

00282  
8  
24

"SOLUCION DE LA ECUACION DE PERCUS-YEVICK  
MEDIANTE EL DESARROLLO EN SERIES DE FUNCIONES  
ORTONORMALES Y SU APLICACION A LA REGION ESPINODAL  
DE UN FLUIDO DE LJ".

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN FISICA  
PRESENTA EL M. en C. LUIS MIER Y TERÁN CASANUEVA.

Facultad de Ciencias.  
U. N. A. M.

Ciudad Universitaria, D.F.,  
Agosto de 1980.

X 28 / 11543 1980

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# CONTENIDO

## - INTRODUCCION

### I - LA FUNCION RADIAL DE DISTRIBUCION Y APROXIMACIONES INTEGRALES.

1- Funciones de Distribución.	1.1
2- Propiedades Termodinámicas.	1.6
3- Ecuaciones Integrales de Kirkwood (K) y Born Green (BG)	1.14
4- La Relación de Ornstein-Zernike(OZ)	1.16
5- Aproximaciones Integrales PY y HNC.	1.19
6- Soluciones Analíticas de la Ecuación Integral PY.	1.21
7- Métodos Numéricos.	1.23

### II- METODO DE SOLUCION MEDIANTE UN DESARROLLO EN SERIES DE FUNCIONES ORTONORMALES(OSE).

1- Método General	2.1
2- Procedimiento Iterativo.	2.6
3- Utilización de los Desarrollos de las Funciones de Correlación en el Cálculo de las Propiedades Termodinámicas.	2.7
4- Base de Funciones de Hermite.	2.10

### III- MODELO GAUSSIANO (MG)

1- Antecedentes.	3.1
2- Aplicación del OSE al Modelo Gaussiano	3.3
3- Propiedades Termodinámicas.	3.5

#### IV- POTENCIAL DE LENNARD-JONES(LJ).

- |  |      |
|--|------|
| 1- Antecedentes.                       | 4.1  |
| 2- Aplicación del OSE al Potencial LJ. | 4.7  |
| 3- Propiedades Termodinámicas.         | 4.12 |

#### V- LENNARD-JONES REPULSIVO (LJR)

- |  |     |
|--|-----|
| 1- Antecedentes.                       | 5.1 |
| 2- Aplicación del OSE al Potencial LJR | 5.2 |

#### VI- SOLUCION DE LA ECUACION PY EN LA REGION ESPINODAL DE UN FLUIDO LJ

- |  |      |
|--|------|
| 1- Región Espinodal de la Transición Líquido- Gas.                             | 6.1  |
| 2- Teoría de Van der Waals.  | 6.4  |
| 3- Estabilidad de un Fluido Ante Fluctuaciones Infinitesimales de la Densidad. | 6.6. |
| 4- Teoría de la Opalescencia Crítica.  | 6.8  |
| 5- Aplicación del OSE a la Región Espinodal de un Fluido LJ.                   | 6.11 |

#### VII- CONCLUSIONES.

## INTRODUCCION.

Uno de los propósitos más importantes de la mecánica estadística es el de la predicción del comportamiento de los fluidos en equilibrio a partir del conocimiento de las interacciones entre las partículas que los componen. A pesar de que este problema está bien especificado con la representación de las propiedades termodinámicas del fluido en términos de la función de partición, las expresiones que resultan son demasiado complicadas y no son susceptibles de ser evaluadas directamente. Por esta razón se ha desarrollado un buen número de teorías que utilizan el formalismo de las llamadas funciones de distribución. En esta tesis estaremos particularmente interesados en la llamada aproximación de Percus-Yevick. Esta aproximación ha demostrado ampliamente su valor en el tratamiento de los fluidos simples y homogéneos aún a alta densidad. Para el sistema de esferas duras, la ecuación de Percus-Yevick ha podido ser resuelta analíticamente. Para otros sistemas más realistas se hace indispensable el desarrollo y aplicación de métodos numéricos complicados. En la actualidad existe ya una amplia variedad de estos métodos, sin embargo igualmente variables son sus ventajas y dificultades de aplicación. En particular todos estos métodos proporcionan a las funciones de correlación en forma tabulada, lo cual hace difícil la aplicación posterior de los resultados. Además de esto, en muchas ocasiones la convergencia a la solución deseada se vuelve demasiado lenta o aún imposible y dependiente de la aproximación inicial.

El propósito de esta tesis es presentar un procedimiento alternativo que evite esas desventajas y que -

pueda extenderse posteriormente al tratamiento de sistemas más complicados como el de moléculas que no son esféricamente simétricas.

Después de que por completez y para una mejor comprensión del problema de la solución de las ecuaciones integrales tradicionales de la teoría de líquidos, se hace una revisión de ellas en el Capítulo I, en el Capítulo II se presentan los detalles del método de solución mediante desarrollos en series de funciones ortogonales (OSE). En los Capítulos III y IV se muestran los resultados de la aplicación de ese método al Modelo Gaussiano (MG) y al potencial de Lennard-Jones(12,6), respectivamente. Esos dos modelos presentan la ventaja de que la aproximación PY ha sido resuelta para ellos en forma lo bastante extensa como para poder realizar comparaciones entre las soluciones de OSE y las de otros autores. Por otra parte en el Capítulo V se muestran los resultados de la aplicación del método OSE a un sistema para el que la aproximación PY ha sido escasamente resuelta; el de Lennard-Jones Repulsivo (LJR). Esto permitió, por medio de comparaciones con resultados de simulación y de perturbaciones sacar algunas consecuencias acerca de la calidad de la aproximación PY para este potencial.

Finalmente en el Capítulo VI se describen algunos resultados de la aplicación del método OSE al interior de la región espinodal de un fluido LJ. Las dificultades de convergencia de los métodos tradicionales en esa región son bien conocidas y por lo tanto es allí en donde el -

método OSE muestra sus cualidades con más claridad.

En el Capítulo VII se trazan las conclusiones generales y posibles extensiones de este trabajo.

I.- LA FUNCION RADIAL DE DISTRIBUCION  
Y APROXIMACIONES INTEGRALES.

I.1.- Funciones de Distribución.

Considérese un sistema clásico de N moléculas monoatómicas de masa m y a temperatura T, contenidas en un volumen V, al cual corresponde el Hamiltoniano

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \quad (1.1)$$

en donde U es la energía potencial de interacción entre las moléculas cuando se encuentran en la configuración  $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ . La función de partición canónica para ese sistema es

$$Q_N = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int \dots \int_V \exp[-\beta U] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N, \quad (1.2)$$

en donde  $\Lambda = h / (2\pi m k T)^{1/2}$ ,  $\beta = \frac{1}{kT}$  y h y k son las constantes de Planck y Boltzmann respectivamente. Suponiendo ahora que se haga una observación instantánea de la configuración del sistema, la probabilidad de que la partícula 1 se encuentre dentro del elemento de volumen  $d\vec{r}_1$  en  $\vec{r}_1$ , la 2 dentro de  $d\vec{r}_2$  en  $\vec{r}_2$ , ... y la N dentro de  $d\vec{r}_N$  en  $\vec{r}_N$  es, para el conjunto canónico

$$\frac{\exp[-\beta U] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{Z}$$

en donde  $Z(N, V, T)$  es la llamada "integral de configuración", definida como

$$Z(N, V, T) = \int_V \dots \int_V \exp[-\beta U] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (1.3)$$

De acuerdo con lo anterior, la probabilidad  $P_N^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$   $d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n$  de que la partícula 1 se encuentre dentro de  $d\vec{r}_1$  en  $\vec{r}_1$ , la 2 dentro de  $d\vec{r}_2$  en  $\vec{r}_2 \dots$  y la n dentro de  $d\vec{r}_n$  en  $\vec{r}_n$  independientemente de las N-n moléculas restantes es

$$P_N^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{Z} \int_V \dots \int_V \exp[-\beta U] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N \quad (1.4)$$

A  $P_N^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$  se le denomina "función de distribución específica" de n partículas. Por ser Z el factor de normalización de  $P_N^{(n)}$ , se tiene que

$$\int_V \dots \int_V P_N^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n = 1 \quad (1.5)$$

Conviene definir también una función de distribución genérica, de la siguiente manera:

$$P_N^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P_N^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad (1.6)$$

Entonces, la  $\int_V \dots \int_V P_N^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n$  es la probabilidad de que al observar la configuración del sistema de N mo

moléculas, una cualquiera de ellas se encuentre dentro del elemento  $d\vec{r}_1$  en  $\vec{r}_1$ , otra dentro de  $d\vec{r}_2$  en  $\vec{r}_2$ , ... y finalmente otra dentro de  $d\vec{r}_n$  en  $\vec{r}_n$  independientemente de las posiciones que ocupen las moléculas restantes. De las ecs. (1.5) y (1.6) se ve que

$$\int_V \dots \int_V \rho_N^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (1.7)$$

La más simple de las funciones  $\rho_N^{(n)}$  es la que corresponde a una partícula,  $\rho_N^{(1)}$ . Para un fluido homogéneo ésta es independiente de  $\vec{r}_1$ , por lo que

$$\frac{1}{V} \int_V \rho_N^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \rho_N^{(1)} = \frac{N}{V} = \rho \quad (1.8)$$

Entonces  $\rho_N^{(1)}$  coincide con la densidad de moléculas.

La función de distribución de dos partículas  $\rho_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  es la probabilidad de que una molécula se encuentre dentro de  $d\vec{r}_1$  en  $\vec{r}_1$ , mientras otra esté dentro de  $d\vec{r}_2$  en  $\vec{r}_2$ . En un cristal o en un fluido inhomogéneo esta cantidad depende estrictamente de  $\vec{r}_1$ , y de  $\vec{r}_2$ , pero en un sistema homogéneo sólo puede depender de  $r_{12} = |\vec{r}_{12}| = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$  es decir

$$\rho_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho_N^{(2)}(r_{12}) \quad (1.9)$$

y por lo tanto

$$\iint_V \rho_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = V \int_V \rho_N^{(2)}(r_{12}) d\vec{r}_{12} = N(N-1). \quad (1.10)$$

En un sistema sin fuerzas intermoleculares, es decir en un gas ideal, las moléculas se encuentran distribuidas al azar, en cuyo caso

$$\rho_N^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \rho_N^{(1)}(\vec{r}_1) \cdot \rho_N^{(1)}(\vec{r}_2) \cdots \rho_N^{(1)}(\vec{r}_n) = \rho^n.$$

Cuando las  $n$  funciones de distribución anteriores no son independientes, se introduce una nueva función de distribución,  $g_N^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ , que representa el factor por el cual  $\rho_N^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$  se desvía del valor independiente,

$$\rho_N^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \rho^n g_N^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n). \quad (1.11)$$

De las ecs. (1.4), (1.6) y (1.11) resulta que

$$g_N^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{V^n N!}{N^n (N-n)!} \frac{\int \cdots \int \exp[-\beta U] d\vec{r}_{n+1} \cdots d\vec{r}_N}{Z} \quad (1.12)$$

Asimismo, de la ec. (1.12) se encuentra la normalización para  $g_N^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$  como

$$\frac{1}{V^n} \int \dots \int g_N^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n = \frac{N!}{N^n (N-n)!} \quad (1.13)$$

De particular importancia es la función de distribución de dos partículas  $g_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , que para un fluido uniforme de moléculas esféricas depende de la distancia de separación  $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$  exclusivamente,

$$g_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g_N^{(2)}(r_{12}) = g(r_{12})$$

A esta función se le conoce como "función radial de distribución" y es una medida de la probabilidad de encontrar a otra partícula a una distancia dada, desde una cierta partícula del fluido. Para distancias grandes, es decir, para partículas que están tan alejadas entre sí que se comportan en forma independiente tenemos que

$$\lim_{r_{12} \rightarrow \infty} g_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g_N^{(1)}(\vec{r}_1) g_N^{(1)}(\vec{r}_2) = g^2$$

o bien

$$\lim_{r_{12} \rightarrow \infty} g(r) = 1$$

La importancia de la función  $g(r)$  proviene esencialmente de dos hechos. El primero de ellos es el de que la función radial de distribución proporciona información acerca de la estructura del fluido - en cuestión y puede ser obtenida experimentalmente mediante estudios de dispersión de Rayos- X <sup>(1)</sup> y neutrones (2,3). Su transformada de Fourier es el " factor - de estructura estático " definido como <sup>(4)</sup>

$$S(\vec{k}) = 1 + \rho \int \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] [g(r) - 1] d\vec{r}. \quad (1.14)$$

El segundo hecho es que, como veremos en la siguiente sección el conocimiento de la función  $g(r)$  a una temperatura y densidad permite el cálculo de las propiedades termodinámicas de un fluido en equilibrio.

Teóricamente se han desarrollado tres formas de llegar al conocimiento de la función radial de distribución:

- a) Las aproximaciones integrales.
- b) Las teorías de perturbaciones.
- c) Los métodos de simulación de computadora de Monte Carlo y Dinámica Molecular.

El trabajo que se describirá en los siguientes capítulos pertenece a la primera de estas formas.

## I.2.- Propiedades Termodinámicas.

Como se mencionó en la introducción a esta -

tesis, uno de los propósitos fundamentales de la Mecánica Estadística de los fluidos en equilibrio es el de la predicción del comportamiento macroscópico de estos a partir del conocimiento de las interacciones entre las partículas que los componen. Dentro de ese programa queda incluido el cálculo de las propiedades termodinámicas de esos sistemas. Un elemento que introduce cierta simplicidad a este difícil problema es el hecho de que, a una primera aproximación, la energía potencial intermolecular es aditiva. Es decir, en ausencia de campos externos la energía potencial de un sistema de  $N$  moléculas esféricamente simétricas, localizadas en las posiciones  $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ , se puede expresar como

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} u_2(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} u_3(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik}, \vec{r}_{jk}) + \dots$$

en donde  $u_2(r_{ij})$  es una función de energía potencial dependiente únicamente de las posiciones relativas de las partículas  $i$  y  $j$ ,  $u_3(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik}, \vec{r}_{jk})$  es una función de energía potencial dependiente únicamente de las posiciones relativas entre las partículas  $i, j$  y  $k$ , y así sucesivamente. Es común suponer que la serie anterior puede ser truncada después del primer término. A esa aproximación se le conoce como de "aditividad por pares" y al menos para las moléculas de gases nobles resulta ser muy razonable. En cada caso es necesario introducir el modelo para la energía de interacción entre pares  $u_2(r_{ij})$  que sea de interés; función a la que en lo sucesivo designaremos como  $u(r_{ij})$

En esta sección se verá cómo el conocimiento de la función  $g(r)$  a una cierta densidad y tem-

peratura permite el cálculo de cantidades termodinámicas tales como la energía interna, la presión, o la compresibilidad isotérmica. En términos de la función de partición canónica, la energía interna está dada por

$$E = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q_N}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (1.15)$$

Esta misma cantidad se puede escribir como

$$E = \frac{3}{2} NkT + kT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (1.16)$$

ségún las ecs. (1.2) y (1.3). O bien como

$$\bar{E} = \frac{3}{2} NkT + \bar{U} \quad (1.17)$$

en donde

$$\bar{U} = \frac{1}{Z} \int \dots \int_V e^{-\beta U} U d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (1.18)$$

En la ec. (1.17),  $\frac{3}{2} NkT$  es la energía cinética media del sistema y  $\bar{U}$  la energía potencial media. Para establecer la conexión entre  $\bar{U}$  y  $g(r)$  usaremos la aproximación de aditividad por pares, es decir

$$\bar{U} = \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(r_{ij}) \quad (1.19)$$

Al haber  $N(N-1)/2$  formas de aparear a  $N$  moléculas, -  
 la ec. (1.18) queda como

$$\bar{U} = \frac{1}{2} \int \dots \int u(r_{12}) \rho_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots \quad (1.20)$$

Finalmente, para un fluido, usando la ec. (1.11) y el cambio de variable  $|\vec{r}_{12}| = r$ , se encuentra que

$$\bar{U} = \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int_0^{\infty} u(r) g(r) \cdot 4\pi r^2 dr \quad (1.21)$$

y que la energía interna

$$\frac{\beta E}{N} = \frac{3}{2} + \frac{\beta \rho}{2} \int_0^{\infty} u(r) g(r) \cdot 4\pi r^2 dr \quad (1.22)$$

La ecuación de estado también puede ser deducida de la función de partición canónica mediante la bien conocida relación

$$p = kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (1.23)$$

Si el volumen del sistema es suficientemente grande, podemos suponer que la presión es independiente de la forma del recipiente. Por conveniencia supondremos que éste último es un cubo. Entonces, la integral configuracional

toma la forma

$$Z = \int_0^{V^{1/3}} \cdots \int_0^{V^{1/3}} e^{-\beta U} dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_N dy_N dz_N \quad (1.24)$$

Que en términos de las variables dimensionales definidas por

$$\begin{aligned} x_k &= V^{1/3} x'_k, \\ y_k &= V^{1/3} y'_k, \\ z_k &= V^{1/3} z'_k, \end{aligned} \quad k=1, 2, \dots, N \quad (1.25)$$

queda como

$$Z = V^N \int_0^1 \cdots \int_0^1 e^{-\beta U} dx'_1 \cdots dz'_N. \quad (1.26)$$

La separación  $r_{ij}$  entre dos moléculas está dada por

$$r_{ij} = V^{1/3} [(x'_i - x'_j)^2 + (y'_i - y'_j)^2 + (z'_i - z'_j)^2]^{1/2} \quad (1.27)$$

Derivando la ec. (1.26) con respecto a  $V$ , obtenemos que

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial Z}{\partial V} \right)_{N,T} &= N V^{N-1} \int_0^1 \cdots \int_0^1 e^{-\beta U} dx'_1 \cdots dz'_N \\ &\quad - \beta V^N \int_0^1 \cdots \int_0^1 e^{-\beta U} \frac{\partial U}{\partial V} dx'_1 \cdots dz'_N. \end{aligned} \quad (1.28)$$

De las ecs. (1.19) y (1.27), resulta que

$$\frac{\partial \psi}{\partial V} = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{r_{ij}}{3V} \frac{d u(r_{ij})}{d r_{ij}} \quad (1.29)$$

Al introducir el resultado de la ec. (1.29) en la ec. (1.28) y transformar a las variables originales, tomando además en cuenta que al integrar sobre la sumatoria de la ec. (1.29) aparecen  $N(N-1)/2$  términos idénticos tenemos que

$$\left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{N}{V} - \frac{\beta}{6V} \iint_V r_{12} \frac{d u(r_{12})}{d r_{12}} \rho_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.30)$$

Que aplicada a un fluido y sustituida en la ec. (1.23) - da como resultado la ecuación de estado

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{\beta \rho}{6} \int_0^{\infty} r u'(r) g(r) \cdot 4\pi r^2 dr. \quad (1.31)$$

Es de notarse de la ecuación anterior, que en las regiones en que  $u'(r) > 0$ , el segundo término contribuye a reducir la presión mientras que sucede lo contrario en regiones en que  $u'(r) < 0$ .

En el cálculo de las propiedades termodinámicas de sistemas macroscópicos es posible elegir entre los formalismos canónicos y gran canónico. En ambos casos las funciones radiales de distribución son idénticas. Sin embargo, el tratamiento de las fluctuaciones del número de-

partículas en el conjunto gran canónico proporciona una relación nueva que conecta a la compresibilidad isotérmica con la función de distribución radial. Es fácil mostrar, utilizando el conjunto gran canónico, que las fluctuaciones en la densidad, o el número de partículas están dadas por

$$\frac{kT}{N^2} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{\nu, T} = \frac{\overline{(N - \bar{N})^2}}{(\bar{N})^2} = \frac{(\bar{\rho} - \bar{\rho})^2}{(\bar{\rho})^2}, \quad (1.32)$$

en donde  $\mu$  es el potencial químico y  $\bar{N}$  y  $\bar{\rho}$  son el número medio de partículas y la densidad media, respectivamente. La compresibilidad isotérmica, definida como

$$k_T = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T, \quad (1.33)$$

se puede introducir fácilmente en la ec. (1.32), resultando que

$$\frac{k_T}{\beta V} = \frac{\overline{(\rho - \bar{\rho})^2}}{(\bar{\rho})^2} = \frac{\overline{(N - \bar{N})^2}}{(\bar{N})^2}. \quad (1.34)$$

Por otra parte, de la definición de las funciones de distribución en el conjunto gran canónico se tiene que

$$\int_{\nu} \dots \int \rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n = \left\langle \frac{N!}{(N-n)!} \right\rangle. \quad (1.35)$$

Aplicando esta última relación a  $\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  resulta que

$$\iint_V \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \bar{N}^2 - \bar{N}, \quad (1.36)$$

e independientemente que

$$\iint_V \rho^{(1)}(\vec{r}_1) \rho^{(1)}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \bar{N}^2. \quad (1.37)$$

Restando la ec. (1.37) de la ec. (1.36) y utilizando el resultado (1.34), se obtiene que

$$\frac{1}{\rho^2} \iint_V (\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \rho^{(1)}(\vec{r}_1) \rho^{(1)}(\vec{r}_2)) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{\rho k_T}{\beta} - 1. \quad (1.38)$$

Para un fluido la expresión anterior se reduce a

$$\rho \int_0^\infty [g(r) - 1] \cdot 4\pi r^2 dr = \frac{\rho k_T}{\beta} - 1. \quad (1.39)$$

A  $g(r) - 1$  se le llama la función total de correlación y es denotada por  $h(r)$ , es decir

$$h(r) = g(r) - 1. \quad (1.40)$$

Es interesante notar, que a diferencia de las ecuaciones - para otras propiedades termodinámicas, el potencial  $u(r)$  no aparece en la ecuación (1.39). También es importante - ver, que en la deducción de la ecuación para la compresibilidad (1.39), no se hizo la suposición de " aditividad por pares " para el potencial intermolecular y por lo tanto esa ecuación es, en ese sentido, más general que la - ecuación de la presión. Si consideramos ahora a la ec.(1.14) con  $|\vec{k}| = 0$ , se obtiene la ecuación siguiente

$$S(0) = \frac{\rho kT}{\beta}, \quad (1.41)$$

que relaciona a la compresibilidad isotérmica con el factor de estructura con número de onda igual a cero.

### 3.- Ecuaciones Integrales de Kirkwood (K) y Born- Green (BG)

Las aproximaciones de Kirkwood (5.6) y Born - Green (6.7) están basadas en el truncado de dos jerarquías de ecuaciones que resultan ser equivalentes. A continuación escribimos el primer miembro para cada una de ellas:

$$kT \frac{\partial \ln \rho^{(2)}}{\partial \xi} = -u(r_{12}) - \int u(r_{12}) \left\{ \frac{\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \xi)}{\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \xi)} - \frac{\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \xi)}{\rho} \right\} d\vec{r}_3 \quad (K), \quad (1.42)$$

$$kT \frac{\partial \ln \rho^{(2)}}{\partial r_1} = -\frac{\partial u(r_{12})}{\partial r_1} - \int \frac{\partial u(r_{12})}{\partial r_1} \frac{\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)}{\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} d\vec{r}_3 \quad (1.43)$$

Aunque ambas jerarquías son exactas, en cada uno de sus miembros aparecen funciones de distribución de distintos órdenes, siendo necesario conocer las funciones de distribución de orden superior para poder resolver el sistema. Como ese conocimiento no es posible, se ha optado por proponer relaciones aproximadas. Kirkwood (5) mostró que a bajas densidades cuando es poco común reunir conglomerados de más de dos partículas, la función de distribución de tres partículas puede ser expresada como el producto de las tres funciones de distribución entre pares,

$$g^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_3) g^{(2)}(\vec{r}_2, \vec{r}_3) \quad (1.44)$$

A la relación anterior se le conoce como la "aproximación de superposición de Kirkwood". Al hacer esa aproximación, la función de distribución de tres cuerpos se vuelve exclusivamente dependiente de las correspondientes funciones de dos cuerpos, despreciándose así parte de las correlaciones entre tres cuerpos y perdiéndose la equivalencia entre las jerarquías. Cuando se introduce la aproximación (1.44) en las ecs. (1.42) y (1.43) se obtienen dos ecuaciones integrales importantes en la teoría de líquidos, la ecuación de Kirkwood,

$$-kT \ln g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \xi) = \int U(r_{12}) \quad (K) \\ + \rho \int \int_V U(r_{13}) g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_3, \xi) \{g^{(2)}(\vec{r}_2, \vec{r}_3) - 1\} d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \quad (1.45)$$

y la ecuación de Born- Green

$$-kT \frac{\partial \ln g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_1} = \frac{\partial u(r_{12})}{\partial \vec{r}_1} \quad (1.46)$$

$$+ \rho \int_V \frac{\partial u(r_{13})}{\partial \vec{r}_1} g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_3) g^{(2)}(\vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_3 \quad (BG)$$

A pesar de que se ha demostrado que la validez de la aproximación de superposición es muy limitada, sobre todo a la densidad del líquido, los intentos de truncado a mayor orden han generado ecuaciones integrales con funciones de distribución de tres y cuatro cuerpos, tan complejas, que sus soluciones resultan prácticamente inalcanzables.

#### I.4.- La Relación de Ornstein- Zernike (OZ)

En 1914 Ornstein y Zernike<sup>(8)</sup> definieron la que actualmente es llamada la "función de correlación directa",  $c(r)$ . Ellos encontraron que la función de correlación total,  $h(r)$ , es generalmente de mayor alcance que el potencial  $u(r)$ . Buscaron entonces una función de correlación que tuviera un alcance semejante al de  $u(r)$ , y definieron a la  $c(r)$  por medio de la ecuación integral

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int_V c(r_{13}) h(r_{23}) d\vec{r}_3 \quad (1.47)$$

El significado físico de esta definición se ve claramente cuando se reemplaza la misma relación dentro de su -

propio integrando. Resulta entonces que

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int_V c(r_{13}) c(r_{23}) d\vec{r}_3 \\ + \rho^2 \int_V \int_V c(r_{13}) c(r_{34}) c(r_{42}) d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 + \dots$$

Se ve que la función total de correlación  $h(r_{12})$ , se descompone en una correlación directa entre las partículas 1 y 2 y una correlación indirecta, a través de todas las posibles cadenas de correlaciones directas.

Haciendo los cambios variable  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$  y  $\vec{s} = \vec{r}_1 - \vec{r}_3$ , la relación 02 se puede escribir como

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(s) h(|\vec{r} - \vec{s}|) d\vec{s} \quad (1.48)$$

Es conveniente expresar a esta ecuación en términos de transformadas de Fourier como:

$$\tilde{h}(\vec{k}) = \tilde{c}(\vec{k}) + \rho \int c(s) \left( \int h(|\vec{r} - \vec{s}|) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right) ds \quad (1.49)$$

En la relación anterior  $\tilde{h}(\vec{k})$  y  $\tilde{c}(\vec{k})$  son las transformadas de Fourier de  $h(r)$  y  $c(r)$  definidas como

$$\tilde{h}(\vec{k}) = \int e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} h(r) d\vec{r}, \quad (1.50)$$

$$\tilde{c}(\vec{k}) = \int e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} c(r) d\vec{r}. \quad (1.51)$$

Intercambiando el orden de integración en el segundo término del lado derecho de la ec. (1.49) y sustituyendo a  $\vec{r}$  por  $\vec{s} + \vec{t}$ , resulta que

$$\tilde{h}(\vec{k}) = \tilde{c}(\vec{k}) + \rho \tilde{c}(\vec{k}) \tilde{h}(\vec{k}) \quad (1.52)$$

La relación OZ fue originalmente propuesta como un intento para desarrollar una teoría para las fluctuaciones que se dan en la vecindad del punto crítico y se utilizó para dar una explicación del fenómeno de la "opalescencia crítica".

En la sección anterior se obtuvo la expresión (1.39) para la compresibilidad isotérmica, en términos de una integral de la función de correlación total. Por sustitución de la ec. (1.47) en la ec. (1.39) se llega a que

$$\beta \left( \frac{\partial \rho}{\partial \rho} \right)_T = 1 - \rho \int c(r) d\vec{r}, \quad (1.53)$$

que es otra forma de la ecuación de compresibilidad.

El factor de estructura, definido por medio de la ecuación (1.14), puede ser expresado mediante la relación OZ en (1.52) como

$$S(k) = \frac{1}{1 - \rho \tilde{c}(k)} \quad (1.54)$$

### I.5.- Aproximaciones Integrales PY y HNC.

En una sección anterior se presentaron las ecuaciones integrales de Born - Green y Kirkwood. Estamos ahora en condiciones de introducir dos aproximaciones más, la de Percus- Yevick,

$$C(r) = [1 - \exp(\beta u(r))] g(r) \quad (1.55)$$

y la HNC,

$$C(r) = h(r) - \beta u(r) - \ln g(r). \quad (1.56)$$

En ambos casos se trata de aproximaciones que han adquirido una importancia considerable en la física de líquidos.

La justificación física de la aproximación PY está basada en la teoría de Born- von Karman<sup>(9)</sup> para sólidos. En el trabajo original de Percus y Yevick<sup>(10)</sup> se hace un análisis similar al de esa teo-

ría en términos de coordenadas normales. Posteriormente Percus<sup>(11)</sup> dedujo el mismo resultado mediante la técnica de derivación funcional. Mediante un análisis de reducción topológica de diagramas de Mayer, es posible ver las clases de diagramas involucrados en ambas aproximaciones<sup>(12)</sup>. La aproximación HNC fue además obtenida por Morita e Hiroike<sup>(13)</sup> utilizando principios variacionales para minimizar la energía libre. Ambas aproximaciones pueden utilizarse como "cerraduras" en la relación (1.47) para obtener las ecuaciones integrales PY,

$$g(r_{12}) e^{\beta u(r_{12})} = 1 + \rho \int [1 - e^{-\beta u(r_{13})}] g(r_{13}) [g(r_{23}) - 1] d\vec{r}_3 \quad (1.57)$$

y HNC,

$$\ln g(r_{12}) + \frac{u(r_{12})}{RT} = \rho \int [g(r_{23}) - 1] [g(r_{13}) - 1 - \ln g(r_{13}) + \beta u(r_{13})] d\vec{r}_3 \quad (1.58)$$

I.6.- Soluciones Analíticas de la Ecuación Integral PY.

Las cuatro ecuaciones integrales que hemos introducido son no-lineales. No obstante esto, la aproximación PY ha podido ser resuelta analíticamente para el potencial de esferas duras, definido como

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma, \\ 0 & r > \sigma, \end{cases} \quad (1.59)$$

por Thiele<sup>(14)</sup>, Wertheim<sup>(15)</sup> y Baxter<sup>(16)</sup>. Para ese sistema la aproximación PY predice una función directa de correlación dada por

$$c(r) = -\lambda_1 - 6 \frac{\lambda_2 \eta r}{\sigma} - \eta \frac{\lambda_1 r^3}{2\sigma^3}, \quad r \leq \sigma$$

$$= 0, \quad r > \sigma \quad (1.60)$$

en donde  $\eta = \pi \rho \sigma^3 / 6$  y

$$\lambda_1 = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}, \quad \lambda_2 = -\frac{(1+\eta/2)}{(1-\eta)^4}$$

La función radial de distribución puede ser obtenida a partir de la ec. (1.60) utilizando la relación OZ. Throop y Bearman han publicado tablas extensas de esa función. Para la obtención de la ecuación de estado, es necesario recurrir a la ecuación de la presión (1.31) o bien a la ecuación de compresibilidad (1.39). En el primer caso, -

es posible expresar a la presión en términos de la función radial de distribución en "contacto", es decir

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 + \frac{2\pi\rho\sigma^3}{3} g(\sigma) \quad , \quad (1.61)$$

o en términos de la densidad reducida  $\eta$  como

$$\frac{\beta p}{\rho} = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad . \quad (1.62)$$

La sustitución de la función  $c(r)$ , (1.60), en la relación de compresibilidad produce en cambio el resultado siguiente:

$$\frac{\beta p}{\rho} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad . \quad (1.63)$$

El hecho de que las ecs. (1.62) y (1.63) no coincidan, - se debe a la falta de consistencia de la aproximación PY.

Otro sistema para el que se consiguió resolver analíticamente<sup>(18)</sup> la ecuación PY, es el de esferas duras con una adhesión superficial, definido por

$$\begin{aligned} u(r) &= \infty \quad , \quad r \leq R' \quad , \\ u(r) &= \ln [2\sigma(R - R')/R] \quad , \quad R' < r < R \\ u(r) &= 0 \quad , \quad r > R \quad , \end{aligned} \quad (1.64)$$

en el que  $R-R'$  se vuelve infinitamente pequeño. El parámetro  $\zeta$  es una temperatura adimensional. Nuevamente, - mediante las ecs. (1.31) y (1.39) se obtienen las ecuaciones de estado de la presión y compresibilidad, respectivamente.

### 1.7.- Métodos Numéricos

En tanto que el motivo de este trabajo es la presentación de un método numérico para la solución de la ecuación integral PY, es interesante hacer un breve resumen de los métodos utilizados anteriormente en la solución de las ecuaciones integrales introducidas en este capítulo.

Probablemente el método más usado ha sido el de " iteración directa ", desarrollado por Broyles<sup>(19)</sup>. Cuando se está tratando con la relación integral OZ, es útil expresar a esta última en coordenadas dipolares como

$$H(r) = C(r) + 2\pi\rho \int_0^{\infty} ds C(s) \int_{|r-s|}^{r+s} dt H(t) \quad (1.65)$$

en donde

$$H(r) = r h(r)$$

y

$$C(r) = r c(r)$$

En la que pueden utilizarse como cerraduras las aproximaciones PY y HNC, ecs. (1.55) y (1.56), respectivamente. Una vez hecho esto, se realiza un procedimiento numérico iterativo que principia con la introducción de una aproximación inicial  $H^{(0)}(r)$  en el miembro derecho de la ec. (1.65). Después de llevar a cabo la doble integración correspondiente, se habrá obtenido una aproximación mejor,  $H^{(1)}(r)$ . El procedimiento puede repetirse un cierto número de veces hasta obtener una sucesión de aproximaciones que converja a la solución. En ocasiones, debido a la lentitud encontrada en la convergencia, se ha utilizado<sup>(19)</sup> el mezclado de aproximaciones.

$$H_{\text{entrada}}^{(i+1)} = (1-\alpha) H_{\text{salida}}^{(i)} + \alpha H_{\text{salida}}^{(i-1)}, \quad 0 \leq \alpha \leq 1,$$

para aumentar su rapidez. A pesar de que con este método se han resuelto las cuatro ecuaciones integrales mencionadas, presenta dos desventajas importantes:

- a) a la densidad del líquido se requiere un gran número de iteraciones,
- b) la integral infinita en la ec. (1.65) se tiene que truncar en algún valor finito  $R$  y proponer una forma asintótica para  $H(r)$  en el intervalo  $R \leq r \leq 2R$ .

La segunda de estas desventajas puede introducir errores serios, pues la aproximación  $H(r)=0$  puede ser incorrecta aun cuando  $R$  sea grande.

El método de la transformada de Fourier es un procedimiento iterativo que utiliza a la relación en el espacio  $k$ , ec. (1.52), en la forma

$$\tilde{c}(k) = \frac{\tilde{h}(k)}{1 + \rho \tilde{h}(k)} \quad (1.66)$$

Mediante una aproximación inicial  $h^{(0)}(r)$ , para la cual se obtiene la transformada de Fourier discreta, se calcula la aproximación  $\tilde{c}^{(0)}(k)$  correspondiente. Esta última es a su vez regresada al espacio  $r$  mediante la transformada discreta inversa. Con la aplicación de la "cerradura" deseada, se obtiene entonces la aproximación  $h^{(1)}(r)$  terminando el primer ciclo del procedimiento. En el ciclo siguiente se utiliza a  $h^{(1)}(r)$  como aproximación inicial. Al igual que en el método de iteración directa, el procedimiento debe repetirse hasta lograr que la función de entrada y la de salida difieran por menos que una cierta cantidad, usada como criterio de convergencia. Para evitar exceso de cálculos, se utiliza la técnica de transformada "rápida" de Fourier<sup>(20)</sup>. Este método, desarrollado por Lado<sup>(21)</sup>, ha sido utilizado por de Boer et. al.<sup>(22)</sup> en la solución de la aproximación HNC. Las desventajas presentadas por él son esencialmente las mismas que las del método de iteración directa, llevándose a cabo el truncado al hacer las transformadas de Fourier.

Un tercer método debido a Baxter<sup>(23)</sup> evita los problemas de truncado de integrales infinitas. Baxter demostró<sup>(23)</sup> que para un fluido uniforme en el que  $C(r) = 0$  más allá de una cierta  $R$ , si la integral

$$\int_0^{\infty} r^2 [g(r) - 1] \quad ,$$

es absolutamente convergente, la relación OZ puede ser -  
escrita como

$$\begin{aligned}
 H(r) = & C(r) + 2\pi\rho \int_0^r ds \int_0^s dt H(t) H(s-t) \\
 & + 4\pi\rho \int_0^R ds C(s) \left[ \int_0^s dt H(t) - \int_0^{r-s} dt H(t) \right] \\
 & + 4\pi\rho^2 \int_0^R ds C(s) \int_0^r dt W(s,t) ,
 \end{aligned} \tag{1.67}$$

en donde como antes  $H(r) = rh(r)$ ,  $C(r) = rC(r)$  y  
 $W(s, t)$  es definido como

$$W(t, s) = -W(s, t) ,$$

$$W(s, t) = \int_0^s dv H(v) \int_{|s-t-v|}^{s-t-v} du H(u) , \quad s > t .$$

El procedimiento numérico para la solución de estas ecuaciones fue desarrollado por Watts,<sup>(24)</sup> quien usó la regla del trapecoide con N puntos para aproximar las integrales en el intervalo (0, R). Con esto, el problema se reduce a un sistema de N ecuaciones no lineales para los valores de la función  $H(r)$ , en los N puntos en que fue dividido ese intervalo. Ese sistema fue resuelto con la técnica de Newton-Raphson. El método fue aplicado por Watts a las aproximaciones PY<sup>(24)</sup> y HNC<sup>(25)</sup>.

Uno de los problemas que se presentan en la aplicación de los métodos numéricos descritos, es el de que son demasiado sensibles a la elección de la función

con la que se inicia el procedimiento<sup>(26)</sup>. Tratando de -  
resolver esa dificultad Dale y Friedman<sup>(27)</sup> utilizaron -  
un método de solución en serie cuyos términos correspon-  
den a ciertos tipos de diagramas de Mayer.

REFERENCIAS.

- (1) C.J. Pings, " Physics of Simple Liquids ". H.N.V. -  
Temperley, J.S. Rowlinson and G.S. Rushbrook, Eds. North  
Holland, Amsterdam, 1968, Cap. 10.
- (2) J.E. Enderby. Cap. 14 ref.(1).
- (3) P.A. Egelstaff. Ed. " Thermal Neutron Scattering ".  
Academic Press, London, 1965.
- (4) S.H. Chen, " Physical Chemistry and Advanced Treatise ".  
H. Eyring D. Henderson and W. Jost, Eds. Academic Press  
1971, Vol. 8A, Cap. 2.
- (5) J.G. Kirkwood, J. Chem. Phys. 3, 300 (1935).
- (6) T.L. Hill, " Statistical Mechanics ", McGraw- Hill,  
New York, 1956.
- (7) H.S. Green, " The Molecular Theory of Fluids ",  
Interscience, New York, 1952.
- (8) L.S. Ornstein and F. Zernike, Proc. K. Acad. Amsterdam,  
17, 793(1914).
- (9) M. Born and K. Huang, " Dynamical Theory of Crystal -  
Lattices ", Oxford Univ. Press, 1954.
- (10) J.K. Percus and G.J. Yevick, Phys. Rev. 110, 1(1958).
- (11) J.K. Percus, Phys. Rev. Letters, 8, 462(1962).
- (12) S.A. Rice and P.G. Gray, " The Statistical Mechanics  
of Simple Liquids.". Interscience, New York, 1965.
- (13) T. Morita and K. Hiroike, Progr. Theor. Phys. (Kyoto),  
23, 1003 (1960).
- (14) E. Thiele, J. Chem. Phys. 39, 474 (1963).
- (15) M. S. Wetheim, Phys. Rev. Letters, 10, 321 (1963).  
J. Math. and Phys. 5, 643 (1964).
- (16) R.J. Baxter, Phys. Rev. 154, 170 (1967).
- (17) G.J. Throop and R. J. Bearman, J. Chem. Phys. 42, 2408  
(1965).

- (18) R.J. Baxter, J. Chem. Phys. 49, 2770 (1968).
- (19) A.A. Broyles, J. Chem. Phys. 33, 456, (1960).  
J. Chem. Phys. 35, 493 (1961).
- (20) L.N.G. Filon, Proc. Roy. Soc. (Edinburgh), A49, 38  
(1928).
- (21) F. Lado, J. Chem. Phys. 47, 4828 (1967); J. Comput.  
Phys. 8, 417 (1971).
- (22) J. de Boer, J.M.J. van Leeuwen and J. Groeneveld,  
Physica, 30, 2265 (1964).
- (23) R.J. Baxter, Phys. Rev. 154, 170 (1967).
- (24) R.O. Watts, J. Chem. Phys. 48, 50 (1968).
- (25) R.O. Watts, J. Chem. Phys. 50, 1358 (1969).
- (26) J.C. Rasaiah, J. Chem. Phys. 56, 3071 (1972).
- (27) W.D.T. Dale and H.L. Friedman, J. Chem. Phys. 68, 3391  
(1978).

II.- METODO DE SOLUCION MEDIANTE UN DESARROLLO EN SERIES DE FUNCIONES ORTONORMALES.

II.1.- Método General (1)

El propósito de este trabajo consistió en desarrollar un método numérico que evite algunas de las desventajas que resultan de la aplicación de los métodos numéricos tradicionales, expuestas anteriormente. Mediante la elección de una base de funciones ortonormales completa<sup>(2)</sup>  $\{\phi_n(x)\}$ , donde  $x = r/a$  es una distancia adimensional y  $a$  una longitud característica del sistema, podemos expresar a las funciones de correlación, directa  $C(x)$  y total  $h(x)$  como

$$C(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \sigma_n \phi_n(x) \quad (2.1)$$

$$h(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \eta_n \phi_n(x) \quad (2.2)$$

respectivamente. Por tratarse de una base ortonormal, tenemos que

$$\int \phi_l(x) \phi_m(x) d^3\vec{x} = \delta_{l,m} \quad (2.3)$$

Por motivos de cálculo, usaremos también a la función auxiliar  $\Delta(x)$ , definida como<sup>(3)</sup>

$$\Delta(x) = h(x) - c(x) \quad (2.4)$$

cuyo desarrollo en términos de la misma base, será

$$\Delta(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \delta_n \phi_n(x) \quad (2.5)$$

Necesitaremos también el desarrollo correspondiente, de la función de Mayer  $f(x) = e^{-\beta u} - 1$ , en donde  $u(x)$  es el potencial intermolecular entre dos partículas y  $\beta = 1/RT$ . Así

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n \phi_n(x) \quad (2.6)$$

En términos de la nueva función  $\Delta(x)$ , podemos escribir a la aproximación PY como

$$c(x) = [1 + \Delta(x)] f(x) \quad (2.7)$$

Mediante la sustitución de los desarrollos para  $c(x)$ ,  $\Delta(x)$  y  $f(x)$  en la expresión anterior, la multiplicación por  $\phi_e(x)$  seguida de una integración sobre todo

el espacio y la utilización de la condición de orto-normalidad (2.3), se obtiene que

$$\sigma_e = f_e + \sum_{m=0}^{\infty} \delta_{m,e} M_{m,e} \quad (2.8)$$

en donde

$$M_{m,e} = \int \Phi_m(x) f(x) \Phi_e(x) d^3x, \quad (2.9)$$

son los elementos de la matriz simétrica  $M = \{M_{m,e}\}$ .

Considerando ahora a la relación OZ en el espacio de Fourier, ec. (1.52), en términos de las funciones  $\tilde{\Delta}(k)$  y  $\tilde{C}(k)$ , resulta que

$$\tilde{\Delta}(k) = \rho^* \tilde{C}(k) [\tilde{C}(k) + \tilde{\Delta}(k)] \quad (2.10)$$

en donde  $\rho^* = \rho a^3$  es una densidad adimensional. Por medio de los desarrollos (2.1) y (2.2) es posible obtener a las transformadas de Fourier de las funciones de correlación en términos de las transformadas de las funciones base,  $\tilde{\Phi}_n(k)$ . No obstante que las funciones de correlación están<sup>o</sup> definidas únicamente para  $x > 0$ , podemos extender arbitrariamente su definición para  $x < 0$ , suponiendo que  $c(-x) = c(x)$  y  $h(-x) = h(x)$ . En ese caso, en sus desarrollos solamente aparecerán -

funciones pares  $\phi_n(-x) = \phi_n(x)$ . Las transformadas de estas últimas cumplen con la relación de ortonormalidad ( Apéndice A)

$$\int \tilde{\phi}_e(k) \tilde{\phi}_m(k) d^3k = (2\pi)^3 \delta_{em}. \quad (2.11)$$

Mediante la sustitución de las transformadas de Fourier de los desarrollos (2.1) y (2.5) en la ec. (2.10) y utilizando la propiedad (2.11) se obtiene que

$$\delta_e = \rho^* \sum_{m,n} \sigma_m (\sigma_n + \delta_n) A_{e,m,n} \quad (2.12)$$

en donde  $A_{e,m,n}$  designa a los elementos de un arreglo tridimensional  $A = \{ A_{e,m,n} \}$  definido por

$$A_{e,m,n} = (2\pi)^{-3} \int \tilde{\phi}_e(k) \tilde{\phi}_m(k) \phi_n(k) d^3k \quad (2.13)$$

Las ecuaciones (2.8) y (2.12) forman un sistema infinito y acoplado de ecuaciones algebraicas no lineales para los coeficientes  $\sigma_n$  y  $\delta_n$ . Al haber sido, este sistema, obtenido a partir de la aproximación PY y de la relación OZ, debe ser equivalente a la ecuación integral PY. Dicho sistema involucra a los arreglos  $M$  y  $A$ . El primero de ellos, definido en la ec. (2.9), contiene información acerca del potencial intermolecular a través de la función de Mayer del sistema y es

dependiente de la temperatura. El arreglo  $\underline{A}$ , por otra parte, es dependiente exclusivamente de la base de funciones utilizada.

Para poder calcular, por este método, las funciones de correlación en la aproximación PY, para un potencial intermolecular dado, es necesario primero elegir apropiadamente una base de funciones  $\{ \Phi_n(x) \}$ . Una vez hecho esto, se puede proceder a resolver el sistema de ecuaciones algebraicas, (2.8) y (2.12), truncado a un número finito de coeficientes, mediante un procedimiento numérico iterativo como el que describimos en la siguiente sección. Una vez que los valores numéricos de los coeficientes  $\{ \eta_n \}$  y  $\{ \xi_n \}$  han sido calculados, la evaluación de las funciones de correlación  $C(x)$  y  $h(x)$  es inmediata. Naturalmente esas funciones serán soluciones de la ecuación integral PY en la medida en que el truncado no sea demasiado severo.

Con los mismos coeficientes es posible obtener las transformadas de Fourier de las funciones, por ejemplo,

$$\tilde{h}(k) = \sum_n \eta_n \tilde{\Phi}_n(k) \quad (2.14)$$

de la cual se puede obtener el factor de estructura en forma inmediata

$$S(k) = 1 + \rho^* \tilde{h}(k) \quad (2.15)$$

## II.2.- Procedimiento Iterativo.

A continuación detallaremos el procedimiento doblemente iterativo, que ha sido usado en la solución numérica del sistema algebraico en cuestión y que se muestra en la figura (II.1). Los pasos a seguir son:

- a) Truncar el sistema a un número  $N_T$  de coeficientes.
- b) Elegir una aproximación inicial de los coeficientes  $\delta_n^{(0)}$ . A baja densidad es posible hacer  $\delta_n^{(0)} = 0, n=1, \dots, N_T$ .
- c) Por medio de las ecs. (2.8), calcular los coeficientes  $\sigma_n^{(0)}$  en la misma aproximación.
- d) Introducir el conjunto de valores  $\{\delta_n^{(0)}\}_{N_T}$  y  $\{\sigma_n^{(0)}\}_{N_T}$  en las ecs. (2.12) para obtener  $\{\delta_n^{(1)}\}_{N_T}$ . Al sustituir este último en las ecs. (2.8) se obtiene el correspondiente  $\{\sigma_n^{(1)}\}_{N_T}$ . Este paso se ejecuta repetidamente hasta que los coeficientes  $\{\delta_n\}_{N_T}$  satisfagan el criterio de convergencia 
$$\left| \frac{\delta_n^{(i)} - \delta_n^{(i-1)}}{\delta_n^{(i-1)}} \right| \leq \epsilon, \text{ para } n=1, \dots, N_T.$$
- e) Con los conjuntos  $\{\delta_n\}_{N_T}$  y  $\{\sigma_n\}_{N_T}$  obtenidos en el paso anterior, podemos construir las funciones  $C_{N_T}(x)$  y  $h_{N_T}(x)$  del sistema truncado a  $n=N_T$ . Una vez que los pasos descritos anteriormente han sido efectuados para al menos dos valores de consecutivos de  $N_T$ , es posible efectuar una segunda prueba de convergencia, es decir, pro-

bar, si

$$\left| \frac{h_{N_T}(x) - h_{N_T-1}(x)}{h_{N_T-1}(x)} \right| \leq \epsilon'$$

Si ésta última se satisface, tendremos - una solución aproximada con  $N_T$  coeficientes. En caso contrario, reinicializar el proceso añadiendo un coeficiente más en los desarrollos. Al hacer esto es conveniente utilizar los últimos valores calculados de  $\{\delta_n\}_{N_T-1}$  para la

aproximación  $\{\delta_n^{(0)}\}_{N_T}$  del - paso b). El último de estos puede ser tomado como  $\delta_{N_T}^{(0)} = 0$

### II.3.- Utilización de los Desarrollos de las Funciones de Correlación en el Cálculo de las Propiedades Termodinámicas.

Las expresiones (2.1) y (2.2) permiten el cálculo directo de las propiedades termodinámicas del sistema en cuestión, puesto que con ellas, las integrales (1.22) - (1.31), que involucran a la función radial de distribución  $g(x) = 1+h(x)$ , pueden hacerse sin necesidad de llevar a cabo interpolaciones. Sin embargo, esas mismas expresiones, conducen a una forma alternativa de cálculo en principio es más económica. Para ejemplificar esto, considérese la relación de la presión (1.31)

$$\beta P/\rho = 1 - \frac{\beta \rho^*}{6} \int d^3x g(x) \frac{dU}{dx} x.$$

La sustitución del desarrollo de  $h(x)$  en ella da como resultado que:

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{2\pi}{3} \beta \rho^* \int_0^{\infty} dx x^3 \frac{du}{dx} \left[ 1 + \sum_n \eta_n \phi_n(x) \right]$$

Ahora bien, para potenciales realistas  $g(x) = 0$  para  $x$  menores que una cierta  $x_0$  ( $x < x_0$ ) por lo cual

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{2\pi}{3} \beta \rho^* \left[ \int_{x_0}^{\infty} dx x^3 \frac{du}{dx} + \sum_n \eta_n \int_{x_0}^{\infty} dx x^3 \phi_n(x) \frac{du}{dx} \right]$$

en donde las integrales

$$I_0 = \int_{x_0}^{\infty} dx x^3 \frac{du}{dx},$$

(2.16)

$$I_n = \int_{x_0}^{\infty} dx x^3 \phi_n(x) \frac{du}{dx},$$

son independientes de la temperatura. Con ellas, la expresión de la presión resulta ser

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{2\pi}{3} \beta \rho^* \left[ I_0 + \sum_n \eta_n(\rho^*, T) I_n \right].$$

(2.17)

Mediante un procedimiento similar, se obtiene que la energía interna está dada por

$$\frac{\beta E}{N} = \frac{3}{2} + 2\pi\beta\beta^* \left[ I_0' + \sum_n \eta_n(\beta^*, T) I_n' \right] \quad (2.18)$$

en donde

$$I_0' = \int_{x_0}^{\infty} dx x^2 u(x) ,$$

y

$$I_n' = \int_{x_0}^{\infty} dx x^2 \phi_n(x) u(x) .$$

De igual manera, utilizando las ecs. (1.39) (1.40) y (2.2) podemos expresar a la compresibilidad isotérmica como

$$\frac{\beta K_T}{\beta} = 1 + \beta^* \sum_n \eta_n(\beta^*, T) \tilde{\Phi}_n(k=0) , \quad (2.19)$$

o bien, de las ecs. (1.53) y (2.1) como

$$\frac{\beta K_T^{-1}}{\beta} = 1 - \beta^* \sum_{n=0}^{\infty} \sigma_n(\beta^*, T) \tilde{\Phi}_n(k=0) . \quad (2.20)$$

## II.4.- Base de Funciones de Hermite.

Las propiedades estudiadas hasta aquí son aplicables a una gran variedad de funciones base, sin embargo, para poder obtener resultados numéricos concretos para un cierto problema, es indispensable elegir una base particular de funciones  $\{\phi_n(x)\}$ . En este trabajo se optó por construir la base  $\{\phi_n(x)\}$  a partir de funciones de Hermite. Esta elección, como se verá después, tiene ciertas ventajas formales y ha demostrado ser apropiada para varios casos de interés, incluyendo el de potenciales realistas como el de Lennard-Jones. Es fácil ver, que las funciones

$$\phi_n(x) = (2\pi)^{-1/2} x^{-1} \psi_n(x), \quad (2.21)$$

en donde  $\psi_n(x) = A_n e^{-x^2/2} H_n(x)$  son las bien conocidas funciones de Hermite<sup>(4)</sup>, con factores de normalización  $A_n = (2^n n! \sqrt{\pi})^{-1/2}$ , cumplen con la relación de ortonormalidad (2.3). Es sabido que en Mecánica Cuántica, las funciones  $\psi_n(x)$  resultan ser eigen-funciones de la solución de la ecuación de Schrodinger para el potencial de oscilador armónico<sup>(5)</sup>. Puesto que ya anteriormente hemos optado por definir a  $h(x)$  y  $c(x)$  como funciones pares, y ya que los polinomios de Hermite tienen paridad definida igual a su índice, en la representación de las funciones de correlación se requerirán solamente polinomios de índice non.

Para la base de funciones (2.21), los coe -

ficientes en el desarrollo de la función de Mayer (2.6) están dados por

$$f_2 = 2(2\pi)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} x (e^{-\beta u} - 1) \Psi_2(x) dx \quad (2.22)$$

Asimismo, los elementos del arreglo simétrico definido en (2.9), resultan ser

$$M_{m\ell} = 2 \int_0^{\infty} \Psi_m(x) (e^{-\beta u} - 1) \Psi_\ell(x) dx \quad (2.23)$$

El cálculo de los elementos del arreglo definido en (2.13) requiere el conocimiento de  $\tilde{\Phi}_n(k)$ , es decir, las transformadas de Fourier de las  $\Phi_n(x)$ . En el caso de las funciones de Hermite, estas resultan tener una forma particularmente sencilla<sup>(16)</sup>

$$\tilde{\Phi}_{2\ell+1}(k) = (2\pi)^{\frac{3}{2}} (-1)^\ell \Phi_{2\ell+1}(k) \quad (2.24)$$

Ya que solamente se requieren los elementos de índice non, denotaremos a  $\lambda = 2\ell+1$ ,  $\mu = 2M+1$  y  $\nu = 2N+1$ , con lo que

$$A_{\lambda\mu\nu} = (-1)^{\ell+m+n} (2\pi)^{\frac{3}{2}} \int \Phi_\lambda(k) \Phi_\mu(k) \Phi_\nu(k) d^3k \quad (2.25)$$

La integral anterior puede ser efectuada analíticamente cuando  $\Phi_{2\ell+1}(x)$  está dado por la ecuación (2.21), obteniéndose que ( Apéndice B)

$$A_{\lambda\mu\nu} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (-1)^{\ell+m+n} A_{\lambda} A_{\mu} A_{\nu} \lambda! \mu! \nu! \cdot$$

$$\sum_{i,j,k=0}^{\ell+m+n} \frac{(-1)^{i+j+k} \{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots [\lambda + \mu + \nu - 2(i+j+k+1)]\}}{i! j! k! (\lambda - 2i)! (\mu - 2j)! (\nu - 2k)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{\ell+m+n-i-j-k} \quad (2.26)$$

Continuando con el caso de la base de Hermite es posible efectuar otra simplificación. Sustituyendo el desarrollo (2.6) de  $f(x)$  en la definición de  $M_{\mu\lambda}$  ec. (2.23), este último arreglo se puede expresar en términos de  $A$  como

$$M_{\mu\lambda} = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \sum_n (-1)^{\ell+m+n} f_{\nu} A_{\mu\lambda\nu} \quad (2.27)$$

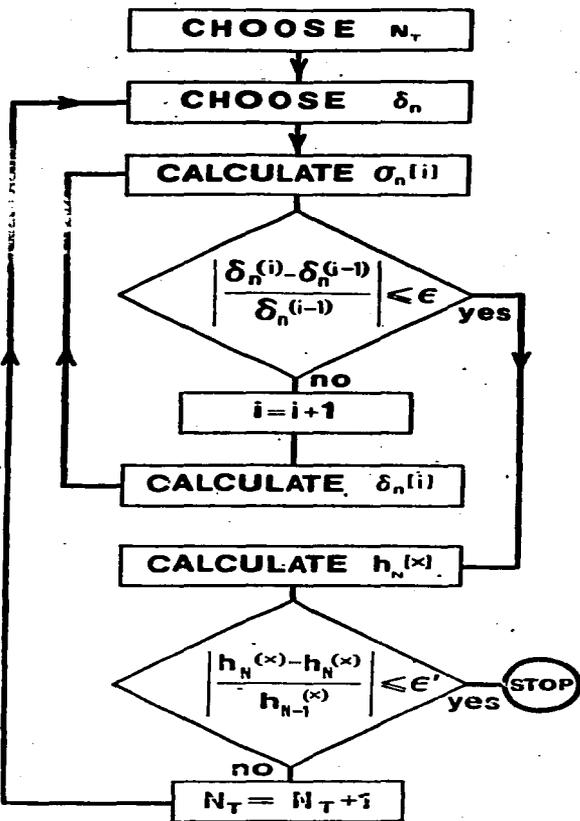
Con este último resultado, es posible obtener  $M_{\mu\lambda}$  sin necesidad de efectuar las integrales en (2.23).

Hemos presentado hasta aquí los resultados generales del método de solución de la ecuación integral PY, mediante el desarrollo de las funciones de correlación en una base ortonormal. En los siguientes capítulos aplicaremos esos resultados a la obtención de las funciones de correlación y algunas propiedades termodinámicas, para diversos potenciales de interacción. En algunos de estos casos podremos comparar

los resultados con los obtenidos anteriormente por -  
otros autores para la misma aproximación PY.

## REFERENCIAS.

- (1) L. Mier y Terán and F. del Río, J. Chem. Phys. 72, - 1044(1980).
- (2) P.M. Morse and H. Feshbach, "Methods of Theoretical - Physics", McGraw- Hill, New York, 1953. Vol. 1, p.726.
- (3) M.I. Guerrero, G. Saville and J.S. Rowlinson, Mol. - Phys. 29, 1941 (1975).
- (4) "Handbook of Mathematical Functions", M. Abramowitz - and I.A. Stegun eds., Dover, New York, 1965.
- (5) A. Messiah, " Quantum Mechanics " John Wiley and Sons, New York, 1965, p. 441.
- (6) I.S. Gradshteyn and I.W.Ryzhik, " Table of Integrals - Series and Products ", Academic Press, New York, 1965.



Choice of the initial number of coefficients:  $N_T$ .

Choice of initial values  $[i=1]$  of  $\delta_n^{(i)}$ .

$\sigma_n^{(i)}$  given by PY relation. Eq. [8].

Test of convergence for given  $N_T$ .

$\delta_n^{(i)}$  given by OZ relation. Eq. [13].

$h_N^{(x)}$  given by Eq. [2] truncated at  $n = N_T$ .

Test of convergence in truncation.

Fig. II.1

### III.- MODELO GAUSSIANO (MG).

#### III.1.- Antecedentes.

Se define el modelo Gaussiano ( MG ) como - aquel sistema de partículas que interactúan con un - potencial entre pares, tal que la función de Mayer - es una Gaussiana negativa, es decir

$$f(r) = -e^{-(r/a)^2} \quad (3.1)$$

El parámetro  $a$  se suele elegir de modo que el segundo coeficiente virial del sistema, sea numericamente igual al de uno de esferas duras de diámetro unidad. Con esa elección resulta que

$$a = \left(\frac{16}{9\pi}\right)^{1/6} = 0.90948$$

En la Fig. III-1 se compara la función de Mayer del Sistema Gaussiano con la correspondiente de esferas duras de diámetro  $\sigma$ .

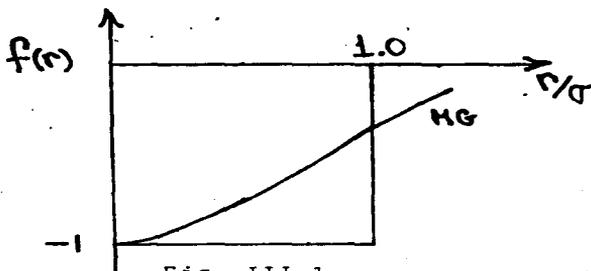


Fig. III-1

A pesar de que, por corresponder a un potencial dependiente de la temperatura, se ha considerado tradicionalmente al MG como no físico, éste ha sido estudiado en forma extensiva por varios autores. En particular Yamakawa<sup>(1)</sup> se refiere a él como de utilidad en la representación del potencial efectivo de algunos tipos de polímeros en soluciones altamente diluidas. El MG posee la ventaja única, de que las integrales de cúmulo que aparecen en los desarrollos de la densidad de la ecuación de estado y de las funciones de correlación, pueden ser calculadas analíticamente<sup>(2,3)</sup>. Helfand y Kornegay<sup>(4)</sup> calcularon varios de esos términos para la función radial de distribución. Ese cálculo incluye los coeficientes del desarrollo de  $g(r)$  hasta la quinta potencia en la densidad y los correspondientes a las aproximaciones PY y HNC hasta la cuarta potencia. A baja densidad, cuando la contribución de los términos de grado mayor a cinco es despreciable, esos desarrollos pueden considerarse como exactos. De este modo, al menos a esas densidades, el MG proporciona una buena base de comparación para probar diversas teorías. Posteriormente Carley<sup>(5)</sup> resolvió numericamente, por el método de Broyles, las ecuaciones PY y HNC para este modelo y comparó los resultados con los obtenidos por el mismo mediante el método de Monte Carlo y con los de Helfand y Kornegay. De esa comparación, Carley concluyó que aunque ambas aproximaciones son muy buenas, HNC es ligeramente mejor que PY. Un poco más reciente es la aplicación debida a Watts y Henderson<sup>(6)</sup>, de la teoría de perturbaciones de Barker y Henderson<sup>(7)</sup>. Los resultados obtenidos por esa teoría para el MG son sorprendentemente buenos, no obstante que en ella se utiliza como referencia, un sistema de esferas du

ras y que las moléculas Gaussianas son sumamente blandas.

### III.2.- Aplicación del OSE al Modelo Gaussiano.

En esta sección utilizaremos el método OSE para calcular las funciones de correlación del MG en la aproximación PY. La elección de la base Hermiteana resulta ser particularmente conveniente para este potencial pues si se toma  $x = \sqrt{2} r'$ , en donde  $r' = r/a$ , el desarrollo (2.6) tiene un solo coeficiente distinto de cero. Lo anterior puede verse de la relación (2.22) y la definición (3.1), ya que con ellas

$$f_l = - \frac{(2\pi)^{1/2}}{2A_1} \int_0^\infty \psi_l(x) \psi_c(x) dx,$$

con  $A_1 = (2\sqrt{\pi})^{1/2}$ . Recordando ahora que por razones de paridad  $l$  debe ser non, resulta que

$$f_l = \begin{cases} -\pi^{3/4} & , \quad l=1 \\ 0 & , \quad l=3,5,\dots \end{cases}$$

Como aplicación del OSE al MG, se utilizó el procedimiento iterativo descrito en el Capítulo II, en el intervalo de densidad  $0 \leq \rho' \leq 1.5$ , con  $\rho' = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \rho^*$ . El parámetro de convergencia  $\epsilon$  se fijó como  $10^7$ . Cuando el sistema de ecuaciones se truncó a diez coeficientes, se obtuvieron  $g(x)$  que resultaron idénticas a las de Carley <sup>(5)</sup> a tres cifras decimales. Lo anterior puede observarse en la tabla III-1, en donde aparece la  $g_c(x)$  obtenida por Carley y las  $g_N$  obtenidas mediante el OSE truncando el sistema  $N$  coeficientes

( $N=8,9, \dots, 12$ ). para  $\rho' = 1.0$ .

La precisión estimada en la  $g_{12}$  es de cinco a seis cifras decimales. La convergencia obtenida fue excelente, en la Fig. III-2 se muestran los últimos pasos para este caso. En ella puede verse como las diferencias  $|g_N - g_{12}|$  se reducen rápida y uniformemente conforme  $N$  crece. Por corresponder al MG un potencial sumamente blando, la estructura del sistema resulta ser poco definida aún para las densidades más altas para las que se obtuvo solución. En la Fig. III-3 mostramos la  $g(x)$  obtenida con doce coeficientes para  $\rho' = 1.5$ . Las Figs. III-4 y III-5 son las gráficas de la función directa de correlación  $C(x)$  y el factor de estructura  $S(k)$  para esa misma densidad y truncado.

De los resultados obtenidos, es posible concluir que, al menos para el caso particular del MG., el método desarrollado efectivamente produce soluciones de la ecuación integral PY. Además, el hecho de que el conocimiento de los coeficientes del desarrollo permita generar todas las funciones de correlación representa una gran ventaja práctica. En la gráfica de los primeros cinco coeficientes  $g_n$  con la densidad, Fig. III-6, se puede observar que su comportamiento es lo suficientemente sencillo para poder efectuar ajustes precisos de ellos. El comportamiento de los coeficientes  $\sigma_n$  resulta similar. Los ajustes mencionados permiten llevar a cabo interpolaciones entre estados para los que la ecuación PY fue resuelta y con ellas generar las correspondientes funciones de correlación, o bien obtener mediante extrapolación, mejores valores iniciales de los coeficientes, como punto de partida del proceso iterativo a una nueva densidad. Las tablas III-2 y III-3 dan los valores de

los coeficientes  $\{\delta_n\}_{1,2}$  y  $\{\sigma_n\}_{1,2}$  en el intervalo de densidad, para el que se obtuvieron soluciones.

### III.3.- Propiedades Termodinámicas.

Watts y Henderson<sup>(6)</sup> utilizaron un aproximante de Padé (3,3) para ajustar la ecuación de estado del fluido Gaussiano hasta el sexto coeficiente virial. El resultado reportado por esos autores es

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 + \rho b \frac{1 + 1.184304 \rho b + 0.513757 \rho^2 b^2}{1 + 0.927304 \rho b + 0.400440 \rho^2 b^2}$$

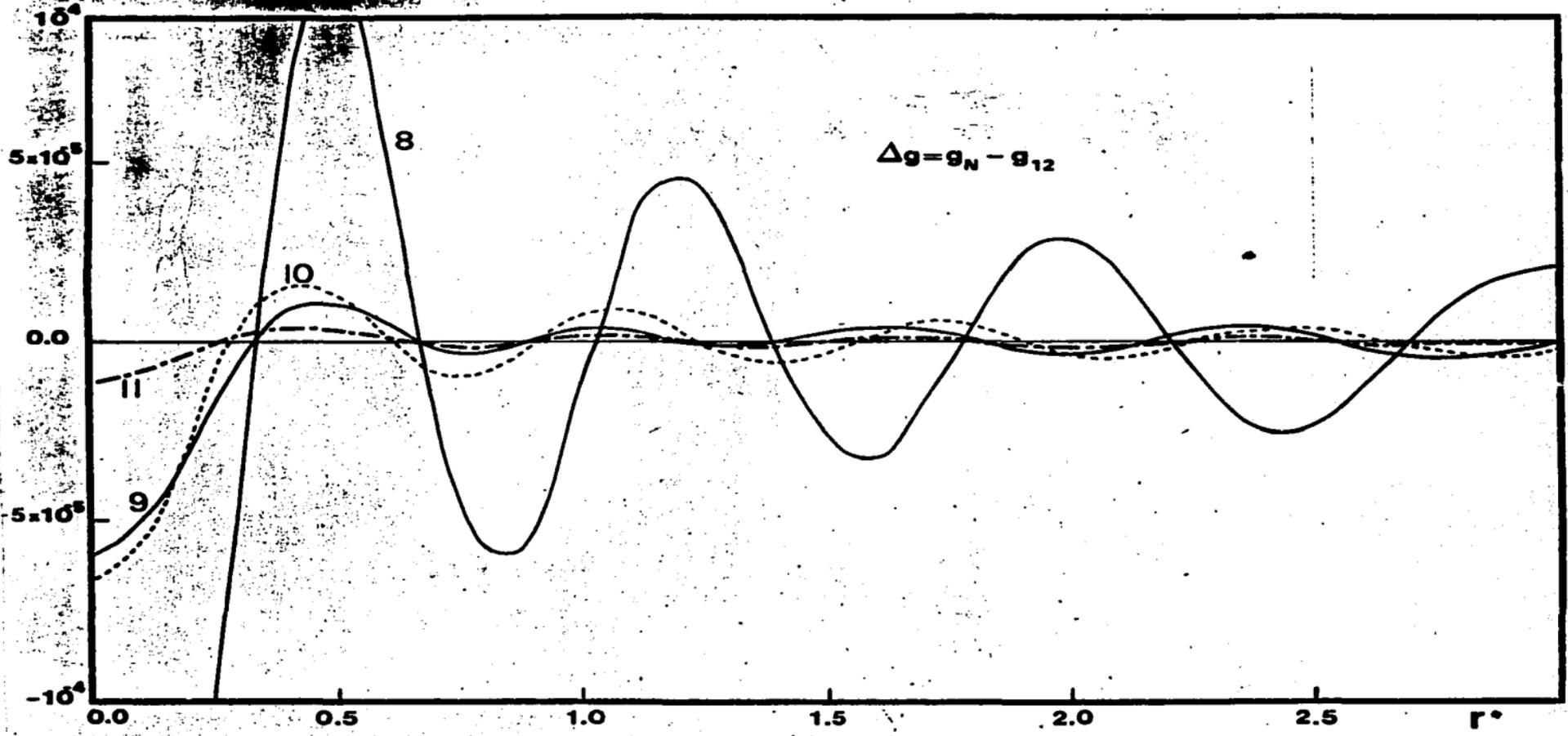
con  $b = 2\pi/3$ . En la primera columna de la tabla III-4 se dan los valores del factor de compresibilidad según ese aproximante y se comparan con los obtenidos de la relación (1.31) para la presión virial y los obtenidos por integración a partir de la compresibilidad isotérmica  $K_T$ . Esta última cantidad fue calculada según la relación (1.41) a partir del factor de estructura  $S(0)$  que aparece en la cuarta columna de la misma tabla. Como se puede ver, la concordancia de los resultados del Padé con la ecuación del estado virial es excelente. En la Fig. III-7 graficamos la presión virial y la obtenida por compresibilidad. El hecho de que la segunda difiera considerablemente de la primera, es bien conocido en otros sistemas<sup>(8,9)</sup> y se debe a la falta de autoconsistencia de la aproximación PY. Finalmente, en la última columna de la tabla III-4 damos los valores de la energía interna configuracional  $\beta U_c/N$ , calculados por medio del segundo término de la relación (1.22).

## REFERENCIAS.

- (1) H. Yamakawa, " Modern Theory of Polymer Solutions ", Harper and Row, New York, 1971, p. 172.
- (2) G.E. Uhlenbeck and G.W. Ford, " Lectures in Statistical Mechanics ", American Mathematical Society, Providence, Rhode Island, 1963.
- (3) J. de Boer and G.E. Uhlenbeck, " Studies in Statistical Mechanics ", North Holland Pub. Co., Amsterdam, 1962.
- (4) E. Helfand and R.L. Kornegay, *Physica* 30, 1481(1964).
- (5) D.D. Carley, *Phys. Rev.* 136, A 127 (1964).
- (6) R.O. Watts and D. Henderson, *J. Chem. Phys.* 50, 1651(1969).
- (7) J.A. Barker and D. Henderson, *J. Chem Phys.* 47, 2856 (1967); *J. Chem. Phys.* 47, 4714(1967).
- (8) E. J. Thiele, *J. Chem. Phys.* 39, 474 (1963).
- (9) M.S. Wertheim, *Phys. Rev. Lett.* 10, 321 (1963) *J. Math. Phys.* 5, 643 (1964).

## TEXTOS DE LAS FIGURAS

- FIG. III-1.-Diagrama esquemático en el que se comparan las funciones de Mayer del MG y esfera dura.
- FIG. III-2.-Convergencia de las soluciones para el MG. Se grafican las diferencias  $\delta_N - \delta_{12}$  v.s.  $r^*$  para  $N_T=8,9,10$  y 11 coeficientes.
- FIG. III-3.-Solución PY para el MG. Gráfica de la función radial de distribución  $g(r)$  con  $N_T=12$  coeficientes para la densidad  $\rho'=1.5$ .
- FIG. III-4.-Solución PY para el MG. Función directa de correlación  $c(r)$  con  $N_T=12$  coeficientes para la densidad  $\rho'=1.5$ .
- FIG. III-5.- Factor de estructura  $S(k)$  del MG con  $N_T=12$  coeficientes a la densidad  $\rho'=0.5$ .
- FIG. III-6.-Dependencia de los primeros cinco coeficientes  $\delta_N$  con la densidad para el MG.
- FIG. III-7.-Ecuación de estado del MG. Se comparan los factores de compresibilidad calculados según las ecs. (1.31) y (1.39).



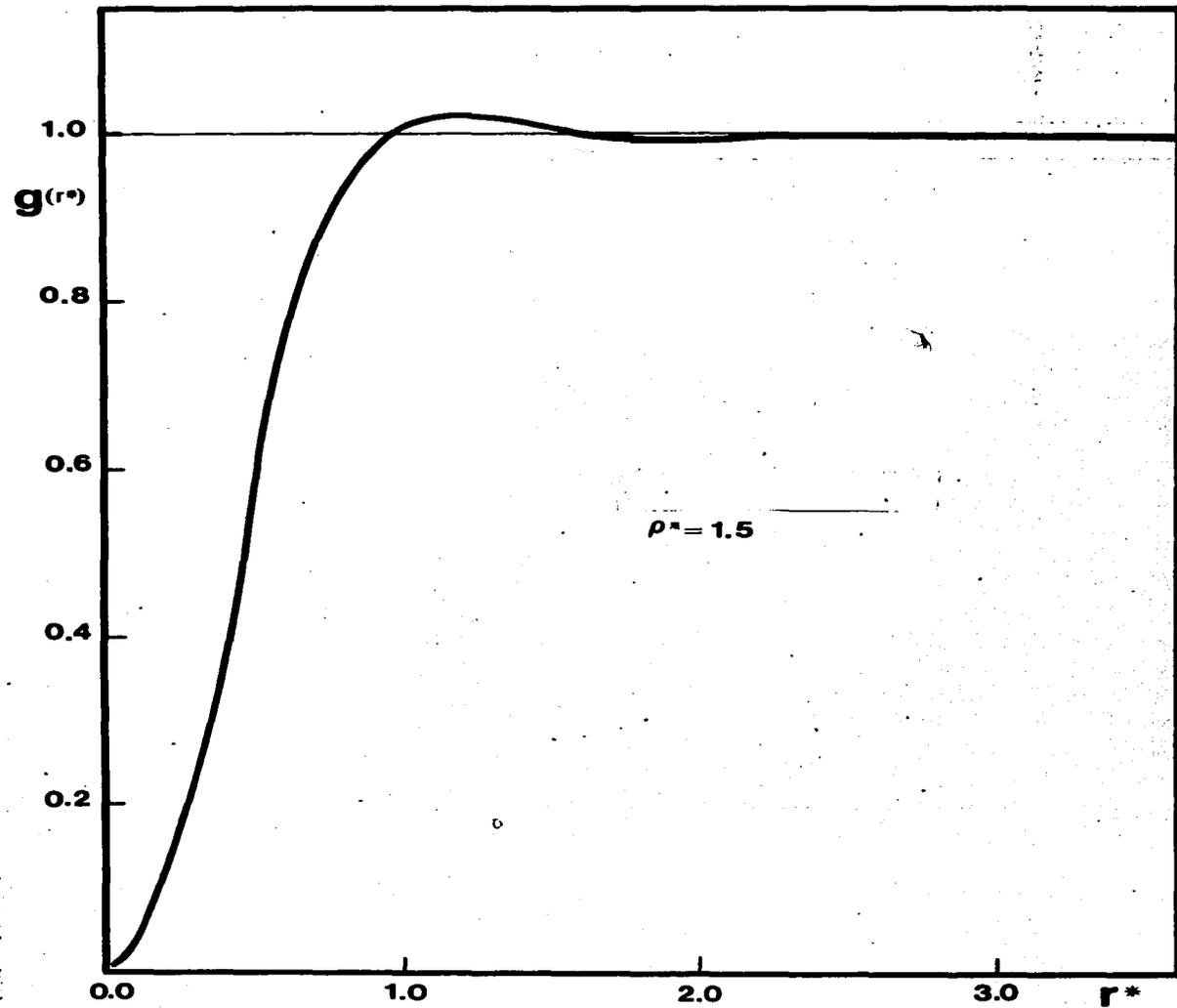


Fig. III-3

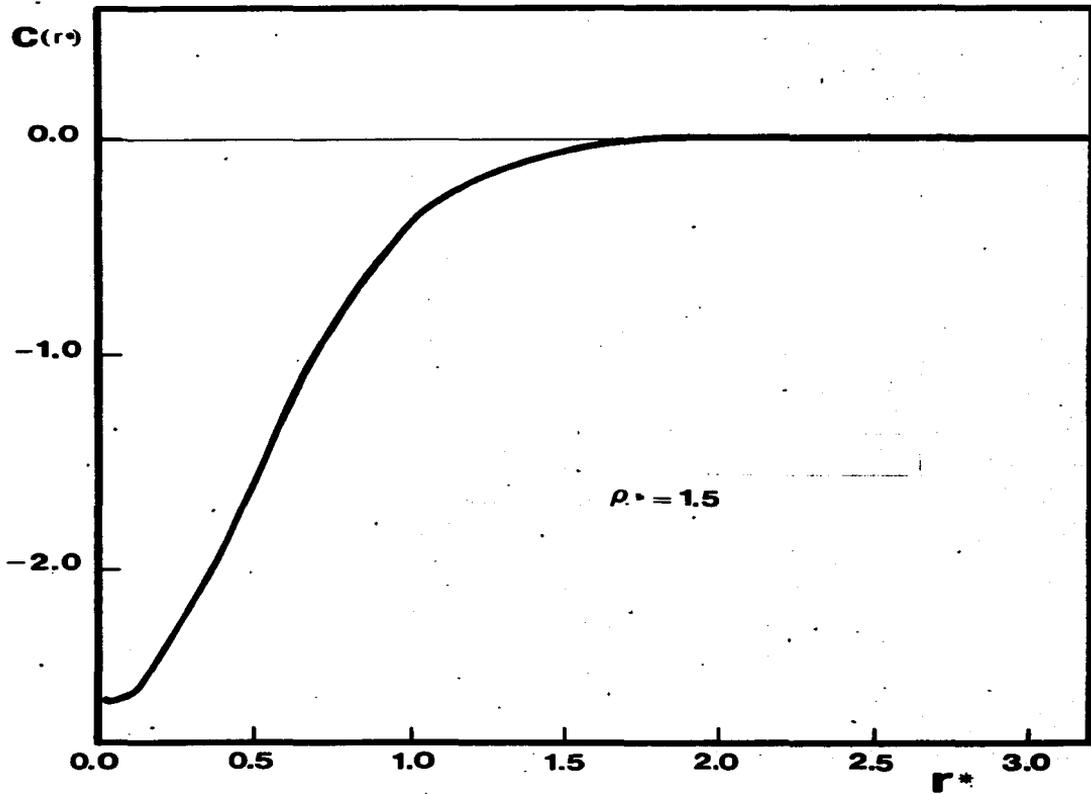


Fig. III-4

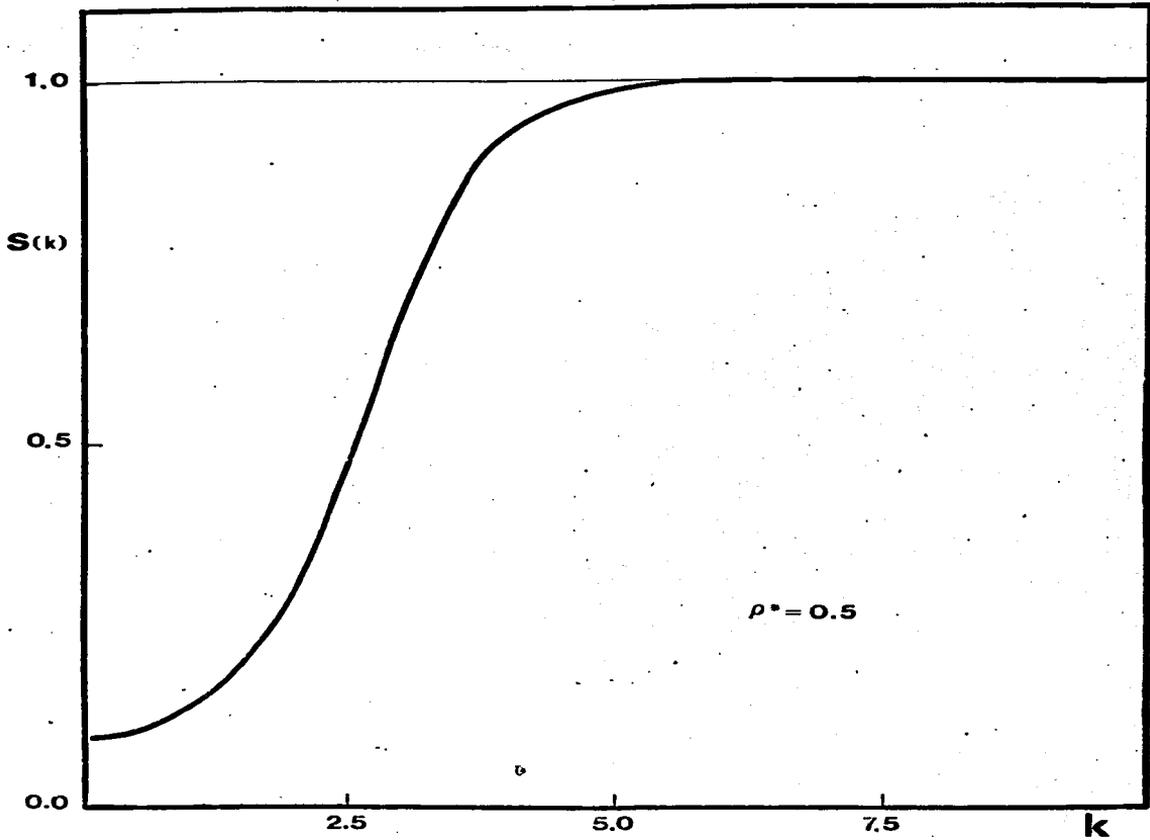


FIG. III-5

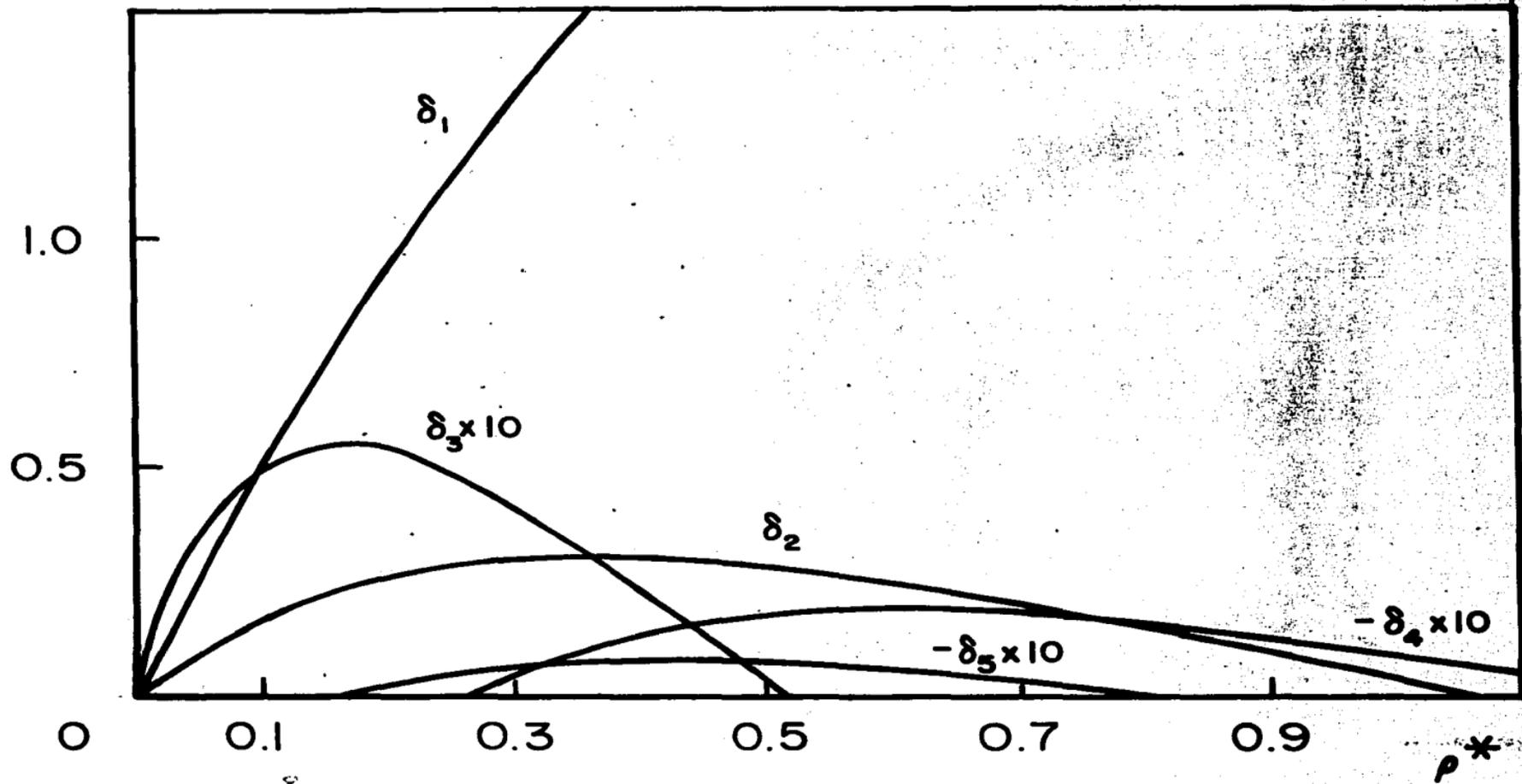


Fig. III-6

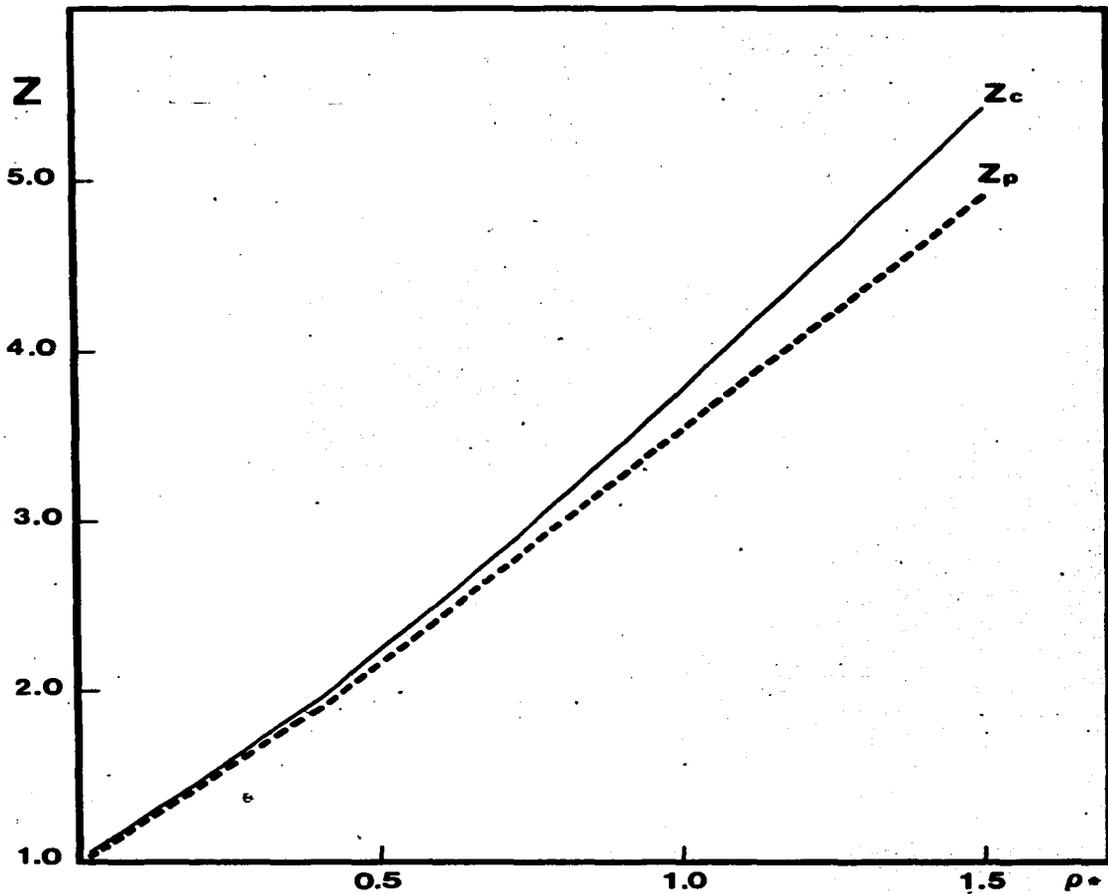


Fig. III-7

TABLA III-1

Modelo Gaussiano

$r/1.0$	$g_8$	$g_9$	$g_{10}$	$g_{11}$	$g_{12}$	$g_c$
0.00	0.0004	0.0001	0.00007	0.00001	0.00000	0.0000
0.10	0.0266	0.0263	0.02626	0.02622	0.02621	0.0262
0.20	0.1013	0.1011	0.10112	0.10110	0.10109	0.1009
0.30	0.2143	0.2143	0.21425	0.21425	0.21425	0.2139
0.40	0.3509	0.3509	0.35093	0.35094	0.35094	0.3505
0.50	0.4950	0.4951	0.49507	0.49508	0.49508	0.4945
0.60	0.6322	0.6322	0.63224	0.63224	0.63224	0.6316
0.70	0.7517	0.7517	0.75172	0.75172	0.75171	0.7511
0.80	0.8476	0.8475	0.84756	0.84755	0.84755	0.8470
0.90	0.9183	0.9183	0.91828	0.91828	0.91828	0.9178
1.00	0.9660	0.9659	0.96594	0.96594	0.96594	0.9656
1.10	0.9947	0.9947	0.99468	0.99468	0.99469	0.9944
1.20	1.0094	1.0094	1.00941	1.00942	1.00942	1.0093
1.30	1.0148	1.0148	1.01482	1.01482	1.01482	1.0147
1.40	1.0148	1.0147	1.01475	1.01475	1.01475	1.0147
1.50	1.0121	1.0120	1.01203	1.01203	1.01203	1.0121
1.60	1.0085	1.0085	1.00850	1.00850	1.00850	1.0085
1.70	1.0052	1.0052	1.00520	1.00520	1.00520	1.0052
1.80	1.0026	1.0026	1.00259	1.00259	1.00259	1.0026
1.90	1.0008	1.0008	1.00079	1.00079	1.00079	1.0008
2.00	0.9997	0.9997	0.99972	0.99971	0.99971	0.9997
2.40	0.9994	0.9993	0.99933	0.99933	0.99933	0.9993
2.80	1.0000	1.0000	0.99999	0.99999	0.99999	1.0000
3.20	1.0001	1.0001	1.00006	1.00006	1.00006	1.0000

TABLA III-2.

$\rho'$	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3 \times 10$	$\delta_4 \times 10$	$\delta_5 \times 10^2$	$\delta_6 \times 10^3$
0.1	0.497448	0.168750	0.486310	0.114507	0.147754	-0.544756
0.2	0.923055	0.259256	0.550354	0.493413(-1)	-0.334595	-0.269205(+1)
0.3	1.290088	0.297990	0.425463	-0.502956(-1)	-0.704290	-0.324537(+1)
0.4	1.609685	0.302400	0.234004	-0.131059	-0.827400	-0.244947(+1)
0.5	1.890710	0.283958	0.382188(-1)	-0.178926	-0.754436	-0.108120(+1)
0.6	2.140100	0.250270	-0.131748	-0.195447	-0.569399	0.280398
0.7	2.363280	0.206444	-0.262798	-0.187401	-0.343215	0.133331(+1)
0.8	2.564520	0.155961	-0.350803	-0.162477	-0.124327	0.197798(+1)
0.9	2.747210	0.101221	-0.396251	-0.127612	0.588977(-1)	0.223320(+1)
1.0	2.914068	0.438948(-1)	-0.401889	-0.884922(-1)	0.193066	0.217463(+1)
1.1	3.067296	-0.148428(-1)	-0.371436	-0.495222(-1)	0.274935	0.189661(+1)
1.3	3.339760	-0.133478	-0.218217	0.157976(-1)	0.298036	0.103595(+1)
1.5	3.575633	-0.250557	0.331904(-1)	0.521968(-1)	0.187055	0.208482

TABLA III-2 (Cont.)

$\rho'$	$\delta_7 \times 10^3$	$\delta_8 \times 10^3$	$\delta_9 \times 10^3$	$\delta_{10} \times 10^4$	$\delta_{11} \times 10^4$	$\delta_{12} \times 10^5$
0.1	-0.602037	-0.351196	-0.158812	-0.559024	-0.109116	0.478885
0.2	-0.123639(+1)	-0.375715	-0.199124(-1)	0.784527	0.778702	0.522966(+1)
0.3	-0.832206(+1)	0.870977(-1)	0.270305	0.207464(+1)	0.109259(+1)	0.388571(+1)
0.4	0.156314(-1)	0.551285	0.426008	0.205471(+1)	0.539170	-0.190744(+1)
0.5	0.788149	0.787993	0.402682	0.111279(+1)	-0.279862	-0.682520(+1)
0.6	0.126263(+1)	0.787359	0.267878	-0.435819(-1)	-0.885482	-0.847263(+1)
0.7	0.141733(+1)	0.628641	0.100700	0.355059	-0.126150	0.582229
0.8	0.132336(+1)	0.401606	-0.450340(-1)	-0.144528(+1)	-0.105530(+1)	-0.448154(+1)
0.9	0.107675(+1)	0.174715	-0.144401	-0.155241(+1)	-0.807440	-0.158833(+1)
1.0	0.764786	-0.112575(-1)	-0.193591	-0.138622(+1)	-0.504130	0.661435
1.1.	0.459419	-0.138981	-0.200745	-0.107488(+1)	-0.229399	0.198081(+1)
1.3	-0.161187(-1)	-0.225204	-0.141124	-0.410520	0.954282(-1)	0.223983(+1)
1.5	-0.201272	-0.161878	-0.597954(-1)	-0.178828(-1)	0.137991	0.976254

TABLA III-3

$P'$	$\sigma_1$	$\sigma_2 \times 10$	$\sigma_3 \times 10$	$\sigma_4 \times 10^4$	$\sigma_5 \times 10^3$	$\sigma_6 \times 10^3$
0.1	-2.596710	0.636505	-0.154219	0.358424	-0.815307	0.183319
0.2	-2.808949	0.130007(+1)	-0.337271	0.835923	-0.202380(+1)	0.484196
0.3	-2.999356	0.196931(+1)	-0.541831	0.142112(+1)	-0.363734(+1)	0.920011
0.4	-3.170982	0.263198(+1)	-0.762196	0.210220(+1)	-0.565374(+1)	0.150251(+1)
0.5	-3.326576	0.328128(+1)	-0.994043	0.286739(+1)	-0.806273(+1)	0.223941(+1)
0.6	-3.468470	0.391363(+1)	-0.123411(+1)	0.370643(+1)	-0.108496(+2)	0.313564(+1)
0.7	-3.598604	0.452736(+1)	-0.147994(+1)	0.461014(+1)	-0.139974(+2)	0.419396(+1)
0.8	-3.718581	0.512187(+1)	-0.172966(+1)	0.557051(+1)	-0.174882(+2)	0.541552(+1)
0.9	-3.829727	0.569724(+1)	-0.198181(+1)	0.658054(+1)	-0.213037(+2)	0.680010(+1)
1.0	-3.933142	0.625390(+1)	-0.223530(+1)	0.763410(+1)	-0.254262(+2)	0.834653(+1)
1.1.	-4.029748	0.679249(+1)	-0.248926(+1)	0.872584(+1)	-0.298381(+2)	0.100528(+2)
1.3	-4.205501	0.781852(+1)	-0.299600(+1)	0.110056(+2)	-0.394642(+2)	0.139346(+2)
1.5	-4.361876	0.878159(+1)	-0.349815(+2)	0.133885(+2)	-0.500569(+2)	0.184206(+2)

Tabla III-3 (Cont.)

$\rho'$	$\sigma_7 \times 10^4$	$\sigma_8 \times 10^5$	$\sigma_9 \times 10^5$	$\sigma_{10} \times 10^7$	$\sigma_{11} \times 10^6$	$\sigma_{12} \times 10^6$
0.1	-0.409269	0.899213	-0.177883	0.918110	0.336755	-0.449508
0.2	-0.115068(+1)	0.268017(+1)	-0.539965	-0.684390	0.163372(+1)	-0.211306(+1)
0.3	-0.231865(+1)	0.584431(+1)	-0.145929(+1)	0.335074(+2)	-0.375919	0.449407
0.4	-0.398348(+1)	0.106546(+2)	-0.296181(+1)	0.944938(+2)	-0.423857(+1)	0.287406(+1)
0.5	-0.620262(+1)	0.173255(+2)	-0.502753(+1)	0.166885(+3)	-0.768239(+1)	0.526113(+1)
0.6	-0.902735(+1)	0.261217(+2)	-0.774619(+1)	0.250338(+3)	-0.102171(+2)	0.602076(+1)
0.7	-0.125028(+2)	0.373348(+2)	-0.112822(+2)	0.355059(+3)	-0.126150(+2)	0.582229(+1)
0.8	-0.166669(+2)	0.512456(+2)	-0.158146(+2)	0.493814(+3)	-0.159599(+2)	0.567218(+1)
0.9	-0.215507(+2)	0.681047(+2)	-0.215046(+2)	0.677576(+3)	-0.211273(+2)	0.635158(+1)
1.0	-0.271788(+2)	0.881287(+2)	-0.284881(+2)	0.914506(+3)	-0.286618(+2)	0.828221(+1)
1.1	-0.335701(+2)	0.111505(+3)	-0.368803(+2)	0.121054(+4)	-0.388493(+2)	0.116026(+2)
1.3	-0.486968(+2)	0.168956(+3)	-0.582896(+2)	0.199844(+4)	-0.677328(+2)	0.223095(+2)
1.5	-0.670054(+2)	0.241577(+3)	-0.864800(+2)	0.307711(+4)	-0.108837(+3)	0.382010(+2)

PROPIEDADES TERMODINAMICAS  
Modelo Gaussiano.

$\rho'$	$Z_f$	$Z_v$	$Z_c$	$S(\rho)$	$\beta U_c/N$
0.1	1.220	1.219	1.219	0.6896	0.1718
0.2	1.456	1.454	1.459	0.5119	0.3613
0.3	1.703	1.700	1.714	0.4001	0.5642
0.4	1.950	1.954	1.982	0.3247	0.7775
0.5	2.210	2.214	2.262	0.2712	0.9991
0.6	2.482	2.477	2.552	0.2315	1.2273
0.7	2.749	2.744	2.851	0.2012	1.4608
0.8	3.017	3.013	3.157	0.1773	1.6989
0.9	3.286	3.285	3.471	0.1582	1.9407
1.0	3.556	3.557	3.791	0.1425	2.1856
1.1	3.826	3.831	4.116	0.1294	2.4334
1.2	4.097	4.106	4.447	0.1184	2.6835
1.3	4.368	4.382	4.782	0.1090	2.9357
1.4	4.640	4.658	5.122	0.1009	3.1897
1.5	4.911	4.935	5.465	0.0939	3.4453

Tabla III-4

#### IV.- POTENCIAL DE LENNARD-JONES.

##### IV. 1.- Antecedentes.

Con sólo dos parámetros, el potencial de Lennard-Jones (LJ) reproduce las características esenciales de la interacción entre moléculas esféricamente simétricas. Por esa razón este modelo ha sido ampliamente usado para representar las interacciones entre moléculas de gases nobles. Como puede verse en su forma más conocida, es decir, con exponentes 12 y 6,

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (4.1)$$

en él se intentan incorporar tanto la contribución repulsiva de muy corto alcance cuanto la contribución atractiva de largo alcance proveniente de las fuerzas dispersivas de London<sup>(2)</sup>. Los parámetros  $\epsilon$  y  $\sigma$  tienen un significado físico directo; el primero es una medida de la profundidad del pozo de potencial, mientras que el segundo, por ser la distancia en que  $U(r)$  toma el valor cero, da una medida del diámetro efectivo. En la tabla IV-1 se encuentran los valores que se dan comúnmente a esos parámetros para representar, en forma aproximada, las interacciones entre moléculas de gases nobles.

TABLA IV-1.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$\sigma(\text{\AA})$	2.556	2.749	3.405	3.60	4.10
$\epsilon/k(K)$	10.22	35.60	119.8	171.10	221.0

A pesar de que, con el potencial LJ (12.6) es posible reproducir razonablemente bien un cierto número de propiedades de gases, líquidos y sólidos, para moléculas simples, un estudio más detallado muestra que para ello es necesario hacer variaciones en los parámetros según la región del diagrama termodinámico que sea de interés. La anterior es una de las razones por las que se han hecho grandes esfuerzos por obtener modelos de potencial más precisos y flexibles. Tal es el caso del potencial de Barker y Pompe<sup>(3)</sup>. No obstante la desventaja mencionada, en razón de su sencillez y de que al menos cualitativamente como ya se dijo antes, posee las características básicas de la interacción entre moléculas simples, el potencial LJ (12.6) sigue siendo uno de los más utilizados para llevar a cabo comparaciones entre las predicciones de las diversas teorías desarrolladas y de éstas últimas con los resultados obtenidos mediante simulaciones en computadora. La ecuación PY para el potencial LJ (12.6) ha sido resuelta por un buen número de autores. Es importante mencionar aquí los trabajos de Broyles<sup>(4)</sup>, Broyles et. al.<sup>(5)</sup>, Khan<sup>(6)</sup>, Khan y Broyles<sup>(7)</sup>, Throop y Bearman<sup>(8)</sup>, Levesque<sup>(9)</sup>, Curé y Babb<sup>(10)</sup>, Mandel et. al.<sup>(11)</sup>, Verlet y Levesque<sup>(12)</sup>, Barker et. al.<sup>(13)</sup>, Henderson et. al.<sup>(14)</sup> y Henderson y Murphy<sup>(15)</sup>, además de los de Watts<sup>(16)</sup> para el potencial LJ (12.6) truncado utilizando el método de Baxter. También existen resultados similares para las ecuaciones de BG<sup>(4,5,9)</sup> y HNC<sup>(5,7,9,22)</sup>. Por lo que se refiere a "experimentos de computadora", Wood y Parker<sup>(17)</sup> mediante el método de Monte Carlo estudiaron el comportamiento de un fluido LJ en la región supercrítica. Además -

de esto, se cuenta con los resultados de Singer<sup>(18)</sup> y Mc Donald y Singer<sup>(19)</sup> quienes también utilizaron la técnica de Monte Carlo y los obtenidos por Verlet<sup>(20)</sup> por Dinámica Molecular.

Para efectuar comparaciones se ha encontrado conveniente<sup>(9)</sup> separar el espacio termodinámico en tres regiones: a) la región de altas temperaturas o " supercrítica ", b) la región cercana al punto crítico o " crítica " y c) la región de bajas temperaturas. Haremos en seguida un breve recuento de los resultados de las comparaciones para las tres teorías mencionadas. en cada una de esas regiones:

a) Región supercrítica ( $RT/\epsilon > 1.5$ ). Es posible hacer comparaciones en la isoterma de  $RT/\epsilon = 2.74$ , en donde se dispone de soluciones numéricas para las ecuaciones de BG, HNC, y PY<sup>(5)</sup>. De las diferencias entre las funciones de correlación no es posible, a esta temperatura, establecer una superioridad clara para alguna de estas teorías. Por esa razón se ha optado por la observación de las diferencias existentes en la predicción de la ecuación de estado con respecto a los datos de Monte Carlo<sup>(17)</sup>. Los mejores resultados son los de PY obtenidos con la ecuación virial ec. (1.31), seguidos por los de la misma aproximación con la ecuación de compresibilidad, ec. (1.39). De las tres teorías comparadas, BG resulta ser la más pobre. Para la densidad reducida de  $\rho\sigma^3 = 0.6$  los cálculos de esta teoría hechos vía ecuación virial, muestran ya una desviación del 30% respecto a los de Monte Carlo. Los obtenidos vía compresibilidad no son mucho mejores. En el intervalo de densidades reducidas 0-0.85,

el factor de compresibilidad de PY virial muestra una concordancia sorprendente ( $< 1\%$ ) con los resultados de simulación.

b) Región crítica ( $1 \leq RT/\epsilon \leq 15$ ). El pozo atractivo del potencial LJ tiende a formar cúmulos de partículas. Como resultado de esto, se encuentra que, en tres dimensiones, el sistema realiza una transición de fase líquido-gas de primer orden. A diferencia de lo que ocurre en el sistema de esferas duras, esta es una transición entre fases homogéneas y desordenadas que es predicha por las aproximaciones BG, HNC y PY. En los tres casos esa transición se manifiesta en el hecho de que, debajo de una cierta temperatura  $T_c$ , no ha sido posible la obtención de soluciones con significado físico en un cierto intervalo de densidades.

Este intervalo se hace más amplio conforme se descien- de en temperatura. Las regiones así obtenidas no son coincidentes, en ningún caso, con la región de dos fa- ses y por lo tanto, para obtener la curva de coexis- tencia se hace necesario aplicar a cada isoterma<sup>(21)</sup> las condiciones de equilibrio termodinámico

$\mu_L = \mu_G$  y  $\mu_L = \mu_G$ , o bien, mediante interpolación en la región intermedia, aplicar la regla de Maxwell<sup>(22)</sup>.

La localización del punto crítico puede ser hecha me- diante las ecuaciones termodinámicas  $(\frac{\partial \mu}{\partial \rho})_T = 0$

y  $(\frac{\partial^2 \mu}{\partial \rho^2})_T = 0$ . Por otra parte, si se conoce la fun- ción directa de correlación a partir de la solución de una ecuación integral, el punto crítico también pue- de ser determinado mediante la condición.

$$1 - \rho \tilde{c}(k=0) = 0$$

(4.2)

En el punto crítico de la transición líquido gas la compresibilidad se vuelve infinita. Lo anterior se debe a que la función total de correlación  $h(r)$  adquiere un comportamiento de " largo alcance " que produce grandes dificultades de cálculo. Para evitar esas dificultades Watts<sup>(16,23)</sup> utilizó la forma de la relación de Ornstein-Zernike debida a Baxter<sup>(24)</sup> para la solución de las ecuaciones PY y HNC con un potencial de Lennard-Jones truncado (LJT) definido por,

$$u(r) = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{r}{\sigma} \right)^{12} - \left( \frac{r}{\sigma} \right)^6 \right\}, \quad r \leq a, \\ u(r) = 0, \quad r > a. \quad (4.3)$$

De esta manera no es necesario el cálculo de  $h(r)$  más allá de  $r = a$ . Si el valor de ese parámetro es elegido suficientemente grande, el potencial (4.3) será una buena aproximación del potencial completo. Los resultados obtenidos por Watts, en las aproximaciones PY y HNC indican la existencia de una temperatura por debajo de la cual aparece una región en la que no hay solución. Para el resto del espacio, las soluciones se dan en parejas, siendo una de ellas " física " y la otra no. Cuando es posible hacer comparaciones con los resultados reportados por otros autores, las soluciones " físicas " de Watts coinciden totalmente con aquellas.

Henderson y Murphy<sup>(15)</sup> utilizando el método de Watts calcularon los exponentes críticos  $\alpha, \beta, \gamma$  y  $\delta$  en la aproximación PY encontrando para ellos los valores clásicos de la teoría de Van der Waals.

Finalmente diremos que el estado de los estudios hechos en la región crítica, para las aproximaciones que estamos comparando, es tal que no permite establecer una superioridad para ninguna de ellas. c) Región de bajas temperaturas ( $kT/E < 1$ ). A esta región pertenece el llamado estado líquido - (baja temperatura y alta densidad). Los resultados de las ecuaciones tradicionales - al igual que en la región crítica - son lo suficientemente poco claros para poder establecer la superioridad de alguna de ellas. La observación de las funciones de correlación no proporciona elementos definitivos y los valores de las propiedades termodinámicas difieren tanto de los de simulación que la comparación misma pierde sentido.

Como conclusión de la revisión hecha en las tres regiones, es necesario mencionar que hasta hace poco tiempo la impresión general iba en el sentido de que la ecuación PY era superior a la HNC y ésta a su vez superior a la BG. A la luz de resultados más recientes<sup>(25)</sup>, este punto de vista parece ser una sobresimplificación, pues gran parte de las comparaciones que dieron lugar a esa creencia se hicieron a temperaturas altas, en donde las virtudes de la aproximación PY se muestran más claramente. En efecto, esta aproximación resulta ser excelente para el tratamiento de la parte repulsiva del potencial (de allí su valor para el sistema de esferas duras), sin embargo parece no tratar correctamente los efectos debidos a la atracción entre partículas. Lo contrario parece suceder con las otras dos aproximaciones, ya que si estas se logran corregir para dar correctamente los efectos de la coraza repulsiva, pro

ducen resultados magníficos<sup>(26)</sup>.

#### IV.2.- Aplicación del OSE al Potencial LJ<sup>(27)</sup>

Del análisis presentado en la sección anterior, resulta claro que a pesar de las deficiencias presentadas por la aproximación PY en el tratamiento de potenciales con parte atractiva, la obtención de sus soluciones sigue siendo de gran interés, particularmente en la región del líquido.

Al igual que en el caso del Modelo Gaussiano, el hecho de que la aproximación PY haya sido resuelta antes para el potencial LJ es de gran utilidad en la prueba del método OSE. Como era de esperarse, debido a que el fluido de LJ posee una estructura mucho mayor, el número de coeficientes necesarios para obtener una convergencia razonable ( $\epsilon \sim 1\%$ ) en las funciones de correlación resultó del orden de 30. De acuerdo con los resultados del Capítulo II, este hecho tiene como consecuencia la necesidad de resolver un sistema algebraico de sesenta ecuaciones para los coeficientes. Lo anterior no implica dificultades técnicas especiales excepto por lo que respecta al cálculo del arreglo tridimensional  $A$  con suficiente precisión por medio de la ec. (2.26). En el apéndice B se dan detalles acerca de ese cálculo; sin embargo es importante recordar que los elementos de dicho arreglo son dependientes solamente de la base de Hermite utilizada en este caso y por lo tanto, el esfuerzo hecho en su obtención, resulta provechoso para todos los problemas en que se utilice esa misma base de funciones.

El método OSE<sup>(27)</sup> fue aplicado para obtener funciones de correlación en varios puntos en los intervalos de densidad  $0.1 \leq \rho \leq 0.85$  y temperatura  $0.75 \leq RT/\epsilon \leq 1.5$ . Los principales resultados serán descritos en esta sección, pero antes, es importante hacer referencia al siguiente punto: el argumento  $x$  de los desarrollos de Hermite, ec. (2.21), puede ser modificado por un factor arbitrario positivo  $\alpha$  sin afectar la ortonormalidad de las funciones, es decir  $X^i = \alpha X$ . Este nuevo parámetro puede ser variado para optimizar la aproximación de los desarrollos (2.1) y (2.2) con un número de coeficientes fijo. En el caso del Modelo Gaussiano la elección del parámetro  $\alpha = 1/\sqrt{2}$  es obligada, ya que con ello se logra representar a la función de Mayer con un solo término. La elección del parámetro  $\alpha$  para el potencial LJ guarda cierta similitud con la del número de puntos e intervalos de integración en los métodos numéricos tradicionales; ya que dado un número máximo de coeficientes  $N_T$ , determinado a su vez por la precisión requerida y el tiempo de cómputo disponible, el valor de  $\alpha$  amortigua en menor o mayor grado las contribuciones de los términos de la serie para  $X$  grandes. En la práctica el resultado de ese amortiguamiento es similar al del truncado en el intervalo de integración. Más fundamentalmente, es claro que el uso de una base de funciones de Hermite no permite la correcta representación de las "colas" en las funciones de correlación. En la elección del valor de  $\alpha$  se ocurren dos criterios:

a) Optimizar la representación de la función de Mayer del sistema, ec. (2.6) en un intervalo de interés y con un número de coeficientes  $N_T$  fijo.

b) Imponer la autoconsistencia para dos formas de cálculos de la compresibilidad isotérmica  $K_T$ , es decir, la obtenida vía la integración de  $C(r)$ , ec. (1.53) y la obtenida directamente del valor  $\bar{h}(k=0)$ , ec. (2.20).

Mediante el procedimiento iterativo descrito en el Capítulo II y utilizado anteriormente en el Modelo Gaussiano, se obtuvieron funciones de correlación con  $\alpha=0.9$  en la isoterma de  $KT/\epsilon = 1.5$  para puntos en el intervalo de densidad  $0 \leq \rho\sigma^3 \leq 0.6$ . Asimismo se obtuvieron soluciones en la isocora de  $\rho\sigma^3 = 0.6$  para varias temperaturas del intervalo  $0.85 \leq KT/\epsilon \leq 1.5$ . La comparación con los resultados de Throop y Bearman TB<sup>(8)</sup> en esos puntos, muestra que las diferencias de la función radial de distribución  $g(x)$  con la obtenida por esos autores son menores del 1%, excepto para valores cercanos a  $r = \sigma$  en donde la desviación promedio alcanza el 1.5%. La desviación en la región cercana a  $r = \sigma$  fue disminuida, a costa de una menor precisión para mayores distancias, utilizando el valor de  $\alpha = 1.1$ . En la Fig. IV-1 se muestra el resultado de la comparación de la  $g(x)$  para  $\rho\sigma^3 = 0.6$  y  $KT/\epsilon = 1.5$  para  $\alpha = 1.1$  con los resultados de TB. Al aumentar la densidad, la convergencia de las series (2.1) y (2.2) truncadas a 30 coeficientes se vuelve más pobre. Lo anterior se hace evidente de la comparación con los resultados de Man del et. al.<sup>(11)</sup> a  $KT/\epsilon = 0.88$  y  $\rho\sigma^3 = 0.85$  utilizando para  $\alpha$  el valor de 1.1. La Fig. IV-2 muestra el comportamiento de la convergencia en un punto típico. Es claro en ella que la variación de

unas cuantas unidades en el truncado alrededor de  $N_T=30$  produce todavía diferencias considerables respecto a TB. En esa Fig., las bandas mostradas limitan los valores de la oscilación de  $g_{TB} - g_{OSE}$  para  $N_T = 27, 29$  y  $30$ .

Se mencionó en el Capítulo II que el conocimiento de los coeficientes permite el cálculo directo de la función directa de correlación  $C(r)$ . En la Fig. IV-3 mostramos los resultados obtenidos para esa función en tres temperaturas a la densidad reducida

$\rho\sigma^3 = 0.6$ . Como se ve,  $C(r)$  depende notablemente con la temperatura para  $r > \sigma$  pero es bastante insensible a ella para  $r < \sigma$ . Por otra parte, en la Fig. IV-4 se muestran resultados de la misma función en cuatro densidades distintas a la temperatura reducida  $RT/\epsilon = 1.5$ . La dependencia con la densidad es muy fuerte para  $r < \sigma$  y débil para  $r > \sigma$ . Tal comportamiento es similar al supuesto en la definición de la "aproximación esférica promedio", (MSA) resuelta recientemente para el fluido LJ por Narten et al. (28). En esa aproximación, la función  $C(r)$  es definida como  $C_{MSA}(r) = -\beta U(r)$  para  $r > d$  con  $d \approx \sigma$ . Como referencia la Fig. IV-3 también muestra  $C_{MSA}(r)$  para  $r > d = \sigma$  a  $RT/\epsilon = 1.4$ , como una línea punteada.

En la tabla IV-2 se dan los valores de  $g(r/r)$  para varias densidades en la isoterma de  $RT/\epsilon = 1.5$  y para dos valores de  $\alpha$ ;  $0.9$  y  $0.1$ . Para hacer más fácil la comparación aparecen en esa misma tabla los valores obtenidos por TB. La tabla IV-3 es similar a la anterior, en ella se muestran los resul-

tados obtenidos para tres temperaturas en la isocora - de  $\rho\sigma^3 = 0.6$ . Finalmente en la Tabla IV-4 se presentan los valores de  $g(\tau/\sigma)$  para un punto de alta densidad y baja temperatura;  $\rho\sigma^3 = 0.85$  y  $RT/\epsilon = 0.82$  y se comparan con los de Mandel et al. (11). En la obtención de los datos de las dos últimas tablas se utilizó  $\alpha = 0.9$ .

Al igual que para el GM podemos, a la vista de los resultados mostrados en las Tablas IV-2-4, concluir que el método numérico presentado en el Capítulo II -- efectivamente produce soluciones de la ecuación integral PY. Nuevamente, el comportamiento de los coeficientes es lo suficientemente simple como para poder efectuar interpolaciones. En la Fig. IV-5 se puede observar ese comportamiento para los cinco primeros coeficientes  $g_n$  a la temperatura  $RT/\epsilon = 1.5$  con  $\alpha = 1.1$ . En las tablas IV-5 y 6 se reportan los valores de  $\{g_n\}$  y  $\{\sigma_n\}$  para varias densidades de esa isoterma con  $\alpha = 0.9$ . Asimismo en las tablas IV-7 y 8 aparecen reportados esos mismos conjuntos de coeficientes para varias temperaturas en la isocora de  $\rho\sigma^3 = 0.6$  y con la misma  $\alpha$ . En la Fig. IV-6 se muestra el comportamiento del factor de estructura  $S(k)$  en su dependencia con la densidad. Esta última función fue calculada por medio de la expresión

$$S(k) = \frac{1}{1 - \rho \hat{c}(k)} \quad (4.4)$$

a partir de los coeficientes  $\sigma_n$ , para ello se utilizó la relación (2.24).

### IV.3.- Propiedades Termodinámicas.

Las propiedades termodinámicas del fluido LJ en la aproximación PY han sido calculadas, siguiendo los procedimientos tradicionales, por varios de los autores a los que hemos hecho referencia en este Capítulo, (6,8,9,10,16) es decir mediante la relación (1.22) para la energía interna, (1.31) para la presión virial y finalmente mediante la relación (1.39) para la compresibilidad isotérmica. El cálculo de la presión vía la energía, que para la aproximación PY, probablemente por una cancelación fortuita de errores, es el que mejor se compara con los resultados de simulación ha sido menos utilizado (13-15).

En esta sección nos proponemos llevar a cabo una comparación de esas propiedades en algunos puntos de la isoterma  $RT/\epsilon = 1.5$  con los reportados por TB<sup>(8)</sup>. En la obtención de las cantidades mencionadas se han utilizado en diversas formas algunas de las ventajas proporcionadas por el método numérico de solución OSE. Iniciaremos nuestras comparaciones con la energía interna configuracional. En la segunda columna de la tabla IV-9, OSE1, aparecen los resultados para esa cantidad utilizando la ec. (1.22) en cuatro densidades de la isoterma mencionada. Es conveniente recordar, que debido a que el método OSE proporciona expresiones cerradas para las funciones de correlación, en la integración numérica que es necesario hacer para aplicar la ec. (1.22), no se requirió interpolar, como tampoco fue necesario en la utilización de las expresiones similares para la presión y la compresibilidad. La tercera columna de la misma tabla, OSE2, da los resultados para esa cantidad, cuando ha sido

utilizada la expresión (2.19). Por supuesto, para -  
ello fué necesario calcular antes los valores de las -  
integrales  $\beta I_0'$  y  $\beta I_n'$  para cada densidad, -  
asignándoseles a cada conjunto el " cutoff "  $X_0$  co-  
rrespondiente. Los valores obtenidos para esas inte-  
grales aparecen en la tabla IV-10. Los resultados para  
la energía muestran una buena concordancia con los de  
TB, pues siempre difieren de estos en menos de 1% y -  
es interesante observar que la concordancia aumenta -  
con la densidad. Los resultados obtenidos por la ex-  
presión (2.19), OSE2, son ligeramente mejores que los  
obtenidos por la expresión (1.22), OSE1, aunque las -  
diferencias sean tan pequeñas que pueden considerarse  
esencialmente iguales. De cualquier forma, es impor-  
tante mencionar que la energía interna es una función  
poco sensible a la forma precisa de la función  $g(r)$ .  
A diferencia de ella, la presión resulta ser una fun-  
ción mucho más sensible. Pasaremos ahora a considerar  
a ésta última. Los valores de  $\rho r / \rho$  obtenidos por me  
dio de la ec. (1.31) se muestran en la segunda columna  
de la tabla IV-11. En la tercera columna aparece esa-  
misma cantidad obtenida a partir de la ec. (2.18) y -  
utilizando los valores de las integrales  $\beta I_0$  y  
 $\beta I_n$  de la tabla IV-12. La concordancia con los --  
resultados de TB es mejor que el 1% y nuevamente au-  
menta con la densidad.

Es oportuno hacer ver, que la única depen --  
dencia con densidad y temperatura de las integrales --  
 $I_0$  e  $I_n$  que se encuentran en la expresión para la -  
presión (2.18), o de las  $I_0'$  e  $I_n'$  de la expresión -  
para la energía interna (2.19), está en el valor de --  
" cutoff "  $X_0$ . Es interesante por lo tanto, estudiar  
en que medida podemos obtener valores razonables de --

Las propiedades termodinámicas dejando un "cutoff" fijo, independiente de la densidad. En la última columna de la tabla IV-9 damos los resultados del cálculo de la energía interna, OSE3, con la expresión (2.19) cuando se ha utilizado, para las cuatro densidades, el valor de  $\chi_0$  que corresponde a  $\rho\sigma^3 = 0.6$ . Las cantidades obtenidas son esencialmente idénticas a los de la columna anterior. Este resultado implica que la dependencia fundamental no explícita, de la energía interna en la ec. (2.19) con la densidad, se encuentra en los coeficientes  $\eta_n$ . Tal comportamiento se debe manifestar en la casi total constancia de las integrales  $\beta I_0'$  y  $\beta I_n'$ . Un estudio similar para la presión produce los datos de la última columna en la tabla IV-11. Nuevamente, éstos son esencialmente idénticos a los de la tercera columna de la misma tabla. Lo anterior presenta una ventaja práctica evidente, pues basta tener los valores  $\eta_n$  en su dependencia con la densidad y la temperatura, para poder calcular energía interna y presión con una precisión considerable y un esfuerzo mínimo.

Analicemos ahora los resultados obtenidos para la cantidad asociada a la compresibilidad isotérmica,  $\beta (\partial P / \partial \rho)_T$ . Al igual que para las cantidades termodinámicas analizadas antes, para su cálculo existen varios caminos. El más común de ellos es el de la aplicación directa de la ec. (1.39). En la primera columna de la tabla IV-13 se dan los resultados calculados por TB siguiendo ese camino. La segunda columna - marcada como OSE1, contiene los resultados de la misma integral con la C (r) obtenida por el método OSE.

La discrepancia entre ambos resultados, que es aparente, se debe al hecho de que esta es la cantidad más sensible a los defectos en las funciones de correlación. En particular es especialmente dependiente del comportamiento a largo alcance, es decir, de la "cola" de la función  $h(r)$  para cuya representación la base de Hermite es incapaz. En la obtención de los datos en la tercera columna de la Tabla IV-13 se ha utilizado la expresión (2.22) en términos de los coeficientes  $\sigma_n$  y las integrales  $I_n''$  cuyos valores aparecen en la tabla IV-14. Estos dos conjuntos de valores son consistentes entre sí. Finalmente, en la última columna de la tabla IV-13, marcada como OSE4, aparecen los resultados obtenidos por medio del valor en  $k=0$  del factor de estructura,  $S''(0)$ . Estos últimos son totalmente coincidentes con los de la columna anterior.

Haciendo un resumen de los valores obtenidos para las tres propiedades calculadas, diremos que los de energía interna y presión son muy razonables y que para su obtención el método OSE presenta ventajas de cálculo excepcionales. En ese sentido, la posibilidad de utilizar valores fijos para las integrales  $\beta I_0$  y  $\beta I_n$  de la fórmula de la presión, o para las  $\beta I_0'$  y  $\beta I_n'$  de la fórmula de la energía, merece ser estudiada con más detalle. Por otra parte, las discrepancias obtenidas en la cantidad  $\beta \left( \frac{\partial \psi}{\partial \beta} \right)_T$  no son de sorprender pues de las tres reportadas es sin duda alguna la cantidad tradicionalmente más difícil de obtener correctamente. Sin embargo el hecho de que las integrales  $I_n''$  sean exclusivamente dependientes del potencial de interacción y de la base de funciones utilizadas, da al cálculo de esa cantidad por medio de la ec. (2.22), un interés práctico adicional.

REFERENCIAS

- (1) J.E. Lennard Jones, Trans. Faraday Soc. 28, 334(1932).
- (2) F. London. Z. Phys.Chem.Abt. B11,222 (1930).
- (3) J.A. Barker and A. Pompe, Aust. J. Chem. 21,1683(1968).
- (4) A.A. Broyles, J. Chem.Phys. 34, 1068 (1961).
- (5) A.A. Broyles, S.U. Chung and H.L. Sahlin,  
J. Chem.Phys.37,2462(1962)
- (6) A.A. Khan, Phys. Rev. 134A, 367(1964);  
Phys.Rev. 136A 1260(1964).
- (7) A.A. Khan and A.A. Broyles, J. Chem. Phys. 43, 43(1965).
- (8) G.J. Throop and R.J. Bearman, Physica 32, 1298 (1966).
- (9) D. Levesque, Physica 32, 1985 (1966).
- (10) J.C. Curé and S.E. Babb, J. Chem Phys. 482045(1968).
- (11) F. Mandel, R.J. Bearman and M.Y. Bearman, J. Chem. Phys.  
52, 3315 (1970).
- (12) L. Verlet and D. Levesque, Physica 36, 254(1967).
- (13) J.A. Barker, D. Henderson and R.O. Watts,  
Phys.Lett. 31 A,48(1970).
- (14) D. Henderson, J. Barker and R.O. Watts.  
IBM J. Res.Dev. 14 668(1970).
- (15) D. Henderson and R.D. Murphy, Phys. Rev. A. 6, 1244 (1972).
- (16) R.O. Watts, J. Chem Phys. 48, 50 (1968);  
J. Chem. 50, 084 (1969).
- (17) W.W. Wood and F.R. Parker, J. Chem. Phys. 27, 720(1957).
- (18) K. Singer, Nature 212, 1449 (1966).
- (19) I.R.Mc.Donald and K. Singer, Disc.Faraday Soc.  
43, 40 (1967); J. Chem. Phys. 47,4766 (1967);  
J. Chem. Phys. 50, 2308(1969).
- (20) L. Verlet, Phys. Rev. 159, 98 (1967).
- (21) J.G. Kirkwood, V.A. Lewinson and B.J. Alder,  
J. Chem Phys. 20 929(1952).
- (22) L. Verlet and D. Levesque, Physica 28 1124 (1962).
- (23) R.O. Watts, J. Chem. Phys 50, 1358 (1969);  
Can.J. Phys. 47 2709 (1969).
- (24) R.J. Baxter, Phys. Rev. 154 170 (1967).

- (25) D. Henderson, W.G. Madden and D.D. Fitts;  
J. Chem. Phys. 64, 5026 (1976).
- (26) W.G. Madden and D.D. Fitts, Mol Phys. 30 809 (1975):
- (27) L. Mier y Terán and F. del Río, J. Chem. Phys. 72,  
1044 (1980)
- (28) A. H. Narten, L. Blum, and R.H. Fowler, Mol Phys.  
(por publicarse)

TEXTOS DE LAS FIGURAS.

- FIG. IV-1.- Función radial de distribución para el potencial LJ(12,6).  $\rho\sigma^3 = 0.6$ ,  $T^* = 1.5$ . OSE (30 coeficientes,  $\alpha = 1.1$ ), —; Throop y Bearman (Ref. 8), o.
- FIG. IV-2.- Convergencia de las soluciones para el potencial LJ (12,6).  $g_{TB}$  es la función radial de distribución de Throop y Bearman (Ref.8) y  $g_N$  es la misma función calculada con el método OSE. Los puntos dan los máximos de la desviación  $g_{TB} - g_{OSE}$  : ●,  $N_T = 27$ ; ○  $N_T = 29$ ; +  $N_T = 30$ . La desviación oscila entre cero y sus máximos dentro de las bandas mostradas.
- FIG. IV-3.- Función directa de correlación para el potencial LJ(12,6).  $c(r)$  de PY. para tres temperaturas a  $\rho^* = 0.6$ . ●,  $T^* = 0,8$ ; ○,  $T^* = 1.0$ ; x,  $T^* = 1.4$ . ---, MSA con  $d = \sigma$  a  $T^* = 1.4$ .
- FIG. IV-4.-  $c(r)$  a cuatro densidades y  $T^* = 1.5$  calculadas de la solución OSE a la ecuación PY.
- FIG. IV-5.- Dependencia con la densidad para los primeros coeficientes  $g_N$  ( $\alpha = 1.1$ ) para el caso LJ (12,6) a  $T^* = 1.5$ .
- FIG. IV-6.- Factor de estructura  $S(k)$  para tres densidades. Caso L(12,6),  $T^* = 1.5$  con  $\alpha = 1.1$ .

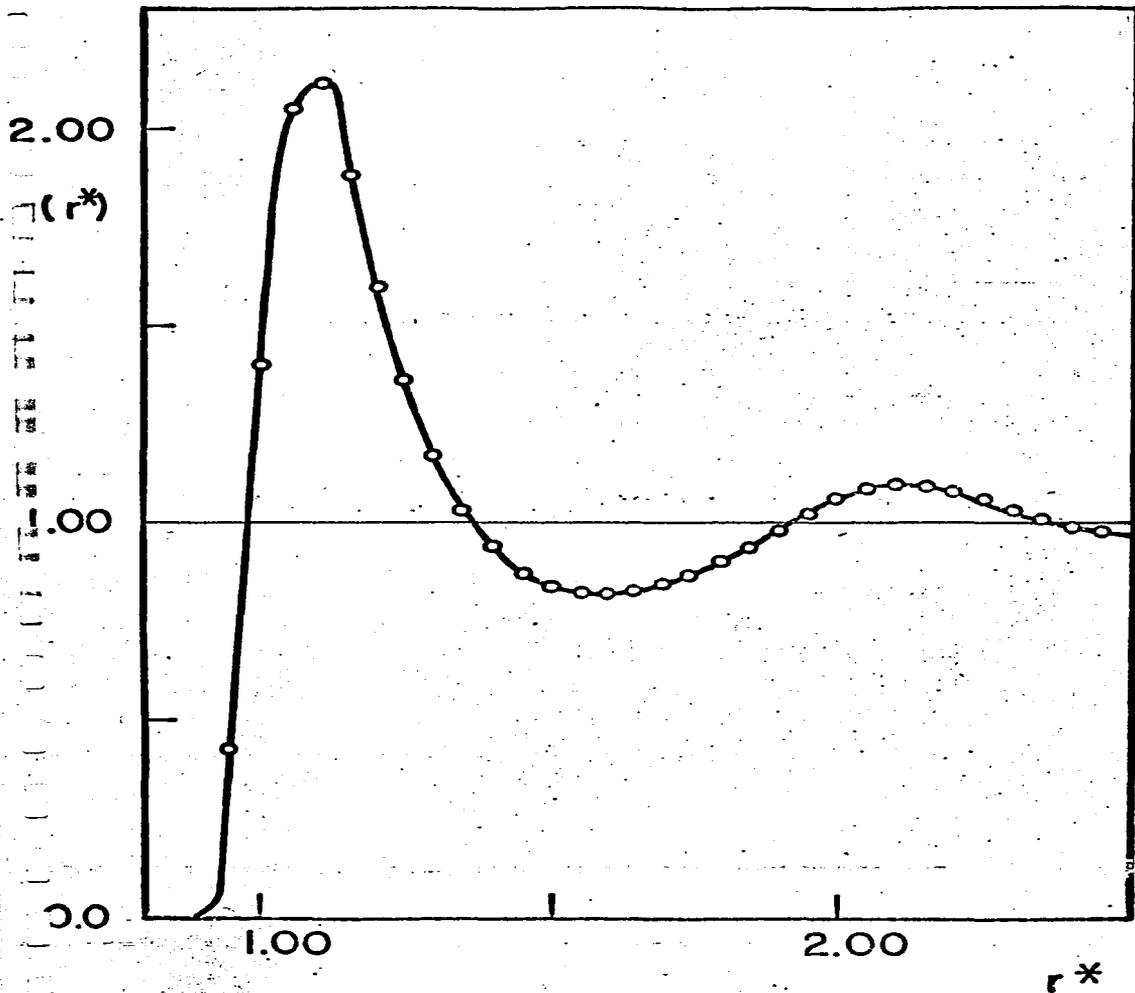


FIG. IV-1

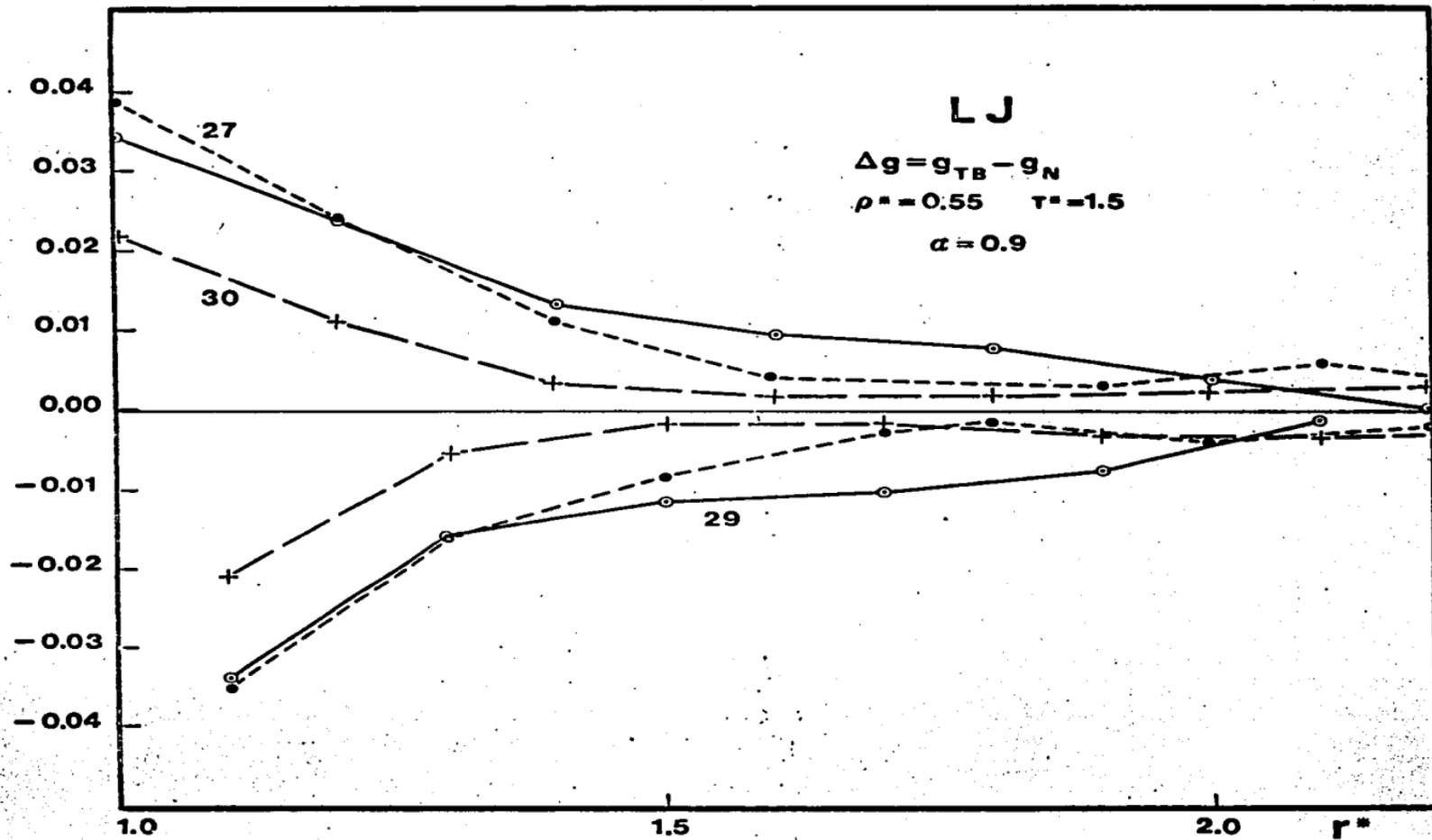


Fig. IV-2

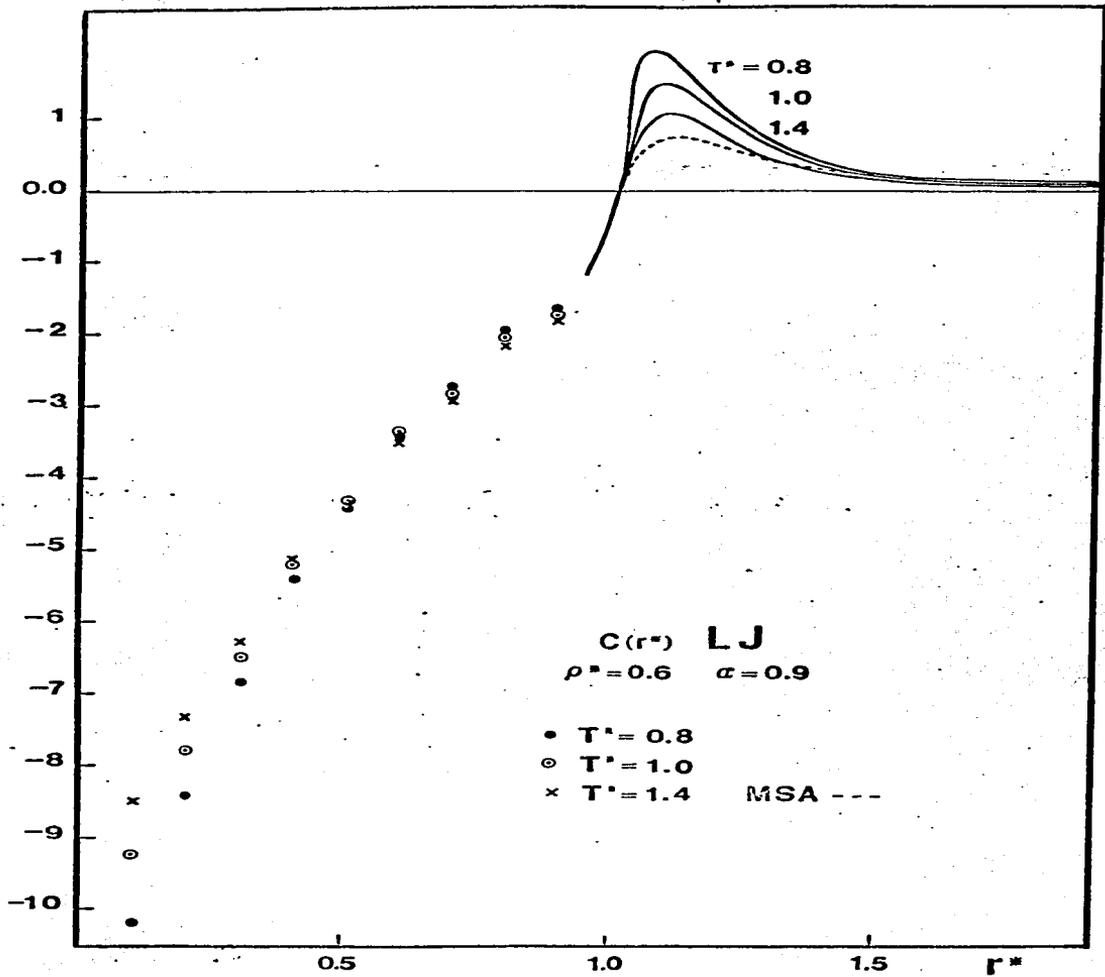


Fig. IV-3

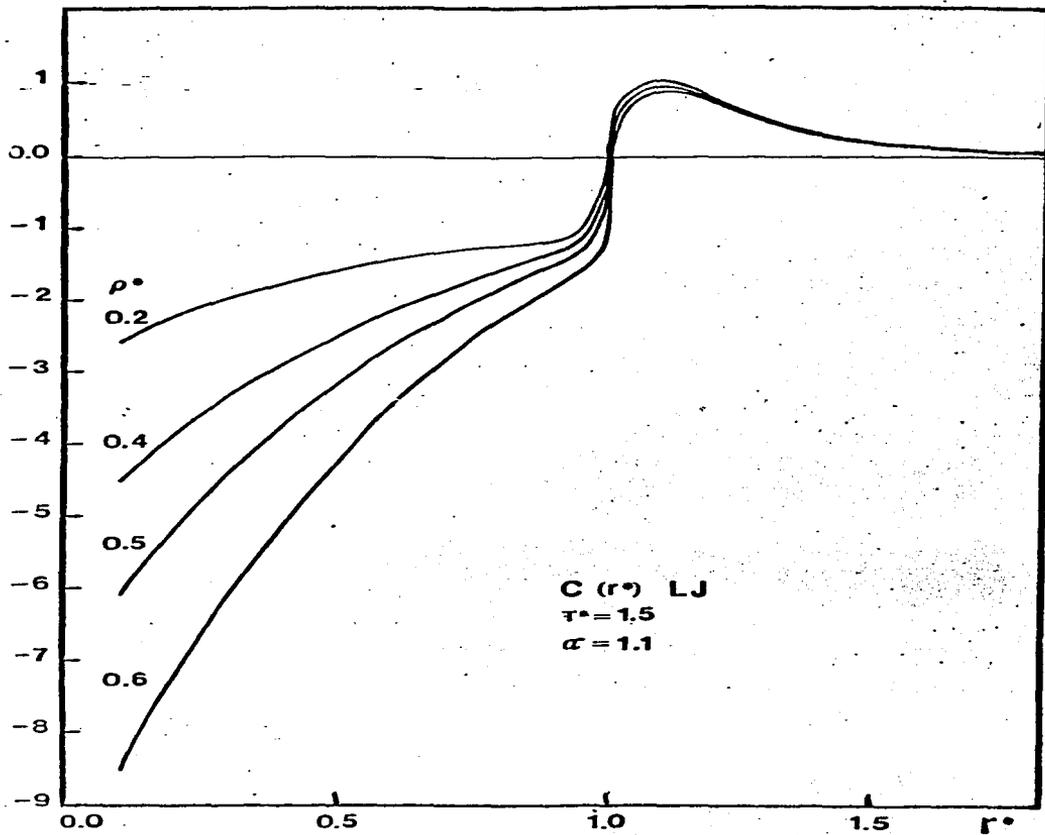


Fig. IV-4

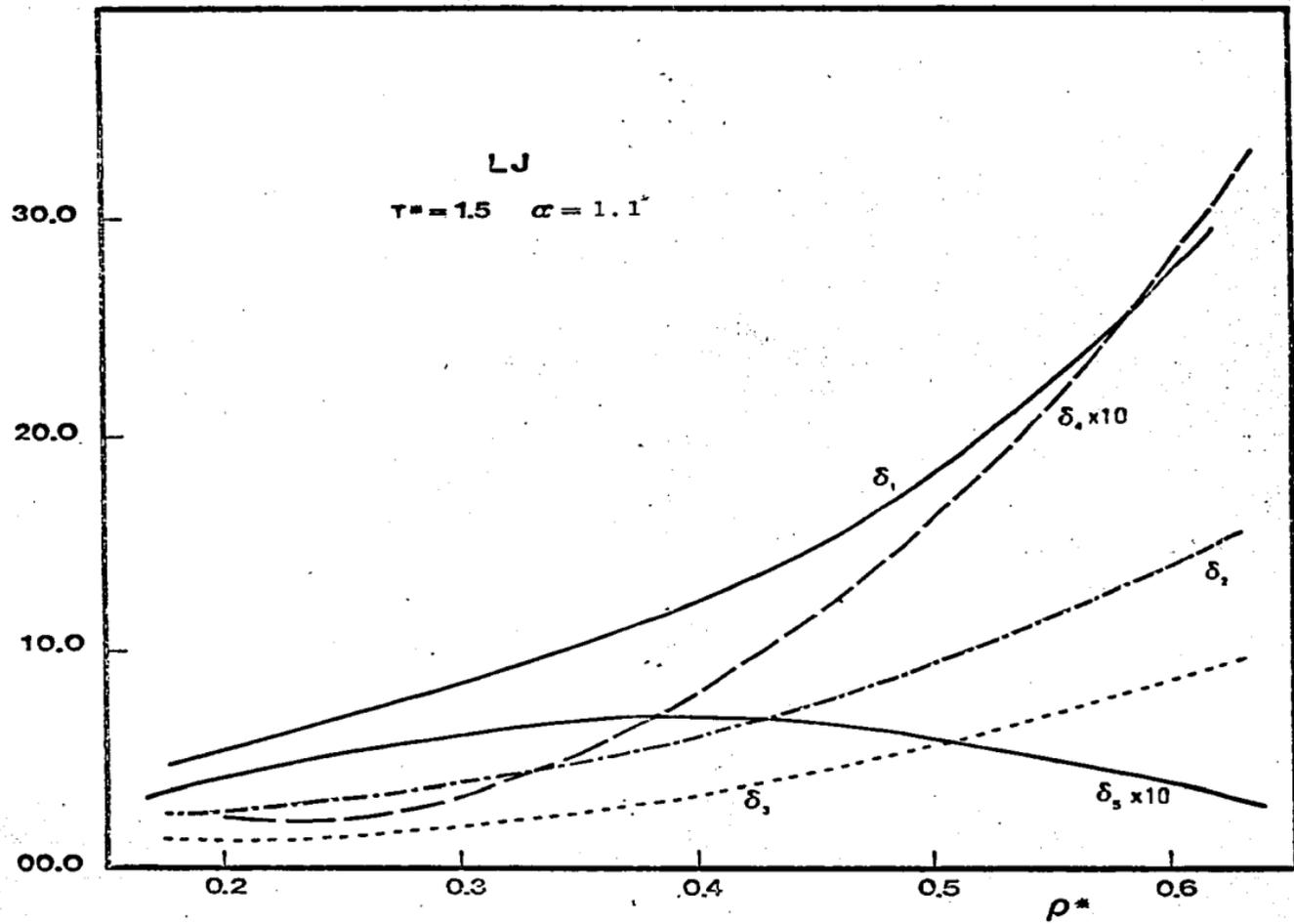


Fig. IV - 5

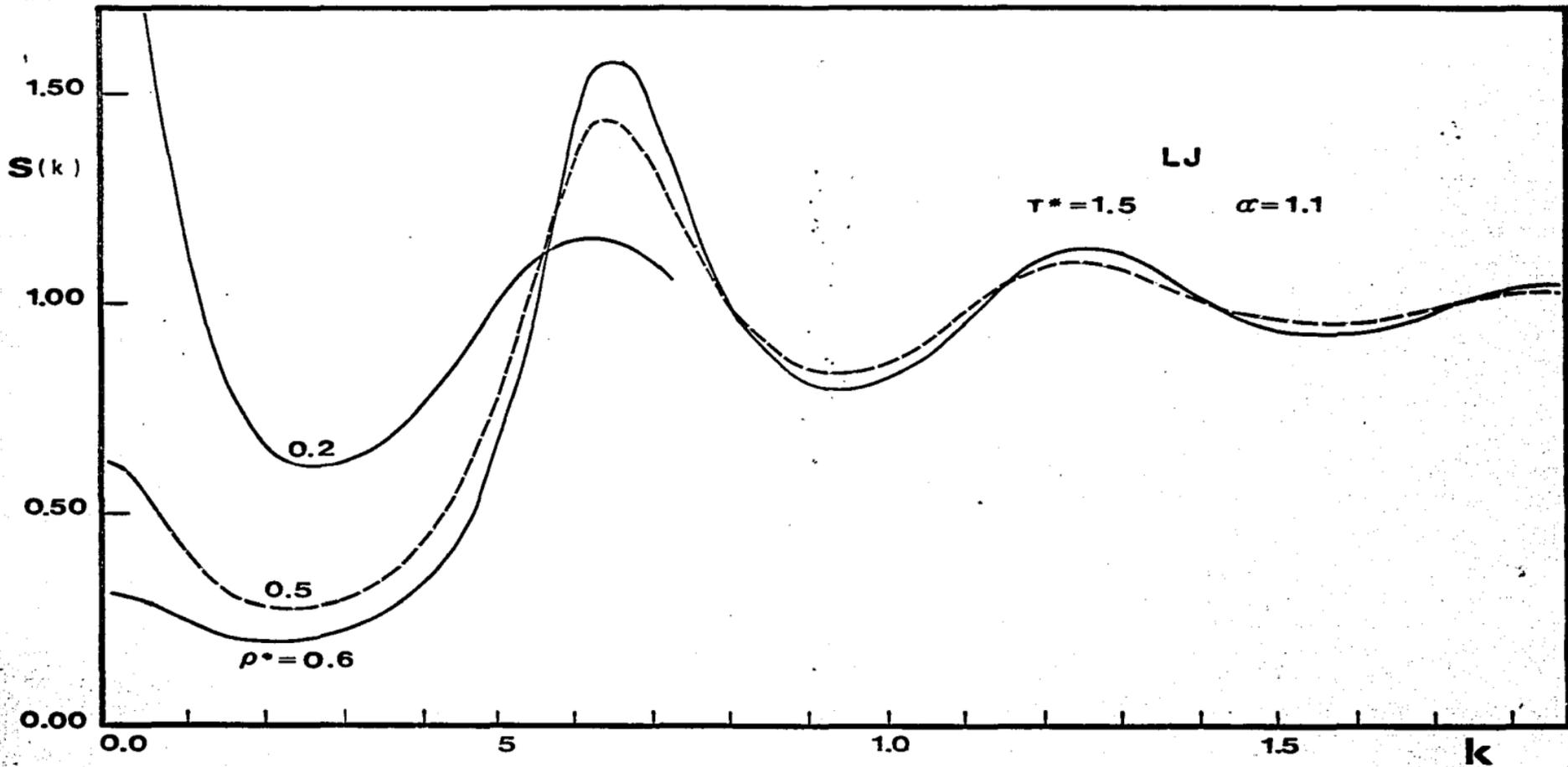


Fig. IV-6

TABLA IV- 2

 $f(r)$ ,  $N_T = 30$ ,  $T^* = 1.5$ 

$r/\sigma$	$\rho\sigma^3 = 0.2$			$\rho\sigma^3 = 0.4$			$\rho\sigma^3 = 0.5$			$\rho\sigma^3 = 0.6$		
	0.9	1.1	TB									
1.0	1.034	1.034	1.054	1.120	1.121	1.140	1.223	1.226	1.244	1.379	1.386	1.402
1.1	1.933	1.913	1.917	1.943	1.930	1.924	2.017	2.004	1.997	2.335	2.118	2.114
1.2	1.702	1.710	1.723	1.609	1.617	1.624	1.597	1.606	1.609	1.593	1.603	1.603
1.3	1.434	1.415	1.427	1.291	1.280	1.284	1.236	1.226	1.230	1.175	1.161	1.170
1.4	1.217	1.225	1.228	1.070	1.077	1.076	1.007	1.014	1.011	0.937	0.945	0.940
1.5	1.114	1.100	1.111	0.969	0.963	0.966	0.906	0.902	0.904	0.841	0.839	0.840
1.6	1.038	1.042	1.046	0.913	0.917	0.917	0.862	0.867	0.865	0.816	0.822	0.817
1.7	1.017	1.007	1.016	0.910	0.905	0.908	0.872	0.870	0.870	0.843	0.846	0.842
1.8	1.002	1.002	1.008	0.923	0.925	0.927	0.903	0.906	0.906	0.897	0.901	0.899
1.9	1.018	1.008	1.018	0.969	0.963	0.967	0.966	0.961	0.963	0.982	0.978	0.979
2.0	1.033	1.030	1.038	1.014	1.014	1.017	1.028	1.028	1.030	1.060	1.058	1.063
2.1	1.054	1.046	1.056	1.055	1.048	1.053	1.074	1.066	1.071	1.107	1.096	1.103
2.2	1.058	1.054	1.062	1.057	1.056	1.059	1.066	1.066	1.069	1.079	1.078	1.083
2.3	1.052	1.046	1.057	1.044	1.040	1.045	1.043	1.038	1.042	1.039	1.030	1.036
2.5	1.031	1.030	1.038	1.005	1.008	1.008	0.990	0.993	0.991	0.970	0.973	0.970
2.7	1.019	1.016	1.024	0.992	0.992	0.994	0.980	0.983	0.981	0.970	0.983	0.972
3.0	1.014	1.001	1.018	1.003	0.999	1.005	1.004	0.999	1.005	1.011	1.000	1.011
3.5	1.006	1.000	1.012	1.001	1.000	1.004	0.998	1.000	1.000	0.994	1.000	0.994

TABLA IV-3

 $g(r)$  $\rho\sigma^3 = 0.6$ ,  $N_T = 30$ ,  $\alpha = 0.9$ 

$r/\sigma$	$RT/\epsilon = 1.4$		$RT/\epsilon = 1.3$		$RT/\epsilon = 1.2$	
	0.9	TB	0.9	TB	0.9	TB
1.0	1.356	1.373	1.331	1.339	1.303	1.330
1.1	2.178	2.157	2.227	2.206	2.283	2.263
1.2	1.612	1.623	1.632	1.644	1.655	1.667
1.3	1.176	1.170	1.176	1.170	1.175	1.169
1.4	0.931	0.934	0.924	0.928	0.916	0.920
1.5	0.835	0.834	0.829	0.828	0.822	0.820
1.6	0.811	0.813	0.806	0.808	0.800	0.803
1.7	0.841	0.839	0.838	0.837	0.836	0.834
1.8	0.896	0.898	0.895	0.897	0.894	0.896
1.9	0.982	0.979	0.983	0.980	0.984	0.981
2.0	1.063	1.066	1.066	1.069	1.070	1.073
2.1	1.112	1.108	1.117	1.114	1.123	1.121
2.2	1.083	1.087	1.088	1.091	1.094	1.097
2.3	1.039	1.037	1.040	1.038	1.041	1.039
2.5	0.968	0.968	0.966	0.966	0.964	0.963
2.7	0.969	0.970	0.968	0.969	0.968	0.968
3.0	1.012	1.015	1.013	1.016	1.015	1.018
3.5	0.994	0.993	0.994	0.993	0.994	0.992

TABLA IV-4

$$g(r) \quad RT/\epsilon = 0.88, \quad \rho\sigma^3 = 0.85, \quad \alpha = 0.9$$

$r/\sigma$	OSE	MBB
1.0	1.849	1.759
1.1	3.039	3.009
1.2	1.447	1.508
1.3	0.813	0.784
1.4	0.586	0.604
1.5	0.652	0.623
1.6	0.707	0.716
1.7	0.859	0.838
1.8	0.956	0.976
1.9	1.133	1.124
2.0	1.238	1.264
2.1	1.252	1.256
2.2	1.051	1.063
2.3	0.905	0.895
2.5	0.882	0.874
2.7	1.000	1.006
3.0	1.056	1.072
3.5	0.988	0.969

TABLA IV-5

$$p_n ; T^* = 1.5, \alpha = 0.9$$

$n/90^3$	0.2	0.4	0.6
1	.428936(+1)	.100383(+2)	.225362(+2)
2	.110120(+1)	.287138(+1)	.732112(+1)
3	.153373	.521299	.207105(+1)
4	-.763238	-.161835(+1)	-.237882(+1)
5	-.102904	-.219588(+1)	-.329903(+1)
6	-.116614(+1)	-.245681(+1)	-.360415(+1)
7	-.101530(+1)	-.210901(+1)	-.279475(+1)
8	-.785778	-.164892(+1)	-.196800(+1)
9	-.419484	-.939775	-.769413
10	-.511104(-1)	-.281532	.176407
11	.292135	.288896	.877921
12	.491816	.538699	.931157
13	.537786	.491192	.510825
14	.442407	.204948	-.196998
15	.315300	.689108(-1)	-.671146
16	.222014	-.214023	-.779097
17	.185242	-.215619	-.595631
18	.162073	-.190312	-.413780
19	.141886	-.161007	-.259851
20	.130897	-.114809	-.101066
21	.138946	-.365743(-1)	.838522(-1)
22	.147800	.271000(-1)	.191192
23	.153063	.681315(-1)	.223436
24	.157006	.947455(-1)	.212703
25	.162113	.112517	.176986
26	.160197	.105073	.886885(-1)
27	.155132	.888476(-1)	.624639(-2)
28	.149458	.704618(-1)	-.618712(-1)
29	.142813	.531271(-1)	-.101932
30	.134244	.346229(-1)	.129456

TABLA IV-6

$$\sigma_n ; T^* = 1.5 \quad \alpha = 0.9$$

$n/\rho\sigma^3$	0.2	0.4	0.6
1	-.106328(+2)	-.163717(+2)	-.288201(+2)
2	-.669262(+1)	-.842357(+1)	-.125582(+2)
3	-.251526	-.649050	-.139826(+1)
4	.781059(+1)	.810201(+1)	.945927(+1)
5	.778670(+1)	.741104(+1)	.746517(+1)
6	.409014	-.226574	-.130339(+1)
7	-.135499(+1)	-.145968(+1)	-.170018(+1)
8	..268667(+1)	.289775(+1)	.356422(+1)
9	.966364	.771289	.473493
10	-.107421(+1)	-.112548(+1)	-.131439(+1)
11	.142616(+1)	.158721(+1)	.200242(+1)
12	.360086	.257012	.620970(-1)
13	-.618219	-.627550	-.714557
14	.106699(+1)	.115441(+1)	.139836(+1)
15	-.233183	-.337738	-.575662
16	-.873526(-1)	-.442638(-1)	.292298(-1)
17	.669761	.685817	.765786
18	-.473422	-.537733	-.708268
19	.379948	.447086	.608400
20	.105312	.591695(-1)	-.274809(-1)
21	-.238459	-.230064	-.236058
22	.437700	.458400	.534439
23	-.267779	-.302372	-.399000
24	.167860	.197020	.269468
25	.953946(-1)	.861150(-1)	.729553(-1)
26	-.203642	-.223290	-.282331
27	.296830	.346542	.471677
28	-.275048	-.349445	-.521619
29	.179671	.268285	.460945
30	-.862960(-1)	-.175555	-.362908

TABLA IV- 8

$$\bar{v}_n ; \rho\sigma^3 = 0.6, \alpha = 0.9$$

$n \backslash T^*$	0.9	1.1	1.3
1	-.293183(+2)	-.289703(+2)	-.289008(+2)
2	-.101504(+2)	-.111905(+2)	-.119858(+2)
3	.794852	-.188420	-.890901
4	.127500(+2)	.112681(+2)	.102360(+2)
5	.996307(+1)	.893027(+1)	.812360(+1)
6	-.934942	-.104012(+1)	-.117618(+1)
7	-.252789(+1)	-.219417(+1)	-.192633(+1)
8	.473898(+1)	.418273(+1)	.382622(+1)
9	.156817(+1)	.110499(+1)	.751122
10	-.197525(+1)	-.169814(+1)	-.148845(+1)
11	.250291(+1)	.227009(+1)	.211936(+1)
12	.913293	.539668	.267641
13	-.139163(+1)	-.110085(+1)	-.886743
14	.190138(+1)	.168400(+1)	.152763(+1)
15	-.246645	-.396418	-.503022
16	-.541534	-.290514	-.108865
17	.142701(+1)	.114248(+1)	.933177
18	-.881287	-.820038	-.764692
19	.469216	.542567	.586345
20	.472980	.245463	.876554(-1)
21	-.660474	-.478419	-.343796
22	.821066	.707537	.616025
23	-.315377	-.369304	-.394521
24	-.243806(-1)	.117210	.209605
25	.563372	.342499	.187311
26	-.760149	-.555285	-.402950
27	.860710	.705281	.579477
28	-.730282	-.663486	-.592854
29	.461399	.493380	.486620
30	-.208673	-.311292	-.352275

TABLA IV-9

$$\frac{\beta U_c}{N} ; RT/c = 1.5$$

$\rho\sigma^3$	TB	OSE1	OSE2	OSE3
0.2	-0.9608	-0.9539	-0.9541	-0.9541
0.4	-1.7985	-1.7936	-1.7941	-1.7940
0.5	-2.2119	-2.2092	-2.2096	-2.2096
0.6	-2.6276	-2.6261	-2.6266	-2.6266

TABLA IV - 10

$$\beta I_n' ; kT/e = 1.5, \alpha = 1.1$$

$\frac{90^3}{n}$	0.2	0.4	0.5	0.6
0	-.46784	-.46751	-.46718	-.46667
1	.01460	.01466	.01472	.01481
2	.11934	.11984	.12033	.12107
3	.40373	.40546	.40717	.40976
4	.53898	.54180	.54463	.54888
5	-.30919	-.30788	-.30656	-.30457
6	-1.7925	-1.7943	-1.7960	-1.7987
7	-1.6622	-1.6633	-1.6644	-1.6661
8	.08706	.08891	.09076	.09356
9	.12785	.12790	.12796	.12804
10	-1.0202	-1.0219	-1.0236	-1.0261
11	-.15640	-.15513	-.15385	-.15192
12	.37070	.37109	.37150	.37209
13	-.68349	-.68504	-.68661	-.68897
14	-.06159	-.06032	-.05902	-.05707
15	.31136	.31136	.31136	.31136
16	-.58064	-.58183	-.58305	-.58487
17	.15202	.15349	.15498	.15723
18	.11677	.11602	.11525	.11408
19	-.46793	-.46830	-.46873	-.46933
20	.33811	.33944	.34063	.34254
21	-.16922	-.17033	-.17195	-.17403
22	-.20275	-.20141	-.20129	-.20017
23	.32415	.32585	.32466	.32503
24	-.37337	-.37136	-.37551	-.37713
25	.15035	.15751	.15304	.15509
26	.04381	.05273	.04181	.04027
27	-.27696	-.26189	-.27650	-.27613
28	.30950	.32952	.31071	.31162
29	-.27293	-.25234	-.27527	-.27704
30	.07594	.09749	.07844	-.08036

TABLA IV- 11

$\rho\sigma^3$	TB	OSE1	OSE2	OSE3
0.2	0.6144	0.6192	0.6182	0.6189
0.4	0.5567	0.5620	0.5609	0.5613
0.5	0.7342	0.7402	0.7393	0.7393
0.6	1.1491	1.1530	1.1518	1.1518

TABLA IV-12.

$$\beta I_n ; \quad \kappa T/\epsilon = 1.5, \quad \alpha = 1.1$$

$n / 90^3$	0.2	0.4	0.5	0.6
0	-1.6087	-1.6152	-1.6216	-1.6312
1	-1.5786	-1.5830	-1.5874	-1.5939
2	-13.980	-14.016	-14.051	-14.104
3	-54.791	-54.915	-55.039	-55.224
4	-108.18	-108.38	-108.59	-108.89
5	-86.692	-86.786	-86.881	-87.024
6	37.699	37.828	37.957	38.150
7	90.748	90.826	90.905	91.023
8	-13.966	-14.099	-14.232	-14.432
9	-40.723	-40.727	-40.731	-40.736
10	52.367	52.488	52.610	52.792
11	12.668	12.577	12.485	12.347
12	-40.473	-40.502	-40.530	-40.573
13	36.644	36.756	36.869	37.038
14	7.4480	7.3562	7.2632	7.1233
15	-31.890	-31.890	-31.890	-31.890
16	35.626	35.712	35.799	35.930
17	-8.1607	-8.2665	-8.3739	-8.5352
18	-16.856	-16.802	-16.747	-16.664
19	32.732	32.760	32.789	32.832
20	-23.814	-23.906	-23.996	-24.133
21	5.4322	5.5241	5.6286	5.7776
22	17.022	16.957	16.917	16.837
23	-26.198	-26.249	-26.234	-26.261
24	23.891	23.899	24.045	24.161
25	-8.4384	-8.6649	-8.6320	-8.7788
26	-7.8466	-7.9979	-7.7029	-7.5928
27	21.1152	20.767	21.082	21.055
28	-23.043	-23.522	-23.130	-23.195
29	16.813	16.409	16.981	17.108
30	-3.1666	-3.7113	-3.3468	-3.4841

TABLA IV- 13

$$\beta \left( \frac{\partial p}{\partial g} \right)_T ; kT/\epsilon = 1.5$$

$g\sigma^3$	TB	OSE1	OSE2	$\bar{s}'(0)$
0.2	0.3334	0.4546	0.4528	0.4528
0.4	0.5761	0.8143	0.8074	0.8074
0.5	1.3123	1.6115	1.6115	1.6116
0.6	2.8587	3.2659	3.2399	3.2398

TABLA IV-14

$$RT/\epsilon = 1.5, \alpha = 1.1$$

---

n	$\beta I_n''$
1	1.3313
2	1.6305
3	1.8230
4	1.9691
5	2.0885
6	2.1904
7	2.2799
8	2.3599
9	2.4325
10	2.4992
11	2.5609
12	2.6185
13	2.6725
14	2.7234
15	2.7716
16	2.8174
17	2.8611
18	2.9029
19	2.9429
20	2.9814
21	3.0184
22	3.0541
23	3.0886
24	3.1220
25	3.1544
26	3.1858
27	3.2163
28	3.2459
29	3.2748
30	3.3029

---

## V.- Lennard Jones Repulsivo(LJR)

### V.1.- Antecedentes.

En toda teoría de perturbaciones del estado líquido es indispensable la elección de un sistema de referencia con potencial  $u_0(r)$ . En cada caso es necesario escribir al potencial  $u(r)$  en cuestión como

$$u(r) = u_0(r) + u_1(r) \quad (5.1)$$

en donde  $u_1(r)$  es el potencial de perturbación. Cuando se tratan potenciales con coraza repulsiva impenetrable, la elección  $u_0(r)$  como el potencial de esfera dura es directa. Sin embargo en el tratamiento de potenciales con coraza blanda aparecen varias posibilidades<sup>(1,2,3)</sup>. En particular Weeks, Chandler y Andersen<sup>(4)</sup> y Gubbins et. al.<sup>(5)</sup> escogieron para el potencial LJ (12,6),  $u(r)$ , que

$$\begin{aligned} u_0(r) &= u(r) + \epsilon, \quad r < R_m, \\ &= 0, \quad r > R_m. \end{aligned} \quad (5.2)$$

En la elección anterior  $R_m = 2^{1/6}\sigma$  es el valor de  $r$  en el mínimo de  $u(r)$ . Con esa elección resulta que

$$\begin{aligned} u_1(r) &= -\epsilon, \quad r < R_m \\ &= u(r), \quad r > R_m. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Al potencial  $u_0(r)$  definido en (5.2) suele llamársele "Lennard-Jones Repulsivo"(LJR) y el conocimiento de sus propiedades es esencial si se utiliza como sistema de referencia. Por esta razón es de

interés el cálculo de las funciones de correlación de este sistema. Verlet<sup>(6)</sup> y Schofield<sup>(7)</sup> han obtenido esas funciones mediante el método de Dinámica Molecular para algunos puntos del diagrama termodinámico mientras que Barker y Henderson<sup>(8)</sup> utilizaron el método de Monte Carlo con el mismo propósito. Por otra parte Chandler y Weeks<sup>(4)</sup> y Gubbins et. al.<sup>(5)</sup> hicieron cálculos de perturbaciones en los que tomaron a la solución PY de esferas duras como referencia. Estos cálculos fueron posteriormente corregidos por Verlet y Weis<sup>(6)</sup> para eliminar los efectos introducidos por el uso de la aproximación PY para esferas duras como sistema de referencia. Las soluciones de la ecuación integral PY para el potencial LJR son escasas en la literatura.

- V.2.- Aplicación del Método OSE al potencial LJR<sup>(10)</sup>. El método OSE, planteado en el capítulo II y aplicado a los sistemas Gaussiano y LJ en los capítulos III y IV respectivamente, fué también usado para obtener soluciones de la ecuación PY del sistema LJR. Al igual que en el caso de LJ se utilizaron 30 coeficientes en los desarrollos (2.1) y (2.2) para obtener una precisión mejor del 1% para varios estados en los intervalos  $\rho\sigma^3 \approx 0.8446$  y  $RT/\epsilon \geq 0.729$ . En la Fig. V.-1 presentamos la comparación de los resultados obtenidos para la función  $g(r)$  en un punto de densidad intermedia,  $\rho\sigma^3 = 0.45$  y alta temperatura,  $RT/\epsilon = 1.552$ , con los obtenidos mediante teoría de perturbaciones a partir de esferas duras y utilizando el mé-

todo de Barker y Henderson para el cálculo del diámetro efectivo. En la Fig. V-2 se muestran resultados similares para un punto de alta densidad,  $\rho\sigma^3 = 0.8446$  y baja temperatura,  $kT/\epsilon = 0.729$ . En esta última figura se muestran también los resultados de Dinámica Molecular<sup>(7)</sup> y de perturbaciones utilizando el diámetro efectivo a la manera de Barker y Henderson y a la de Weeks, Chandler y Andersen. En ambas gráficas se ve que la concordancia de los resultados de perturbaciones con la solución PY es muy buena, debiéndose esto tal vez a que los primeros fueron obtenidos utilizando a la solución PY de esferas duras como sistema de referencia. Esta coincidencia sugiere la posibilidad de utilizar a la solución PY del sistema LJR como referencia en cálculos de perturbaciones. Dicha posibilidad se ve reforzada por el hecho de que la aproximación PY es muy buena para este sistema. Lo anterior puede verse en la Fig. V-2, pues la concordancia entre la solución PY y los datos de Dinámica Molecular es excelente. Este resultado confirma lo expresado en Capítulo I cuando se afirmó que la aproximación PY es buena para potenciales repulsivos. En la Tabla V-1 se dan los valores de los coeficientes  $\delta_n$  y  $\sigma_n$  para el estado de  $\rho\sigma^3 = 0.8446$  y  $kT/\epsilon = 0.729$ . Al igual que para el MG y el LJ la variación de esos coeficientes con temperatura y densidad es sencilla. Es interesante también la comparación de las funciones  $g(r)$  de los sistemas LJ, LRJ a la misma densidad y temperatura. En la Fig. V-3 se muestran las gráficas de  $g(r)$  para ambos sistemas a la densidad

$\rho\sigma^3 = 0.6$  y temperatura  $kT/\epsilon = 1.5$  .

Es evidente que la parte atractiva en el potencial de interacción del sistema LJ se manifiesta en una  $g(r)$  con picos más pronunciados que los correspondientes al sistema LJR.

## REFERENCIAS.

- 1) D.A. McQuarrie and J.L. Katz, J. Chem. Phys. 44, 2393 (1966).
- 2) J.A. Barker and D. Henderson, Accounts Chem. Res., 4, 303 (1971); "Physical Chemistry, An Advanced Treatise", Vol. 8 A, ch. 6, ed. H. Eyring, D. Henderson and W. Jost. Academic Press, New York, 1971.  
D. Henderson and J. A. Barker, Phys. Rev. A1, 1266 (1970);  
R.O. Watts and D. Henderson J. Chem. Phys., 50, 1651 (1969);  
J.A. Barker and D. Henderson, J. Chem. Phys. 47, 4714 (1967);  
Mol. Phys. 14, 587 (1968);  
W. R. Smith, Phys. Soc. Japan Suppl., 26, 284 (1969).
- 3) G. A. Mansori and F.B. Canfield, J. Chem. Phys., 51, 4958 (1969); 51, 4967 (1969); 51, 5295 (1969); 53, 1618 (1970).
- 4) D. Chandler and J. D. Weeks, Phys. Rev. Letters, 25, 149 (1970);  
J. D. Weeks, D. Chandler and H. C. Andersen.  
J. Chem Phys. 54, 5237 (1971).
- 5) K. E. Gubbins, W.R. Smith, M.K. Tham and E. W. Toppel, Mol. Phys. 22, 1089 (1971).
- 6) L. Verlet, Phys. Rev. 165, 201, (1968).
- 7) P. Schofield (1971). veáse ref. 5).
- 8) J.A. Barker and D. Henderson, Phys. Rev. A4, 806 (1971).
- 9) L. Verlet and J.J. Weis, Phys. Rev. A5, 939 (1972).
- 10) L. Mier y Terán and Fernando del Rfo, J. Chem. Pys. 72, 1044 (1980).

TEXTOS DE LAS FIGURAS.

FIG. V.1.- Función radial de distribución,  $g(r)$ , para el potencial LJR.  $kT/\epsilon = 1.552$ ,  $\rho\sigma^3 = 0.45$ ; o, aproximación PY calculada con OSE (30 - coeficientes); —, resultados de la teoría de perturbaciones a partir de la  $g(r)$  de esferas duras usando el diámetro efectivo a la manera de Barker y Henderson, Ref. 5.

FIG. V.2.- Función radial de distribución,  $g(r)$ , para el potencial LJR.  $kT/\epsilon = 0.729$ ,  $\rho\sigma^3 = 0.8446$ . —, aproximación PY calculada con OSE (30 coeficientes,  $\alpha = 1.1$ ); ●, datos de Dinámica Molecular tomados de Ref. 5; ....., resultados de perturbaciones con diámetro de WCA; ----, con diámetro BH.

FIG. V.3.- Función radial de distribución,  $g(r)$ , para los sistemas LJ y LJR a la misma densidad y temperatura;  $kT/\epsilon = 1.5$ ,  $\rho\sigma^3 = 0.6$ . ----, LJ; —, RLJ.

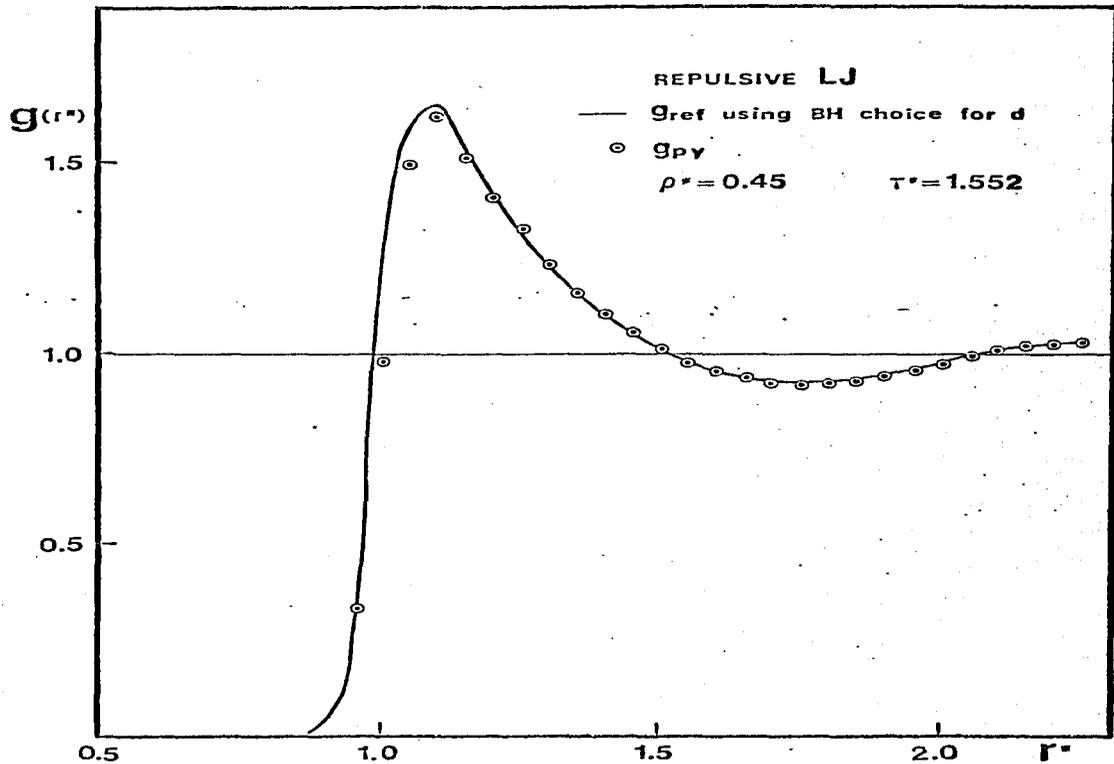


FIG.V-1

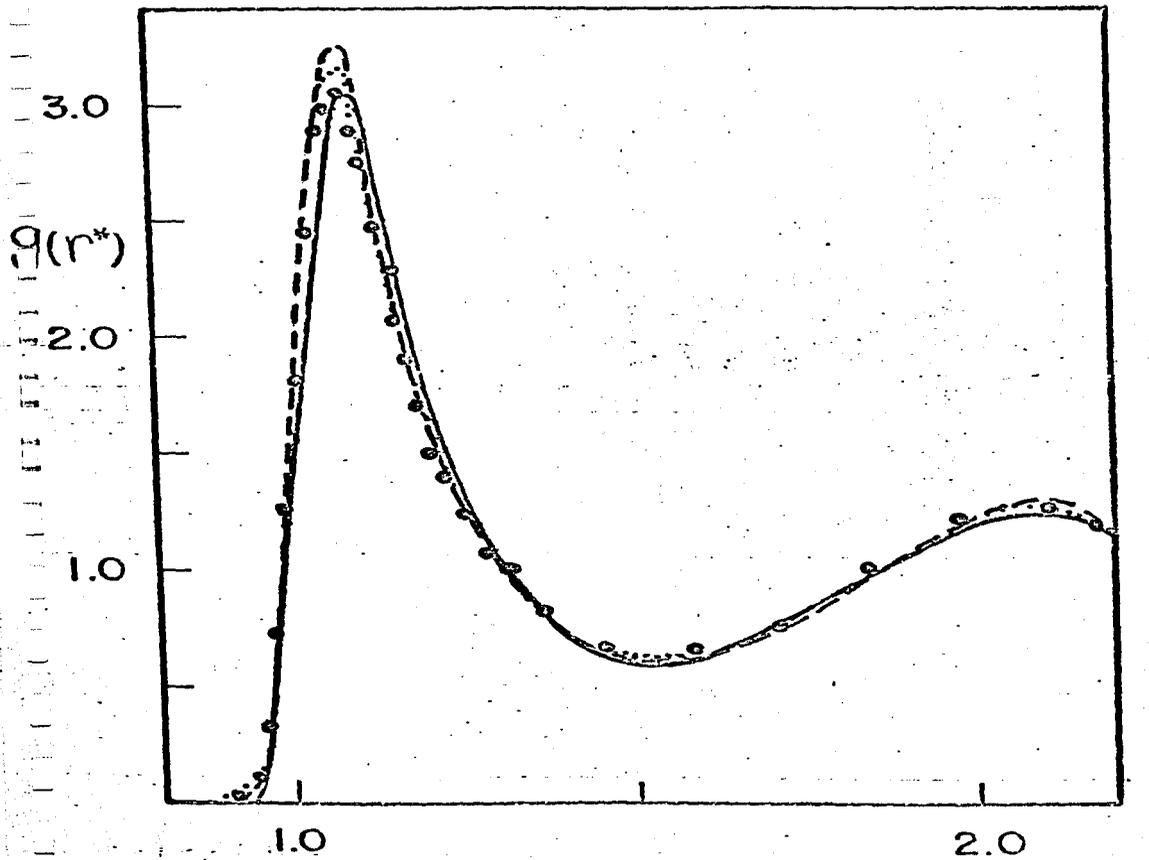


FIG. V-2

$r^*$

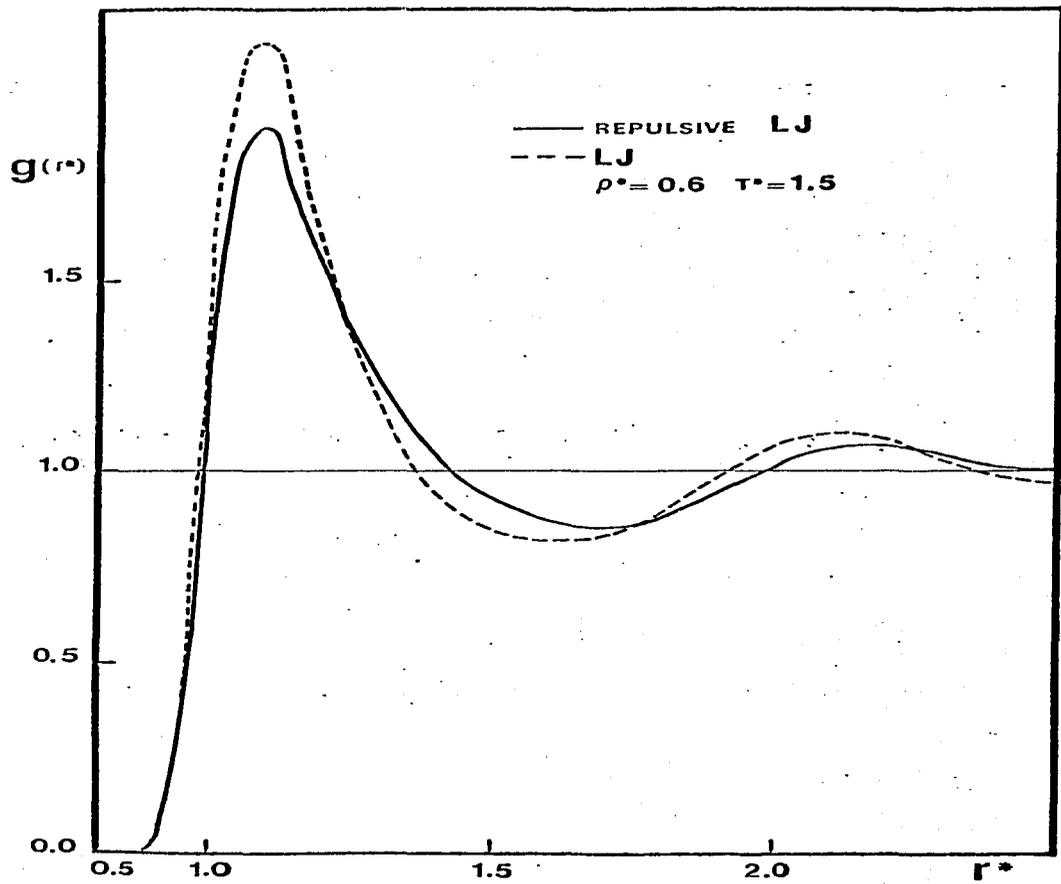


FIG. V- 3

TABLA V. 1

LJR:  $\rho\sigma^3 = 0.8446$ ,  $kT/\epsilon = 0.729$ ,  $\alpha = 1.1$ 

$n$	$\delta_n$	$\sigma_n$
1	0.166193(+3)	-0.172812(+3)
2	0.103448(+3)	-0.111007(+3)
3	0.649319(+2)	-0.706724(+2)
4	0.317550(+2)	-0.307663(+2)
5	0.125615(+2)	-0.194360(+1)
6	0.625363	0.120363(+2)
7	-0.375343(+1)	0.425411(+1)
8	-0.541463(+1)	-0.613616(+1)
9	-0.476435(+1)	-0.229815(+1)
10	-0.376695(+1)	0.488103(+1)
11	-0.207726(+1)	-0.531463
12	-0.611926	-0.317068(+1)
13	0.912725	0.239459(+1)
14	0.202179(+1)	0.674330
15	0.290275(+1)	-0.243392(+1)
16	0.318804(+1)	0.166797(+1)
17	0.292612(+1)	0.313811
18	0.185458(+1)	-0.163090(+1)
19	0.309716	0.145521(+1)
20	-0.123266(+1)	-0.267061
21	-0.214403(+1)	-0.896481
22	-0.234227(+1)	0.129240
23	-0.196035(+1)	-0.843148
24	-0.146747(+1)	-0.548832(-2)
25	-0.973482	0.692060
26	-0.443319	-0.895862
27	0.183634	0.609823
28	0.767870	-0.417748(-1)
29	0.128468(+1)	-0.518902
30	0.114944(+1)	0.867567

## VI.-SOLUCION DE LA ECUACION PY EN LA REGION ESPINODAL DE UN FLUIDO LJ.

### V.1.- Región Espinodal de la Transición Líquido- Gas.

Considérese la transición de primer orden que se lleva a cabo en un gas que es comprimido isotérmicamente a una temperatura inferior a la crítica. Una vez que se llega a cierta densidad  $\rho_0$ , el gas empieza a condensarse en un líquido de mayor densidad  $\rho_L$ . Este fenómeno, que se realiza a presión constante, está representado esquemáticamente en la Fig. VI-1.a) En los estados de densidad intermedia,  $\rho_0 \leq \rho \leq \rho_L$ , coexisten en equilibrio estable las fases líquida y vapor a la presión de saturación  $p_\sigma$ .

Experimentalmente se demuestra que bajo ciertas condiciones es posible comprimir al gas hasta una presión superior a  $p_\sigma$  sin que se produzca de inmediato la condensación. A esos estados del gas se les conoce con el nombre de "vapor sobreenfriado". De manera menos fácil es también posible la obtención del líquido sobrecalentado" a una presión inferior a  $p_\sigma$ . Ambos son estados metaestables del fluido, pues basta una perturbación interna o externa lo suficientemente grande para que decaigan al estado de dos fases que les corresponde. Los estados metaestables, a pesar de carecer de estricta estabilidad termodinámica, pues les corresponde siempre un estado estable de dos fases con menor energía libre, poseen la propiedad de ser uniformes en densidad.

Otro hecho experimental importante es el de que no es posible cruzar la región de dos fases por una trayectoria de estados metaestables. Esto quiere decir que metaestabilidad se va reduciendo gradualmente conforme el sistema se adentra en la región de dos fases, hasta llegar a una región de completa inestabilidad. Una vez allí, el sistema se desdobra inevitablemente en dos fases coexistentes en equilibrio.

Es posible afirmar que la vida media de los estados estables es infinita, que la de los estados metaestables es finita y que los estados inestables tienen vida media nula.

Por otra parte, la interfase que separa a un líquido que coexiste con su vapor no es infinitamente abrupta; es una región del fluido en la que  $\rho$  cambia repentina pero continuamente desde la densidad  $\rho_L$  a la densidad  $\rho_G$ . Se trata entonces de una no uniformidad en el fluido que no es susceptible de ser estudiada por la Mecánica Estadística de los fluidos uniformes. De lo anterior nace la necesidad de desarrollar teorías ad hoc. para ese tipo de sistemas. En las teorías de los fluidos no uniformes es necesario tratar estados de equilibrio con una densidad para la cual hay más de una fase. Por esa razón, en esas teorías aparece la idea de asociar a estados de la región de coexistencia un fluido uniforme a la misma temperatura y con la densidad media del estado de dos fases. Otra forma de expresar lo anterior es hablar de la "continuación analítica" de la ecuación de estado en la región de dos fases. A pesar de que la validez de esa idea ha sido puesta en duda<sup>(1)</sup> hay dos indicios de la existencia de ese fluido uniforme. El primer indicio es el resultado del "experimento" de Monte Carlo hecho por Hansen y Verlet<sup>(2)</sup>.

En esa simulación de computadora Hansen y Verlet construyeron a un fluido LJ a ser siempre uniforme en la región de dos fases. De esta manera encontraron un camino reversible para unir los estados líquido y vapor a ambos lados de la curva ortobárica. Las isotermas así obtenidas para el diagrama  $p$  v.s.  $p$ , son del tipo - Van der Waals. El segundo indicio <sup>(3)</sup> corresponde al hecho de que las teorías de perturbaciones del estado líquido puedan predecir con éxito la región de transición cuando utilizan como sistema de referencia a un fluido uniforme de esferas duras. Es decir, usando teoría de perturbaciones es posible calcular la "continuación - analítica" de las funciones termodinámicas en la región de dos fases. En la figura VI-1b) se muestran las regiones metaestable  $(\frac{\partial p}{\partial V})_T > 0$ , e inestable,  $(\frac{\partial p}{\partial V})_T < 0$ , de una isoterma típica. Aparecen también en ella los dos puntos espinodales o espinodos,  $(\frac{\partial p}{\partial V})_T = 0$ .

En isotermas de Van der Waals es siempre posible emplear la construcción de Maxwell para determinar la presión de equilibrio en la región de dos fases y por lo tanto, la curva ortobárica, Fig. VI-2.-a). Esa construcción corresponde al trazo de una línea recta conectando los puntos con  $p_L$  y  $p_G$ , en la gráfica de energía libre de Helmholtz  $F$ , Fig. VI-2-b). En esa gráfica, la región inestable se distingue por tener una  $(\frac{\partial^2 F}{\partial p^2})_T < 0$ , mientras que a los espinodos les corresponde una  $(\frac{\partial^2 F}{\partial p^2})_T = 0$ . En la Fig. VI-2.-c) aparecen la curva ortobárica y la curva espinodal. Esta última es el lugar geométrico de los espinodos y a su interior se le conoce como "región espinodal".

## VI.2.- Teoría de Van der Waals.

En el año de 1894 Van der Waals<sup>(4)</sup> propuso una teoría de la termodinámica de los fluidos no uniformes que posteriormente fue retomada y extendida por Cahn y Hilliard<sup>(5)</sup>. Considérese un sistema no uniforme de volumen  $V$  a temperatura  $T$ , caracterizado por una densidad local de partículas  $\rho(\vec{r})$ . Las propiedades de equilibrio de este sistema, a volumen y temperatura constantes, se pueden determinar minimizando la energía libre de Helmholtz total  $\mathcal{F}$ , la cual es a su vez una funcional de  $\rho(\vec{r})$ . Definiendo a  $f(\vec{r})$  como la densidad de energía libre en la posición  $\vec{r}$  del fluido, podemos escribir a  $\mathcal{F}$  como

$$\mathcal{F} = \int f(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (6.1)$$

Ahora bien, si  $f^+[\rho(\vec{r})]$  denota la densidad de energía libre de Helmholtz de un fluido uniforme de densidad  $\rho = N/V$ , constreñido a ser una fase en la región de dos fases, Van der Waals supuso que

$$f(\vec{r}) = f^+[\rho(\vec{r})] + A[\nabla\rho(\vec{r})]^2, \quad A > 0. \quad (6.2)$$

La constante  $A$  puede depender de la temperatura pero no de  $\rho(\vec{r})$ . Es evidente que la existencia de la función  $f^+[\rho(\vec{r})]$  está supeditada a la validez de la "continuación analítica" comentada en la sección anterior. Por otra parte, el término  $[\nabla\rho(\vec{r})]^2$  de la teoría de Van der Waals es el primero de lo que debía de ser una serie infinita<sup>(1)</sup> en potencias y productos

de las derivadas de  $\rho(\vec{r})$ . Por esta razón se piensa que esa teoría es válida solamente cuando las variaciones en la densidad son pequeñas en grandes extensiones del fluido.

Más recientemente, Abraham<sup>(6)</sup> desarrolló la llamada "teoría generalizada de Van der Waals" en la que

$$f(\vec{r}) = f^+[\rho(\vec{r})] + \frac{\rho(\vec{r})}{2} \int_V [\rho(\vec{r} + \vec{r}') - \rho(\vec{r})] g^+(r', \rho(\vec{r})) u(r) dr' \quad (6.3)$$

en donde  $g^+(r', \rho(\vec{r}))$  es la función radial de distribución del fluido uniforme a la densidad  $\rho(\vec{r})$  y  $u(\vec{r})$  es el potencial de interacción entre pares. La expresión de Van der Waals(6.2) puede ser obtenida de la ec. (6.3) por medio de un desarrollo de Taylor de la función  $\rho(\vec{r} + \vec{r}')$  alrededor del punto  $\vec{r}$  truncado hasta el término  $[\nabla \rho(\vec{r})]^2$ . Con esto, la constante A puede ser identificada como

$$A = -\frac{1}{12} \int_V (r')^2 g^+(r', \rho_0) u(r') dr'. \quad (6.4)$$

Del desarrollo anterior es posible entender mejor porqué la Teoría de Van der Waals es válida solamente cuando hay variaciones muy pequeñas en la densidad sobre grandes extensiones del fluido.

VI.3.- Estabilidad de un Fluido Ante Fluctuaciones Infinitesimales de la Densidad.

Como producto de una fluctuación infinitesimal en la densidad de un fluido que inicialmente es uniforme, se da un cambio  $\Delta \mathcal{F}$  en la energía libre de éste. Considérese una fluctuación infinitesimal con forma de la serie de Fourier

$$\rho(\vec{r}) - \rho_0 = \sum_{\vec{k}} \rho_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (6.5)$$

en donde  $\rho_0$  es la densidad inicial del fluido. Llevando a cabo un desarrollo de  $f^+(\rho)$  alrededor de la densidad  $\rho_0$  se obtiene que

$$f^+(\rho) \cong f(\rho_0) + (\rho - \rho_0) \left( \frac{\partial f^+}{\partial \rho} \right)_0 + \frac{1}{2} (\rho - \rho_0)^2 \left( \frac{\partial^2 f^+}{\partial \rho^2} \right)_0, \quad (6.6)$$

donde el desarrollo ha sido truncado a segundo orden ante la suposición de que  $\rho - \rho_0$  es pequeña. El cambio  $\Delta \mathcal{F}$  que ocurre en la energía libre del fluido es, según las ecs. (6.5), (6.6)

$$\Delta \mathcal{F} = \sum_{\vec{k}} \Delta \mathcal{F}_{\vec{k}} = \frac{V}{2} \sum_{\vec{k}} \left\{ \left( \frac{\partial^2 f^+}{\partial \rho^2} \right)_0 + \rho(k) \right\} |\rho_{\vec{k}}|^2 \quad (6.7)$$

en donde la función  $\mathcal{L}(k)$  que resulta, es para la -  
teoría de Van der Waals, ec. (6.2),

$$\mathcal{L}_{\text{vdw}}(k) = 2Ak^2 \quad (6.8)$$

y para la teoría de Abraham, ec. (6.3)

$$\mathcal{L}_A(k) = 4\pi \int_0^\infty [\cos(kw) - 1] \Omega_0(w) dw. \quad (6.9)$$

En esta última expresión

$$\Omega_0(w) = \int_{|w|}^\infty u(z) g^+(z, \rho_0) z dz. \quad (6.10)$$

Es de notarse que la función  $\mathcal{L}(k)$  es siempre positiva  
y por lo tanto, en la región en que  $\left(\frac{\partial^2 f^+}{\partial \rho^2}\right)_0 > 0$   
 $\Delta \mathcal{F}_k^+ > 0$  para toda  $k$ .

En ese caso el fluido es estable ante fluctuaciones si-  
nusoidales infinitesimales de cualquier longitud de onda.  
Sin embargo, dentro de la región espinodal, en donde -  
 $\left(\frac{\partial^2 f^+}{\partial \rho^2}\right)_0 < 0$ , el fluido es inestable ante fluctua-  
ciones infinitesimales cuya longitud de onda sea mayor  
que una longitud crítica  $\lambda_c = 2\pi/k_c$  tal que

$$-\left(\frac{\partial^2 f^+}{\partial \rho^2}\right)_0 = \mathcal{L}(k). \quad (6.11)$$

Para la teoría de Van der Waals  $\lambda_c$  toma el valor

$$\lambda_c = \left[ -\frac{8\pi^2 A}{\left(\frac{\partial^2 f^+}{\partial \rho^2}\right)_0} \right]^{1/2}, \text{vdW} \quad (6.12)$$

que es el resultado obtenido por Cahn<sup>(7)</sup> en su estudio de la descomposición espinodal. Para la generalización desarrollada por Abraham, el cálculo de la  $\lambda_c$  requiere resolver la ecuación

$$-\left(\frac{\partial^2 f^+}{\partial \rho^2}\right)_0 = 4\pi \int_0^\infty [\cos(k_c \omega) - 1] \Omega_0(\omega) d\omega. \quad (6.13)$$

De acuerdo con todo esto, Abraham<sup>(3)</sup> calculó la  $\lambda_c$  de un fluido LJ en varias combinaciones de temperatura y densidad dentro de la región espinodal.

En el tratamiento descrito aquí no hemos considerado fluctuaciones en la densidad que sean grandes en magnitud y muy localizadas espacialmente. Este tipo de fluctuaciones, altamente no-lineales, si son suficientemente grandes, son las responsables de que un fluido en un estado metaestable decaiga en dos fases estables.

#### VI.4.- Teoría de la Opalescencia Crítica.

En el punto crítico de la transición líquido-gas, en donde las densidades de las dos fases que coexisten

son iguales, la compresibilidad  $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$  y el calor específico  $C_p$  se vuelven infinitos. Conforme el sistema se aproxima al punto crítico, el menisco que separa a las dos fases se vuelve difuso y su observación difícil debido a una gran cantidad de luz dispersada. Esta última se manifiesta como una completa opacidad cuando el sistema llega al punto crítico. A ese fenómeno se le conoce con el nombre de "opalescencia crítica". La teoría de esta dispersión, que fué desarrollada por Ornstein y Zernike<sup>(8)</sup>, atribuye este fenómeno a que las fluctuaciones en la densidad se vuelven infinitas. Landau y Lifshitz<sup>(9)</sup> trataron el problema de la opalescencia crítica aplicando la teoría de las fluctuaciones en la aproximación de Van der Waals, ec. (6.2). Ellos tomaron a la probabilidad de ocurrencia de una fluctuación que cause un cambio de energía libre  $\Delta F$  como proporcional a  $\exp[-\beta \Delta F]$ . Con esto se obtiene que el valor promedio del cuadrado del coeficiente  $\rho_k$  en la expresión (6.5) está dado por

$$\langle |\rho_k|^2 \rangle = \frac{1}{\beta V \left[ \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2} \right)_0 + 2A k^2 \right]} \quad (6.14)$$

en donde  $\left( \frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2} \right)_0 \geq 0$  para fluctuaciones estables.

Y ya que el factor de estructura  $S(k)$  está dado por

$$S(k) = \frac{V}{\rho_0} \langle |\rho_k|^2 \rangle \quad (6.15)$$

obtuvieron que

$$S_L(k) = \frac{1}{\beta P_0 \left( \left( \frac{\partial^2 P}{\partial P^2} \right)_0 + \mathcal{L}_{vdw}(k) \right)} \quad (6.16)$$

En donde  $\mathcal{L}_{vdw}(k)$  es la función  $\mathcal{L}(k)$  de Van der Waals de la ec. (6.8). Para la teoría generalizada de Van der Waals desarrollada por Abraham<sup>(6)</sup>, el factor de estructura está dado por

$$S_A(k) = \frac{1}{\beta P_0 \left( \left( \frac{\partial^2 P}{\partial P^2} \right)_0 + \mathcal{L}_A(k) \right)}, \quad (6.17)$$

en donde la  $\mathcal{L}_A(k)$  está definida por la ec. (6.9). En ambos casos, dentro de la región espinodal en la que  $\left( \frac{\partial^2 P}{\partial P^2} \right)_0 < 0$ , las expresiones (6.16) y (6.17) predicen la existencia de un polo en el factor de estructura. La localización de ese polo corresponde a la longitud crítica  $\lambda_c = 2\pi/k_c$  de las ecs. (6.12) y (6.13), respectivamente.

Por otra parte, el factor de estructura que se obtiene de la relación de Ornstein-Zernike, ec. (1.54) es

$$S_{OZ}(k) = \frac{1}{1 - \rho \tilde{c}(k)}; \quad (6.18)$$

en cuyo caso habrá un polo en  $k = k_c$  si

$$1 - \rho \tilde{c}(k) = 0 \quad (6.19)$$

La existencia de un polo en el factor de estructura para  $R=0$  es bien conocida para el punto crítico.

Sin embargo esa es una propiedad general de la curva espinodal que es consistente con el hecho de que en ella la compresibilidad isotérmica se vuelve infinita; ec.(1.41).

Recientemente Evans y Telo da Gama<sup>(10)</sup> desarrollaron una teoría de la descomposición espinodal por medio de la cual pudieron calcular la cantidad  $R_c$ . Para hacer esto, llevaron a cabo una interpolación<sup>(11)</sup> de la función directa de correlación,  $c(r)$  basada en las soluciones a la ecuación P fuera de la espinodal. La validez de esa interpolación es cuestionable, pues como se mencionó en el Capítulo IV, la ecuación integral PY aparentemente deja de tener solución para una amplia región del diagrama  $p-p$  en la parte inferior al punto crítico<sup>(12)</sup>. Por esta razón, los resultados de estos autores no se deben interpretar como una evidencia en favor de la existencia de la "continuación analítica" en la región de dos fases.

#### VI.5.- Aplicación del OSE a la Región Espinodal de un Fluido LJ <sup>(13)</sup>.

En el Capítulo IV describimos la aplicación del método OSE al potencial LJ fuera de la región espinodal. En esta sección presentamos los resultados de la aplicación del mismo método para estados en el interior de esa región, dentro de la aproximación PY.

El método OSE permite representar a las funciones de correlación  $c(r)$  y  $h(r)$ , ecs. (2.1) y (2.2), y a sus transformadas de Fourier en forma continua. En particular la transformada de Fourier de la función directa de correlación  $c(r)$ , está dada por

$$\tilde{c}(k) = \sum_{n=0}^N \sigma_n \tilde{\Phi}_n(k), \quad (6.20)$$

en la que  $\tilde{\Phi}_n(k)$  son las transformadas de las funciones base. Este resultado abre la posibilidad de calcular el factor de estructura  $S(k)$  según la ec. (6.18). De las soluciones obtenidas para la ecuación integral PY, es posible localizar los espinodos de una determinada isoterma por medio de la condición (6.19) para  $k_c = 0$ . Siguiendo ese procedimiento se aplicó el método OSE a varios puntos de la isoterma de  $RT/\epsilon = 0.8$  disminuyendo la densidad a partir de  $\rho\sigma^3 = 0.85$ . Los resultados obtenidos para el factor de estructura fueron normales en el intervalo  $0.63 < \rho\sigma^3 \leq 0.85$ , pero mostraron un polo en un cierto valor de  $k$  para densidades en el intervalo  $0.05 \leq \rho\sigma^3 \leq 0.63$ . Esto permitió localizar a los espinodos de la isoterma  $RT/\epsilon = 0.8$  en los extremos de este último. Además, mediante la identificación de la posición del polo con la magnitud del vector crítico  $k_c$ , fué posible calcular la longitud de onda crítica  $\lambda_c = 2\pi/k_c$  definida en la sección VI-3. En la Fig. VI-3 se grafica el factor de estructura  $S(k)$  en la región en que presenta el polo para  $RT/\epsilon = 0.8$  y  $\rho\sigma^3 = 0.6$ . La Fig. VI-4 muestra la gráfica de la variación con la densidad de la longitud crítica  $\lambda_c$  obtenida por medio de OSE y las correspondientes para las teorías desarrolladas por Abraham (3)

y Evans y Telo da Gama<sup>(10)</sup> a la temperatura de  $kT/\epsilon = 0.8$ . Puede decirse que los resultados obtenidos para  $\lambda_c$  a esa temperatura, concuerdan cualitativamente con los de Abraham, atribuyéndose la discrepancia cuantitativa a la diferencia en los métodos de cálculo. Respecto a la comparación con los resultados de Evans y Telo da Gama podemos decir que coinciden casi exactamente cerca de la curva espinodal en  $\rho\sigma^3 = 0.63$  y se desvían de ellos conforme disminuye la densidad. Esa discrepancia puede provenir del truncado a 30 coeficientes en el método OSE, o bien del procedimiento de interpolación usado por -- Evans y Telo da Gama. A pesar de que el método OSE en general ha demostrado cualidades magníficas de convergencia, las soluciones obtenidas fueron perdiendo precisión conforme se adentraron en la región espinodal. Este hecho es atribuible al truncado a 30 coeficientes en los desarrollos (2.1) y (2.2). En la Fig. VI-5 mostramos los espectros de los coeficientes  $\sigma_n$  en varios estados de la isoterma  $kT/\epsilon = 0.8$ . En esos espectros puede verse que para estados de alta densidad o bien para aquellos de la parte media de la región espinodal, el desprestigiar las funciones base de  $n$  superior a 30 puede conducir a errores serios. Es por esa razón que en la Fig. VI-3, la longitud crítica obtenida por el método OSE no es graficada para todas las densidades de la región espinodal. En la Fig. VI-4 se marcan también las posiciones de los espinodos por medio de líneas punteadas. Esas posiciones coinciden en forma muy precisa con las calculadas por Abraham<sup>(6)</sup>, que son  $\rho\sigma^3 = 0.10$  y  $0.63$  para los espinodos de las regiones vapor y líquido, respectivamente.

Con objeto de estudiar la variación de la longitud crítica  $\lambda_c$  con la temperatura se obtuvieron también soluciones para algunos puntos de la isoterma de  $kT/\epsilon = 0.9$ .

En la tabla VI-1 se dan los resultados para ambas isotermas junto con los valores obtenidos, para los mismos puntos por Abraham<sup>(3)</sup>. Del estudio de esos resultados se puede concluir que, al menos cualitativamente, tienen el comportamiento adecuado, es decir, la longitud crítica obtenida con el OSE aumenta con la temperatura.

Como conclusión del trabajo descrito en este Capítulo, podemos afirmar que el método OSE afectivamente - permite obtener soluciones numéricas de la ecuación integral PY en estados de la región espinodal. Es decir, - en estados para los que la inestabilidad mecánica correspondiente a una compresibilidad isotérmica negativa, no permite al fluido permanecer en una fase uniforme. Lo anterior puede interpretarse como un indicio directo de la existencia de la "continuación analítica" en la región - de dos fases.

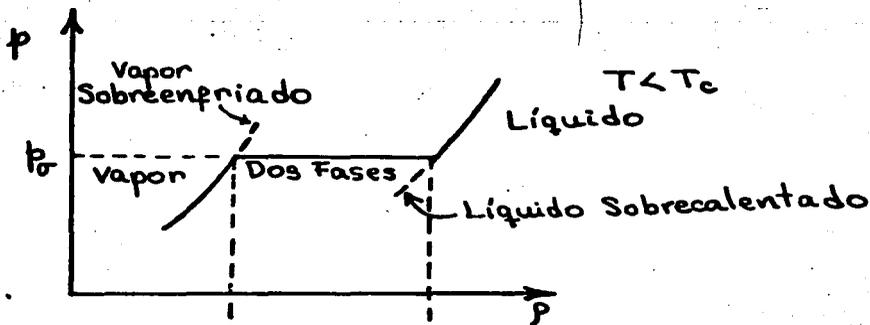
## REFERENCIAS.

- 1) B. Widom, Phase Transitions and Critical Phenomena, eds. C. Domb and M. S. Green, P.79, Academic Press, New York(1972).
- 2) J.P. Hansen and L. Verlet, Phys. Rev. 184, 151(1969).
- 3) F.F. Abraham, J. Chem. Phys. 64,2660(1976).
- 4) J. D. Van der Waals, Z. Phys. Chem. 13,657(1894).
- 5) J.W. Cahn and J.E. Hilliard, J. Chem. Phys. 28,258(1958).
- 6) F.F.Abraham, J. Chem. Phys. 63,157(1975).
- 7) J.W. Cahn, Acta Metall, 9 , 795(1961).
- 8) L.S. Ornstein and R. Zernike, Proc. Sec. Sci. K. Med. Akad. Wet. 17,793(1914).
- 9) L.D. Landau and E.M. Lifshitz, "Statistical Physics" Section 119, Addison-Wesley, Reading, Mass(1969).
- 10) R. Evans and M.M. Telo da Gama, Mol. Phys. 38,687(1979).
- 11) C. Ebner, W.F. Sam and D. Stroud, Phys. Rev. A14,2264(1976)
- 12) R.O. Watts, J. Chem. Phys. 48, 50 (1968).
- 13) F. del Río and L. Mier y Terán, 72,5775(1980).

### TEXTOS DE LAS FIGURAS.

- FIG. VI-1. Isoterma de un fluido a una temperatura inferior a la temperatura crítica  $T_c$ .
- La Línea horizontal corresponde a la región de coexistencia líquido-gas.
  - Isoterma tipo Van der Waals. Se muestran en ella las regiones metaestable e inestable.
- FIG. VI-2 Ecuación de estado, energía libre y diagrama de fases para un fluido de Van der Waals.
- FIG. VI- 3 Factor de Estructura en  $kT/\epsilon = 0.8$  y  $\rho\sigma^3 = 0.6$ . En este caso el polo se encuentra en  $\rho_c\sigma^3 = 0.409$ .
- FIG. VI- 4 Longitud crítica  $\lambda_c$  dentro de la región espinodal. Las líneas verticales marcan las posiciones de los espinodos obtenidos por OSE. Las cruces corresponden a los resultados de Evans y Telo da Gama,  $q_2$  en Ref.(10).
- FIG. VI- 5 Valores de  $|\sigma_n|$  para los coeficientes del desarrollo (2.1) para cuatro densidades de la isoterma de  $kT/\epsilon = 0.8$ . —,  $\rho\sigma^3 = 0.775$ ; - - -,  $\rho\sigma^3 = 0.60$ ; - - -,  $\rho\sigma^3 = 0.30$ ; ....,  $\rho\sigma^3 = 0.03$

a)



b)

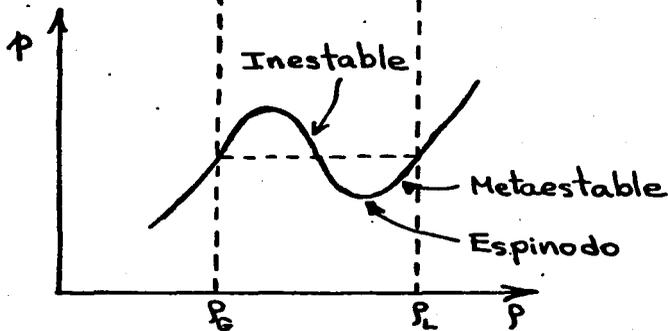
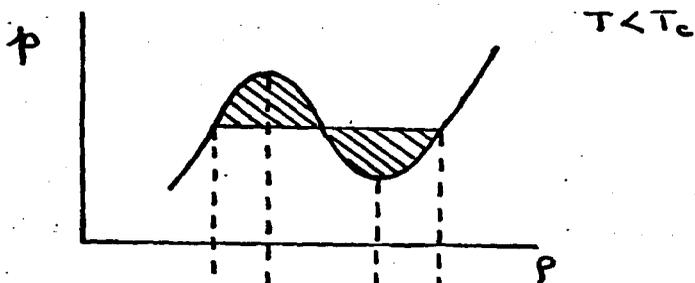
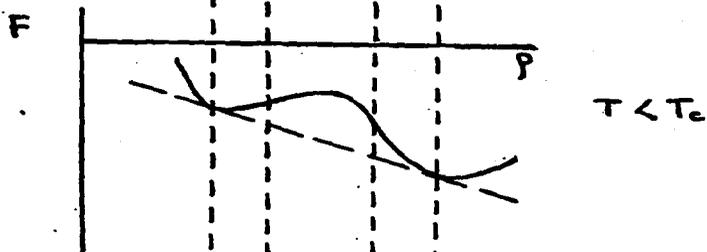


FIG. VI-1

a)



b)



c)

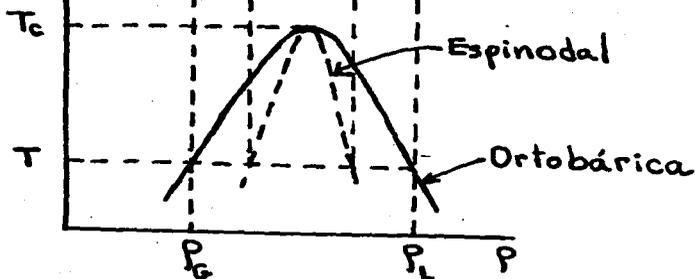


FIG. VI-2

$S(k)$

OSE - PY

5

0

$k$

$k_c$

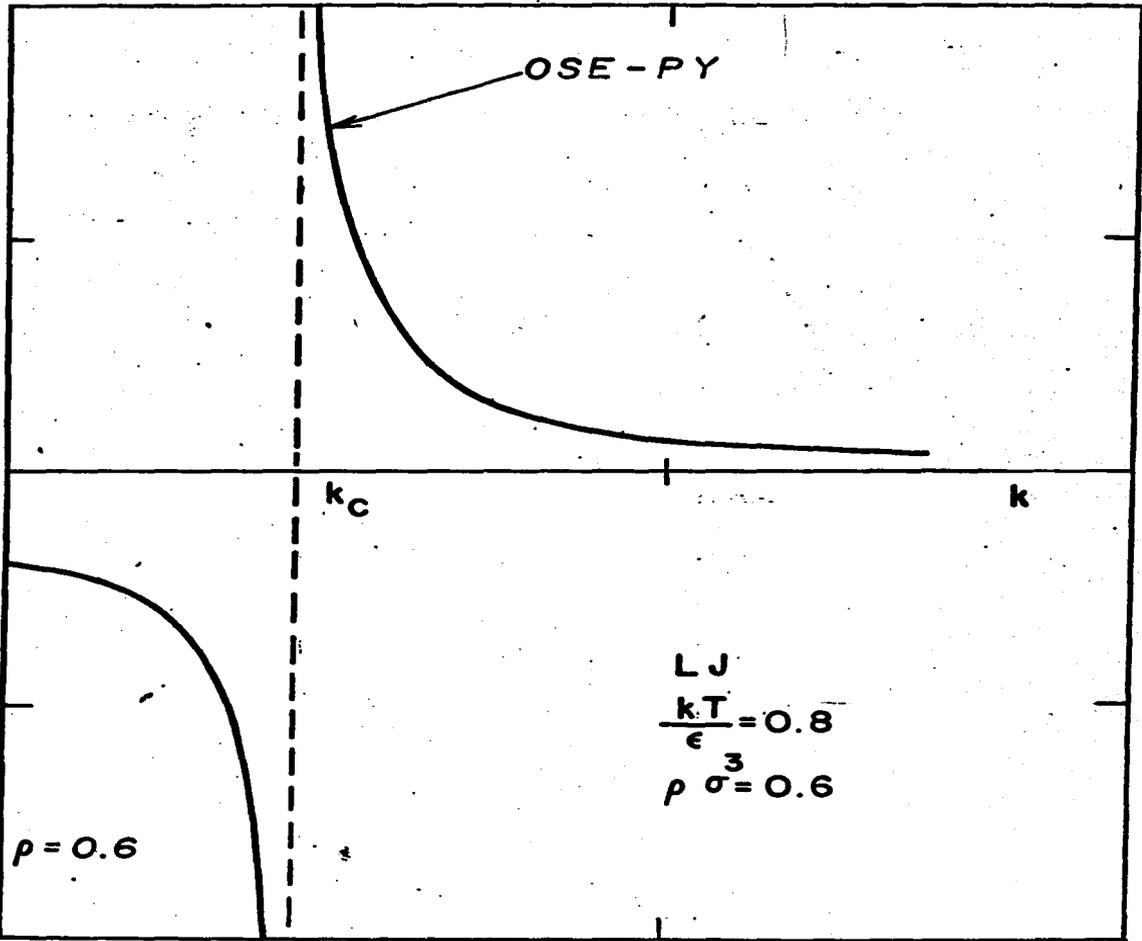
-5

LJ  
 $\frac{kT}{\epsilon} = 0.8$   
 $\rho \sigma^3 = 0.6$

$\rho = 0.6$

0

FIG. VI-3



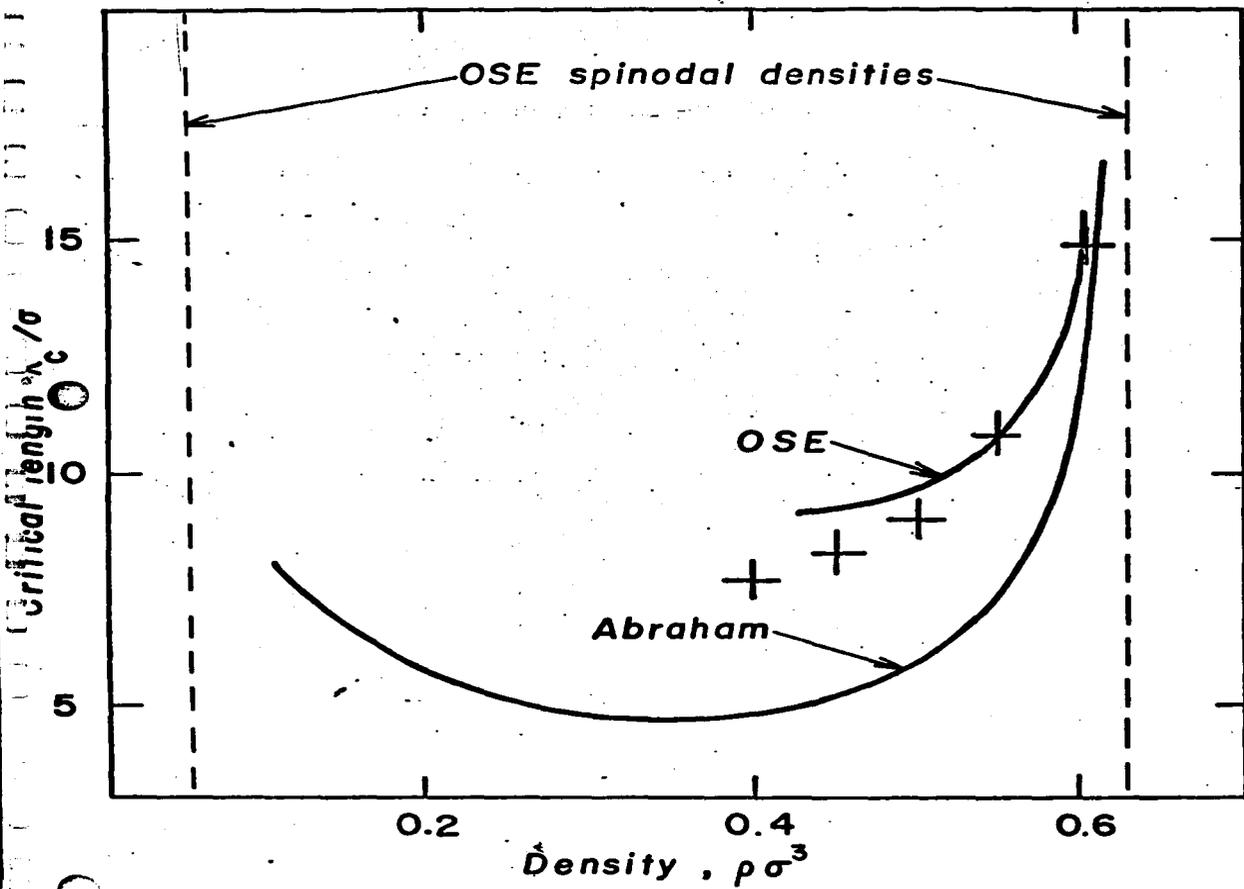


FIG. VI-4

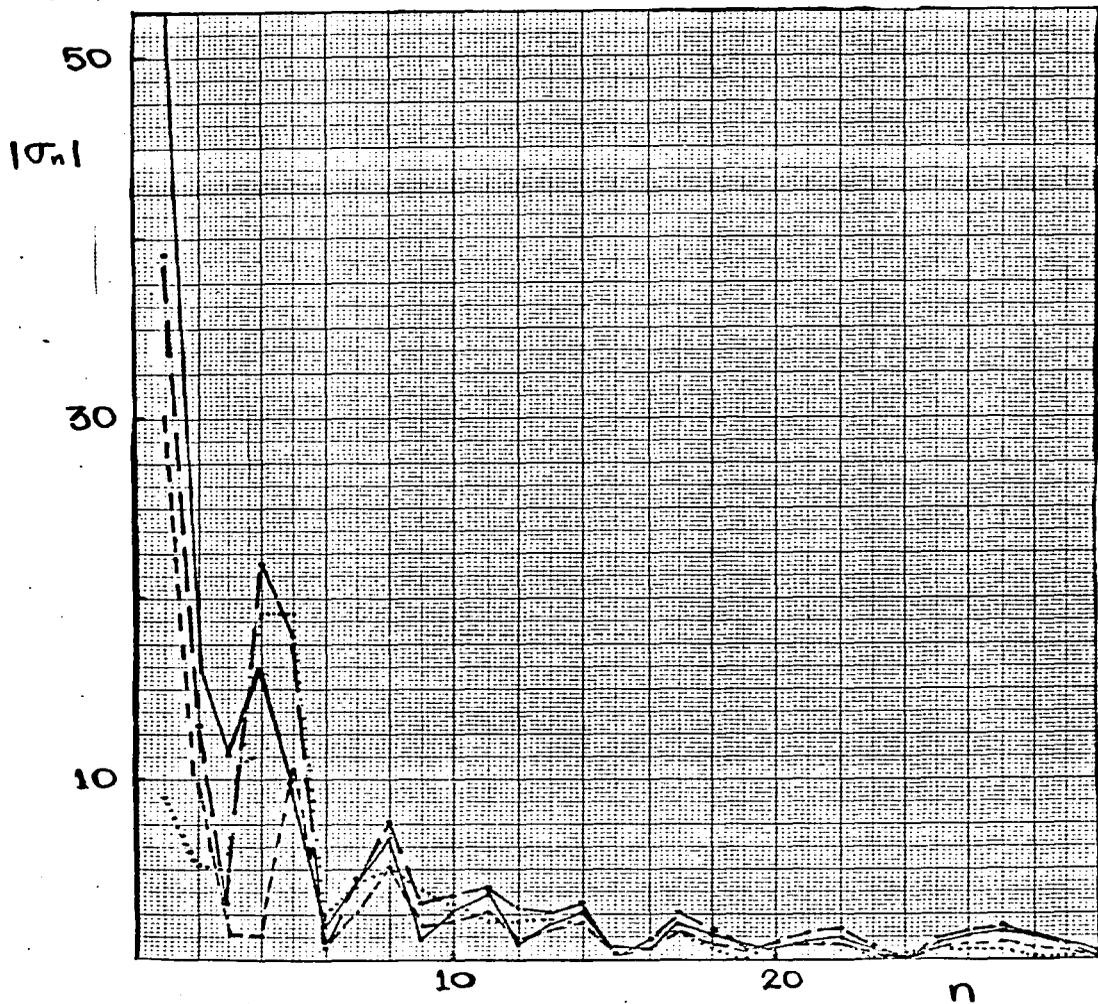


FIG. VI-5

TABLA VI - 1

$\lambda_c/\sigma$  ; LJ

$\rho\sigma^3$	RT/ $\epsilon$ = 0.8			RT/ $\epsilon$ = 0.9		
	OSE	A(3)	ETG(10)	OSE	A(3)	ETG(10)
0.40	9.16	4.90	7.67	9.87	5.62	8.68
0.45	9.23	5.24	8.25	10.17	6.15	7.71
0.50	9.74	5.94	8.98	11.54	7.27	8.98
0.55	10.89	7.40	10.83	16.57	10.13	13.51
0.60	15.36	12.00	15.00	-	-	-

ESTADO DE SERVICIO  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
SECRETARÍA DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

## VII- CONCLUSIONES.

En el Capítulo II de esta tesis mostramos que los desarrollos en funciones ortonormales para las funciones de correlación permiten convertir a la ecuación integral PY en un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales. El truncado de esos desarrollos a un número de coeficientes finito permitió obtener soluciones de una precisión mejor o al menos similar a la obtenida anteriormente por los métodos numéricos tradicionales. La confianza obtenida en la aplicación del método OSE a los modelos Gaussiano(MG) y Lennard-Jones(LJ), nos permitió aplicarlo posteriormente a un modelo para el que no contábamos con soluciones de la ecuación PY para realizar comparaciones, el Lennard-Jones Repulsivo. El procedimiento iterativo utilizado para calcular los coeficientes de los desarrollos mostró una gran independencia de los valores propuestos como iniciales. De hecho se hicieron corridas para las que los valores iniciales se tomaron iguales a cero y el procedimiento iterativo condujo a las mismas soluciones que cuando se partió de otro estado termodinámico de la vecindad. En la práctica la doble iteración mostrada en el Capítulo II, se puede reducir a una sola cuando se sabe que un determinado truncado  $N_T$  produce soluciones con la precisión deseada. En la aplicación al potencial LJ no se encontró evidencia de la existencia de soluciones no físicas como las encontradas por Watts<sup>(1)</sup>, este punto es considerado para trabajo futuro.

La aplicación del método OSE al potencial RLJ permitió llegar a la conclusión de que la aproximación PY es

excelente para ese sistema. Ese resultado sugiere utilizar a las soluciones PY como referencia en una teoría de perturbaciones. El comportamiento sencillo de los coeficientes de los desarrollos con la temperatura y la densidad permite llevar a cabo interpolaciones para calcular en forma muy rápida las funciones de correlación de estados intermedios. La extrapolación mediante una técnica de Newton-Raphson puede ayudar a encontrar más fácilmente la solución para nuevos estados de mayor densidad o temperatura que los ya resueltos. Además de lo anterior, ese comportamiento de los coeficientes permite el cálculo de derivadas del tipo  $\left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2}\right)_T$  que son importantes en los tratamientos de fluido no uniformes<sup>(2)</sup>. La base de Hermite elegida en este trabajo, parece ser ad. hoc. para el MG. Sin embargo para el potencial LJ mostró cierta incapacidad para representar correctamente el comportamiento de largo alcance de las funciones de correlación. Este defecto puede ser corregido por medio de la elección de otras bases ortonormales. La base de funciones de Laguerre, por tener un decaimiento exponencial podría ser adecuada.

Respecto al estudio hecho en la región espinodal de un fluido LJ, podemos decir que el método OSE ha sido capaz de encontrar soluciones en donde los métodos numéricos tradicionales no lo han logrado hacer<sup>(3)</sup>. Con eso se demostró que la ecuación PY sí tiene soluciones en el interior de la región espinodal. Esto es importante dada la creencia general hasta el momento, de que la región en donde aparentemente la ecuación PY y otras similares no tienen solución coincide con la curva espinodal. La falta de coincidencia entre las regiones de "no

solución" y espinodal sólo se había encontrado para un sistema de esferas rígidas con una adhesión superficial<sup>(4)</sup> ec.(1.64), en la aproximación PY. Lo anterior permite considerar a las soluciones obtenidas dentro de la región espinodal como la primera prueba directa de la existencia de la continuación analítica, por lo menos en una región parcial, requerida en las teorías de los fluidos no uniformes. Sin embargo el trabajo en esta dirección no está terminado. En particular debe hacerse un esfuerzo por mejorar la precisión de los resultados obtenidos en el interior de la región en donde PY no tiene solución y descubrir si existen isothermas que se continúen a través de toda la región espinodal. Esta última posibilidad es la que se supone en la teoría de Van der Waals-Cahn Hilliard.

Finalmente, queda a un trabajo posterior la extensión del método OSE a modelos de moléculas no esféricas. La solución de ecuaciones integrales como la PY para ese tipo de potenciales no isotrópicos es un problema aún no resuelto.

#### REFERENCIAS.

- 1) R.O. Watts, J. Chem. Phys. 48,50(1968).
- 2) Y Singh and F.F. Abraham, J. Chem. Phyc. 67,537(1977).
- 3) F. del Rfo and L. Hier y Terán, 72,5775(1980).
- 4) R.J. Baxter, J. Chem. Phys.49,2770,(1968).  
R.O. Watts, D. Henderson, R.J. Baxter,  
Adv. Chem. Phys.21,421(1971).

APENDICE A

Demostremos aquí, que una base ortonormal de funciones pares, posee la propiedad de que sus transformadas de Fourier son también ortogonales. Es decir si  $\{\Phi_n(x)\}$  es tal que

$$\Phi_n(-x) = \Phi_n(x) \quad (\text{A.1})$$

para toda  $l$ , y si

$$\int \Phi_l(x) \Phi_m(x) d^3x = \delta_{lm}, \quad (\text{A.2})$$

se concluye que

$$\int \tilde{\Phi}_l(k) \tilde{\Phi}_m(k) d^3k = (2\pi)^3 \delta_{lm}. \quad (\text{A.3})$$

Mediante la sustitución de las transformadas de Fourier  $\tilde{\Phi}_l(k)$  y  $\tilde{\Phi}_m(k)$  en el integrando de (A.3) obtenemos que

$$\int \tilde{\Phi}_l(k) \tilde{\Phi}_m(k) d^3k = \int d^3x' \Phi_l(x') \int d^3x \Phi_m(x) \int d^3k e^{i\vec{k} \cdot (\vec{x} + \vec{x}')}.$$

Utilizando ahora la expresión de la función delta de Dirac

$$\delta(\vec{x}' - \vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\vec{k} \cdot (\vec{x}' - \vec{x})}, \quad (\text{A.4})$$

resulta que

$$\int \tilde{\Phi}_e(\mathbf{k}) \tilde{\Phi}_m(\mathbf{k}) d^3k = (2\pi)^3 \int d^3x' \Phi_e(x') \Phi_m(-x')$$

A partir de ésta última, es inmediato llegar a la expresión (A.3) usando las propiedades (A.1) y (A.2).

APENDICE B

En la ecuación (2.13) se definió el arreglo tridimensional  $A$ , el cual depende exclusivamente de la base de funciones utilizadas. En este apéndice veremos que los elementos de  $A$  pueden ser integrados analíticamente para el caso de una base de funciones de Hermite de paridad non. Por sustitución de las relaciones (2.21) y (2.24) en (2.13), e integración sobre las variables angulares, en ésta última, obtenemos que

$$A_{\lambda\mu\nu} = 4\pi (-1)^{l+m+n} A_{\lambda} A_{\mu} A_{\nu} \times \int dx e^{-\frac{3x^2}{2}} H_{\lambda}(x) H_{\mu}(x) H_{\nu}(x) x^{-1} \quad (B.1)$$

Es posible ver que ésta última integral es proporcional a la función Hipergeométrica generalizada de Lauricella (1)

$$F_A \left( \frac{3}{2}; -l, -m, -n; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}; \frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3} \right).$$

La integral en (B.1) puede ser efectuada analíticamente mediante la sustitución de la expresión explícita para  $H_{\nu}(x)$ ,

$$H_{\nu}(x) = n! \sum_{m=0}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} \frac{(-1)^m}{m!(n-2m)!} (2x)^{n-2m} \quad (B.2)$$

dando el resultado (2.26).

A pesar de que esta última ecuación da a cada elemento  $A_{\lambda\mu\nu}$  como una suma finita, conduce para elementos con índices altos a errores numéricos serios. Para resolver este problema es conveniente separar la suma sobre  $n$  de

finiendo a

$$\mathcal{G}_{L,n} = \sum_{n'=0}^n \frac{[2(L+n')+1]!!}{(n-n')!(2n'+1)!} \left(-\frac{4}{3}\right)^{n'} \quad (\text{B.3})$$

con  $L = 2' + m'$ . Después de sustituir la identidad

$$(2(L+n')+1)!! = \frac{(2(L+n')+1)!}{2^{L+n'}(L+n')!}$$

en (B.3) y realizar algunas manipulaciones algebraicas es posible llegar a que

$$\mathcal{G}_{L,n} = \frac{1}{n!} \sum_{n'=0}^n \binom{n}{n'} [2(L+n')+1]_{L,2} x^{n'} \Big|_{x=-\frac{2}{3}}$$

en donde el paréntesis  $[\dots]_{L,2}$ , denota el factorial generalizado de grado  $L$ .

Es interesante introducir ahora un operador diferencial que al ser aplicado en forma sucesiva a la función  $(1+x)^n$  genere  $\mathcal{G}_{L,n}$ . Dicho operador resulta ser

$$\hat{\mu} = 2x^2 \underline{D}_x + 3x \quad ;$$

en donde  $\underline{D}_x$  denota la derivada con respecto a la variable  $x$ . Así que

$$\hat{\mu}^0 (1+x)^n = \sum_{n'=0}^n \binom{n}{n'} x^{n'} \quad ,$$

$$\mu^n (1+x)^n = x \sum_{n'=0}^n \binom{n}{n'} (2n'+3) x^{n'}$$

$$\mu^L (1+x)^n = x^L \sum_{n'=0}^n [2(L+n')+1]_{L,2} x^{n'}$$

La expresión general de  $\mathcal{G}_{L,n}$  en términos del operador  $\mu$ , de acuerdo a lo anterior es

$$\mathcal{G}_{L,n} = \frac{1}{n!} x^L \mu^L (1+x)^n \Big|_{x=-\frac{2}{3}} \quad (B.4)$$

La cual puede ser demostrada fácilmente por inducción. Partiendo de esta fórmula, es fácil llegar a la relación de recurrencia

$$x \mathcal{G}_{L+1,n} = (2n+3)(n+1) \mathcal{G}_{L,n+1} - (4n+3) \mathcal{G}_{L,n} + 2 \mathcal{G}_{L,n-1} \quad (B.5)$$

Esta última, permite generar a los elementos  $\mathcal{G}_{L,n}$  a partir de las expresiones particulares para  $L=0$  y  $n=0$ , es decir a partir de

$$\mathcal{G}_{0,n} = \frac{1}{n!} (1+x)^n \Big|_{x=-\frac{2}{3}}$$

y

$$\mathcal{G}_{L,0} = (2L+1)_{L,2}$$

El conocimiento de los elementos  $\mathcal{G}_{L,n}$  resulta útil desde un punto de vista numérico, pues a partir de él, el arreglo  $\underline{A}$  puede ser calculado con

$$A_{\lambda\mu\nu} = \frac{2}{\sqrt{3!}} (-1)^{\ell+m+n} A_{\lambda} A_{\mu} A_{\nu} \lambda! \mu! \nu!$$

$$\times \sum_{\substack{\ell', m' \\ \ell'=0 \\ m'=0}}^{\ell, m} \frac{C_{\ell+m', n}}{(\ell-\ell')! (m-m')! \lambda'! \mu'!}$$

(B.6)

en donde  $\lambda' = 2\ell' + 1$  y  $\mu' = 2m' + 1$ .

- 
- 1) C. Jordan, "Calculus of Finite Differences",  
Chelsea, New York, 1965.