

Material Suplementario: La Ecuación de Ornstein-Zernike

VI Escuela Internacional de la Ingeniería de la Materia Fuera del Equilibrio

3 de agosto de 2025

1. Introducción: El Problema de la Estructura en Líquidos

Uno de los objetivos centrales de la mecánica estadística es conectar el mundo microscópico de las partículas con las propiedades macroscópicas y termodinámicas de la materia. Mientras que los gases ideales (baja densidad) y los sólidos cristalinos (orden perfecto) disponen de modelos teóricos relativamente sencillos, los líquidos y otros sistemas desordenados representan un desafío formidable. La combinación de altas densidades y la ausencia de un orden de largo alcance invalida las teorías perturbativas simples que funcionan en otros regímenes.

Para caracterizar la estructura de un sistema de partículas, la herramienta fundamental es la **función de distribución de pares**, $g(\mathbf{r})$. Esta función cuantifica la probabilidad de encontrar una partícula en la posición \mathbf{r} , dado que otra partícula se encuentra en el origen. Para un fluido homogéneo e isotrópico, esta función depende únicamente de la distancia escalar, $r = |\mathbf{r}|$. Físicamente, $\rho g(r)$ representa la densidad promedio de partículas a una distancia r de una partícula central, donde ρ es la densidad promedio del sistema.

Es conveniente definir la **función de correlación total**, $h(r)$, como:

$$h(r) = g(r) - 1$$

Esta función mide la influencia que una partícula en el origen ejerce sobre la distribución de las demás partículas a su alrededor. Tiende a cero a grandes distancias ($r \rightarrow \infty$), donde las correlaciones se desvanecen y la densidad local se aproxima a la densidad promedio, ρ .

En 1914, Leonard Ornstein y Frits Zernike propusieron una forma ingeniosa de descomponer la correlación total, $h(r)$, en dos contribuciones:

1. **Correlación Directa:** Una contribución directa de la partícula 1 sobre la partícula 2. Esta influencia se describe mediante la **función de correlación directa**, $c(r)$. Se postula que esta función es de corto alcance, del orden del rango del potencial de interacción.
2. **Correlación Indirecta:** Una contribución mediada por una tercera partícula (partícula 3). La partícula 1 influye en la partícula 3 (descrito por $c(r_{13})$), y esta a su vez influye en la partícula 2 (descrito por $h(r_{32})$). El efecto total se obtiene integrando sobre todas las posibles posiciones de la partícula 3.

La suma de estas dos contribuciones da lugar a la célebre **ecuación de Ornstein-Zernike (OZ)**:

$$h(r) = c(r) + \rho \int d\mathbf{r}' c(|\mathbf{r}'|)h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (1)$$

La Ecuación 1 es una ecuación integral que forma la piedra angular de la teoría moderna de líquidos. Aunque fundamental, presenta un problema inmediato: define una relación entre dos funciones desconocidas, $h(r)$ y $c(r)$. Para resolverla, es necesario proporcionar una segunda ecuación, conocida como **relación de cerradura (closure relation)**, que conecte ambas funciones.

Este documento explora la derivación y el significado físico de la ecuación OZ, para después preparar el terreno para su solución numérica, que será el tema central del taller práctico.

1. Solución Analítica para Esferas Duras: El Método de Wertheim

Aunque la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ) es en general insoluble analíticamente, existe un caso icónico donde sí es posible encontrar una solución exacta: un fluido de esferas duras bajo la aproximación de Percus-Yevick (PY). La solución, obtenida de forma independiente por M. S. Wertheim y E. Thiele en 1963, es un pilar de la física estadística de líquidos.

1.1. Planteamiento del Problema

Para un potencial de esferas duras de diámetro σ , tenemos dos condiciones fundamentales que forman nuestro punto de partida:

1. **Condición del coraza dura (física):** Las partículas no pueden penetrarse. Por lo tanto, la probabilidad de encontrar dos partículas a una distancia menor que σ es cero.

$$g(r) = 0 \quad \text{para } r < \sigma \implies h(r) = -1 \quad \text{para } r < \sigma$$

2. **Aproximación de Percus-Yevick (cierre):** La cerradura de PY, $c(r) = g(r)(1 - e^{\beta u(r)})$, para un potencial de esfera dura ($u(r) = \infty$ si $r < \sigma$ y $u(r) = 0$ si $r > \sigma$) implica una simplificación drástica para la función de correlación directa:

$$c(r) = 0 \quad \text{para } r > \sigma$$

Esta condición postula que la correlación directa no se extiende más allá del diámetro de las partículas.

Nuestro objetivo es resolver la ecuación OZ (Eq. 1) sujeta a estas dos condiciones.

1.2. El *Ansatz* de Wertheim

La clave de la solución analítica reside en un *ansatz* (una conjetura fundamentada) sobre la forma funcional de $c(r)$. Dado que $c(r)$ es nula para $r > \sigma$, es razonable suponer que para $r < \sigma$ puede ser representada por una función simple. Wertheim propuso que $c(r)$ es un polinomio en r . La solución más general que resulta ser consistente con la estructura de la ecuación es un polinomio de tercer grado:

$$c(r) = A + B \left(\frac{r}{\sigma} \right) + C \left(\frac{r}{\sigma} \right)^2 + D \left(\frac{r}{\sigma} \right)^3 \quad \text{para } r < \sigma \quad (2)$$

Análisis posteriores sobre la continuidad de $g(r)$ y sus derivadas demuestran que el coeficiente del término cuadrático debe ser nulo ($C = 0$). Por lo tanto, el *ansatz* se simplifica a:

$$c(r) = A + B \left(\frac{r}{\sigma} \right) + D \left(\frac{r}{\sigma} \right)^3 \quad \text{para } r < \sigma \quad (3)$$

El problema se reduce a determinar los coeficientes A , B y D en función de la densidad del fluido, ρ . Esto se logra forzando a que la solución satisfaga la condición del coraza dura ($h(r) = -1$ para $r < \sigma$) a través de la ecuación OZ. Este procedimiento matemático, aunque directo, es algebraicamente muy laborioso e implica el uso de transformadas de Fourier o Laplace para manejar el término de convolución en la ecuación OZ.

1.3. La Solución Final

Tras un extenso trabajo algebraico, se encuentran los coeficientes del polinomio. Es conveniente expresarlos en términos de la **fracción de empaquetamiento**, $\eta = \frac{\pi\rho\sigma^3}{6}$, que representa la fracción del volumen total ocupada por las esferas. Los coeficientes son:

$$\begin{aligned} A &= -\frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} \\ B &= 6\eta\frac{(1+\eta/2)^2}{(1-\eta)^4} \\ D &= -\frac{1}{2}\eta\frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} = \frac{1}{2}\eta A \end{aligned}$$

Sustituyendo estos resultados, obtenemos la célebre expresión analítica para la función de correlación directa de un fluido de esferas duras en la aproximación de Percus-Yevick:

$$c_{PY}(r; \eta) = \begin{cases} -\frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} + 6\eta\frac{(1+\eta/2)^2}{(1-\eta)^4} \left(\frac{r}{\sigma}\right) - \frac{1}{2}\eta\frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} \left(\frac{r}{\sigma}\right)^3 & \text{si } r < \sigma \\ 0 & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (4)$$

La existencia de esta solución analítica es un hito, pero su derivación subraya la complejidad del enfoque. Para potenciales más realistas (como el de Lennard-Jones) o para otras relaciones de cerradura, no existen soluciones analíticas, haciendo indispensable el uso de las **herramientas numéricas** que exploraremos en el taller.

2. El Problema del Cierre: Relaciones de Cerradura

Como se estableció, la ecuación de Ornstein-Zernike (Eq. 1) es una sola ecuación que relaciona dos funciones desconocidas, $h(r)$ y $c(r)$. Para poder resolverla, necesitamos una segunda ecuación independiente que las vincule. Esta ecuación adicional se conoce como una **relación de cerradura** o simplemente un **cierre** (del inglés, *closure*).

Es fundamental comprender que, a diferencia de la ecuación OZ que es una definición exacta, las relaciones de cerradura son siempre **aproximaciones**. Estas se derivan de análisis más profundos de la mecánica estadística, usualmente a partir de la expansión en serie de diagramas para la función de correlación. Cada cierre corresponde a una suma de una subclase infinita de diagramas que se considera dominante para un tipo de sistema físico.

La elección del cierre es, por lo tanto, el paso más crítico y definitorio en la aplicación de la teoría de ecuaciones integrales a un problema específico. A continuación, se presentan las cerraduras más utilizadas.

2.1. La Aproximación de Percus-Yevick (PY)

La cerradura de Percus-Yevick (PY) es una de las más conocidas y exitosas, especialmente para potenciales con repulsiones fuertes y de corto alcance, como el de esferas duras. Se puede expresar de varias maneras, pero una forma común es:

$$c_{PY}(r) = g(r) \left(1 - e^{\beta u(r)}\right) \quad (5)$$

donde $\beta = 1/(k_B T)$ es la temperatura inversa. Esta ecuación tiene la virtud de ser muy simple y, como vimos, conduce a una solución analítica para el caso de esferas duras.

Una forma alternativa, útil para la implementación numérica, se obtiene definiendo la **función de cavidad**, $y(r) = g(r)e^{\beta u(r)}$. En términos de $y(r)$, la cerradura PY es:

$$c_{PY}(r) = h(r) - y(r) + 1 \quad (6)$$

La aproximación PY trunca la expansión en diagramas de una manera que la hace muy precisa para sistemas dominados por efectos de volumen excluido.

2.2. La Aproximación de la Cadena Hiper-Entretejida (HNC)

La aproximación de la Cadena Hiper-Entretejida (Hypernetted-Chain, HNC) surge de sumar una clase diferente de diagramas en la expansión. Generalmente, es más precisa para sistemas con potenciales de largo alcance, como los sistemas iónicos (potenciales Coulombicos). Su forma es:

$$c_{HNC}(r) = h(r) - \ln(g(r)) - \beta u(r) \quad (7)$$

A diferencia de la PY, la HNC tiende a sobrestimar el efecto de las correlaciones en el carozo de las partículas, pero describe mejor las interacciones a distancias más largas.

2.3. Otras Aproximaciones

La búsqueda de mejores relaciones de cerradura es un campo de investigación activo. Existen cierres más sofisticados que intentan combinar las virtudes de PY y HNC. Un ejemplo es el cierre de **Rogers-Young (RY)**, que introduce una "función de mezcla" que interpola entre ambas aproximaciones para satisfacer la consistencia termodinámica. Otro ejemplo es el cierre de **Martynov-Sarkisov (MS)**.

En el taller, nos enfocaremos en resolver numéricamente la ecuación OZ usando las cerraduras PY y HNC, ya que representan dos enfoques fundamentales y ampliamente utilizados en la simulación de la materia.

3. De la Estructura a la Termodinámica

Una vez que hemos resuelto la ecuación de Ornstein-Zernike y obtenido la función de distribución de pares, $g(r)$, hemos caracterizado completamente la estructura microscópica del fluido. El valor fundamental de este conocimiento reside en su capacidad para actuar como un puente hacia el cálculo de propiedades macroscópicas y termodinámicas.

Existen varias rutas termodinámicas para derivar la ecuación de estado de un fluido a partir de las funciones de correlación. Las tres más importantes son la ruta de la energía, la de la presión (o del virial) y la de la compresibilidad.

3.1. La Ruta de la Energía

La energía interna de un sistema de partículas interactuantes se puede separar en una contribución cinética (ideal) y una contribución potencial (exceso). La energía de exceso por partícula, U^{ex}/N , que surge de las interacciones, se puede calcular directamente como el promedio de la energía de par, ponderada por la probabilidad de encontrar un par de partículas a una distancia r :

$$\frac{U^{ex}}{N} = 2\pi\rho \int_0^\infty r^2 u(r) g(r) dr \quad (8)$$

La energía interna total por partícula es simplemente $U/N = \frac{3}{2}k_B T + U^{ex}/N$.

3.2. La Ruta de la Presión (Virial)

La presión del sistema también se puede obtener a partir del conocimiento de $g(r)$. La ecuación del virial relaciona la presión con el promedio de las fuerzas intermoleculares. Para un potencial de pares, esto se traduce en:

$$P = \rho k_B T - \frac{2\pi\rho^2}{3} \int_0^\infty r^3 \frac{du(r)}{dr} g(r) dr \quad (9)$$

donde $\rho k_B T$ es la presión del gas ideal y el término integral representa la contribución de las interacciones.

3.3. La Ruta de la Compresibilidad

Una vía alternativa para acceder a la termodinámica es a través de la compresibilidad isotérmica, κ_T , que mide la respuesta del volumen del sistema a un cambio de presión. Esta propiedad está directamente relacionada con la integral de la función de correlación directa, $c(r)$:

$$\frac{1}{\rho k_B T \kappa_T} = 1 - 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 c(r) dr \quad (10)$$

El término a la derecha es simplemente $1 - \rho \hat{c}(k=0)$, donde $\hat{c}(k=0)$ es la transformada de Fourier de $c(r)$ evaluada en $k=0$. Conociendo κ_T en función de la densidad, se puede integrar para obtener la ecuación de estado.

3.4. Nota sobre la Consistencia Termodinámica

Un punto de profunda importancia teórica es que, si se utilizara la $g(r)$ exacta de un sistema, todas las rutas termodinámicas (presión, compresibilidad, etc.) conducirían al **mismo** valor para las propiedades, como la presión.

Sin embargo, dado que las relaciones de cerradura (PY, HNC, etc.) son **aproximaciones**, la $g(r)$ que obtenemos no es exacta. Como consecuencia, las diferentes rutas producen resultados ligeramente distintos. La magnitud de la discrepancia entre la presión calculada por la ruta del virial y la de la compresibilidad es una medida de la **inconsistencia termodinámica** de la aproximación de cierre utilizada. Este es un criterio clave para evaluar la calidad de una teoría de ecuaciones integrales.

4. Resolución Numérica: Un Algoritmo Iterativo

Salvo contadas excepciones como la solución de Wertheim, no es posible resolver el sistema de ecuaciones OZ-Cierre de forma analítica. Por ello, recurrimos a métodos numéricos. El objetivo es encontrar los valores de $g(r)$ y $c(r)$ en una rejilla discreta de puntos radiales.

El principal obstáculo numérico en la ecuación OZ es el término de convolución. La solución a este problema reside en el uso de las **transformadas de Fourier**, que convierten la convolución en un simple producto.

Al aplicar la transformada de Fourier a la ecuación OZ, obtenemos su contraparte algebraica: $\hat{h}(k) = \hat{c}(k) + \rho \hat{c}(k) \hat{h}(k)$.

4.1. Un Método Robusto: Iteración sobre $\gamma(r)$

Aunque se puede iterar directamente sobre $c(r)$ o $h(r)$, un método numéricamente más estable y eficiente es reformular el problema en términos de la **función de correlación indirecta**, $\gamma(r)$, definida como:

$$\gamma(r) = h(r) - c(r)$$

Sustituyendo $h(r) = \gamma(r) + c(r)$ en la ecuación OZ y reordenando, llegamos a una expresión para $\hat{\gamma}(k)$ en el espacio de Fourier:

$$\hat{\gamma}(k) = \frac{\rho [\hat{c}(k)]^2}{1 - \rho \hat{c}(k)} \quad (11)$$

El algoritmo iterativo consistirá en encontrar un valor de $\gamma(r)$ autoconsistente. El procedimiento, a veces llamado esquema de Ng, es el siguiente.

1. Paso 0: Inicialización y Discretización

- Se define una rejilla radial discreta, $\{r_i\}$, con N puntos y un espaciado Δr .
- Se definen los parámetros físicos: densidad ρ y temperatura T (o β).
- Se define el potencial de interacción $u(r_i)$ en la rejilla.
- Se realiza una **conjetura inicial** para la función de correlación indirecta. Una excelente elección inicial es suponer que no hay correlación indirecta:

$$\gamma^{(0)}(r) = 0$$

El superíndice (0) denota la iteración inicial.

2. **Paso 1: Calcular $c(r)$ a partir de $\gamma(r)$** Dentro del bucle, el primer paso es calcular $c(r)$ a partir de la $\gamma(r)$ actual usando la relación de cerradura. Como $h(r) = \gamma(r) + c(r)$, las cerraduras se reescriben. Para la cerradura HNC, por ejemplo, tenemos que resolver para $c(r)$ la siguiente ecuación:

$$c(r) = (\gamma(r) + c(r)) - \ln(\gamma(r) + c(r) + 1) - \beta u(r)$$

Para la cerradura PY, la expresión para $c(r)$ es explícita:

$$c_{PY}^{(n)}(r) = (\gamma^{(n)}(r) + 1) \left(e^{-\beta u(r)} - 1 \right)$$

3. **Paso 2: Transformada de Fourier de $c(r)$** Se calcula la transformada de Fourier de la función $c^{(n)}(r)$ obtenida en el paso anterior para obtener $\hat{c}^{(n)}(k)$.
4. **Paso 3: Calcular un nuevo $\hat{\gamma}(k)$** Se utiliza la forma de la ecuación OZ en términos de $\gamma(r)$ (Eq. 11) para calcular una nueva estimación en el espacio de Fourier:

$$\hat{\gamma}_{nuevo}^{(n)}(k) = \frac{\rho [\hat{c}^{(n)}(k)]^2}{1 - \rho \hat{c}^{(n)}(k)}$$

5. **Paso 4: Transformada Inversa de Fourier** Se calcula la transformada inversa de Fourier de $\hat{\gamma}_{nuevo}^{(n)}(k)$ para obtener la nueva función de correlación indirecta en el espacio real, $\gamma_{nuevo}^{(n)}(r)$.
6. **Paso 5: Mezcla de la Solución (Mixing)** La nueva conjetura para la siguiente iteración, $\gamma^{(n+1)}(r)$, se obtiene mezclando la solución nueva con la anterior mediante un parámetro de mezcla $\alpha \in (0, 1]$:

$$\gamma^{(n+1)}(r) = \alpha \cdot \gamma_{nuevo}^{(n)}(r) + (1 - \alpha) \cdot \gamma^{(n)}(r)$$

Este paso es crucial para la estabilidad. Con este método, se pueden usar valores de α mucho mayores (ej. $\alpha = 0,5$ o incluso $1,0$) que en la iteración simple sobre $c(r)$, acelerando enormemente la convergencia.

7. **Paso 6: Criterio de Convergencia** Se comprueba la diferencia entre la conjetura actual y la anterior. Una medida común es el error cuadrático medio:

$$\text{Error} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\gamma^{(n+1)}(r_i) - \gamma^{(n)}(r_i)]^2}$$

Si el error es menor que una tolerancia predefinida (ej. 10^{-8}), el ciclo termina. En caso contrario, se incrementa $n \rightarrow n + 1$ y se regresa al **Paso 1**.

Una vez que el algoritmo converge, hemos obtenido $\gamma(r)$. A partir de esta y la relación de cerradura, podemos calcular fácilmente las funciones finales $c(r)$, $h(r) = \gamma(r) + c(r)$, y la función de distribución de pares $g(r) = h(r) + 1$.

5. Estrategias de Convergencia: Rampas Termodinámicas

El algoritmo iterativo descrito en la sección anterior es robusto, pero su éxito puede depender fuertemente del punto termodinámico (ρ, T) que se desea calcular. Para estados de baja densidad o alta temperatura, el sistema se comporta de manera similar a un gas ideal y la convergencia a partir de una conjetura inicial simple (como $\gamma(r) = 0$) suele ser rápida y directa.

Sin embargo, a medida que nos adentramos en regiones de alta densidad o baja temperatura (cerca de transiciones de fase como la líquido-gas o la de congelamiento), la estructura del fluido se vuelve mucho más compleja. En estos casos, iniciar el cálculo desde cero puede hacer que el algoritmo oscile indefinidamente o converja a una solución físicamente incorrecta.

Para superar este desafío, se emplea una estrategia de continuación o "arranque" (*bootstrapping*) conocida como **rampa termodinámica**. En lugar de calcular el punto de interés de forma aislada, se construye un camino a través del espacio de fases partiendo de un punto "fácil" avanzando paso a paso.

5.1. Rampa de Densidad

Esta técnica se utiliza para calcular propiedades a una densidad objetivo ρ_{final} , partiendo de una densidad muy baja.

1. **Punto de partida:** Se elige una densidad inicial muy baja, ρ_0 , donde la convergencia es trivial (ej. $\rho_0 \approx 0,01\sigma^{-3}$). Se resuelve el sistema para este punto partiendo de $\gamma(r) = 0$ para obtener la solución $\gamma(r; \rho_0)$.
2. **Incremento:** Se incrementa la densidad en un pequeño paso, $\Delta\rho$, para definir el siguiente punto: $\rho_1 = \rho_0 + \Delta\rho$.
3. **Uso de la solución previa:** Para resolver el sistema en ρ_1 , en lugar de partir de cero, se utiliza la solución convergida del paso anterior, $\gamma(r; \rho_0)$, como conjetura inicial.
4. **Iteración de la rampa:** Se repiten los pasos 2 y 3, calculando sucesivamente la solución para $\rho_2, \rho_3, \dots, \rho_N$ hasta alcanzar la densidad final deseada. En cada nuevo paso i , la conjetura inicial es siempre la solución del paso $i - 1$.

$$\gamma_{inicial}(r; \rho_i) = \gamma_{convergida}(r; \rho_{i-1})$$

Al ir al pasito", nos aseguramos de que la conjetura inicial esté siempre muy cerca de la solución final, garantizando una convergencia suave y rápida en cada etapa.

5.2. Rampa de Temperatura

De manera análoga, si se desea calcular las propiedades a una temperatura objetivo baja T_{final} , se puede implementar una rampa de temperatura.

1. **Punto de partida:** Se elige una temperatura inicial muy alta, T_0 (equivalentemente, un valor de $\beta_0 = 1/k_B T_0$ muy bajo), donde el sistema es débilmente correlacionado. Se obtiene la solución $\gamma(r; T_0)$.
2. **Incremento:** Se decrementa la temperatura en un paso ΔT (o se incrementa β en $\Delta\beta$): $T_1 = T_0 - \Delta T$.
3. **Uso de la solución previa:** La solución convergida a T_0 , $\gamma(r; T_0)$, se usa como conjetura inicial para el cálculo a T_1 .

4. **Iteración de la rampa:** Se repite el proceso hasta alcanzar la temperatura final deseada.

$$\gamma_{\text{inicial}}(r; T_i) = \gamma_{\text{convergada}}(r; T_{i-1})$$

Estas estrategias de rampa son herramientas indispensables en la física computacional. Transforman un simple programa para resolver un punto aislado en una poderosa herramienta para explorar sistemáticamente el diagrama de fases de un sistema.

6. Conclusiones y Perspectivas

A lo largo de este documento y del taller, hemos explorado el camino teórico y computacional para determinar la estructura de un fluido simple a partir de sus interacciones microscópicas. El punto de partida fue la **función de distribución de pares**, $g(r)$, como la cantidad central que describe el orden local en sistemas desordenados.

Vimos que la **ecuación de Ornstein-Zernike** proporciona un marco formal y exacto para relacionar $g(r)$ con la función de correlación directa, $c(r)$. Sin embargo, la necesidad de una **relación de cerradura** aproximada (como PY o HNC) introduce un elemento de modelado físico en el problema, cuya elección depende del sistema en estudio.

El contraste entre los enfoques analíticos y numéricos ha sido un tema central. La elegante solución de Wertheim para esferas duras subraya la profunda visión que puede ofrecer una solución exacta, pero su singularidad también resalta la abrumadora necesidad de **métodos numéricos** para abordar potenciales más realistas y complejos.

El algoritmo iterativo que implementamos, basado en el uso de transformadas de Fourier y la iteración sobre la función de correlación indirecta $\gamma(r)$, representa un método moderno y robusto. Estrategias como las rampas termodinámicas complementan el algoritmo, permitiendo no solo resolver puntos aislados, sino explorar sistemáticamente el comportamiento de la materia en diversas condiciones.

Las herramientas y conceptos aquí presentados son fundamentales en la física de la materia blanda, la química teórica y la ingeniería de materiales. Permiten predecir propiedades macroscópicas—desde la presión hasta el factor de estructura medible en experimentos de dispersión (scattering)—directamente desde la forma del potencial de interacción entre partículas, constituyendo un puente esencial entre el mundo microscópico y el macroscópico.