

# Segregación en mezclas binarias de hiperesferas duras en dimensión infinita

M. López de Haro\*

*Centro de Investigación en Energía, U.N.A.M., Temixco, Morelos 62580 (México)*

A. Santos†

*Departamento de Física, Universidad de Extremadura, E-06071 Badajoz, España*

Examinando un sistema en dimensión infinita, en este trabajo se muestra que es posible la existencia de segregación líquido-líquido en mezclas binarias de esferas duras no aditivas cuando la no aditividad es negativa.

## I. INTRODUCCIÓN

La segregación líquido-líquido es una transición de fase muy común en mezclas fluidas que generalmente tiene su origen en la asimetría de las interacciones entre los distintos componentes de la mezcla. En el caso de mezclas binarias de esferas duras aditivas, el estudio teórico de la posible existencia de dicha segregación se realiza desde hace varios años sin que hasta la fecha se haya podido llegar a conclusiones definitivas. La importancia de que exista o no este tipo de transición en la mezcla de esferas duras se debe a dos factores. Por una parte, su existencia proporcionaría un ejemplo nítido de una transición de fase gobernada por la entropía, dado que el único elemento presente en este caso sería la asimetría en los tamaños de las esferas de ambas especies. Por otra parte, las mezclas binarias de esferas duras son un excelente candidato para modelar suspensiones coloidales y los resultados teóricos que se obtengan en las primeras pueden por lo tanto tener repercusiones prácticas en las segundas.

Debe señalarse que la cristalización de un fluido de esferas duras, que se observó por primera vez en una simulación [1] y que en aquella época fue fuente de controversia, es un ejemplo claro y actualmente aceptado de una transición de fase gobernada por la entropía. Y sin embargo, hasta la fecha no se ha podido probar rigurosamente su existencia con las herramientas de la mecánica estadística. De hecho, la segregación de mezclas binarias con interacciones de coraza dura solamente se ha podido probar [2] para un modelo de red bidimensional simple con dos tipos de partículas. Así, dado que no se tiene ningún modelo tridimensional exactamente soluble que pudiera indicar los mecanismos específicos que producen la segregación en sistemas atómicos como las mezclas con interacciones de coraza dura, hay que recurrir a enfoques imaginativos. Uno de ellos consiste en examinar sistemas cuya geometría conduce a una separación de fases no trivial originada en volumen excluido, como es el caso de una mezcla de cubos duros paralelos [3]. Alternativamente, se puede examinar el problema en dimensiones espaciales mayores que 3 [4].

Como se ha apuntado, y debido a su interés tanto teórico como práctico, el problema de segregación en mezclas binarias de esferas duras *aditivas* ha tenido amplia presencia en la literatura. El análisis de la solución de la ecuación de Percus–Yevick correspondiente a este sistema [5] mostró que no existía separación de fases en dos fases fluidas. Por otra parte, si uno considera la que quizás sea la ecuación de estado más usada para describir este tipo de mezclas, es decir, la ecuación de Boublik–Mansoori–Carnahan–Starling–Leland (BMCSL) [6], la conclusión es idéntica. Por lo anterior, durante mucho tiempo se pensó que la ausencia de segregación era una característica física de las mezclas hasta que Biben y Hansen [7] obtuvieron segregación fluido-fluido en mezclas de esferas duras aditivas a partir de la solución de la ecuación de Ornstein–Zernike con la cerradura de Rogers–Young. Así, no es sorprendente que en fechas recientes haya habido mucho trabajo para tratar de aclarar esta cuestión. Coussaert y Baus [8] propusieron una ecuación de estado del virial reescalada para la mezcla que predice una transición fluido-fluido a altas presiones (y que es metaestable respecto a una transición fluido-sólido). En otro orden de ideas, Regnaut *et al.* [9] han investigado la conexión entre propuestas empíricas para los valores de contacto de las funciones de distribución radial y la existencia de segregación en mezclas de esferas duras aditivas. Adicionalmente, cuando la diferencia entre los tamaños de las esferas de ambos componentes es muy notable, se ha sugerido que el mecanismo subyacente en la segregación es el del vaciamiento osmótico (ver por ejemplo la Ref. 10 y la bibliografía que ahí se cita). Por último, el problema de segregación ha sido abordado recientemente tomando como punto de partida la expansión del virial de la presión de la mezcla [11], truncada y considerando términos hasta el sexto coeficiente del virial. Un resultado interesante de este trabajo fue el mostrar que, incluso en la aproximación del segundo coeficiente del virial, la mezcla puede presentar

---

\*malopez@servidor.unam.mx; <http://miquiztli.cie.unam.mx/xml/tc/ft/mlh/>

†andres@unex.es; <http://www.unex.es/eweb/fisteor/andres/>

separación en dos fases fluidas de diferente composición con un punto crítico consoluta inferior. Sin embargo, en este mismo trabajo y en otro más reciente [12], claramente se señala que el problema de la existencia de segregación en dos fases fluidas en una mezcla binaria de esferas duras aditivas está todavía abierto, fundamentalmente porque todos los resultados disponibles se han obtenido después de diversas aproximaciones.

En contraste con la situación anterior y aunque tampoco se cuenta con una prueba rigurosa, se sabe que existe segregación en sistemas no aditivos de coraza dura con no aditividad *positiva*. Claramente, la no aditividad positiva favorece la homocoordinación y con ello la factibilidad de segregación no resulta extraña. De hecho, el famoso modelo de Widom–Rowlinson [13] constituye un sistema prototipo en el que se puede estudiar en detalle esa transición de fase y el interés en el mismo se manifiesta por su presencia aún en la literatura reciente [14]. Si de verdad hay segregación fluido-fluido en mezclas de esferas duras aditivas, donde el mecanismo promotor sería la asimetría en los tamaños, parece razonable esperar que dado un cierto grado de asimetría (relativamente elevado) en tamaños entre las esferas de las dos especies, hubiera también separación de fases en el caso de mezclas de esferas duras no aditivas con no aditividad *negativa* pequeña. Esta posibilidad no parece haber sido considerada sino hasta hace muy poco tiempo [15].

En este trabajo, que es una versión ligeramente modificada (incluyendo algunos comentarios y referencias adicionales) y traducida al castellano de una comunicación reciente en la que se abordó esta cuestión [16], se aporta evidencia que apoya la validez de la expectativa anterior, para lo cual se trabajará en el límite de dimensionalidad infinita (en lugar de hacerlo en el espacio tridimensional) ya que en dicho límite los resultados serán exactos.

Aunque había habido algunos trabajos previos al respecto [17, 18], el trabajo pionero de Frisch *et al.* [19], en el que se mostró que se podía resolver analíticamente el modelo clásico del fluido de esferas duras en dimensión infinita, fue el que desencadenó el interés por estudiar sistemas de esferas duras en dimensionalidades mayores que tres que se ha mantenido hasta la actualidad [4, 20–25]. El hecho de que fenómenos como la transición fluido-sólido se presenten para todas las dimensionalidades (excepto para  $d = 1$ ) y el paralelismo entre dimensionalidad espacial elevada y situaciones límite de alta densidad que parece haber en los fluidos (con el atractivo adicional de que los cálculos matemáticos se simplifican conforme uno aumenta el número de dimensiones) sugieren que se puede aprender acerca del comportamiento termodinámico de sistemas tridimensionales examinando problemas similares en dimensiones más altas. De hecho, en un trabajo muy elegante, Carmesin *et al.* [23] han explotado este paralelismo para ilustrar la separación de fases en una mezcla no aditiva de esferas duras con no aditividad positiva en dimensionalidad espacial infinita. Aquí consideraremos el caso más general en el que la no aditividad puede tomar también valores negativos.

El trabajo está organizado de la siguiente manera. En la siguiente sección definimos el sistema a estudiar e introducimos el escalamiento que permite la determinación analítica del punto crítico consoluta. La sección III contiene los resultados analíticos de nuestro desarrollo que ilustran los comportamientos esperados para este sistema. Finalmente, el trabajo se cierra en la sección IV con algunas conclusiones y comentarios finales.

## II. LA MEZCLA BINARIA DE ESFERAS DURAS NO ADITIVAS EN DIMENSIONALIDAD INFINITA

Consideremos una mezcla binaria de esferas duras no aditivas de diámetros  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$  en  $d$  dimensiones. La coraza dura de la interacción entre una esfera de la especie 1 y una esfera de la especie 2 es  $\sigma_{12} \equiv \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)(1 + \Delta)$ , donde el parámetro  $\Delta$  caracteriza el grado de no aditividad de las interacciones. Supóngase además (lo que será exacto en el límite  $d \rightarrow \infty$  [23]) que la ecuación de estado de la mezcla está dada por la aproximación del segundo coeficiente del virial, es decir

$$p = \rho k_B T [1 + B_2(x_1)\rho], \quad (1)$$

donde  $p$  es la presión,  $\rho$  la densidad numérica,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta y

$$B_2(x_1) = v_d 2^{d-1} (x_1^2 \sigma_1^d + x_2^2 \sigma_2^d + 2x_1 x_2 \sigma_{12}^d) \quad (2)$$

es el segundo coeficiente del virial, siendo  $x_1$  y  $x_2 = 1 - x_1$  las fracciones molares y  $v_d = (\pi/4)^{d/2}/\Gamma(1 + d/2)$  el volumen de una esfera  $d$ -dimensional de diámetro uno. La energía libre de Gibbs por partícula es (en unidades de  $k_B T$ )

$$g = x_1 \ln(x_1 \rho \Lambda_1^d) + x_2 \ln(x_2 \rho \Lambda_2^d) + 2B_2(x_1)\rho, \quad (3)$$

donde las  $\Lambda_i$  ( $i = 1, 2$ ) son las longitudes de onda térmicas de de Broglie de ambos componentes. Dada una razón de tamaños  $\gamma \equiv \sigma_2/\sigma_1 < 1$ , un valor de  $\Delta$  y una dimensionalidad  $d$ , el punto crítico consoluta ( $x_{1c}, p_c$ ) se obtiene de la solución a

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}\right)_p = \left(\frac{\partial^3 g}{\partial x_1^3}\right)_p = 0, \quad (4)$$

suponiendo desde luego que exista. Así, de la Ec. (1) se puede obtener la densidad crítica  $\rho_c$ .

Ahora se introducen las variables escaladas

$$\tilde{p} \equiv 2^{d-1} v_d d^{-2} p \sigma_1^d / k_B T, \quad y \equiv d^{-1} B_2 \rho. \quad (5)$$

Con ello, las Ecs. (1) y (3) se pueden reescribir como

$$\tilde{p} = y (y + d^{-1}) / \tilde{B}_2, \quad (6)$$

$$g = \sum_{i=1}^2 x_i \ln(x_i \lambda_i) + \ln(A_d y / \tilde{B}_2) + 2dy, \quad (7)$$

siendo

$$\tilde{B}_2 \equiv B_2 / 2^{d-1} v_d \sigma_1^d, \quad \lambda_i \equiv (\Lambda_i / \sigma_1)^d, \quad A_d \equiv d / 2^{d-1} v_d. \quad (8)$$

A continuación se toma el límite  $d \rightarrow \infty$  y se supone que el cociente de volúmenes  $\tilde{\gamma} \equiv \gamma^d$  se mantiene fijo y que hay una (ligera) no aditividad  $\Delta = d^{-2} \tilde{\Delta}$  tal que el parámetro escalado de no aditividad  $\tilde{\Delta}$  también se mantiene fijo en este límite [26]. Entonces es posible aproximar el segundo coeficiente del virial por

$$\tilde{B}_2 = \tilde{B}_2^{(0)} + \tilde{B}_2^{(1)} d^{-1} + O(d^{-2}), \quad (9)$$

donde

$$\tilde{B}_2^{(0)} = (x_1 + x_2 \tilde{\gamma}^{1/2})^2, \quad \tilde{B}_2^{(1)} = x_1 x_2 \tilde{\gamma}^{1/2} K, \quad K \equiv \frac{1}{4} (\ln \tilde{\gamma})^2 + 2\tilde{\Delta}. \quad (10)$$

Conviene enfatizar que, para poder hallar un punto crítico consoluta en este sistema, es fundamental mantener el término de orden  $d^{-1}$  si  $\tilde{\Delta} \leq 0$ . Se puede entonces invertir la ecuación de estado (6) con el resultado

$$y = y^{(0)} + y^{(1)} d^{-1} + O(d^{-2}), \quad (11)$$

siendo

$$y^{(0)} = \sqrt{\tilde{p} \tilde{B}_2^{(0)}}, \quad y^{(1)} = -\frac{1}{2} \left( 1 - y^{(0)} \tilde{B}_2^{(1)} / \tilde{B}_2^{(0)} \right). \quad (12)$$

Por otra parte, la energía libre de Gibbs (7) se transforma en

$$g = g^{(0)} d + g^{(1)} + O(d^{-1}), \quad (13)$$

donde

$$g^{(0)} = 2y^{(0)}, \quad g^{(1)} = \sum_i x_i \ln(x_i \lambda_i) + \ln(A_d y^{(0)} / \tilde{B}_2^{(0)}) + 2y^{(1)}, \quad (14)$$

mientras que los potenciales químicos  $\mu_1 = g + x_2 (\partial g / \partial x_1)_p$  y  $\mu_2 = g - x_1 (\partial g / \partial x_1)_p$  están dados por

$$\mu_i = \mu_i^{(0)} d + \mu_i^{(1)} + O(d^{-1}), \quad (15)$$

donde

$$\mu_1^{(0)} = 2\tilde{p}^{1/2}, \quad \mu_1^{(1)} = \ln \left( A_d x_1 \lambda_1 \sqrt{\tilde{p} / \tilde{B}_2^{(0)}} \right) - 1 / \sqrt{\tilde{B}_2^{(0)}} + (x_2 / x_1) (\tilde{\gamma} \tilde{p})^{1/2} \tilde{B}_2^{(1)} / \tilde{B}_2^{(0)} \quad (16)$$

y  $\mu_2$  se obtiene a partir de  $\mu_1$  haciendo los cambios  $x_1 \leftrightarrow x_2$ ,  $\lambda_1 \rightarrow \lambda_2 / \tilde{\gamma}$ ,  $\tilde{\gamma} \rightarrow 1 / \tilde{\gamma}$ ,  $\tilde{p} \rightarrow \tilde{p} \tilde{\gamma}$ ,  $\tilde{B}_2 \rightarrow \tilde{B}_2 / \tilde{\gamma}$ .

### III. RESULTADOS

Las coordenadas del punto crítico se pueden hallar con facilidad a partir de la Ec. (4) y el resultado es

$$x_{1c} = \frac{\tilde{\gamma}^{3/4}}{1 + \tilde{\gamma}^{3/4}}, \quad \tilde{p}_c = \frac{(1 + \tilde{\gamma}^{1/4})^4}{4\tilde{\gamma}K^2}. \quad (17)$$

Nótese que  $x_{1c}$  es independiente de  $\tilde{\Delta}$ . La curva de coexistencia, que debe ser determinada numéricamente, se obtiene de las condiciones  $\mu_i^{(1)}(x_A, \tilde{p}) = \mu_i^{(1)}(x_B, \tilde{p})$  ( $i = 1, 2$ ) donde  $x_1 = x_A$  y  $x_1 = x_B$  son las fracciones molares de las fases coexistentes. Una vez que se ha identificado al punto crítico consolutivo en el plano presión-concentración, es posible determinar la densidad crítica. El comportamiento dominante de  $\tilde{B}_2$  en el punto crítico es  $\tilde{B}_2^{(0)}(x_{1c}) = \tilde{\gamma}/(1 - \tilde{\gamma}^{1/4} + \tilde{\gamma}^{1/2})^2$ , mientras que  $y_c^{(0)} = (1 + \tilde{\gamma}^{1/4})^2/2(1 - \tilde{\gamma}^{1/4} + \tilde{\gamma}^{1/2})K$ . Por lo tanto, la densidad crítica se obtiene al sustituir en la relación de escala dada por la Ec. (5). Para nuestros propósitos, es igualmente conveniente considerar la fracción de empaquetamiento definida por

$$\eta = v_d \rho \sigma_1^d (x_1 + x_2 \tilde{\gamma}), \quad (18)$$

y su versión escalada

$$\tilde{\eta} \equiv d^{-1} 2^d \eta, \quad (19)$$

que en el punto crítico toma una forma muy simple, a saber

$$\tilde{\eta}_c = \frac{(\tilde{\gamma}^{1/8} + \tilde{\gamma}^{-1/8})^2}{K}. \quad (20)$$

La figura 1 muestra  $x_{1c}$ ,  $\tilde{p}_c$ , y  $\tilde{\eta}_c$  como funciones de  $\tilde{\gamma}$  y en los dos últimos casos para  $\tilde{\Delta} = -0.1$  (no aditividad negativa),  $\tilde{\Delta} = 0$  (mezcla aditiva) y  $\tilde{\Delta} = 0.1$  (no aditividad positiva). Estos resultados claramente indican que la segregación fluido-fluido es posible no solamente para mezclas aditivas o no aditivas con no aditividad positiva, sino también para no aditividades negativas. El único requisito es que  $K > 0$ , i.e.  $\tilde{\Delta} > -\frac{1}{8}(\ln \tilde{\gamma})^2$  o, equivalentemente,  $\Delta > -\frac{1}{8}(\ln \gamma)^2$ . La curva que representa la situación umbral  $\tilde{\Delta} = -\frac{1}{8}(\ln \tilde{\gamma})^2$  se ha graficado en la Fig. 2, donde también se muestra  $\tilde{\Delta}$ , obtenida de la Ec. (20), es decir,

$$\tilde{\Delta} = \frac{(\tilde{\gamma}^{1/8} + \tilde{\gamma}^{-1/8})^2}{2\tilde{\eta}_c} - \frac{1}{8}(\ln \tilde{\gamma})^2, \quad (21)$$

como función de  $\tilde{\gamma}$  para tres valores distintos de la fracción de empaquetamiento crítica:  $\tilde{\eta}_c = 1$ ,  $\tilde{\eta}_c = 1.5$ , y  $\tilde{\eta}_c = 2$ . Estos valores de  $\tilde{\eta}_c$  intentan ser ilustrativos y se han tomado teniendo en cuenta las consideraciones que se indican a continuación.

Cabe preguntarse si la segregación que hemos obtenido para no aditividad negativa tendrá lugar para fracciones de empaquetamiento correspondientes al régimen fluido estable y en el cual la ecuación de estado esté bien representada por la aproximación del segundo coeficiente del virial. Ciertamente la vía más natural para examinar esta cuestión sería una comparación con el valor de empaquetamiento máximo  $\tilde{\eta}_{cp}$ . Desgraciadamente el valor de  $\tilde{\eta}_{cp}$  no se conoce para mezclas y por ello esta vía no es factible. Sin embargo, algo se puede decir examinando el caso de un fluido monocomponente en dimensión infinita, con el que guarda cierto paralelismo. Para el sistema monocomponente existen cotas superiores para  $\tilde{\eta}_{cp}$  [24]. Adicionalmente, otra estimación (inferior) se puede obtener si se considera que las contribuciones del segundo y tercer coeficientes del virial tienen un orden de magnitud similar. Aunque es cierto que esta evidencia no permite conclusiones firmes, se puede mostrar que todas estas estimaciones para  $\tilde{\eta}_{cp}$  divergen si  $d \rightarrow \infty$ , sugiriendo que efectivamente la separación de fases fluido-fluido puede ocurrir aun para no aditividad negativa [27]. Siempre que la fracción de empaquetamiento (escalada) correspondiente a la transición fluido-sólido  $\tilde{\eta}_f$  sea diferente de cero y finita, la segregación puede ser estable y no desaparecer a causa de una transición fluido-sólido. Tampoco se conoce el valor de  $\tilde{\eta}_f$  pero se puede usar el caso monocomponente otra vez. Para este sistema, Colot y Baus [21] han hecho la conjetura de que  $(\eta_f/\eta_{cp})^{1/d}$  se vuelve independientemente de  $d$  para  $d$  grande. Además, del análisis de los resultados en  $d = 3, 4, 5$  [18, 22] y  $d = 7$  [25] se encuentra que  $\tilde{\eta}_f \approx 1.3$ . Como en las densidades de congelación y de fusión las energías libres de Helmholtz del fluido y el sólido deben ser del mismo orden de magnitud, al considerar que la del primero está dada por la aproximación del segundo coeficiente del virial y la del segundo por la teoría del volumen libre, de la estimación  $(\eta_f/\eta_{cp})^{1/d} \approx 0.8$ , obtenemos una estimación gruesa  $\tilde{\eta}_f \approx 2.3$ . Independientemente

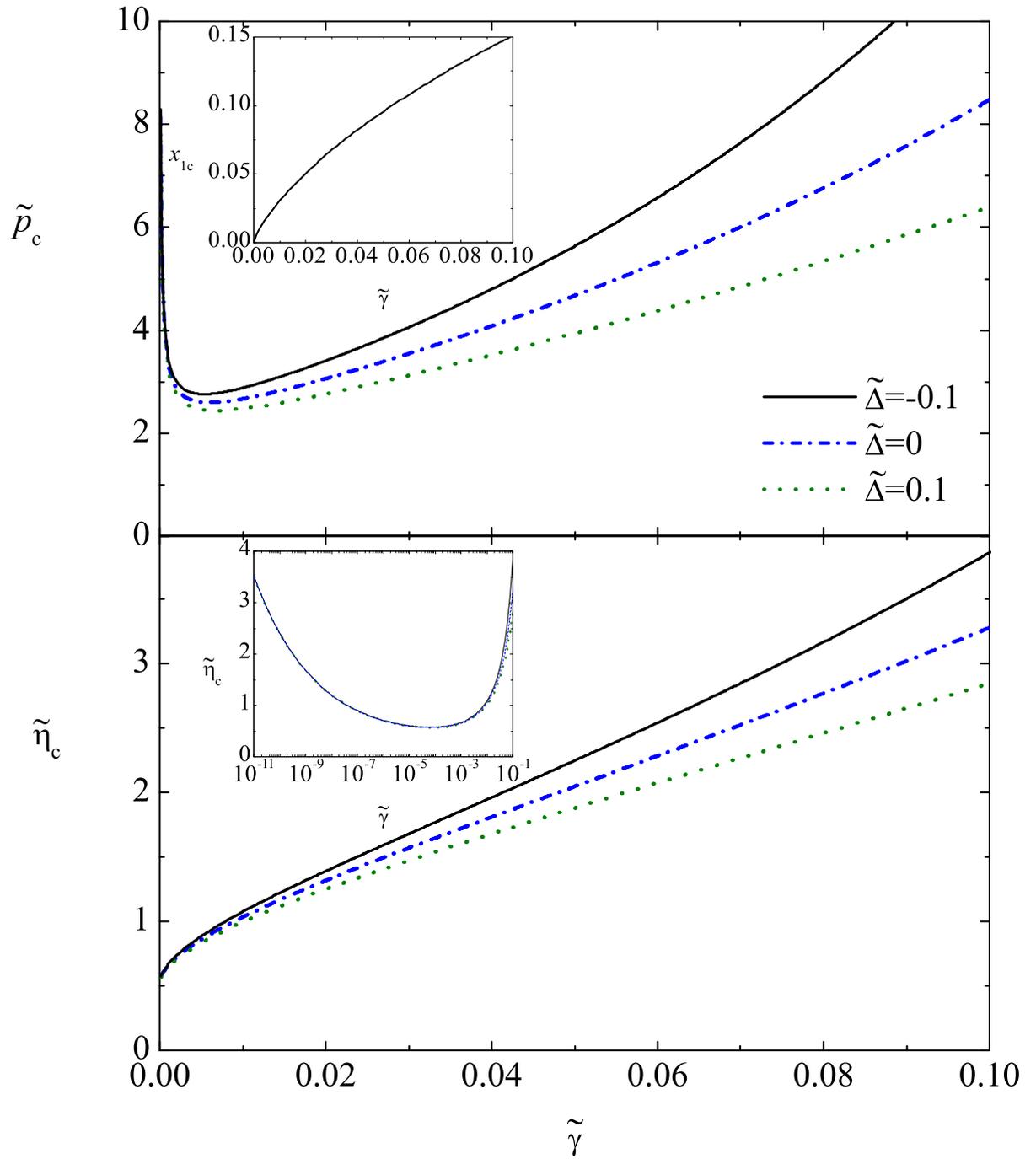


FIG. 1: Gráfica de  $x_{1c}$  (inserción, panel superior),  $\tilde{p}_c$  (panel superior) y  $\tilde{\eta}_c$  (panel inferior) como funciones de  $\tilde{\gamma}$ . La presión crítica y la fracción de empaquetamiento (escaladas) se muestran para tres valores diferentes del parámetro de no aditividad (escalado):  $\tilde{\Delta} = -0.1$  (líneas continuas),  $\tilde{\Delta} = 0$  (líneas con puntos y rayas) y  $\tilde{\Delta} = 0.1$  (líneas punteadas). Nótese la dependencia no monótona de  $\tilde{p}_c$  y  $\tilde{\eta}_c$  en  $\tilde{\gamma}$  (para la última ver la inserción en el panel inferior).

de los valores numéricos, el punto a destacar es que los resultados anteriores parecen confirmar que  $\tilde{\eta}_f$  es finita y diferente de cero. Por lo tanto, aun si el intervalo de valores negativos de  $\tilde{\Delta}$  para los que la segregación fluido-fluido es estable es limitado y restringido a mezclas muy asimétricas como se indica en la fig. 2, lo importante es que la transición sí puede tener lugar.

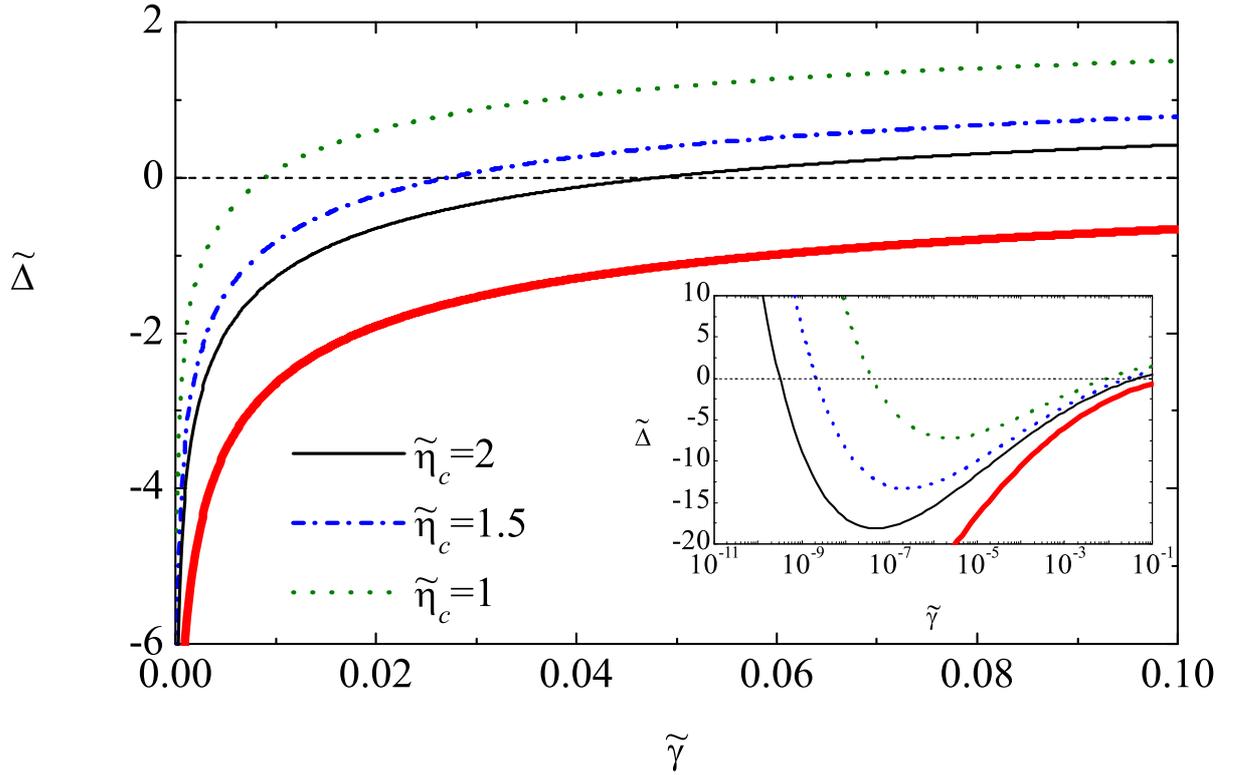


FIG. 2: Gráfica de  $\tilde{\Delta}$  vs  $\tilde{\gamma}$  para valores distintos de la fracción de empaquetamiento crítica:  $\tilde{\eta}_c = 2$  (línea continua delgada),  $\tilde{\eta}_c = 1.5$  (línea con puntos y rayas), y  $\tilde{\eta}_c = 1$  (línea punteada). La línea continua inferior corresponde a la condición umbral  $\tilde{\Delta} = -\frac{1}{8} (\ln \tilde{\gamma})^2$ . Una transición de segregación con las propiedades escaladas del texto solamente es posible para mezclas con no aditividad y razones de tamaños representadas por puntos por encima de esta línea continua gruesa. Por otra parte, una transición con una fracción de empaquetamiento (escalada) menor que un valor dado de  $\tilde{\eta}_c$  solamente es posible para puntos por encima de la curva correspondiente. La curva umbral va hacia menos infinito cuando  $\tilde{\gamma} \rightarrow 0$  pero las otras curvas tienen un mínimo que depende de la selección de  $\tilde{\eta}_c$  (ver inserción). Esto significa que para mezclas *extremadamente* asimétricas ( $\tilde{\gamma} \rightarrow 0$ ) para un valor dado (finito) de  $\tilde{\eta}_c$  la segregación será posible solamente si la no aditividad es positiva y suficientemente grande.

#### IV. COMENTARIOS FINALES

Debe quedar claro que aunque el límite de dimensionalidad infinita nos ha permitido resolver matemáticamente el problema de una manera simple y precisa, la posibilidad de que haya segregación con no aditividad negativa no es un producto artificial de ese límite. Como ya se señaló antes, en tres dimensiones se sabe que en mezclas binarias de esferas duras no aditivas con no aditividad positiva sí ocurre la segregación y, como han apuntado varios autores, es posible que para mezclas aditivas también sea el caso, al menos en la región metaestable. Aunque es verdad que en tres dimensiones la ecuación de estado de la mezcla es mucho más complicada que la Ec. (1) y que probablemente la separación de fases que hemos reportado aquí para no aditividad negativa sea metaestable respecto a la transición fluido-sólido, los dos efectos que compiten en nuestro caso, a saber, vaciamiento osmótico debido a la asimetría en tamaño y heterocoordinación debida a la no aditividad negativa, también deben estar presentes en tres dimensiones. De hecho, cabe apuntar que Roth *et al.* [15], con la aproximación de un fluido monocomponente efectivo con interacciones por pares para describir una mezcla binaria de esferas duras no aditivas y usando una regla empírica basada en el segundo coeficiente del virial efectivo, han sugerido que para no aditividad negativa pequeña y gran disparidad de tamaños, es posible que exista segregación. Evidentemente nuestros resultados exactos dan sustento a esta sugerencia y confirman que el límite  $d \rightarrow \infty$  permite obtener una caricatura o modelo de juguete que ilustra comportamientos presentes en sistemas reales.

Este trabajo fue apoyado por la Junta de Extremadura (Consejería de Educación y Tecnología) y el Fondo Social Europeo a través del proyecto TEM04/0009. M.L.H. también agradece el apoyo de la D.G.A.P.A.-U.N.A.M. con una beca sabática. A.S. agradece el apoyo financiero del Ministerio de Educación y Ciencia (España) a través del proyecto

- 
- [1] W. W. Wood y J. D. Jacobson, *J. Chem. Phys.* **27**, 1207 (1957); B. J. Alder y T. E. Wainright, *ibid.* **27**, 1208 (1957).  
[2] D. Frenkel y A. A. Louis, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3363 (1992).  
[3] M. Dijkstra y D. Frenkel, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 298 (1994); M. Dijkstra, D. Frenkel y J.-P. Hansen *J. Chem. Phys.* **101**, 3179 (1994); J. A. Cuesta, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3742 (1996).  
[4] S. B. Yuste A. Santos y M. López de Haro, *Europhys. Lett.* **52**, 158 (2000).  
[5] J. L. Lebowitz, *Phys. Rev. A* **133**, 895 (1964); J. L. Lebowitz y J. S. Rowlinson, *J. Chem. Phys.* **41**, 133 (1964).  
[6] T. Boublík, *J. Chem. Phys.* **53**, 471 (1970); G. A. Mansoori N. F. Carnahan, K. E. Starling y T. W. Leland, *ibid.* **54**, 1523 (1971).  
[7] T. Biben y J.-P. Hansen, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2215 (1991).  
[8] T. Coussaert y M. Baus, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1881 (1997); *ibid.* **80**, 4832(E) (1998); *J. Chem. Phys.* **109**, 6012 (1998).  
[9] C. Regnaut A. Dyan, y S. Amokrane, *Mol. Phys.* **99**, 2055 (2001); *ibid.* **100**, 2907(E) (2002).  
[10] M. Dijkstra R. van Roij y R. Evans, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2268 (1998); *ibid.* **82**, 117 (1999); *Phys. Rev. E* **59**, 5744 (1999).  
[11] M. López de Haro y C. F. Tejero, *J. Chem. Phys.* **121**, 6918 (2004).  
[12] C. F. Tejero y M. López de Haro, arXiv:cond-mat/0502206 (2005)  
[13] B. Widom y J. S. Rowlinson, *J. Chem. Phys.* **52**, 1670 (1970).  
[14] C.-Y. Shew y A. Yethiraj, *J. Chem. Phys.* **104**, 7665 (1996); G. Johnson H. Gould, J. Machta y L. K. Chayes, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2612 (1997); A. Yethiraj y G. Stell, *J. Stat. Phys.* **100**, 39 (2000); K. Jagannathan y A. Yethiraj, *J. Chem. Phys.* **118**, 7907 (2003); *Phys. Rev. Lett.* **93**, 015701 (2004); R. Fantoni y G. Pastore, *Physica A* **332**, 349 (2004); A. Buhot, *J. Chem. Phys.* **122**, 024105 (2005).  
[15] R. Roth, R. Evans y A. A. Louis, *Phys. Rev. E* **64**, 051202 (2001).  
[16] A. Santos y M. López de Haro, *Phys. Rev. E* **72**, 010501(R) (2005).  
[17] C. Freasier y D. J. Isbister, *Mol. Phys.* **42**, 927 (1981); M. Luban y A. Baram, *J. Chem. Phys.* **76**, 3233 (1982); C. J. Joslin, *ibid.* **77**, 2701 (1982); E. Letheusser, *Physica A* **127**, 667 (1984).  
[18] J. P. J. Michels y N. J. Trappeniers, *Phys. Lett. A* **104**, 425 (1984).  
[19] H. L. Frisch, N. Rivier y D. Wyler, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2061 (1985); **55**, 550(E) (1985).  
[20] M. Luban, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2330 (1986); H. L. Frisch, N. Rivier y D. Wyler, *ibid.* **56**, 2331 (1986); **57**, 1192(E) (1986); W. Klein y H. L. Frisch, *J. Chem. Phys.* **84**, 968 (1986); H. L. Frisch y J. K. Percus, *Phys. Rev. A* **35**, 4696 (1987); D. Wyler, N. Rivier y H. L. Frisch, *ibid.* **36**, 2422 (1987); M. Baus y J. L. Colot, *ibid.* **36**, 3912 (1987); Y. Elskens y H. L. Frisch, *ibid.* **37**, 4351 (1988); B. Bagchi y S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **88**, 1177 (1988); Y. Song, E. A. Mason y R. M. Stratt, *J. Phys. Chem.* **93**, 6916 (1989); J. Amorós, J. R. Solana y E. Villar, *Phys. Chem. Liq.* **19**, 119 (1989); D. J. González, L. E. González y M. Silbert, *ibid.* **22**, 95 (1990); Y. Song y E. A. Mason, *J. Chem. Phys.* **93**, 686 (1990); M. J. Maeso, J. R. Solana, J. Amorós y E. Villar, *Mater. Chem. Phys.* **30**, 39 (1991); D. J. González, L. E. González y M. Silbert, *Mol. Phys.* **74**, 613 (1991); *J. Chem. Phys.* **97**, 5132 (1992); K. K. Mon y J. K. Percus, *ibid.* **110**, 2734 (1999); M. Bishop, A. Masters y J. H. R. Clarke, *ibid.* **110**, 11449 (1999); E. Velasco, L. Mederos y G. Navascués, *Mol. Phys.* **97**, 1273 (1999); H. L. Frisch y J. K. Percus, *Phys. Rev. E* **60**, 2942 (1999); G. Parisi y F. Slanina, *ibid.* **62**, 6554 (2000); A. Yukhimets, H. L. Frisch y J. K. Percus, *J. Stat. Phys.* **100**, 135 (2000); A. Santos, *J. Chem. Phys.* **112**, 10680 (2000); M. González-Melchor, J. Alejandro y M. López de Haro, *ibid.* **114**, 4905 (2001); A. Santos, S. B. Yuste y M. López de Haro *et al.*, *Mol. Phys.* **99**, 1959 (2001); E. Enciso, N. G. Almarza, M. A. González y F. J. Bermejo, *ibid.* **100**, 941 (2002); N. Clisby y B. M. McCoy, *J. Stat Phys.* **114**, 1343, 1361 (2004); *Pramana – Journal of Physics* **64**, 775 (2005); *J. Stat Phys.*, to be published; I. Lyberg, *ibid.* **119**, 747 (2005); M. Bishop, P. A. Whitlock y D. Klein, *J. Chem. Phys.* **122**, 074508 (2005); M. Bishop y P. A. Whitlock, *J. Chem. Phys.* **123**, 014507 (2005).  
[21] J. L. Colot y M. Baus, *Phys. Lett. A* **119**, 135 (1986).  
[22] M. Luban y J. P. J. Michels, *Phys. Rev. A* **41**, 6796 (1990).  
[23] H.-O. Carmesin, H. L. Frisch y J. K. Percus, *J. Stat. Phys.* **63**, 791 (1991).  
[24] R. Finken, M. Schmidt y H. Löwen, *Phys. Rev. E* **65**, 016108 (2002).  
[25] M. Robles, M. López de Haro y A. Santos, *J. Chem. Phys.* **120**, 9113 (2004).  
[26] Hacemos notar que, mientras que el escalamiento de  $\tilde{\eta}$  es idéntico al de la Ref. [23], el correspondiente a la fracción de empaquetamiento es diferente ( $\eta_c \sim 2^{-d}d$  en nuestro caso en contraste con  $\eta_c \sim 2^{-d}$  en el suyo) debido al escalamiento diferente del parámetro de no aditividad  $\Delta$  ( $\Delta \sim d^{-2}$  aquí y  $\Delta \sim d^{-1}$  en la Ref. [23]). Como se mencionó, nuestro escalamiento de  $\Delta$  es necesario para tratar con no aditividad negativa. Pero, desde luego, en el caso de no aditividad positiva, nuestros resultados son consistentes con los de la Ref. [23].  
[27] En la página web <http://www.research.att.com/%7Enjas/lattices/density.html> hay una tabla muy completa de densidades de máximo empaquetamiento hasta  $d = 128$ . Los datos de dicha tabla también son consistentes con la divergencia de  $\tilde{\eta}_{cp}$ .