac{e^2}{3Vk_B T} \int_0^\infty J^Z(t) dt = \frac{e^2}{k_B T} \rho \frac{1}{3} \int_0^\infty Z^Z(t) dt \quad (\text{B2.62})$$

on $\vec{j}^Z(t)$ és el corrent de càrrega definit a (A3.85), és a dir,

$$\vec{j}^Z(t) = \sum_{i=1}^N z_i \vec{u}_i(t) \quad (\text{B2.63})$$

$J^Z(t)$ és la funció d'autocorrelació del corrent de càrrega definit a (A3.86) i $Z^Z(t)$ la definida a (A3.87)

Tenint en compte (B1.35) és fàcil demostrar que la conductivitat elèctrica està relacionada amb els coeficients de difusió fonamentals segons

$$\sigma = e^2 \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \frac{z_{\alpha} z_{\beta}}{m_{\alpha} m_{\beta}} \Omega_{\alpha\beta} \quad (\text{B2.64})$$

i, desenvolupant (B2.64) i tenint en compte (B1.22), (B2.21) i (B2.22), que en el cas de sistemes binaris és proporcional al coeficient de difusió mutu segons

$$\sigma = -e^2 \frac{(z_1 m_2 - z_2 m_1)^2}{m_1^2 m_2^2} \Omega_{12} = \frac{e^2}{k_B T} \rho x_1 x_2 \frac{(z_1 m_2 - z_2 m_1)^2}{\bar{m}^2} \frac{D_{12}}{\theta} \quad (\text{B2.65})$$

Sovint però, (Hansen i McDonald, 1986. Capítol 10) també s'escriu

$$\sigma = \frac{e^2}{k_B T} (\rho_1 z_1^2 D_1^s + \rho_2 z_2^2 D_2^s)(1-\Delta) \quad (\text{B2.66})$$

Δ té en compte l'aportació de les correlacions entre partícules diferents al calcular D_{12} a partir de (B2.28). Quan $\Delta=0$ (B2.66) és l'anomenada relació de Nernst-Einstein.

B2.f ELS COEFICIENTS DE DIFUSIÓ 'DISTINCT'

A l'apartat B1.e hem vist com els coeficients de difusió fonamentals $\Omega_{\alpha\beta}$ estan connectats amb les funcions de correlació entre velocitats (B1.32) o entre desplaçaments (B1.36). En el cas de $\alpha \neq \beta$, totes les correlacions que intervenen són entre partícules diferents, en canvi, quan $\alpha = \beta$, també s'han de tenir en compte les autocorrelacions de cada partícula. Per tal de diferenciar aquests dos tipus de contribucions a nivell microscòpic, $\Omega_{\alpha\beta}$ pot descomposar-se en dos termes (Friedman i Mills, 1981),

$$\Omega_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \Omega_{\alpha\beta}^s + \Omega_{\alpha\beta}^d \quad (\text{B2.67})$$

on

$$\Omega_{\alpha\alpha}^s = \frac{N}{V} \frac{m_\alpha^2}{k_B T} x_\alpha D_\alpha^s \quad (\text{B2.68})$$

i

$$\Omega_{\alpha\beta}^d = \frac{N}{V} \frac{m_\alpha m_\beta}{k_B T} x_\alpha x_\beta D_{\alpha\beta}^d \quad (\text{B2.69})$$

D_α^s és el coeficient d'autodifusió ('self') definit a (B2.4) o (B2.5) i $D_{\alpha\beta}^d$ és el coeficient de difusió 'distinct' que es defineix, recordant (A3.40), com

$$D_{\alpha\beta}^d = \frac{N}{3} \int_0^\infty \langle \vec{u}_{\alpha 1}(t) \vec{u}_{\beta j}(0) \rangle dt = \frac{1}{3} \int_0^\infty Z_{\alpha\beta}^d(t) dt \quad (\text{B2.70a})$$

o, recordant (A3.59), (Zhong i Friedman, 1987),

$$D_{\alpha\beta}^d = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{N}{6t} \langle [\vec{r}_{\alpha 1}(t) - \vec{r}_{\alpha 1}(0)] [\vec{r}_{\beta j}(t) - \vec{r}_{\beta j}(0)] \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{R_{\alpha\beta}^d(t)}{6t} \quad (\text{B2.70b})$$

En principi, la definició dels coeficients de difusió 'distinct', pot ser independent del sistema de referència, però per a que la seva relació amb els coeficients de difusió fonamentals (B2.69) sigui vàlida han d'estar definits respecte el sistema de referència del centre de masses.

Definint el coeficients de difusió 'total' com

$$D_{\alpha\beta}^t = \delta_{\alpha\beta} \frac{D_\alpha^s}{x_\alpha} + D_{\alpha\beta}^d \quad (\text{B2.71a})$$

la qual cosa es equivalent a

$$D_{\alpha\beta}^t = \frac{N}{3} \int_0^\infty \langle \vec{u}_{\alpha\alpha}(t) \vec{u}_{\beta\beta}(0) \rangle dt = \frac{1}{3} \int_0^\infty Z_{\alpha\beta}^t(t) dt \quad (\text{B2.71b})$$

o

$$D_{\alpha\beta}^t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{N}{6t} \langle [\vec{r}_{G\alpha}^t(t) - \vec{r}_{G\alpha}^t(0)] [\vec{r}_{G\beta}^t(t) - \vec{r}_{G\beta}^t(0)] \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{R_{\alpha\beta}^t(t)}{6t} \quad (\text{B2.71c})$$

els coeficients de difusió fonamentals també poden expressar-se com

$$\Omega_{\alpha\beta} = \frac{N}{V} \frac{m_{\alpha} m_{\beta}}{k_B T} x_{\alpha} x_{\beta} D_{\alpha\beta}^t \quad (\text{B2.72})$$

D'altra banda, tenint en compte (B2.62), o (B2.64) i (B2.72), la conductivitat elèctrica pot calcular-se a partir de

$$\sigma = \frac{e^2}{k_B T} \rho D_Z \quad (\text{B2.73})$$

on

$$D_Z = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} Z^Z(t) dt \quad (\text{B2.74a})$$

o

$$D_Z = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} z_{\alpha} z_{\beta} x_{\alpha} x_{\beta} D_{\alpha\beta}^t = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} z_{\alpha} z_{\beta} (\delta_{\alpha\beta} x_{\alpha} D_{\alpha}^s + x_{\alpha} x_{\beta} D_{\alpha\beta}^d) \quad (\text{B2.74b})$$

En el cas d'un sistema binari (B2.74) equival a

$$\begin{aligned} D_Z &= (z_1^2 x_1^2 D_{11}^t + z_2^2 x_2^2 D_{22}^t + 2z_1 z_2 x_1 x_2 D_{12}^t) = \\ &= (z_1^2 x_1^2 D_{11}^s + z_2^2 x_2^2 D_{22}^s + z_1^2 x_1^2 D_{11}^d + z_2^2 x_2^2 D_{22}^d + 2z_1 z_2 x_1 x_2 D_{12}^d) \end{aligned} \quad (\text{B2.75})$$

i, si el sistema en conjunt és elèctricament neutre i, per tant, se satisfà $x_1 z_1 = -x_2 z_2$ (les z's poden ser positives o negatives), també pot escriure's

$$D_Z = z_1^2 x_1^2 (D_{11}^t + D_{22}^t - 2D_{12}^t) = z_1^2 x_1^2 \left(\frac{D_1^s}{x_1} + \frac{D_2^s}{x_2} + D_{11}^d + D_{22}^d - 2D_{12}^d \right) \quad (\text{B2.76})$$

Substituint l'últim membre de (B2.76) en (B2.73) i comparant amb (B2.66), es dedueix

$$\Delta = \frac{x_1 x_2 (2D_{12}^d - D_{11}^d - D_{22}^d)}{x_2 D_1^s + x_1 D_2^s} \quad (\text{B2.77})$$

on queden clares les diferents contribucions de les correlacions creuades.

Com que en el sistema de referència del centre de masses i pel cas dels sistemes binaris se satisfà (A3.52b) i (A3.75b), és a dir,

$$(x_1 m_1)^2 Z_{11}^t(t) = (x_2 m_2)^2 Z_{22}^t(t) = -(x_1 m_1)(x_2 m_2) Z_{12}^d(t) \quad (\text{B2.78a})$$

i

$$(x_1 m_1)^2 R_{11}^t(t) = (x_2 m_2)^2 R_{22}^t(t) = -(x_1 m_1)(x_2 m_2) R_{12}^d(t) \quad (\text{B2.78b})$$

tenint en compte (B2.71), també s'ha de satisfer

$$(x_1 m_1)^2 D_{11}^t = (x_2 m_2)^2 D_{22}^t = -(x_1 m_1)(x_2 m_2) D_{12}^d \quad (\text{B2.78c})$$

d'on es dedueix

$$D_{11}^d = -\frac{x_2 m_2}{x_1 m_1} D_{12}^d - \frac{1}{x_1} D_1^s \quad (\text{B2.79a})$$

i

$$D_{22}^d = -\frac{x_1 m_1}{x_2 m_2} D_{12}^d - \frac{1}{x_2} D_2^s \quad (\text{B2.79b})$$

Aleshores, com que (B2.78c) és equivalent a

$$D_{12}^d = D_{12}^t = -\frac{x_1 m_1}{x_2 m_2} D_{11}^t = -\frac{x_2 m_2}{x_1 m_1} D_{22}^t \quad (\text{B2.80})$$

substituint (B2.80) en (B2.76), es demostra que, en sistemes binaris, en conjunt elèctricament neutres i considerant el centre de masses com a sistema de referència,

$$D_Z = -\frac{x_1}{x_2} z_1^2 \frac{\bar{m}^2}{m_1 m_2} D_{12}^d \quad (\text{B2.81})$$

D'altra banda, tenint en compte (B2.23) i (B2.70), es veu que el coeficient de difusió mutu està relacionat amb D_{12}^d per

$$D_{12} = -\theta \frac{\bar{m}^2}{m_1 m_2} D_{12}^d \quad (\text{B2.82})$$

i desenvolupant (B2.24) o (B2.28) es veu que se satisfà

$$D_{12} = \theta x_1 x_2 \left(\frac{D_1^s}{x_1} + \frac{D_2^s}{x_2} + D_{11}^d + D_{22}^d - 2D_{12}^d \right) \quad (\text{B2.83})$$

de manera que, recordant (B2.30), també pot escriure's

$$D_{12} = D_{12}^0 (1-\Delta) = \theta (x_2 D_1^s + x_1 D_2^s) (1-\Delta) \quad (\text{B2.84})$$

on Δ ve donat per (B2.77) i, per tant, segueix essent el mateix que apareix a (B2.66).

REFERÈNCIES

REFERÈNCIES

- Adams, D. J. i McDonald, I. R. (1974). *J. Phys C: Solid State Phys.* 7, 2761.
- Adelman, S. A. (1980). *Adv. Chem. Phys.* XLIV, 143.
- Alder, B. J. i Wainwright, T. E. (1957). *J. Chem. Phys.* 27, 1208.
- Alder, B. J. i Wainwright, T. E. (1959). *J. Chem. Phys.* 31, 459.
- Allen, M. P. (1980). *Mol. Phys.* 40, 1073.
- Allen, M. P. i Tildesley, D. J. (1987). 'Computer Simulation Liquids', Clarendon Press, Oxford.
- Andersen, H. C. (1980). *J. Chem. Phys.* 72, 2384.
- Bacon, J. *et al.* (1983). *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 76, 165.
- Baranyai, A. *et al.* (1986). *J. Phys. C: Solid State Phys.* 19, 453.
- Barker, J. A. i Watts, R. O. (1969). *Chem. Phys. Lett.* 3, 144.
- Bhatia, A. B. i Ratti, R. V. (1976). *J. Phys. F: Met. Phys.* 6, 927.
- Beeman, D. (1976). *J. Comput. Phys.* 20, 130.
- Berendsen, H. J. C i Van Gunsteren, W. F. (1986). Practical Algorithms for Dynamic Simulations. 'Molecular Dynamics Simulations of Statistical Mechanical Systems' Proceedings of the Enrico Fermi Summer School. Varenna, 1985. pp. 43-65. Soc. Italiana di Fisica, Bologna.
- Berkowitz, M. i Wan, W. (1987). *J. Chem. Phys.* 86, 376.
- Boon, J. P. i Yip, S. (1980). 'Molecular Hydrodynamics'. McGraw-Hill, New York.
- Bopp, P. *et al.* (1985). *Z. Naturforsch.* 40a, 116.
- Bopp, P. *et al.* (1986). *Z. Naturforsch.* 42a, 29.
- Bopp, P. (1987). *Pure Appl. Chem.* 59, 1071.
- Bossis, G. *et al.* (1982). *Mol. Phys.* 45, 191.
- Boyce, J. B. i Mikkelsen Jr. J. C. (1977), *J. Phys. C: Solid State Phys.* 10, L41.

- Boyce, J. B. i Huberman, B. A. (1979). *Physics Reports* 51, 191.
- Brusch, S. G. (1966). *J. Chem. Phys.* 45, 2102.
- Ceperley, D. *et al.* (1978). *Phys. Rev. Lett.* 41, 313.
- Ceperley, D. M. i Kalos, M. H. (1986). *Quantum Many-body Problems. 'Monte Carlo Methods in Statistical Physics', 2^a edició.* (ed. K. Binder) *Topics in Current Physics. Vol. 7*, pp. 145-94. Springer, Berlin.
- Ciccariello, S. i Gazzillo, D. (1985). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 81, 1163.
- Ciccoti, G. *et al.* (1976). *Phys. Rev. A* 13, 426.
- Ciccoti, G. *et al.* (1979). *J. Stat. Phys.* 21, 1.
- Ciccoti, G. i Ryckaert, J. P. (1981). *J. Stat. Phys.* 26, 73.
- Corbin, N. i Singer, K. (1982). *Mol. Phys.* 46, 671.
- Dang, L. X. i Pettitt, B. M. (1987). *J. Am. Chem. Soc.* 109, 5531.
- Degrève, L. (1988). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 84, 1645.
- de Groot, S. R. i Mazur, P. (1962). *'Non-equilibrium Thermodynamics'*, North-Holland, Amsterdam.
- Dickinson, E. (1985). *Chem. Soc. Rev.* 14, 421. Royal Society of Chemistry, London.
- Dixon, M. i Gillan, M. (1982). *Computer Simulation of Fast Ion Conductors. 'Computer Simulation of Solids'*. (ed. C. R. A. Catlow and W. C. Mackrot). pp. 275. Springer Verlag.
- Douglass, D. C. i Frisch, H. L. (1969). *J. Phys. Chem.* 75, 3039.
- Eisenberg, S. *et al.* (1982). *Phil. Mag. A* 46, 195.
- Enderby, J. E. i Neilson, G. W. (1980). *Adv. Phys.* 29, 323.
- Ermack, D. L. i McCammon, J. A. (1978). *J. Chem. Phys.* 69, 1352.
- Ermack, D. L. i Buckholz, H. (1980). *J. Comput. Phys.* 35, 169.
- Evans, G. T. i Knauss, D. C. (1980). *J. Chem. Phys.* 72, 1504.
- Ewald, P. P. (1921). *Ann. Phys.* 21, 1087.
- Fixman, M. (1978). *J. Chem. Phys.* 69, 1538.
- Friedman, H. L. (1981). *Ann. Rev. Phys. Chem.* 32, 179.

- Friedman, H. L. (1985). 'A Course in Statistical Mechanics'. Prentice-Hall, New Jersey.
- Friedman, H. L. (1988). Faraday Discuss. Chem. Soc. 85, 1.
- Friedman, H. L. i Dale, D. T. (1977). Electrolyte Solutions at Equilibrium. 'Modern Theoretical Chemistry'. (ed. B. J. Berne). Statistical Mechanics. Vol. 5, pp. 85-135. Plenum Press. New York.
- Friedman, H. L. i Mills, R. (1981). J. Solution Chem. 10, 395.
- Fumi, F. G. i Tosi, M. P. (1984). J. Phys. Chem. Solids 25, 31.
- Funke, K. (1976). Prog. in Solid State Chemistry 11, 345.
- Gaylor, K. J. *et al.* (1979). Chem. Phys. 43, 233.
- Gear, C. W. (1966). Report ANL 7126, Argonne National Laboratory.
- Gear, C. W. (1971). 'Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations'. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Gillan, M. J. i Dixon, M. (1980). J. Phys. C 13, 1901.
- Ginoza, M. *et al.* (1987). J. Phys. C: Solid State Phys. 20, 1005.
- Giró, A. *et al.* (1980). J. Chem. Phys. 73, 2970.
- Guàrdia, E. (1986). Tesi doctoral.
- Guàrdia, E. i Padró, J. A. (1985). J. Chem. Phys. 83, 1917.
- Guàrdia, E. i Padró, J. A. (1990). J. Phys. Chem. (S'ha de publicar)
- Guàrdia, E. *et al.* (1986). J. Chem. Phys. 84, 4569.
- Guàrdia, E. *et al.* (1987). J. Chem. Phys. 86, 6439.
- Haile, J. M. (1978). Molecular Dynamics Simulations of Simple Fluids with Three-Body Interactions Included. 'Computer Modeling of Matter'.(ed. P.Lykos). A.C.S. Symposium Series 86. pp. 172-190. American Chemical Society. Wasington, D. C.
- Hansen, J. P. *et al.* (1985). Physica A 132, 472.
- Hansen, J. P. i McDonald, I. R. (1975). Phys. Rev. A 11, 2111.
- Hansen, J. P. i McDonald, I. R. (1976). 'Theory of Simple Liquids'. Academic Press, London.

- Hansen, J. P. i McDonald, I. R. (1986). 'Theory of Simple Liquids', 2^a edició. Academic Press, London.
- Heinzinger, K. (1985). *Physica B* 131, 196.
- Heinzinger, K. i Vogel, P. C. (1974). *Z. Naturforsch. A* 29, 1164.
- Helfand, E. (1978). *J. Chem. Phys.* 69, 1010.
- Helfand, E. *et al.* (1979). *J. Chem. Phys.* 70, 2016.
- Hill, T. L. (1970). 'Introducción a la Termodinàmica Estadística'. Paraninfo, Madrid.
- Hynes, J. T. (1980). *J. Chem. Phys.* 72, 177.
- Hoover, W. G. i Ashurst, W. T. (1975). Nonequilibrium molecular dynamics. 'Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives' (ed H. Eyring and D. Henderson). Vol. 1, pp. 1-51. Academic Press, New York.
- Howe, M. A. *et al.* (1985). *Z. Phys. B. Condensed Matter* 62, 15.
- Huggins, R. A. (1977). *Adv. Electrochemistry and Electrochemical Eng.* 10, 323.
- Jacucci, G. i McDonald, I. R. (1975). *Physica A* 80, 607.
- Jacucci, G. *et al.* (1976). *Phys. Rev. A* 13, 1581.
- Jolly, D. L. i Bearman, R. J. (1984). *Mol. Phys.* 41, 137.
- Kirwood, J. G. *et al.* (1960). *J. Chem. Phys.* 33, 1505.
- Krauzer, H. J. (1981). 'Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations'. Oxford University Press, New York.
- Kubo, R. (1957). *J. Phys. Soc. Japan* 12, 570.
- Kubo, R. (1966). *Rep. Prog. Phys.* 29, 225.
- Kusalick, P. G. i Patey, G. N. (1988a). *J. Chem. Phys.* 88, 7715.
- Kusalick, P. G. i Patey, G. N. (1988b). *J. Chem. Phys.* 89, 7478.
- Lantelme, F. *et al.* (1974). *Mol. Phys.* 28, 1537.
- Lees, A. W. i Edwards, S. F. (1972). *J. Phys. C* 5, 1921.
- Levesque, D. *et al.* (1980). *J. Chem. Phys.* 72, 1887.
- Levy, R. M. *et al.* (1979) *Chem. Phys. Lett.* 65, 4.

- Lewis, J. W. E. *et al.* (1975). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* 71, 301.
- March, N. H. i Tosi, M. P. (1984). 'Coulomb Liquids'. Academic Press, London.
- McCammon, J. A. *et al.* (1977). *Nature.* 267, 585.
- McGreevy, R. L. (1987). *Solid State Phys.* 40, 247.
- Metropolis, N. *et al.* (1953). *J. Chem. Phys.* 21, 1087.
- Mori, H. (1965). *Prog. Theor. Phys.* 33, 423.
- Nosé, S. (1984). *Mol. Phys.* 52, 255./ *J. Chem. Phys.* 81, 511.
- O'Keefe, M. i Hyde, B. G. (1976). *Phil. Mag.* 33, 219.
- Padró, J. A. *et al.* (1988). *Mol. Phys.* 63, 355.
- Page, D. I. i Mika, K. (1971). *J Phys. C: Solid State Phys.* 4, 3034.
- Pálinkás, G. *et al.* (1977). *Z. Naturforsch. A* 37, 1049.
- Papoulis, A. (1965). 'Probability, Random Variables and Stochastic Processes'. McGraw-Hill.
- Parrinello, M. *et al.* (1983). *Phys. Rev. Lett.* 50, 1073.
- Patey, G. N. i Valleau, J. P. (1975). *J. Chem. Phys.* 63, 2334.
- Patey, G. N. i Carnie, S. L. (1983). *J. Chem. Phys.* 78, 5183.
- Pear, M. R. i Weiner, J. H. (1979). *J. Chem. Phys.* 55, 3336.
- Pettitt, B. M. i Rossky, P. J. (1986). *J. Chem. Phys.* 84, 5836.
- Powles, J.G. (1975). *J. Phys. C: Solid State Phys.* 8, 895.
- Rahman, A. (1964). *Phys. Rev. A* 136, 405.
- Rahman, A. (1976). *J. Chem. Phys.* 65, 4845.
- Rahman, A. (1979). 'Molecular Dynamics Studies of Superionic Conductors. 'Fast Ion Transport in Solids'. (ed. P. Vashista, J. Mundy and G. Shenoy). pp. 643. North-Holland, Amsterdam.
- Rahman, A. i Stillinger, F. H. (1971). *J. Chem. Phys.* 55, 3336.
- Rahman, A. i Vashista, P. (1983). *Molecular Dynamics Studies of Superionic Conductors. 'The Physics of Superionic Conductors and Electrode Materials'* (ed. J. W. Perram). *Proceedings of N.A.T.O. A.S.I. Series B.* Vol. 92, pp. 93-142. Plenum Press, New York.

- Ramanathan, P. S. i Friedman, H. L. (1971). *J. Chem. Phys.* 54, 1086.
- Rainieri, F. O. i Friedman, H. L. (1989). *J. Chem. Phys.* 91, 5633.
- Rice, S. A. i Gray, P. (1965). 'The Statistical Mechanics of Simple Liquids'. Interscience, New York.
- Ricci, F.P. i Rocca, D. (1984). Diffusion in Liquids. 'Molecular Liquids: Dynamics and Interactions' (ed. A. J. Barnes, W. J. Orville-Thomas and J. Yarwood). Proceedings of the N.A.T.O. A.S.I. Series C. Vol. 135, pp. 35-58. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.
- Rosky, P. J. (1985a). *Ann. Rev. Phys. Chem.* 36, 321.
- Rosky, P. J. (1985b). *Pure Appl. Chem.* 57, 1043.
- Rosky, P. J. *et al.* (1980). *J. Chem. Phys.* 73, 3372.
- Rovere, M. i Tosi, M. P. (1986). *Rep. Prog. Phys.* 49, 1001.
- Ryckaert, J. P. (1985). *Mol. Phys.* 55, 549.
- Ryckaert, J. P. *et al.* (1977). *J. Comput. Phys.* 23, 327.
- Schoen, M. i Hoheisel, C. (1984). *Mol. Phys.* 52, 33.
- Schofield, P. (1973). *Comp. Phys. Commun.* 5, 17.
- Sttaford, A. J. i Silbert, M. (1987). *Z. Phys. B. Condensed Matter* 67, 31.
- Sttaford, A. J. i Silbert, M. (1989). Comunicació privada.
- Takahashi, H. *et al.* (1988). *J. Phys. Soc. Japan.* 57, 562.
- Timmermann, E. O. (1986). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 82, 1327.
- Trullàs, J. (1986). 'Dinàmica Molecular de Sistemes amb Interacció Coulombiana'. Memòria de la Tesi de Llicenciatura.
- Trully, J. C. *et al.* (1979). *J. Chem. Phys.* 71, 1630.
- Tubandt, C. i Lorenz, E. (1914). *Z. Phys. Chem.* 87, 513.
- Turq, P. *et al.* (1977). *J. Chem. Phys.* 66, 3039.
- Turq, P. *et al.* (1979). *Mol. Phys.* 37, 223.
- Turq, P. *et al.* (1988). Brownian Dynamics of Chemical Reactions. 'Chemical Reactivity in Liquids'. (ed. M. Moreau and P. Turq). pp. 287. Plenum, New York.

- Tyrell, H. J. V. i Harris, K. R. (1984). 'Diffusion in Liquids'.
Butterworths, London.
- Valleau, J. P. i Whittington, S. G. (1977). A Guide to Monte Carlo for
Statistical Mechanics: 1 Highways. 'Modern Theoretical Chemistry'. (ed.
B. J. Berne). Statistical Mechanics. Vol. 5, pp. 137-166. Plenum Press.
New York.
- Van Gunsteren, W. F. *et al.* (1981). *Mol. Phys.* 44, 69.
- Van Gunsteren, W. F. i Berendsen, H. J. C. (1982a). *Mol. Phys.* 45, 637.
- Van Gunsteren, W. F. i Berendsen, H. J. C. (1982b). *Mol. Phys.* 47, 721.
- Van Megen, W. i Snook, I. (1984). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*: 80, 383.
- Verlet, L. (1967). *Phys. Rev.* 159, 98.
- Vesely, F. (1984). *Mol. Phys.* 53, 505.
- Vashistha, P. i Rahman, A. (1978). *Phys. Rev. Lett.* 40, 1337.
- Vashistha, P. i Rahman, A. (1979). Nature of Ionic Motions in AgI and CuI.
'Fast Ion Transport in Solids'. (ed. P. Vashistha, J. Mundy and G.
Shenoy). pp. 527. North-Holland, Amsterdam.
- Weiner, J. H. i Pear, M.R. (1977). *Macromol.* 10, 317.
- Wood, M. D. i Friedman, H. L. (1987). *Z. Phys. Chem. Neue Folge* 155, 121.
- Wood, W. W. i Parker, F. R. (1957). *J. Chem. Phys.* 27, 720.
- Woodcock, L. V. i Singer, K. (1971). *Trans. Faraday Soc.* 67, 12.
- Woodcock, L. V. (1971). *Chem. Phys. Lett.* 10, 257.
- Yourgrau, W. *et al.* (1966). 'Treatise on Irreversible and Statistical
Thermophysics'. The Macmillan Company, New York.
- Zhong, E. C. i Friedman, H. L. (1987). *J. Sol. Chem.* 16, 337.
- Zhong, E. C. i Friedman, H. L. (1988). *J. Phys. Chem.* 92, 1685.