

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Física



TESIS DOCTORAL

**Propiedades termodinámicas de líquidos moleculares a
partir de teorías de perturbación con sistemas de referencia
no esféricos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Claudio Martín Alvarez

Madrid, 2015

7-5-89
MAR

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Física

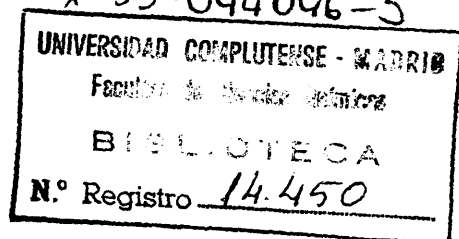
BIBLIOTECA UCM



5303525195

**PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE
LIQUIDOS MOLECULARES A PARTIR DE
TEORIAS DE PERTURBACION CON SISTEMAS
DE REFERENCIA NO ESFERICOS**

X-53-044046-5



Claudio Martín Alvarez

Madrid, 1989

Colección Tesis Doctorales. N.º 84/89

© **Claudio Martín Álvarez**

**Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Escuela de Estomatología. Ciudad Universitaria
Madrid, 1989
Ricoh 3700
Depósito Legal: M-13656-1989**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LÍQUIDOS MOLECULARES
A PARTIR DE TEORÍAS DE PERTURBACIÓN CON SISTEMAS DE
REFERENCIA NO ESFÉRICOS

MEMORIA

que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas
presenta
CLAUDIO MARTÍN ALVAREZ

Directores:

Dr. MANUEL LOMBARDERO DÍAZ

Dr. JOSÉ L. FERNÁNDEZ ABASCAL

Instituto Rocasolano del C.S.I.C.

y

Departamento de Química-Física de la Universidad Complutense

Madrid, Noviembre de 1988

A Paula, Ana y Silvia

Este trabajo ha sido realizado en la Unidad Estructural de Fotoquímica y Mecánica Estadística del Instituto de Química Física "Rocasolano" del CSIC y en el Departamento de Química Física de la Facultad de Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la codirección del Investigador Científico del CSIC Dr. D. Manuel Lombardero Díaz, y del Profesor del citado Departamento, Dr. D. José L. Fernández Abascal, a quienes deseo expresar mi más sincero agradecimiento.

También quiero dar las gracias al Profesor Dr. D. Mateo Díaz Peña, Catedrático de Química Física y Director del citado Departamento de Química Física, por su continua ayuda a lo largo del desarrollo de este trabajo y por haber aceptado la presentación de esta Tesis.

Asimismo deseo hacer extensivo mi agradecimiento a mis familiares, así como a mis compañeros, de un modo especial a D. Enrique Lomba, por su colaboración y las útiles discusiones mantenidas a lo largo de estos años.

Quiero mostrar de la misma forma, mi reconocimiento personal a D. Angel González González, que ha rotulado todas las figuras de este trabajo, y sin cuya colaboración desinteresada, me hubiera sido muy difícil la confección de éste.

Parte de los cálculos numéricos de esta memoria, han sido realizados mediante el uso de un programa en FORTRAN de simulación por MC, proporcionado por el Profesor D. Jesús Santamaría y el Doctor D. Alberto Bañón, a quienes quiero hacer extensivo mi agradecimiento.

Mi reconocimiento, por último, a los Centros de Cálculo del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y de la Universidad Complutense, por las facilidades obtenidas para la ejecución de los diversos programas, así como a la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica (CAICYT), que bajo los proyectos nº 613/234 y 1860/82, ha financiado esta investigación.

INDICE

	página
<u>INTRODUCCION</u>	1
<u>CAPITULO 1</u> TEORIA DE PERTURBACIONES DE FLUIDOS QUE INTERACCIONAN CON UN POTENCIAL ATOMO-ATOMO	
1.1 INTRODUCCION	12
1.2 MODELO MOLECULAR	14
1.3 FUNCION DE PARTICION, INTEGRAL DE CONFIGU- RACION Y FUNCIONES DE DISTRIBUCION ATOMO-ATOMO	18
1.4 REFORMULACION DE LA TEORIA DE PERTURBACIONES BARKER-HENDERSON PARA UNA SEPARACION WCA DEL POTENCIAL	20
1.4a Separación del potencial. Potencial gene- ralizado	20
1.4b Desarrollo en serie de perturbaciones para la energía libre	26
Derivada de la integral de configuración y exponencial del potencial par generalizado	27
Contribuciones de primer orden	30
Aproximación de superposición a las contri- buciones de segundo orden	38

**CAPITULO 2 PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE FLUIDOS
MOLECULARES**

2.1	INTRODUCCION	39
2.2	SIMULACION DEL SISTEMA DE REFERENCIA Y PRIME- ROS TERMINOS DEL DESARROLLO DE PERTURBACIONES	42
2.2a	Funciones de distribución átomo-átomo	47
2.2b	Factor de compresibilidad	55
2.2c	Otras propiedades simuladas	61
2.3	ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ. CALCULO DE LOS DOS PRIMOS TERMINOS DEL DESARROLLO DE PERTURBACIONES	64
2.4	PROPIEDADES DERIVADAS. PRESION Y ENERGIA INTERNA	74
2.4a	Presión	75
2.4b	Energía interna	79
2.5	DISCUSION DE LOS RESULTADOS	83

**CAPITULO 3 TEORIA DE PERTURBACIONES PARA FLUIDOS POLARES
CON SISTEMA DE REFERENCIA NO ESFERICO**

3.1	INTRODUCCION	86
3.2	ELEMENTOS BASICOS DE LA TEORIA	87
3.3	DESARROLLO EN INVARIANTES ROTACIONALES	90
3.3a	Expresiones para $u^P(R_{12}, \omega_1, \omega_2)$ y $g_0(R_{12}, \omega_1, \omega_2)$ en términos de los in- variantes rotacionales	92
3.4	EXPRESION GENERAL PARA EL PRIMER TERMINO DE PERTURBACIONES	93

3.5	MOLECULAS LINEALES	96
3.5a	Contribuciones de primer orden.	
	Fluidos cuadrupolares	96
3.5b	Contribuciones de segundo orden.	
	Fluidos cuadrupolares	102
<u>CAPITULO 4</u> EL SISTEMA DE REFERENCIA. APROXIMACION 'RAM' Y SIMULACION EN ORDENADOR		
4.1	INTRODUCCION	107
4.2	ELEMENTOS BASICOS DE LA TEORIA 'RAM'. PROCESADO EN ORDENADOR	109
4.2a	Programa en FORTRAN para el procesado de la teoría en ordenador	113
4.3	FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL DEL SISTEMA DE REFERENCIA 'RAM'	117
4.3a	Aproximación PY a $g_o(R)$	117
4.3b	Simulación por DM de $g_o(R)$	123
4.3c	Resultados PY y DM para $g_o(R)$	126
4.4	SIMULACION POR MC DE LOS COEFICIENTES DEL DESARRO- LLO EN ARMONICOS ESFERICOS DE LA FUNCION DE DIS- TRIBUCION MOLECULAR PAR	126
<u>CAPITULO 5</u> RESULTADOS TEORICOS Y DE SIMULACION PARA UN FLUIDO DIATOMICO HOMONUCLEAR CUADROPOLAR. ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ		
5.1	INTRODUCCION	136

5.2	MODELO MOLECULAR	137
5.3	ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ	139
5.3a	Resultados de 'simulación' para $(A-A_{HD})/NkT$	140
5.3b	Contribuciones de primer y segundo orden a A	141
5.3c	Correcciones de tercer orden. Aproximantes de Padé	150
5.3d	Variación de la energía libre de exceso con la geometría molecular	161
<u>CAPITULO 6</u> RESULTADOS TEORICOS Y DE SIMULACION PARA UN FLUIDO DIATOMICO HOMONUCLEAR CUADROPOLAR. ECUACION DE ESTADO Y ENERGIA INTERNA		
6.1	INTRODUCCION	166
6.2	SIMULACION MC DEL FLUIDO CUADROPOLAR	167
6.3	RESULTADOS TEORICOS Y COMPARACION CON SIMULACION	172
6.3a	Factor de compresibilidad	173
6.3b	Energía interna	182
6.4	RESULTADOS DE SIMULACION MC PARA LAS PROPIEDA- DES ESTRUCTURALES DEL FLUIDO CUADROPOLAR	192
	RESUMEN Y CONCLUSIONES	198
	BIBLIOGRAFIA	204

APÉNDICES	209
Apéndice A Integración de las expresiones analíticas del factor de compresibilidad para el cálculo de la energía libre de Helmholtz	210
Apéndice B Propiedades de los invariantes rotacionales	213
Apéndice C Coeficientes del desarrollo para el potencial cuadrupolar de lineales ($u_{klm}(R^M)$)	216
Apéndice D Obtención de los coeficientes del desarrollo en armónicos esféricos del producto de la función de distribución molecular par del sistema de referencia y el potencial de perturbación para sistemas formados por moléculas lineales cuadrupolares	219
Apéndice E Ajustes de los resultados obtenidos por simulación de U^{QQ}/NkT y $\beta p/\rho$ para obtener por integración la energía libre cuadrupolar	225
Apéndice F Obtención del diámetro de la esfera efectiva para el cálculo aproximado del tercer término del desarrollo de perturbaciones	229
Apéndice G Resultados de simulación para algunos coeficientes $g_{klm}(R)$ del sistema cuadrupolar a varias densidades y cuadrupolos	233

INTRODUCCION

Los líquidos han sido desde siempre algo esencial para la supervivencia y desarrollo de la humanidad; baste recordar que el agua constituye una parte importante de los componentes del cuerpo humano y de los demás seres vivos, sin el cual no sería posible la vida. Además del agua, existen otros líquidos de gran interés en la Naturaleza. Muchos investigadores a lo largo de la historia han empleado gran parte de sus vidas en el estudio del estado líquido, para intentar predecir fenómenos que se producían en la Naturaleza. Los primeros estudios realizados se basaron en los fenómenos macroscópicos, y es solo a principios de siglo, cuando empiezan a tenerse en cuenta las propiedades microscópicas del sistema para intentar explicar las macroscópicas. El punto de partida de estas investigaciones puede establecerse en los trabajos de Ornstein-Zernike (OZ) [1] para la dispersión de la luz por fluidos densos.

Como es bien sabido, los líquidos y fluidos densos se diferencian de los gases diluidos por la importancia de los procesos de colisión, ya que en los gases, al tener sus moléculas completa libertad de movimientos, los choques son escasos como se demuestra por el hecho de que el recorrido medio es grande comparado con el diámetro de las partículas con lo que el tiempo que transcurre en los choques es pequeño comparado con el que están moviéndose libremente. De los sólidos se diferencian por la distribución

regular de sus moléculas en los puntos de una red cristalina, orden que se conserva a grandes distancias, mientras que en el líquido este orden es de corto alcance. La estructura del líquido está dominada por el efecto de volumen excluido asociado al empaquetamiento de las partículas fuertemente repulsivas a distancias cortas. En el gas diluido, el orden no existe.

El mayor obstáculo para el desarrollo teórico de los líquidos es el hecho de que no existe un modelo idealizado comparable al gas perfecto o al sólido armónico, ambos tratables de forma exacta. Es razonable suponer, por tanto, al líquido como un estado intermedio entre el gas y el sólido. La distribución de las moléculas en el seno del líquido, no va a ser perfectamente ordenado como en el cristal, sino que habrá un cierto orden local, lo cual es comprobable por las técnicas de difracción de rayos X o neutrones, pero sólo hasta distancias de 3 ó 4 diámetros moleculares, siendo a distancias mayores donde la estructura de una parte del líquido no tiene efecto sobre la otra. Esta estructura, en términos de las funciones de distribución es donde se basan la mayoría de los estudios teóricos para predecir las propiedades de los líquidos. Aunque en última instancia las propiedades dinámicas pueden expresarse en términos de las de equilibrio las diferencias en el tratamiento de ambos tipos de problemas es muy diferente. Vamos a ceñirnos en el presente trabajo al estudio de propiedades estáticas.

Tres son las vías principales de obtención de las propiedades de los fluidos. Una es la experimental, que suministra información tanto a nivel de propiedades termodinámicas (macroscópicas) como estructurales (microscópicas), estas últimas basadas en los datos proporcionados por la

difracción de rayos X y neutrones que permiten determinar el factor de estructura [2-4] y, en algunos casos, la función de distribución radial [5].

La segunda vía viene dada por las técnicas pseudoexperimentales de simulación. Esta implica, en principio, el cálculo 'exacto' de las propiedades de un sistema en base a la aplicación de la mecánica estadística a un modelo definido por sus fuerzas intermoleculares. Dos son las técnicas de simulación en este campo: simulación por Monte Carlo (MC) [6] y Dinámica Molecular (DM) [7]. La primera de estas técnicas implica habitualmente la generación de configuraciones del sistema de forma que se asegure que éstas estén distribuidas en el espacio de fases proporcionalmente al factor de Boltzmann. Las propiedades termodinámicas y estructurales se calculan promediando las magnitudes apropiadas sobre todas las configuraciones generadas.

En el método de DM, se resuelven las ecuaciones del movimiento de Newton del sistema de partículas interaccionantes. Las propiedades de equilibrio se determinan promediando en el tiempo a lo largo de un intervalo suficientemente grande del mismo. Estas técnicas de simulación implican un gasto extraordinario de tiempo de cálculo, pero proporcionan una información muy valiosa para contrastar la validez de modelos y teorías. La segunda de estas técnicas de simulación, es más potente que la primera, ya que es capaz de calcular propiedades dinámicas del sistema, además de las de equilibrio.

Por último, la tercera vía para la evaluación de las propiedades

de los líquidos es la teórica. En su formulación reciente los trabajos teóricos se basan fundamentalmente en dos aproximaciones diferentes: ecuaciones integrales y teorías de perturbaciones. La primera calcula las funciones de correlación a partir de la ecuación OZ [1], mediante el uso de aproximaciones de cierre adicionales, como pueden ser la ecuación de Percus-Yevick (PY) [8], o la cadena hiperreticulada - hypernetted chain - (HNC) [9], ambas aplicadas inicialmente a fluidos con potencial de interacción esférico. Más tarde han aparecido otras ecuaciones de cierre, con el intento de simplificar la HNC, para estudiar sistemas no esféricos, con interacciones angulo-dependientes, entre las que cabe citar la LHNC [10] y la QHNC [11], cadena hiperreticulada lineal y cuadrática, respectivamente. Recientemente se ha formulado la teoría RHNC (Reference Hypernetted Chain) [12] que puede considerarse como una generalización de las otras incorporando un sistema de referencia para mejorar la relación de cierre HNC. Por último, hay que citar la RHNC optimizada (ORHNC), en la que el sistema de referencia se selecciona de manera tal que optimiza la energía libre [13] y la HNC, aplicable inicialmente, como hemos anticipado, a sistemas esféricos, que ha sido últimamente generalizada por Fries y Patey [14] mediante el desarrollo en variantes rotacionales y preparada ahora para el cálculo de propiedades de fluidos con interacciones angulo-dependientes.

Para fluidos poliatómicos, donde las propiedades dependen también de la orientación molecular, el cálculo de la función de distribución par se hace a partir del desarrollo de dicha función, dependiente de orientaciones y posiciones, en armónicos esféricos [15], o a través del cálculo de las funciones de distribución átomo-átomo que han dado lugar a la 'site-site Ornstein-Zernike' (SSOZ o RISM) [16], resuelta en un primer

momento para fluidos diatómicos duros [17] y aplicada últimamente a fluidos con interacciones multipolares [18].

Las teorías de perturbaciones, usadas en la presente memoria, constituyen asimismo uno de los recientes y mejores caminos para tratar la mecánica estadística de fluidos en equilibrio. En estas teorías, la energía potencial de interacción entre dos moléculas se expresa como la suma de un potencial de referencia y de una perturbación. Las propiedades del sistema real son calculadas mediante un desarrollo en serie en torno al sistema de referencia, cuyas propiedades se suponen conocidas.

Aunque esta idea fué ya aplicada por van der Waals en el desarrollo de su célebre ecuación de estado [19], hasta las últimas décadas no se han dado avances significativos [20-23]. La principal razón de ello ha sido, sin duda, la ausencia de un adecuado y bien establecido sistema de referencia. Superada esta dificultad, el avance en el campo de este tipo de teorías, ha sido grande. Estas son un útil instrumento matemático para conseguir una solución aproximada para un problema dado, mediante el uso de un apropiado desarrollo en serie, usualmente tipo Taylor, alrededor de una solución conocida para un problema más simple. Es necesario que las características, sobre todo estructurales, del fluido de referencia sean razonablemente similares a las del sistema a estudiar, para poder así tener una rápida convergencia, y que la solución del propio sistema de referencia, sea conocido.

Los primeros trabajos modernos sobre estas teorías [20-23], han aportado un formalismo todavía válido; pero la ausencia de criterios para

escoger el valor del diámetro de las esferas duras (sistema de referencia natural en sistemas con simetría esférica), conducía a pobres resultados. Barker y Henderson [24] demostraron que estas teorías tienen gran potencialidad y una rápida convergencia cuando se elige un diámetro para las esferas duras dado por una relación sencilla dependiente de la temperatura.

Más tarde, Weeks, Chandler y Andersen (WCA) [25] utilizan una descomposición del potencial en la que el sistema de referencia no es un sistema duro pero cuyas propiedades pueden relacionarse de una forma sencilla con las de este modelo. El diámetro de la esfera depende aquí de la densidad y de la temperatura, lo que mejora la convergencia pero aumenta la complejidad del cálculo. Los estudios efectuados por Verlet y Weis [26], pusieron de manifiesto cierta superioridad de la WCA sobre la BH, especialmente en lo que concierne a la separación del potencial en una parte puramente repulsiva y otra exclusivamente atractiva.

Estas dos últimas teorías para fluidos simples, fueron desarrolladas simultáneamente para fluidos moleculares no polares por Tildesley [27] y Lombardero y Abascal (BH-BH) [28,29], basadas ambas en funciones de distribución átomo-átomo, que se calculan por la teoría RISM (Reference Interaction Site Model) [16,30]. Los buenos resultados que predicen ambas teorías indican que la superioridad de la WCA sobre la BH es cuestionable en sistemas moleculares. Por ello parece interesante investigar más en profundidad la teoría BH, ya que es más simple de tratar en el cálculo. La primera parte de nuestro trabajo estará dedicado al estudio de la validez de las aproximaciones de la teoría BH en sistemas de moléculas lineales. Para ello ha sido necesario reformular la teoría de Lombardero y Abascal

[28,29] para poder aplicar una teoría del tipo BH pero en la que el sistema de referencia se define de acuerdo con criterios WCA [25,27] de descomposición del potencial (BH-WCA).

Después de los avances logrados en la descripción y conocimiento de los fluidos atómicos y moleculares simples por las teorías de perturbaciones, en los últimos años el interés de los estudios teóricos mediante este tipo de teorías viene centrándose de modo creciente en el caso más general de modelos con interacciones electrostáticas, en los que tanto la forma molecular como las fuerzas electrostáticas son anisótropas. En particular, por su interés teórico y práctico, son objeto de especial atención las moléculas dipolares y cuadrupolares. Debe señalarse que para este tipo de potenciales, las teorías basadas en las funciones de distribución átomo-átomo no son, en general, aplicables. Es por lo que se han propuesto dos tipos de aproximaciones para fluidos de moléculas no esféricas [31], según que el potencial de referencia sea esférico (desarrollos u y f (RAM) [31-34]) donde ambas utilizan un potencial de referencia esférico promediado sobre las orientaciones, o no esférico dependiente de posiciones y orientaciones. Sin embargo, después de los estudios de Wojcik y Gubbins [35], parece claro que aproximaciones del primer tipo no son capaces de describir adecuadamente las propiedades de moléculas anisótropas con interacciones electrostáticas, dependientes de la orientación.

Aproximaciones para sistemas de referencia no esférico de modelos diatómicos duros cuadrupolares, han sido tratadas por varios autores [35-39]. En todas ellas el cálculo de los diferentes términos del desarrollo de perturbaciones de la energía libre se basa en la simulación directa

de la estructura (función de distribución molecular par) del sistema de referencia. Esto representa un serio inconveniente para este tipo de teorías ya que con frecuencia simular un sistema de referencia no esférico requiere casi el mismo esfuerzo y, sobre todo, tiempo de ordenador que simular el propio sistema final.

La segunda parte de este trabajo consiste en el estudio de fluidos polares de moléculas anisótropas en la línea de aproximación propuesta por Sandler [36]. El sistema de referencia es anisótropo y en el esquema que proponemos, sus propiedades estructurales (coeficientes armónico-esféricos de su función de distribución molecular par), se calculan con ayuda de una teoría RAM (Reference Average Mayer function) o desarrollo f , en su forma reducida [32-34]. En los cálculos, la función de distribución (isótropa) del sistema de referencia RAM, se obtiene a la vez por simulación via Dinámica Molecular (DM) y teóricamente resolviendo la ecuación PY. Además, y en orden a examinar comparativamente el comportamiento de diferentes opciones, incluimos cálculos con los coeficientes armónico-esféricos del desarrollo de la función de distribución par del sistema de referencia, para el potencial no esférico, simulados por Monte Carlo (MC). Por último, con el fin de completar el chequeo de la teoría, se han calculado, también por MC, las propiedades del sistema real, esto es, del fluido de diatómicas duras cuadrupolares, a varias densidades y cuadrupolos.

De acuerdo con estos propósitos la memoria presenta la siguiente estructura:

El capítulo 1 se dedica a reformular la teoría de perturbaciones

BH para sistemas moleculares que interactúan con un potencial ISM, usando un criterio WCA para la separación del potencial. Para ello, es necesario definir el modelo molecular, obtener la función de partición del sistema y definir las funciones de distribución átomo-átomo. Se dan también expresiones aproximadas para obtener el segundo término del desarrollo de perturbaciones, vía teórica y por simulación.

En el capítulo 2, se aplica la teoría en sus dos versiones (BH-BH y BH-WCA), al cálculo de las propiedades termodinámicas de un modelo para el cloro. Como sistema de referencia de las propiedades termodinámicas se utiliza la ecuación de estado Boublik-Nezbeda (BN). Las estructurales (funciones de distribución centro-centro) se calculan por dos vías, una teórica haciendo uso de la ecuación integral RISM y otra por simulación de Monte Carlo. Los dos primeros términos del desarrollo de perturbaciones se calculan teóricamente en sus dos formulaciones y por simulación con objeto de poder establecer como afectan las aproximaciones teóricas a esos términos. Por último, se comparan los resultados teóricos obtenidos para dos de las propiedades termodinámicas más representativas, presión y energía interna, con los resultados de simulación por DM y los de la teoría WCA desarrollada para estos sistemas por Tildesley.

En el capítulo 3 se presenta la teoría en primer orden de perturbaciones con sistema de referencia no esférico de fluidos con interacciones polares. Se particulariza ésta a sistemas formados por moléculas lineales con interacciones cuadrupolares, y se calcula la expresión del segundo término de forma aproximada para estos sistemas. El desarrollo teórico se hace en base a los invariantes rotacionales, para poder separar la

dependencia radial de la angular.

El capítulo 4 trata de las propiedades estructurales del sistema de referencia. En él se resume la teoría RAM para los componentes armónicos esféricos de su función de distribución molecular y se desarrolla el sistema de cálculo para su procesado en ordenador. Se explican brevemente las condiciones de la simulación de estos coeficientes, así como el cálculo de la función de distribución del sistema de referencia RAM, $g_0(R)$, necesaria para evaluar dichos coeficientes en esa teoría. Esta función se calcula de forma teórica resolviendo la ecuación integral de Percus-Yevick (PY) y por simulación vía DM. El capítulo se completa con los resultados más relevantes, teóricos y de simulación, obtenidos para la función de distribución, $g_0(R)$, y los principales componentes de la función de distribución molecular, $g(R, \omega_1, \omega_2)$, del sistema. La comparación de ambos conjuntos de resultados permite establecer el correcto funcionamiento de todo el sistema de cálculo a utilizar en los siguientes capítulos.

En el capítulo 5, se aplica la teoría al cálculo de la energía libre del fluido cuadrupolar, estudiando la variación de ésta con la anisotropía molecular y el cuadrupolo. También se estudia como afecta a esa propiedad las distintas alternativas de aproximación a las propiedades del sistema de referencia tratadas en el capítulo precedente. Se introducen los aproximantes de Padé para acelerar la convergencia de la serie, para lo cual, calculamos de forma aproximada el tercer término del desarrollo.

Por último, en el capítulo 6 se calculan las propiedades termodinámicas más características, como son la ecuación de estado y la energía

interna configuracional, a partir de la energía libre obtenida en el capítulo precedente. También se calculan estas propiedades por simulación, con objeto de establecer si el esquema teórico propuesto en el capítulo 3 es consistente. Se presentan, así mismo, algunos resultados para las propiedades estructurales del fluido cuadrupolar calculadas por simulación MC.

CAPITULO 1

TEORIA DE PERTURBACIONES PARA FLUIDOS MOLECULARES QUE INTERACCIONAN CON UN POTENCIAL ATOMO-ATOMO.

1.1 INTRODUCCION

El objetivo del presente capítulo es la reformulación de una teoría de perturbaciones desarrollada hace algún tiempo [28,29] para las propiedades termodinámicas de fluidos moleculares con interacciones átomo-átomo. Esta reformulación supone, igual que la original, que las moléculas interactúan mediante un potencial átomo-átomo (Lennard-Jones en nuestro caso), esto es, cada partícula está constituida por átomos que interactúan mediante un potencial $u_{\lambda\mu}(r_{\lambda\mu})$ con los de las otras moléculas, siendo el potencial par intermolecular la suma de todos estos potenciales entre los distintos centros (átomos) que forman las moléculas.

Por lo general, las fuerzas existentes entre las moléculas de un fluido pueden separarse de forma natural en dos zonas, una fuertemente repulsiva, que tiene un alcance relativamente corto, y otra atractiva, de un alcance mayor. En la primera zona, el potencial varía bruscamente, mientras que en la segunda, ésta se produce de una forma más suave.

La estructura de un líquido a altas densidades está determinada, en gran medida, por los efectos de empaquetamiento asociados a la impene-

trabilidad de las moléculas. De esta forma, podemos considerar que las fuerzas atractivas van a proporcionar un sustrato potencial, cuyo efecto es el de cohesionar las moléculas del fluido sin modificar la estructura del mismo. Esto nos conduce de una forma natural a relacionar las propiedades de un sistema dado con las de un sistema de referencia formado por moléculas puramente repulsivas, siendo tratadas las fuerzas atractivas como una perturbación que modifica ligeramente o perturba las propiedades del sistema de referencia.

La idea de representar un fluido por un sistema de esferas duras moviéndose en un campo uniforme de potencial se encuentra ya en los trabajos de van der Waals [19], cuya famosa ecuación de estado fué deducida esencialmente a partir de las consideraciones anteriormente expuestas. En este capítulo, no vamos a trazar el desarrollo histórico que condujo a las teorías actuales, ya que puede encontrarse en varios trabajos de recopilación [24,40].

La separación del potencial en un componente repulsivo más otro atractivo es clave. Las dos divisiones que han conducido a teorías de gran aceptación han sido dadas por la división Barker-Henderson (BH) [24] y la Weeks-Chandler-Andersen (WCA) [25]. Ambas descomposiciones pueden ser tratadas en el marco de un desarrollo teórico del tipo Barker-Henderson. La teoría BH con descomposición BH (BH-BH) ha sido ampliamente desarrollada con anterioridad. No así el desarrollo BH-WCA que tiene lógicamente elementos comunes con el citado BH-BH. La forma que vamos a seguir aquí para la presentación de la teoría va a ser un esquema paralelo para la BH en sus dos descomposiciones del potencial de perturbación. Para ello definiremos

en primer lugar el modelo molecular, válido para ambas, la función de partición junto a la integral de configuración y las funciones de distribución átomo-átomo. El desarrollo teórico en términos de potenciales generalizados es en parte común a ambas descomposiciones. Desarrollaremos aquí toda la parte específica del esquema BH-WCA mientras que recordaremos tan sólo las expresiones finales del BH-BH. Terminaremos con la obtención de las expresiones del primer término de perturbaciones en ambas divisiones del potencial. Damos también la expresión del segundo término, calculado en la aproximación de superposición de Kirkwood.

1.2 MODELO MOLECULAR

Resulta evidente, que dependiendo del sistema a estudiar, debemos considerar modelos que tengan en cuenta las características esenciales del mismo. Así, para estudiar sistemas monoatómicos bastaría con un modelo potencial que tuviera simetría esférica, fuertemente repulsivo a distancias cortas y con un mínimo de energía potencial a distancias cercanas a las de equilibrio en estado sólido. Si consideramos fluidos moleculares, el efecto adicional más importante a considerar es que las moléculas ya no van a ser esféricas, y por lo tanto, su nube de carga electrónico también deja de serlo.

Hasta el momento, se ha utilizado ampliamente el potencial de Kihara para describir estas interacciones anisotrópicas, pero dada la complejidad resultante al tratar cuerpos convexos, han hecho pensar en descomponer el potencial total en una suma de interacciones parciales entre los

diferentes centros de interacción de cada molécula. Este modelo propuesto por Steele [41], ha sido utilizado con éxito en el tratamiento de fluidos moleculares y es conocido con el nombre de potencial ISM (Interaction Site Model) o átomo-átomo (centro-centro).

En el modelo ISM, cada molécula se supone compuesta por m centros o 'átomos', que pueden o no coincidir con las posiciones de los átomos reales de la molécula. En la figura 1.1 puede verse una de estas moléculas (a), junto con las interacciones posibles de una diatómica (b). La localización de los centros λ de la molécula i viene dada por el vector r_i^λ , que lo une con el origen de coordenadas O . Si R_i es el vector de posición del centro de masas molecular, y l_i^λ , el vector que une el centro λ con el centro de masas, podemos escribir la relación

$$r_i^\lambda = R_i + l_i^\lambda \quad (1.1)$$

Asociado a cada par de centros de interacción λ, μ , de distintas moléculas i, j , existe un potencial que dependerá de la distancia entre ambos $r_{\lambda\mu}$. Definimos entonces el potencial intermolecular par $u_{12}(i, j)$ como la suma de todas las posibles interacciones entre centros de distintas moléculas i, j

$$u_{12}(i, j) = \sum_{\lambda=1}^m \sum_{\mu=1}^m u_{\lambda\mu}(r_{\lambda\mu}) \quad (1.2)$$

donde $r_{\lambda\mu}$ viene dado por

$$r_{\lambda\mu} = | r_i^\lambda - r_j^\mu | \quad (1.3)$$

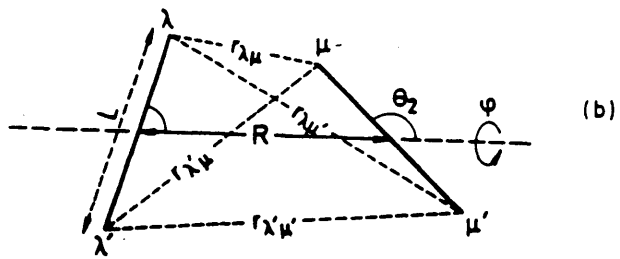
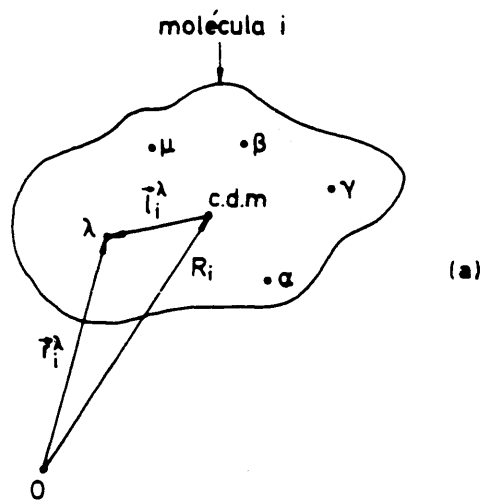


FIG. 1.1

En la relación (1.2), los índices i, j , representan el conjunto de coordenadas tanto angulares como de posición de las moléculas (esta notación será empleada a lo largo de la presente memoria). Así pues, según esto, el potencial definido en (1.2) depende de la orientación relativa de las moléculas, así como de su posición.

El potencial átomo-átomo entre pares de partículas está definido en (1.2), pero lo que necesitamos conocer es el potencial total para un sistema de N partículas, U_N . Es sabido que en fluidos simples las interacciones pares proporcionan la mayor parte de la energía potencial [42]. Más aún, la suma de estas interacciones puede representar de forma efectiva el potencial total del sistema, siempre que los parámetros del potencial par sean calculados apropiadamente. Así, por ejemplo, aunque el potencial de Lennard-Jones (LJ) presenta diferencias con el potencial par en el caso del argón [43], los estudios de simulación han demostrado sobradamente que representa de una forma adecuada el potencial total del sistema. De esta forma, podemos definir este potencial total U_N como la suma de las interacciones entre los pares de moléculas

$$U_N(1,2,\dots,N) = \sum_{i < j}^N u_{12}(i,j) \quad (1.4)$$

1.3 FUNCION DE PARTICION. INTEGRAL DE CONFIGURACION
Y FUNCIONES DE DISTRIBUCION ATOMO-ATOMO.

Para el desarrollo de nuestra teoría, trabajaremos en el colectivo canónico, es decir, trataremos un fluido clásico de N partículas en un volumen V y a una temperatura T . La función de partición de este colectivo, Z_N , viene dada por [31.44]

$$Z_N = \frac{Q_N}{N! \Lambda^{3N}} \quad (1.5)$$

siendo Q_N la integral de configuración que, haciendo uso de la notación anteriormente apuntada, tiene la forma

$$Q_N = \int \int \exp\{-U_N/kT\} d\mathbf{l} \dots d\mathbf{N} \quad (1.6)$$

donde el potencial total U_N está definido por (1.4). En esta expresión las coordenadas angulares están normalizadas de forma que se cumpla que

$$\int d\omega_i = 1 \quad (i=1,2, \dots, N) \quad (1.7)$$

La expresión que nos proporciona la función de distribución molecular par es [31]

$$g(i,j) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \frac{\int \dots \int \exp\{-U_N/kT\} d\mathbf{l} \dots d\mathbf{k} \dots d\mathbf{N}}{Q_N} \quad (1.8)$$

donde k_{ij} y ρ es la densidad del sistema.

Como en nuestro caso, estamos interesados en modelos basados en centros de interacción, necesitamos conocer las funciones de distribución centro-centro. Para ello fijamos la posición de cada centro en la expresión anterior usando la función δ de Dirac [31], que cumple

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x-a) dx = f(a) \quad \begin{cases} \delta(x) = 0 & \text{si } x \neq 0 \\ \delta(x) = \infty & \text{si } x = 0 \end{cases} \quad (1.9)$$

En estas condiciones, podemos escribir

$$g(i,j) = \frac{N(N-1)}{Q_N \rho^2} \int \dots \int \exp(-U_N/kT) \delta(R_i - r) \delta(R_j - r') \times \\ \delta(\omega_i - \omega) \delta(\omega_j - \omega') d1 \dots dN \quad (1.10)$$

relación que nos dá la función de distribución del centro de masas de las moléculas i, j . En el caso de la función de distribución par entre centros λ y μ de las moléculas i, j , obtenemos

$$g_{\lambda\mu}(i,j) = \frac{N(N-1)}{Q_N \rho^2} \int \dots \int \exp(-U_N/kT) \delta(r_i^\lambda - r) \delta(r_j^\mu - r') d1 \dots dN \quad (1.11)$$

La función de distribución par que acabamos de definir, representa la probabilidad de encontrar dos centros λ y μ de distintas moléculas, en las posiciones r_i^λ y r_j^μ , respectivamente.

1.4 REFORMULACION DE LA TEORIA DE PERTURBACIONES BARKER-HENDERSON
PARA UNA SEPARACION WCA DEL POTENCIAL.

La energía libre de Helmholtz está relacionada con la función de partición del sistema mediante una ecuación simple

$$A = -kT \ln Q_N \quad (1.12)$$

A partir de la energía libre, y por medio de relaciones sencillas se pueden calcular las diferentes propiedades termodinámicas del sistema, como energía interna, presión, entropía, etc. El desarrollo de esta magnitud en función de unos parámetros es el procedimiento habitual que siguen la mayoría de las teorías de perturbaciones, y es el que nosotros utilizaremos aquí.

1.4a Separación del potencial. Potencial generalizado.

Suponemos, como hemos apuntado anteriormente, que el potencial de interacción total de dos moléculas es de tipo ISM que viene dado por la relación (1.2). Por razones de facilidad en la escritura prescindiremos en general de los subíndices λ, μ , aunque debe sobreentenderse siempre que

$$t \text{ es } t_{\lambda\mu} \quad (\text{con } t = a, \gamma, d, r^0, u, v, r)$$

El potencial de interacción entre dos centros, $u(r)$, se puede definir como la suma siguiente

$$u(r) = u^0(r) + u^P(r) \quad (1.13)$$

donde $u(r)$ es el potencial existente entre los átomos (o centros) λ y μ : $u^0(r)$ y $u^P(r)$, los del sistema de referencia y perturbativo, respectivamente. La teoría es aplicable a cualquier potencial átomo-átomo aunque nosotros vamos a considerar aquí el caso del potencial Lennard-Jones (LJ).

Las dos descomposiciones del potencial utilizadas habitualmente, como ya hemos mencionado anteriormente, son las conocidas como descomposición Barker-Henderson (BH) [24] y Weeks-Chandler-Andersen (WCA) [25]. Nosotros vamos a presentar ambas descomposiciones, para lo cual, definido en (1.13) el potencial de interacción entre una pareja de átomos, nos quedan por definir los potenciales de referencia y perturbación en sus dos descomposiciones.

- Descomposición tipo BH

$$u^0(r) = \begin{cases} u(r) & r < \sigma \\ 0 & r \geq \sigma \end{cases} \quad (1.14)$$

$$u^P(r) = \begin{cases} 0 & r < \sigma \\ u(r) & r \geq \sigma \end{cases} \quad (1.15)$$

donde σ es el valor de la distancia para la que el potencial $u(r)$ se anula.

La descomposición de $u(r)$ puede verse en la figura 1.2 (parte izquierda).

-Descomposición tipo WCA

$$u^0(r) = \begin{cases} u(r) + \epsilon & r < r^0 \\ 0 & r \geq r^0 \end{cases} \quad (1.16)$$

$$u^p(r) = \begin{cases} -\epsilon & r < r^0 \\ u(r) & r \geq r^0 \end{cases} \quad (1.17)$$

en la que ϵ es el valor del potencial donde éste tiene el mínimo y r^0 es la distancia donde esto ocurre ($r^0 = 2^{1/6} \sigma$ para el potencial LJ). Esta descomposición del potencial se muestra en la figura 1.2 (parte derecha).

Si consideramos una función potencial $u(r)$ arbitraria que represente al potencial de interacción entre los centros λ y μ de dos moléculas distintas, podemos definir un potencial generalizado entre centros $v_{\lambda\mu}(r_{\lambda\mu})$ [24,28,29] asociado al original. Este potencial depende, entre otras variables, de dos parámetros de perturbación, $\alpha_{\lambda\mu}$ y $\tau_{\lambda\mu}$, cuyos valores pueden variar entre 0 y 1. Su expresión para la descomposición BH es [29]

$$v(\alpha, \tau; r) = \begin{cases} u^0(d + \frac{r-d}{\alpha}) & \text{si } d + \frac{r-d}{\alpha} < \sigma \\ 0 & \text{si } \sigma \leq d + \frac{r-d}{\alpha} \leq d + \frac{\sigma-d}{\alpha} \\ \tau u^p(r) & \text{si } \sigma < r \end{cases} \quad (1.18)$$

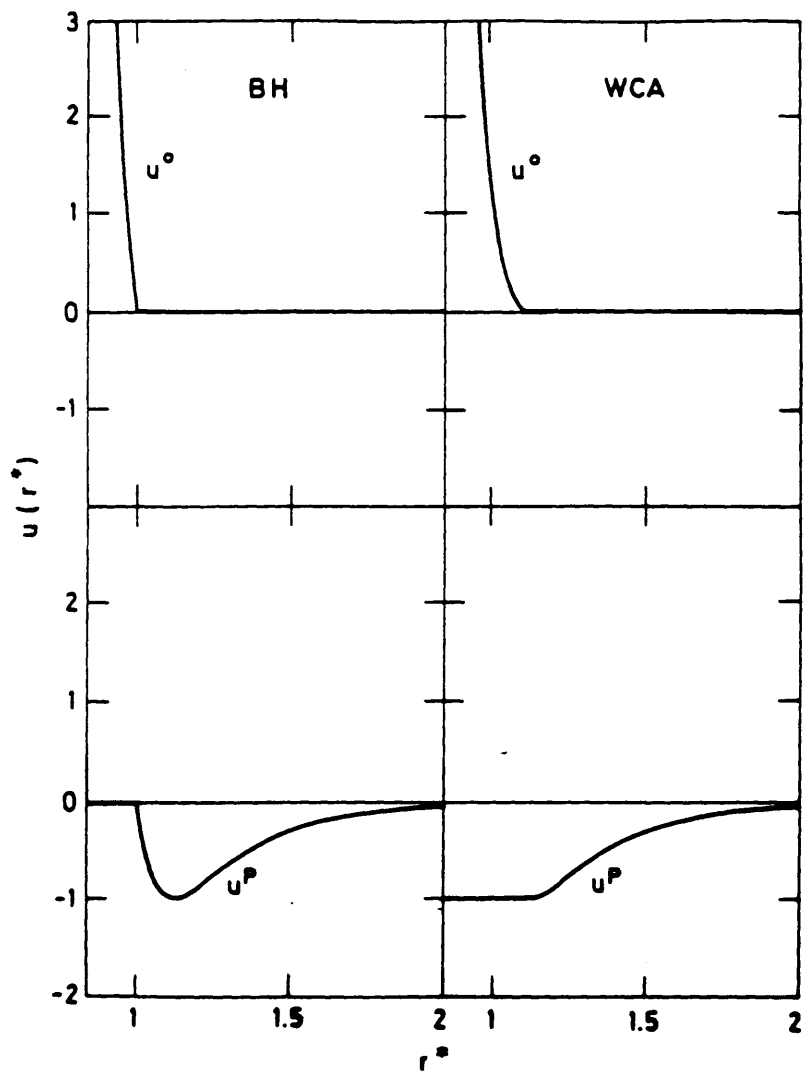


FIG. 1.2

mientras que para la descomposición WCA definimos el potencial generalizado mediante la expresión

$$v(\alpha, \gamma; r) = \begin{cases} u^0(d + \frac{r-d}{\alpha}) - \gamma\epsilon & \text{si } r < d + \alpha(r^0-d) \\ -\gamma\epsilon & \text{si } d + \alpha(r^0-d) < r < r^0 \\ \gamma u^p(r) & \text{si } r > r^0 \end{cases} \quad (1.19)$$

La variación del potencial generalizado con los parámetros α y γ tienen interesantes propiedades consistentes en proporcionar un paso continuo desde el potencial de cuerpos duros hasta el original. Se verifica fácilmente que en los casos límite se cumple para ambas divisiones del potencial que

$$v(\alpha, \gamma; r)_{\alpha=\gamma=0} = u_d(r) \quad (1.20)$$

donde $u_d(r)$ es un potencial de esferas duras de diámetro d , y

$$v(\alpha, \gamma; r)_{\alpha=\gamma=1} = u(r) \quad (1.21)$$

Así pues, al variar α y γ desde 0 a 1, variamos el potencial desde un potencial de cuerpos duros hasta el real. El parámetro α modifica la pendiente del potencial en la zona repulsiva, mientras que γ actúa sobre la profundidad del pozo del mismo hasta alcanzar el mínimo para el valor de 1.

El potencial par generalizado se define como la suma de los potenciales generalizados $v_{\lambda\mu}(r)$ entre centros por

$$w_{12}(i,j) = \sum_{\lambda=1} \sum_{\mu=1} v_{\lambda\mu}(\alpha, \gamma; r) \quad (1.22)$$

con lo que el potencial generalizado total de nuestro sistema de N partículas será

$$W_N(1, \dots, N) = \sum_{i < j} w_{12}(i,j) \quad (1.23)$$

En el desarrollo de la teoría lo que aparece es la exponencial del potencial generalizado. Es necesario, por tanto, escribir el factor de Boltzmann que en términos de la función de Heaviside puede escribirse como

$$\begin{aligned} \exp(-\beta v(r)) &= [1 - H(d + \frac{r-d}{\alpha} - \sigma)] \exp[-\beta u^0(d + \frac{r-d}{\alpha})] + \\ &H(d + \frac{r-d}{\alpha} - \sigma) + H(r - \sigma) \{ \exp[-\beta u^P(r)] - 1 \} \end{aligned} \quad (1.24)$$

para la descomposición BH [29], mientras que para la WCA es

$$\begin{aligned} \exp(-\beta v(r)) &= \exp[\beta \gamma \epsilon] \left\{ [1 - H(d + \frac{r-d}{\alpha} - r^0)] \exp[-\beta u^0(d + \frac{r-d}{\alpha})] + \right. \\ &H(d + \frac{r-d}{\alpha} - r^0) + H(r - r^0) \{ \exp[-\beta \gamma (u^P(r) + \epsilon)] - 1 \} \left. \right\} \end{aligned} \quad (1.25)$$

En ambas expresiones $\beta = 1/kT$ siendo k la constante de Boltzmann, T la temperatura y H la función paso de Heaviside definida por

$$H(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < 0 \\ 1 & \text{si } x > 0 \end{cases} \quad (1.26)$$

1.4b Desarrollo en serie de perturbaciones para la energía libre

Debido a que la función Helmholtz depende del potencial de interacción de nuestro sistema, podemos desarrollar ésta en serie de Taylor, tomando como variables los parámetros α y τ del potencial generalizado. Desarrollando la energía libre en torno al punto 2m-dimensional $\alpha = \tau = 0$, y particularizando la expresión para $\alpha = \tau = 1$, obtenemos la energía libre del sistema original en función de las propiedades del de referencia. Teniendo en cuenta las propiedades del potencial generalizado, el sistema de referencia estará formado por moléculas compuestas por esferas duras que pueden solapar entre sí, y cuyo diámetro es d_{uv} ($u = 1, \dots, m$). Este modelo es conocido en la bibliografía como modelo HISM (Hard Interaction Site Model).

La expresión matemática del desarrollo es [28,29]

$$A - A_0 = \sum_{\lambda=1}^m \sum_{\mu=1}^m \left[\frac{\partial A}{\partial \alpha_{\lambda\mu}} \right]^0 + \sum_{\lambda=1}^m \sum_{\mu=1}^m \left[\frac{\partial A}{\partial \tau_{\lambda\mu}} \right]^0 + \text{términos de orden superior} \quad (1.27)$$

en la que el superíndice "0" significa que la magnitud es evaluada cuando todos los parámetros auxiliares α , τ son cero. Esto quiere decir que A_0 es la energía libre del sistema de referencia.

Las dos derivadas respecto a los parámetros de perturbación se obtienen a partir de la integral de configuración, siguiendo un proceso común a ambos parámetros durante una buena parte del desarrollo así como para las dos divisiones del potencial. De esta forma calcularemos la derivada respecto a un parámetro arbitrario que designaremos por $\xi_{\lambda\mu}$.

Derivada de la integral de configuración y exponencial del potencial par generalizado.

La función de partición del sistema se ha definido en la sección 1.3. En las expresiones dadas es necesario sustituir el potencial total real del sistema por el total generalizado V_N dado por (1.23). Las derivadas que aparecen en la relación (1.27) son en virtud de (1.12)

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \xi_{\lambda\mu}} = -kT \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \xi_{\lambda\mu}} \right) \quad (\xi_{\lambda\mu} = \alpha_{\lambda\mu} \cdot \gamma_{\lambda\mu}) \quad (1.28)$$

Sustituyendo en la expresión de la integral de configuración (1.6) el valor del potencial total generalizado (1.23), podemos obtener la derivada de Q_N respecto a $\xi_{\lambda\mu}$ en función del potencial par generalizado átomo-átomo. Operando se llega finalmente a [29]

$$\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \xi_{\lambda\mu}} = 2\pi N \rho \int_0^\infty \exp[\beta v_{\lambda\mu}(r)] \frac{\partial \exp[-\beta v_{\lambda\mu}(r)]}{\partial \xi_{\lambda\mu}} \xi_{\lambda\mu}(r) r^2 dr \quad (1.29)$$

la cual es común en las dos divisiones del potencial.

Una vez obtenida la derivada de la integral de configuración y la exponencial del potencial par generalizado, el cálculo de las derivadas respecto a los parámetros de perturbación sigue un camino diferente por serlo la derivada de la exponencial del potencial átomo-átomo.

Las derivadas de la exponencial del potencial de las relaciones (1.24) y (1.25) se logran de forma sencilla introduciendo el cambio de variable siguiente

$$z = d + \frac{r-d}{\alpha} \quad (1.30)$$

que transforma la definición del potencial generalizado de (1.24) y (1.25) en

$$\exp\{-\beta v(r)\} = \{1 - H(z-\sigma)\} \exp[-\beta u^0(z)] + H(z-\sigma) + H(r-\sigma) \{\exp[-\beta \gamma u^0(r)] - 1\} \quad (1.31)$$

para la descomposición BH, siendo para la WCA

$$\exp\{-\beta v(r)\} = \exp[\beta \gamma \epsilon] \{1 - H(z-r^0)\} \exp[-\beta u^0(z)] + H(z-r^0) + H(r-r^0) \{\exp[-\beta \gamma (u^0(r) + \epsilon)] - 1\} \quad (1.32)$$

Derivando estas dos relaciones con respecto a los parámetros de perturbación, teniendo en cuenta que la derivada de la función paso es

$$dH(x)/dx = \delta(x) \quad (1.33)$$

y además

$$\partial z / \partial \alpha = -(r-d) / \alpha^2 \quad (1.34)$$

donde $\delta(x)$ es la delta de Dirac, definida anteriormente, estas expresiones quedan de la forma siguiente

$$\begin{aligned} \frac{\partial \exp(-\beta v(r))}{\partial \alpha} &= \delta(z-\sigma) \left(\frac{r-d}{\alpha^2} \right) [\exp(-\beta u^0(z)) - 1] + \\ &\beta [1 - H(z-\sigma)] \left(\frac{\partial u^0(r)}{\partial z} \right) \left(\frac{r-d}{\alpha^2} \right) \{\exp[-\beta u^0(r)]\} \end{aligned} \quad (1.35)$$

$$\frac{\partial \exp(-\beta v(r))}{\partial \tau} = -\beta u^P(r) H(r-\sigma) \exp(-\beta v(r)) \quad (1.36)$$

ambas para la BH, mientras que para la otra división del potencial (WCA) las siguientes

$$\begin{aligned} \frac{\partial \exp(-\beta v(r))}{\partial \alpha} &= -\frac{r-d}{\alpha^2} \exp[\beta \tau \epsilon] \{1 - \exp[-\beta u^0(z)]\} \delta(z-r^0) + \\ &\frac{r-d}{\alpha^2} \{1 - H(z-r^0)\} \exp[\beta \tau \epsilon] \frac{d\{\exp[-\beta u^0(z)]\}}{dz} \end{aligned} \quad (1.37)$$

$$\frac{\partial \exp(-\beta v(r))}{\partial \tau} = \beta \epsilon \{\exp[-\beta v(r)] - \beta H(r-r^0) [u^P(r) + \epsilon] \{\exp[-\beta \tau u^P(r)]\} \} \quad (1.38)$$

Contribuciones de primer orden

Particularizaremos ahora la expresión correspondiente al caso de una descomposición tipo WCA para los parámetros α y γ .

i) Cálculo de $(\partial \ln Q_N / \partial \alpha)_{\alpha=\gamma=0}$

Sustituyendo en la ecuación (1.29) los resultados dados por (1.37), operando, se obtiene para esta descomposición (WCA)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Q_N}{\partial \alpha} = & -2\pi N \rho e^{\gamma\beta\epsilon} \int_0^\infty \frac{r-d}{\alpha^2} \{1 - e^{-\beta u^0(z)}\} \delta(z-r^0) e^{\beta v(r)} g_{\lambda\mu}(r) r^2 dr \\ & + 2\pi N \rho e^{\beta\gamma\epsilon} \int_0^\infty \frac{r-d}{\alpha^2} \{1 - H(z-r^0)\} \frac{de^{-\beta u^0(z)}}{dz} e^{\beta v(r)} g_{\lambda\mu}(r) r^2 dr \end{aligned} \quad (1.39)$$

La primera de las integrales que aparecen en esta expresión se anula excepto para $z=r^0$ debido a la presencia de la función δ . En estas condiciones se cumple que la integral es igual al valor del integrando. Por otra parte, en ese integrando aparece como factor $1 - e^{-\beta u^0(r)}$ que se anula, puesto que de la definición del potencial de referencia dado en el subapartado anterior, se tiene

$$u^0(r^0) = u(r^0) + \epsilon = -\epsilon + \epsilon = 0$$

con lo que, evidentemente, $1 - e^{-\beta u^0(r)} = 0$.

En cuanto a la segunda integral, es nula para toda distancia r tal que $z > r^0$, ya que para estos valores, $z-r^0 > 0$, con lo que la función paso para este resultado vale 1, y por lo tanto, $1-H(z-r^0) = 0$.

Aplicando esto en la relación (1.39), ésta queda de la siguiente forma

$$\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \alpha} = 2\pi\rho N e^{\beta\gamma\epsilon} \int_{z=0}^{z=r^0} \left[\frac{r-d}{\alpha^2} e^{\beta v(r)} g_{\lambda\mu}(r) r^2 \right] \frac{de^{-\beta u^0(z)}}{dz} dr \quad (1.40)$$

De la expresión (1.30) se tiene que

$$r = d + \alpha(z-d) \quad (1.41)$$

con lo que

$$dr = \alpha dz \quad (1.42)$$

y

$$\frac{r-d}{\alpha^2} dr = (z-d) dz \quad (1.43)$$

Sustituyendo estos resultados en la ecuación (1.40) queda, prescindiendo de los subíndices λ y μ que aparecen

$$\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \alpha} = 2\pi\rho N e^{\beta\gamma\epsilon} \int_{-(1-\alpha)d/\alpha}^{r^0} \left[e^{\beta v(r)} g(r) r^2 (z-d) \right] \frac{de^{-\beta u^0(z)}}{dz} dz \quad (1.44)$$

Si $\alpha \rightarrow 0$, puede observarse que:

- a) $r=d$ por (1.41)
- b) $e^{\beta\gamma\epsilon} = 1$
- c) $-(\frac{1-\alpha}{\alpha})d = -\infty$ (límite inferior de la integral)
- d) $v(r) = u_d(r)$ de (1.20)

y en consecuencia, en (1.44)

$$v(r)_{\alpha \rightarrow 0} = u_d(+d) = 0$$

donde la notación $+d$ indica que u_d ha de calcularse acercándose a la discontinuidad $r=d$ por la derecha. Entonces la relación (1.44) queda

$$\left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \alpha} \right)_{\alpha \rightarrow 0} = 2\pi\rho N \int_{-\infty}^{r^0} g^0(d) d^2 (z-d) \frac{de^{-\beta u^0(z)}}{dz} dz \quad (1.45)$$

Si $z < 0$, se tiene el potencial de referencia

$$u^0(z) = u^0(-) = +\infty \quad (1.46)$$

lo que implica que $e^{-\beta u^0(z)} = 0$, y consecuentemente, su derivada también será nula. Introduciendo esto, la relación (1.45) queda como

$$\left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \alpha} \right)_{\alpha \rightarrow 0} = 2\pi\rho N \int_0^{r^0} g^0(d) d^2 \int_0^{\infty} (z-d) \frac{de^{-\beta u^0(z)}}{dz} dz \quad (1.47)$$

Integrando por partes y operando, llegamos finalmente a

$$\left[\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \alpha} \right]_{\alpha=\tau=0} = -2\pi\rho N g^0(d)d^2 \left[d - \int_0^{r^0} (1 - e^{-\beta u^0(z)}) dz \right] \quad (1.48)$$

expresión que nos da la derivada de la integral de configuración respecto al parámetro de perturbación α en la descomposición WCA, mientras que para la EH la expresión es idéntica formalmente exceptuando el límite superior de la integral, que es σ . Nótese que las expresiones difieren considerablemente en la práctica ya que la definición de los sistemas de referencia son diferentes en cada descomposición.

11) Cálculo de $(\partial \ln Q_N / \partial \tau)_{\alpha=\tau=0}$

Operando con la ecuación (1.29) como en el caso anterior, y haciendo $\alpha=\tau=0$, se llega a

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \tau} \right]_{\alpha=\tau=0} &= 2\pi N \rho \beta \left[\epsilon \int_0^{\infty} g^0(r) r^2 dr - \right. \\ &\quad \left. - \int_0^{\infty} H(r-r^0) (u^P(r) + \epsilon) e^{\beta u_d^0(r)} g^0(r) r^2 dr \right] \end{aligned} \quad (1.49)$$

la primera de cuyas integrales puede descomponerse en la forma siguiente

$$\epsilon \int_0^{\infty} g^0(r) r^2 dr = \epsilon \int_0^d g^0(r) r^2 dr + \epsilon \int_d^{r^0} g^0(r) r^2 dr + \epsilon \int_{r^0}^{\infty} g^0(r) r^2 dr \quad (1.50)$$

donde el primer sumando es nulo, puesto que para $r < d$, la función de distribución átomo-átomo del sistema de referencia $g^0(r)$ lo es.

En la segunda integral de (1.49), aparece la función paso $H(r-r^0)$, que, como ya hemos adelantado, se anula para valores negativos de la diferencia $r-r^0$, y además sabemos que el potencial $u_d(r) = 0$, si $r > r^0$ donde $d < r^0$ siempre, con lo que esta integral se reduce a

$$\int_{r^0}^{\infty} [u^P(r) + \epsilon] g^0(r) r^2 dr = \epsilon \int_{r^0}^{\infty} g^0(r) r^2 dr + \int_{r^0}^{\infty} u^P(r) g^0(r) r^2 dr \quad (1.51)$$

Sustituyendo los resultados obtenidos en la relación (1.49), se ve claramente que el último sumando de la ecuación (1.50) cancela el primero de (1.51), con lo que el resultado para la derivada de la integral de configuración respecto al parámetro γ , siendo $\alpha=\gamma=0$, y sabiendo que $u^P(r) = -\epsilon$ para $r < r^0$ (ecuación 1.17), nos queda

$$\left[\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \gamma} \right]_{\alpha=\gamma=0} = -2\pi\rho N\beta \int_d^{\infty} u^P(r) g^0(r) r^2 dr \quad (1.52)$$

ecuación similar funcionalmente a la que obtendríamos para esta derivada en la descomposición BH si cambiamos el índice inferior de la integral por el parámetro σ .

Una vez obtenidas las derivadas de la integral de configuración respecto a los parámetros de perturbación, vamos a elegir el diámetro de las esferas duras d que nos va a proporcionar el sistema de referencia. La elección la vamos a hacer de tal forma que la relación (1.48) se anule [24], por lo que d vendrá dado por

$$d_{\lambda\mu} = \int_0^{\sigma} \{1 - e^{-\beta u^0(r)}\} dr \quad (1.53)$$

para la separación WCA mientras que para la BH será en virtud de la homología a (1.49)

$$d_{\lambda\mu} = \int_0^{\sigma} \{1 - e^{-\beta u^0(r)}\} dr \quad (1.54)$$

Hecho esto, teniendo en cuenta las relaciones (1.27) y (1.28), el primer término del desarrollo de perturbaciones para la energía libre de Helmholtz para un sistema formado por moléculas que interaccionan con un potencial átomo-átomo, será (división WCA)

$$\Lambda_1 = 2\pi\rho N \sum_{\lambda=1}^m \sum_{\mu=1}^m \int_{d_{\lambda\mu}}^{\infty} u_{\lambda\mu}^p(r) g_{\lambda\mu}^0(r) r^2 dr \quad (1.55)$$

El procedimiento análogo para la descomposición BH lleva, tras sustituir las expresiones correspondientes, a la relación

$$\Lambda_1 = 2\pi\rho N \sum_{\lambda=1}^m \sum_{\mu=1}^m \int_{\sigma_{\lambda\mu}}^{\infty} u_{\lambda\mu}^p(r) g_{\lambda\mu}^0(r) r^2 dr \quad (1.56)$$

Ambas expresiones para el primer término de perturbaciones sólo se diferencian formalmente en el límite inferior de la integral.

Este primer término del desarrollo, viene dado en función del potencial de perturbación, definido anteriormente, y de las funciones de

distribución átomo-átomo del sistema de referencia. El diámetro de las esferas duras que forman el fluido de referencia, queda definido por (1.53) y (1.54) para ambas descomposiciones del potencial, que como es fácil observar, depende del potencial de referencia, y si éste es el de LJ, dependerá a su vez de los parámetros del mismo, esto es, ϵ y σ , así como de la temperatura.

Las relaciones (1.55) y (1.56), nos proporcionan el primer término del desarrollo de perturbaciones de la teoría BH para las dos descomposiciones WCA y BH, respectivamente. Esta propiedad depende, aunque no de forma explícita, de la temperatura a través del diámetro de las esferas que forman el sistema de referencia duro. Para las dos descomposiciones, evidentemente, se obtienen diámetros diferentes, siendo mayores para la WCA. La variación de estos diámetros para las dos vías tratadas, en función de la temperatura reducida ($T^* = kT/\epsilon$), puede verse en la figura 1.3.

La forma de división del potencial nos va a proporcionar diferencias importantes en el cálculo de las propiedades termodinámicas. En la división BH, en la que en el potencial de referencia no se incluyen zonas donde las separaciones interatómicas son muy probables, $r = \sigma$ ($u=0$) y $r = 2^{1/6}\sigma$ ($u=-\epsilon$), con lo que las fluctuaciones en la energía de perturbación dan origen a términos de segundo orden no despreciables [26,45], mientras que en la otra se incluyen dichas contribuciones en la parte sin perturbar, de forma que este desarrollo conduce en esencia a una teoría que puede considerarse como de primer orden. Por contra, a altas densidades, la descomposición WCA puede ser un problema, ya que al ser el diámetro de las esferas mayor que en la BH, puede conducir a densidades del sistema de

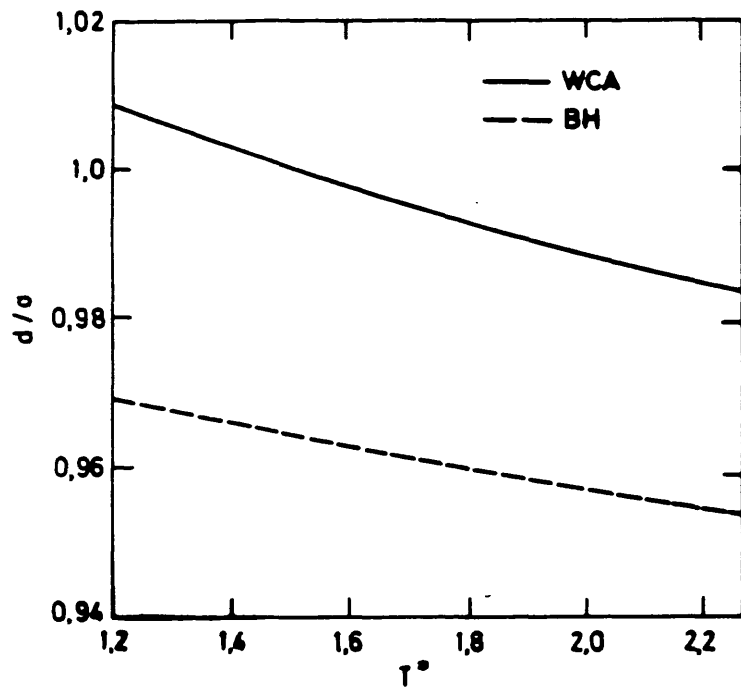


FIG. 1.3

esferas duras correspondiente a la región sólida.

Aproximación de superposición a las contribuciones de segundo orden

De las consideraciones hechas anteriormente, vemos que es necesario el cálculo de un segundo término de perturbaciones para la división tipo BH. Aquí no vamos a entrar en detalles en el desarrollo del mismo, y sólo nos limitaremos a dar su expresión que es [46]

$$\frac{A_2}{NkT} = \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \left\{ -\frac{1}{4} \rho J_1 - \frac{1}{2} \rho^2 J_2 - \frac{1}{8} \rho^3 (2J_3 + 3J_4) \right.$$

$$J_1 = 4\pi \int_0^{\infty} g_{\lambda\mu}^0(r) \{ u_{\lambda\mu}^P(r) \}^2 r^2 dr$$

$$J_2 = 4\pi \int_0^{\infty} g_{\lambda\mu}^0(r) u_{\lambda\mu}^P(r) \tau(r) r^2 dr$$

$$J_3 = 4\pi \int_0^{\infty} \{ \tau(r) \}^2 r^2 dr \quad (1.57)$$

$$J_4 = 4\pi \int_0^{\infty} \{ g_{\lambda\mu}^0(r) - 1 \} \{ \tau(r) \}^2 r^2 dr$$

$$\tau(r) = \frac{2\pi}{r} \int_0^{\infty} g_{\lambda\mu}^0(s) u_{\lambda\mu}^P(s) s^2 ds \int_{|r-s|}^{|r+s|} \{ g_{\lambda\mu}^0(t) - 1 \} t dt$$

donde se han usado algunas aproximaciones dadas por Smith y colaboradores [47], además de la aproximación de superposición de Kirkwood (válida sobre todo a densidades bajas, pero con errores a altas densidades), para el cálculo de las funciones de distribución de tres o más cuerpos.

CAPITULO 2

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE FLUIDOS MOLECULARES

2.1 INTRODUCCION

Para calcular las propiedades termodinámicas de un fluido real mediante el uso de una teoría de perturbaciones, es necesario conocer con suficiente exactitud las propiedades del sistema de referencia, y que éste sea razonablemente similar a aquel. El cálculo de estas propiedades encierra algunas veces ciertas dificultades, con lo que puede ocurrir que su evaluación sea muy costosa si no existen ecuaciones o teorías que proporcionen dicha propiedad.

El objetivo del presente capítulo es examinar la consistencia de las dos formulaciones de la teoría presentadas en el capítulo anterior, para calcular las diferentes propiedades termodinámicas del fluido en estudio. Compararemos estos resultados con los proporcionados por las técnicas pseudoexperimentales de simulación, en este caso vía Dinámica Molecular (DM), así como con otras predicciones teóricas, en particular, la extensión de la WCA a fluidos moleculares de Tildesley [27] debido a la gran similitud existente entre los sistemas de referencia de su desarrollo y el nuestro, sobre todo en el caso de la teoría Barker-Henderson (BH) con descomposición del potencial tipo WCA.

Por otro lado también se pretende en el presente estudio ver cómo afecta a las propiedades del sistema real tanto la propia descomposición del potencial como las propiedades del sistema de referencia (fundamentalmente, funciones de distribución átomo-átomo ya que las otras propiedades, como pueden ser el factor de compresibilidad y la energía libre de Helmholtz, se calculan haciendo uso de ecuaciones de estado existentes contrastadas y visto su buen funcionamiento al comparar éstas con las dadas por simulación).

Una parte importante de este capítulo está centrada en el cálculo por simulación vía Monte Carlo (MC) de las propiedades estructurales del sistema de referencia así como del factor de compresibilidad del mismo sistema, y también de los dos primeros términos del desarrollo de perturbaciones, con lo que es posible chequear la consistencia de la teoría a nivel de los propios términos del desarrollo.

Como ya adelantamos en el capítulo anterior, las funciones de distribución centro-centro de nuestro sistema de referencia (sistema HISM) pueden ser evaluadas teóricamente mediante la resolución de la ecuación integral RISM (Reference Interaction Site Model), propuesta por Chandler y Andersen [16]. Esta ecuación integral es una generalización de la ecuación Percus-Yevick (PY) para fluidos monoatómicos. Estos autores propusieron más tarde [48] una formulación variacional para el desarrollo de su teoría que permite transformar la ecuación integral en un sistema de ecuaciones no lineales que se resuelven por el método de Newton-Raphson, y desarrollan un programa en FORTRAN para su resolución [30].

Otra de las propiedades a calcular del sistema HISM es la ecuación de estado, de la que se puede obtener por integración la energía libre del propio sistema de referencia. Para el cálculo de ésta, hay en la literatura buenas ecuaciones analíticas [49-51] que proporcionan excelentes resultados. Evidentemente, esta propiedad se puede evaluar en la simulación de las propiedades estructurales, con lo que podremos contrastar los propios resultados de simulación.

En este capítulo, para el estudio sobre la consistencia de la teoría propuesta hemos elegido un modelo molecular que correspondería a la molécula de cloro. Este modelo tiene una marcada anisotropía molecular, y además, existen datos suficientes del sistema real calculados por simulación por DM [52,53], para poder de esta forma comparar nuestros resultados teóricos, y así ser posible establecer si la teoría es o no capaz de predecir estas propiedades. Los parámetros intermoleculares del potencial de Lennard-Jones [52] para el cloro líquido son

$$\begin{cases} \epsilon/k = 173,5 \text{ K} \\ \sigma = 3,353 \text{ \AA} \\ L^* = L/\sigma = 0,608 \end{cases}$$

Los cálculos teóricos de nuestro modelo se hacen a lo largo de una isoterma $T^* = kT/\epsilon = 1,5$ y una isócara de $\rho_\sigma^* = \rho\sigma^3 = 0,4546$, ambas en la zona líquida, para así poder comparar con los resultados de simulación por DM [52] y los de la teoría WCA dados por Tildesley [27]. Las constantes críticas y punto triple para este modelo son [27].

$$\text{constantes críticas } \begin{cases} T_c^* \approx 2.4 \\ \rho_c^* \approx 0.19 \end{cases} \quad \text{punto triple } \begin{cases} T_c^* \approx 1.1 \\ \rho_c^* \approx 0.55 \end{cases}$$

2.2 SIMULACION DEL SISTEMA DE REFERENCIA Y PRIMEROS TERMINOS DEL DESARROLLO DE PERTURBACIONES

Las propiedades del sistema de referencia necesarias para evaluar los dos primeros términos del desarrollo teórico y el sistema real, son las funciones de distribución átomo-átomo y el factor de compresibilidad, ya que aunque es necesaria la energía libre del sistema no perturbado, se puede calcular a partir de la anterior propiedad mediante una relación sencilla. Estas propiedades pueden ser evaluadas por dos vías principalmente. Una teórica mediante ecuaciones sencillas existentes en la bibliografía (ecuación de estado BN [49] y resolución de la ecuación integral RISM [30]) y otra por medio del uso de las técnicas pseudoexperimentales de simulación por Monte Carlo [6] y Dinámica Molecular [7]. La segunda de éstas tiene ciertas ventajas sobre la primera consistentes principalmente en que es capaz de calcular además de las propiedades de equilibrio, las dinámicas de no equilibrio. Si lo que se pretende obtener, como en el presente estudio, son las propiedades estructurales como la función de distribución átomo-átomo del sistema de referencia, sistema duro, lo más sencillo y apropiado es utilizar la técnica de MC, ya que en nuestro caso, como ya hemos indicado, se trata de un modelo duro y en consecuencia el programa de simulación solo tiene que averiguar para cada nueva configuración generada si hay o no solapamiento entre las diferentes partículas de la muestra. Para el caso de sistemas blandos, como puede ser el tratado en el capítulo 4 de

esta memoria, es mejor utilizar la técnica de DM.

Nuestro estudio para el cálculo por simulación de las funciones de distribución centro-centro, factor de compresibilidad y primeros términos del desarrollo de perturbaciones de la energía libre de Helmholtz se hizo por el método de MC mediante la adaptación de un programa de MC en FORTRAN, cedido por A. Bañón y J. Santamaría, a nuestro problema y a las características de un miniordenador HP-1000 existente en el Departamento de Química Física de la Facultad de Químicas en la Universidad Complutense de Madrid. Este programa no podía ejecutarse en el miniordenador, ya que éste, al ser de 16 bits, solo puede direccionar un máximo de 32 K. Por ello, fué necesario hacer un cambio de cierta profundidad en el programa. En cuanto al consumo de tiempo de cálculo se hizo un estudio mediante el uso de programas de análisis de tiempos de ejecución en las diferentes partes del programa, y así ver donde se consumía la mayor parte del tiempo. Haciendo cambios en estas zonas, sin afectar en absoluto al funcionamiento de dicho programa, se logró que el tiempo de ejecución se redujera a la mitad aproximadamente, con lo cual era posible su uso con un gasto de tiempo razonable.

En la simulación nuestra muestra consta de 256 moléculas diatómicas duras de elongación L/d , donde L es la distancia entre átomos del modelo, y d es el diámetro de las esferas duras que forman las mismas (ver figura 2.1). Este diámetro viene definido mediante las relaciones (1.53) y (1.54), para las divisiones del potencial tipo WCA y BH, respectivamente.

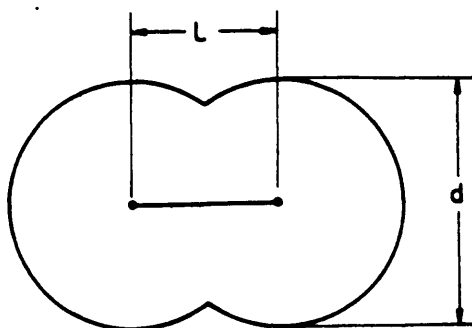


FIG. 2.1

La configuración inicial de las partículas en el cubo toma la disposición de una red cúbica centrada en las caras y orientadas con el eje molecular paralelo al eje z . Los desplazamientos de los centros de masas y los giros, se hacen de forma que la aceptación de las configuraciones generadas sea del 30-40%. Se utiliza un radio de vecinos para evitar comprobar si hay solapamientos con gran parte de las moléculas de la muestra no incluidas en la esfera que forma éste. En la evaluación de las distintas propiedades, se hacen al menos de 5×10^5 configuraciones para lograr un buen equilibrio, y un número superior de las mismas en el cálculo de las diferentes propiedades. El tiempo de cálculo aproximado para evaluar la ecuación de estado y la función de distribución fué de ~ 100 minutos cada 10^5 configuraciones, con una aceptación en torno al 35%.

Los diámetros que nos dan el tamaño de las esferas duras que

forman el modelo (diatómicas duras, HD), sirven para definir la densidad reducida ρd^3 (ρ_d^M) y la elongación $L_d^M = L/d$ a las diferentes temperaturas, ya que, como hemos dicho anteriormente, d depende directamente de ésta a través del potencial. Para cada temperatura del sistema real, tendremos un estado diferente para el sistema de referencia. Debido a esto, también tenemos dos series de datos para las dos separaciones del potencial, por lo que hemos tenido que simular para cada $\rho\sigma^3$ (ρ_σ^M) (sistema real), dos diferentes sistemas, correspondientes a las dos ρ_d^M (sistema de referencia). En la figura 2.2 puede observarse como varían las densidades reducidas con el diámetro (ρ_d^M) al variar ρ_σ^M . Para una densidad reducida en el sistema real ($\rho\sigma^3$), la densidad ρd^3 correspondiente a la separación WCA, es alrededor de un 10% mayor que la de la BH. En las tablas 2.1 y 2.2, se dan todos los es-

Tabla 2.1

Sistemas estudiados para la descomposición BH.

$\rho\sigma^3$	T^M	d	L/d	ρd^3
0.4546	1.5	3.2332	0.6305	0.4076
0.470	1.5	3.2332	0.6305	0.4214
0.485	1.5	3.2332	0.6305	0.4348
0.495	1.5	3.2332	0.6305	0.4438
0.512	1.5	3.2332	0.6305	0.4590
0.520	1.5	3.2332	0.6305	0.4662
0.541	1.5	3.2332	0.6305	0.4580
0.550	1.5	3.2332	0.6305	0.4931
0.4546	1.2	3.2500	0.6273	0.4140
0.4546	1.3	3.2442	0.6284	0.4118
0.4546	1.4	3.2386	0.6295	0.4096
0.4546	1.5	3.2332	0.6305	0.4076
0.4546	1.65	3.2254	0.6321	0.4046
0.4546	1.8	3.2180	0.6335	0.4019
0.4546	1.95	3.2109	0.6349	0.3992
0.4546	2.1	3.2042	0.6362	0.3967
0.4546	2.25	3.1977	0.6375	0.3943

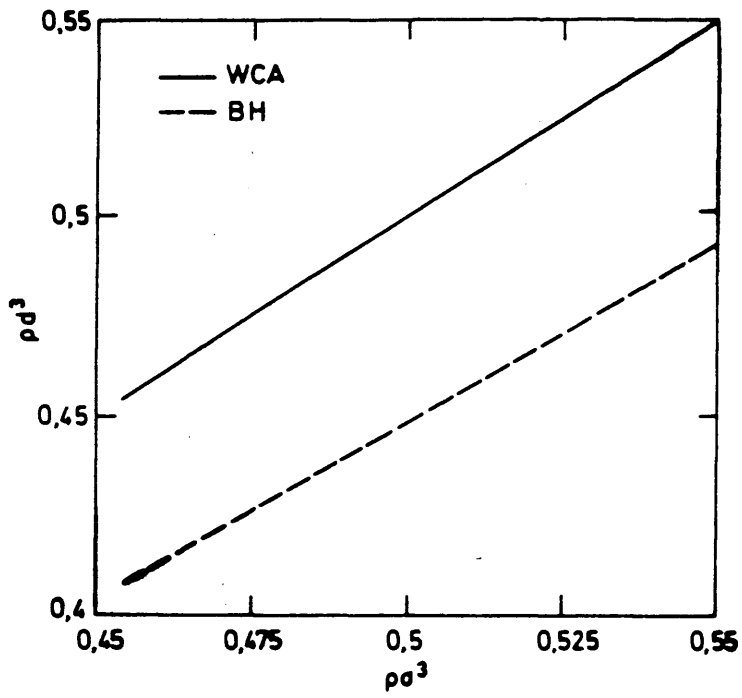


FIG. 2.2

tados simulados para las dos descomposiciones, EH y WCA, respectivamente. En ambas tablas las dos primeras columnas serán las magnitudes correspondientes al sistema real, mientras que las otras lo son del sistema de referencia.

Tabla 2.2
Sistemas estudiados para la descomposición WCA.

$\rho\sigma^3$	T^*	d	L/d	ρd^3
0.4546	1.5	3.3534	0.6079	0.4548
0.470	1.5	3.3534	0.6079	0.4702
0.485	1.5	3.3534	0.6079	0.4852
0.495	1.5	3.3534	0.6079	0.4952
0.512	1.5	3.3534	0.6079	0.5122
0.520	1.5	3.3534	0.6079	0.5202
0.541	1.5	3.3534	0.6079	0.5412
0.550	1.5	3.3534	0.6079	0.5502
0.4546	1.2	3.3825	0.6027	0.4667
0.4546	1.3	3.3722	0.6045	0.4625
0.4546	1.4	3.3625	0.6063	0.4585
0.4546	1.5	3.3534	0.6079	0.4548
0.4546	1.65	3.3405	0.6103	0.4495
0.4546	1.8	3.3286	0.6125	0.4447
0.4546	1.95	3.3174	0.6145	0.4403
0.4546	2.1	3.3070	0.6165	0.4361
0.4546	2.25	3.2971	0.6183	0.4322

2.2a Funciones de distribución átomo-átomo

Las funciones de distribución átomo-átomo del sistema de referencia necesarias para calcular las propiedades termodinámicas del modelo objeto de estudio, las vamos a obtener por simulación y por la resolución

de la ecuación integral, con ayuda de los programas RISM y RISMGR [30].

Para evaluar estas funciones por simulación, hacemos uso de la relación [54]

$$g_{\lambda\mu}^{\text{HD}}(r) = \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{1}{\rho} \frac{N^{\lambda\mu}(r \pm \Delta r/2)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (2.1)$$

en la que $N^{\lambda\mu}(r \pm \Delta r/2)$ es el número de centros μ que se encuentran a una distancia comprendida entre $r - \Delta r/2$ y $r + \Delta r/2$ de uno λ . El número de estas funciones distintas para nuestro modelo diatómico homonuclear es una. Esta magnitud se tabuló hasta una distancia de $2.5d$ con un $\Delta r = 0.01d$. En las figuras 2.3 y 2.4, se muestran algunos resultados para $g_{\lambda\mu}^{\text{HD}}(r)$ calculadas por MC y la ecuación RISM para los sistemas de referencia correspondientes a dos densidades diferentes y divisiones del potencial BH y WCA, respectivamente, con objeto de ver la dependencia de ésta con la densidad. Se puede observar que el comportamiento cualitativo de las funciones RISM es aceptable, pero el cuantitativo no es tan acertado, prediciendo la teoría un valor en el punto de contacto menor que el 'exacto', por lo general. A distancias superiores a $1+L/d$, ambos resultados son prácticamente coincidentes. En las tablas 2.3 y 2.4, se dan algunos de los valores de estas funciones del sistema de referencia obtenidas por simulación para las dos separaciones BH y WCA. Los resultados que se presentan en ambas tablas de los sistemas de referencia, corresponden a la isócara $\rho_{\sigma}^{\text{M}} = 0.4546$ e isoterma $T^{\text{M}} = 1.5$ del sistema final, respectivamente.

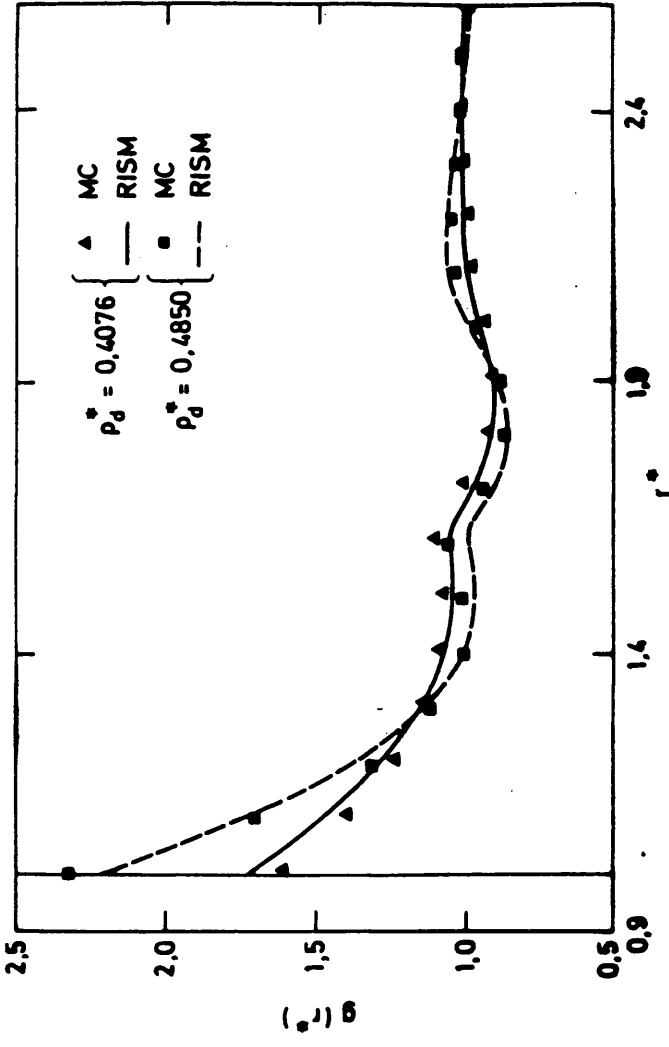


FIG. 2.3

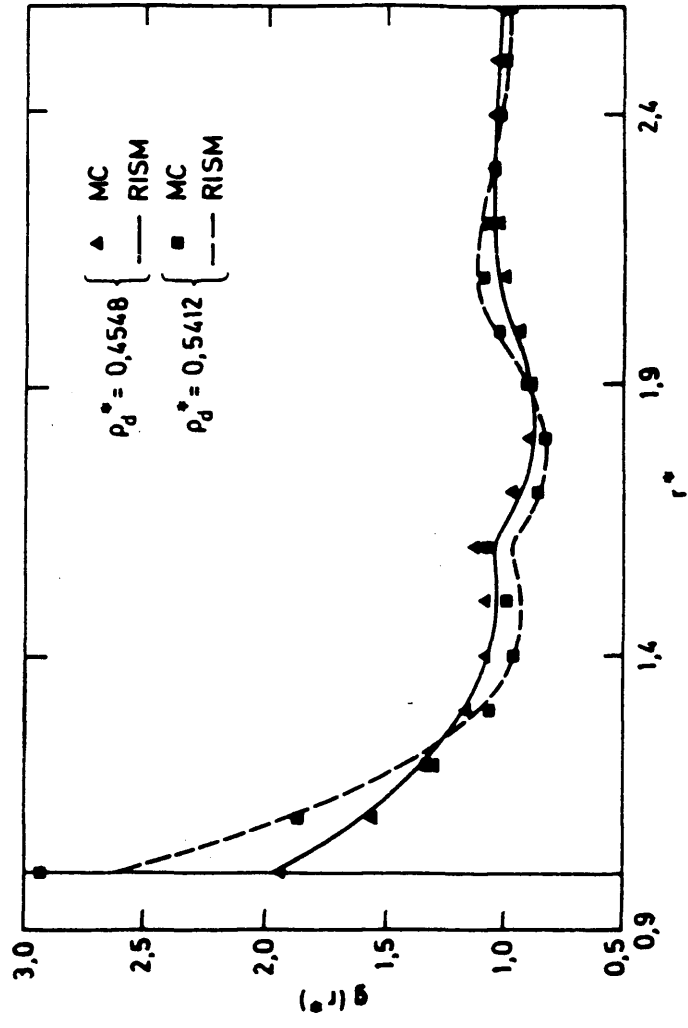


FIG. 2.4

Tabla 2.3

Funciones de distribución calculadas por MC de los sistemas de referencia correspondientes a la geometría $L/\sigma = 0.608$ con $po^3 = 0.4546$ para las dos descomposiciones del potencial estudiadas.

r^*	1.2		1.4		1.8		2.1	
R^*	BH	WCA	BH	WCA	BH	WCA	BH	WCA
1.00	1.686	2.037	1.653	1.966	1.594	1.854	1.592	1.803
1.02	1.635	1.919	1.599	1.872	1.554	1.779	1.537	1.733
1.04	1.582	1.830	1.554	1.784	1.508	1.703	1.509	1.653
1.06	1.535	1.734	1.503	1.703	1.469	1.644	1.461	1.631
1.08	1.477	1.671	1.463	1.647	1.434	1.573	1.425	1.560
1.10	1.444	1.597	1.427	1.569	1.399	1.507	1.389	1.502
1.12	1.404	1.540	1.390	1.503	1.374	1.480	1.351	1.452
1.14	1.364	1.466	1.352	1.453	1.335	1.422	1.313	1.418
1.16	1.331	1.410	1.313	1.396	1.298	1.383	1.295	1.357
1.18	1.291	1.369	1.287	1.350	1.273	1.359	1.264	1.328
1.20	1.269	1.319	1.254	1.295	1.254	1.310	1.240	1.289
1.22	1.238	1.285	1.231	1.273	1.223	1.269	1.213	1.243
1.24	1.213	1.231	1.209	1.235	1.201	1.222	1.207	1.221
1.26	1.186	1.211	1.184	1.203	1.177	1.208	1.176	1.192
1.28	1.160	1.177	1.166	1.162	1.160	1.183	1.160	1.183
1.30	1.139	1.152	1.145	1.145	1.146	1.161	1.144	1.145
1.32	1.127	1.131	1.129	1.133	1.129	1.137	1.131	1.128
1.34	1.119	1.109	1.117	1.119	1.120	1.123	1.118	1.110
1.36	1.106	1.097	1.106	1.099	1.112	1.101	1.102	1.103
1.38	1.090	1.085	1.098	1.078	1.096	1.101	1.095	1.090
1.40	1.063	1.063	1.068	1.070	1.067	1.073	1.094	1.088
1.42	1.078	1.066	1.078	1.065	1.062	1.075	1.084	1.078
1.44	1.077	1.055	1.074	1.061	1.075	1.068	1.078	1.074
1.46	1.077	1.047	1.072	1.064	1.073	1.069	1.072	1.067
1.48	1.069	1.062	1.074	1.053	1.072	1.058	1.071	1.074
1.50	1.079	1.054	1.073	1.067	1.076	1.071	1.077	1.074
1.52	1.075	1.070	1.079	1.071	1.078	1.078	1.081	1.079
1.54	1.077	1.072	1.084	1.072	1.085	1.083	1.075	1.086
1.56	1.082	1.084	1.084	1.086	1.093	1.089	1.086	1.095
1.58	1.089	1.101	1.094	1.094	1.098	1.098	1.091	1.099
1.60	1.106	1.115	1.103	1.107	1.108	1.111	1.104	1.104
1.62	1.115	1.080	1.109	1.089	1.107	1.095	1.108	1.112
1.64	1.092	1.041	1.097	1.046	1.108	1.058	1.111	1.076

Tabla 2.3 (continuación)

T ^W	1.2		1.4		1.8		2.1	
	BH	WCA	BH	WCA	BH	WCA	BH	WCA
1.66	1.055	0.992	1.069	1.012	1.076	1.014	1.079	1.042
1.68	1.033	0.967	1.036	0.977	1.050	0.997	1.050	1.008
1.70	1.010	0.937	1.014	0.958	1.024	0.970	1.025	0.983
1.72	0.979	0.920	0.992	0.929	1.001	0.941	1.007	0.959
1.74	0.966	0.899	0.967	0.917	0.975	0.920	0.962	0.935
1.76	0.951	0.884	0.952	0.896	0.959	0.907	0.963	0.920
1.78	0.934	0.871	0.937	0.892	0.948	0.899	0.951	0.911
1.80	0.923	0.869	0.930	0.876	0.938	0.887	0.938	0.901
1.82	0.917	0.867	0.917	0.879	0.922	0.888	0.932	0.888
1.84	0.903	0.863	0.911	0.871	0.917	0.874	0.923	0.891
1.86	0.903	0.865	0.907	0.873	0.910	0.876	0.920	0.882
1.88	0.900	0.870	0.905	0.879	0.913	0.879	0.912	0.884
1.90	0.904	0.877	0.904	0.881	0.912	0.885	0.914	0.883
1.92	0.904	0.889	0.907	0.890	0.911	0.886	0.917	0.895
1.94	0.911	0.899	0.910	0.896	0.908	0.896	0.913	0.907
1.96	0.914	0.913	0.915	0.910	0.919	0.916	0.919	0.900
1.98	0.920	0.924	0.923	0.919	0.925	0.911	0.926	0.920
2.00	0.933	0.941	0.931	0.942	0.935	0.934	0.935	0.931
2.02	0.943	0.959	0.937	0.953	0.938	0.949	0.939	0.946
2.04	0.948	0.973	0.951	0.966	0.947	0.963	0.948	0.956
2.06	0.961	0.986	0.962	0.986	0.957	0.975	0.956	0.967
2.08	0.971	1.000	0.967	0.984	0.964	0.982	0.957	0.976
2.10	0.969	1.005	0.972	1.006	0.971	0.994	0.970	0.985
2.12	0.985	1.009	0.979	1.008	0.975	0.998	0.974	0.991
2.14	0.990	1.022	0.987	1.005	0.982	1.007	0.979	1.003
2.16	0.996	1.024	0.990	1.015	0.985	1.011	0.988	1.008
2.18	0.998	1.028	0.993	1.023	0.994	1.019	0.990	1.005
2.20	1.004	1.035	0.998	1.022	0.994	1.017	0.993	1.018
2.22	1.011	1.034	1.000	1.024	0.999	1.022	0.997	1.021
2.24	1.010	1.031	1.004	1.027	1.003	1.025	0.999	1.020
2.26	1.009	1.031	1.006	1.028	1.004	1.027	1.004	1.015
2.28	1.011	1.032	1.011	1.027	1.006	1.022	1.001	1.028
2.30	1.016	1.035	1.012	1.029	1.010	1.023	1.006	1.016
2.32	1.012	1.036	1.013	1.031	1.009	1.027	1.013	1.020
2.34	1.013	1.031	1.015	1.032	1.010	1.031	1.008	1.019
2.36	1.022	1.033	1.014	1.029	1.013	1.033	1.012	1.026
2.38	1.021	1.034	1.018	1.032	1.014	1.029	1.017	1.024
2.40	1.020	1.034	1.018	1.027	1.014	1.024	1.017	1.025
2.42	1.021	1.030	1.017	1.025	1.016	1.030	1.015	1.029
2.44	1.016	1.035	1.020	1.031	1.018	1.032	1.015	1.026
2.46	1.025	1.029	1.021	1.034	1.018	1.030	1.014	1.029
2.48	1.024	1.025	1.022	1.031	1.018	1.031	1.018	1.027
2.50	1.025	1.022	1.022	1.031	1.018	1.027	1.020	1.029

Tabla 2.4

Funciones de distribución calculadas por MC de los sistemas de referencia correspondientes a la geometría $L/\sigma = 0.608$ con $T^* = 1.5$ para las dos descomposiciones del potencial estudiadas.

ρ_{σ}^*	0.4546		0.485		0.512		0.541	
R^*	BH	WCA	BH	WCA	BH	WCA	BH	WCA
1.00	1.626	1.939	1.879	2.180	2.153	2.506	2.332	2.939
1.02	1.602	1.849	1.784	2.100	1.966	2.336	2.172	2.674
1.04	1.548	1.751	1.714	1.969	1.861	2.181	2.043	2.426
1.06	1.507	1.686	1.649	1.874	1.757	2.025	1.922	2.217
1.08	1.465	1.607	1.577	1.761	1.683	1.885	1.802	2.028
1.10	1.424	1.557	1.518	1.668	1.605	1.764	1.706	1.865
1.12	1.378	1.496	1.470	1.581	1.545	1.656	1.610	1.723
1.14	1.352	1.434	1.419	1.494	1.470	1.557	1.523	1.603
1.16	1.310	1.394	1.359	1.435	1.411	1.477	1.457	1.491
1.18	1.280	1.346	1.315	1.371	1.359	1.394	1.383	1.400
1.20	1.256	1.300	1.285	1.330	1.300	1.331	1.323	1.323
1.22	1.241	1.262	1.249	1.277	1.250	1.272	1.268	1.248
1.24	1.202	1.237	1.214	1.230	1.225	1.222	1.228	1.189
1.26	1.184	1.205	1.183	1.195	1.191	1.173	1.190	1.134
1.28	1.159	1.172	1.164	1.168	1.153	1.138	1.151	1.099
1.30	1.146	1.155	1.142	1.136	1.127	1.105	1.115	1.057
1.32	1.139	1.129	1.115	1.117	1.105	1.073	1.090	1.028
1.34	1.120	1.115	1.108	1.085	1.077	1.056	1.057	1.003
1.36	1.103	1.097	1.095	1.077	1.062	1.033	1.043	0.986
1.38	1.099	1.094	1.073	1.063	1.054	1.019	1.028	0.964
1.40	1.096	1.074	1.062	1.054	1.054	1.010	1.011	0.959
1.42	1.077	1.069	1.055	1.043	1.038	1.000	1.011	0.951
1.44	1.073	1.065	1.056	1.038	1.034	0.994	1.003	0.953
1.46	1.071	1.060	1.051	1.039	1.037	0.999	0.997	0.959
1.48	1.071	1.065	1.050	1.034	1.030	1.001	1.001	0.968
1.50	1.073	1.072	1.062	1.048	1.037	1.018	1.009	0.982
1.52	1.074	1.074	1.051	1.048	1.038	1.026	1.012	0.996
1.54	1.065	1.065	1.063	1.061	1.046	1.041	1.024	1.012
1.56	1.067	1.069	1.073	1.066	1.052	1.050	1.035	1.031
1.58	1.096	1.101	1.080	1.075	1.066	1.068	1.047	1.043
1.60	1.108	1.115	1.083	1.095	1.073	1.061	1.057	1.063
1.62	1.114	1.092	1.101	1.071	1.091	1.049	1.064	1.030
1.64	1.104	1.049	1.091	1.022	1.061	0.999	1.052	0.968

Tabla 2.4 (continuación)

P_G^*	0.4546		0.485		0.512		0.541	
R^*	BH	WCA	BH	WCA	BH	WCA	BH	WCA
1.66	1.073	1.015	1.049	0.962	1.040	0.962	1.007	0.925
1.68	1.046	0.987	1.018	0.948	1.006	0.927	0.974	0.886
1.70	1.020	0.957	1.005	0.919	0.969	0.899	0.941	0.863
1.72	0.997	0.935	0.970	0.896	0.949	0.873	0.917	0.840
1.74	0.976	0.917	0.947	0.886	0.929	0.859	0.902	0.828
1.76	0.956	0.903	0.932	0.867	0.914	0.848	0.883	0.825
1.78	0.940	0.895	0.918	0.857	0.901	0.837	0.872	0.821
1.80	0.931	0.882	0.901	0.859	0.884	0.837	0.870	0.823
1.82	0.917	0.879	0.907	0.852	0.880	0.840	0.863	0.834
1.84	0.911	0.875	0.894	0.851	0.882	0.842	0.861	0.848
1.86	0.911	0.871	0.889	0.859	0.878	0.852	0.863	0.860
1.88	0.904	0.879	0.893	0.870	0.877	0.860	0.875	0.878
1.90	0.904	0.880	0.894	0.873	0.885	0.878	0.879	0.894
1.92	0.902	0.885	0.899	0.877	0.892	0.891	0.890	0.915
1.94	0.905	0.896	0.907	0.897	0.904	0.908	0.907	0.940
1.96	0.913	0.905	0.911	0.913	0.914	0.930	0.921	0.965
1.98	0.921	0.918	0.919	0.929	0.926	0.953	0.942	0.994
2.00	0.929	0.937	0.932	0.954	0.942	0.979	0.963	1.022
2.02	0.942	0.947	0.948	0.973	0.957	1.001	0.981	1.049
2.04	0.948	0.962	0.959	0.988	0.970	1.018	0.995	1.069
2.06	0.956	0.974	0.967	1.001	0.982	1.031	1.011	1.079
2.08	0.959	0.984	0.980	1.014	0.995	1.046	1.021	1.087
2.10	0.971	0.994	0.988	1.027	1.003	1.052	1.033	1.087
2.12	0.983	1.002	0.985	1.031	1.006	1.057	1.039	1.090
2.14	0.981	1.008	1.000	1.039	1.015	1.059	1.043	1.087
2.16	0.983	1.011	1.006	1.040	1.014	1.058	1.044	1.082
2.18	0.990	1.018	1.010	1.048	1.016	1.060	1.046	1.077
2.20	0.998	1.022	1.014	1.043	1.021	1.057	1.047	1.071
2.22	1.003	1.024	1.013	1.047	1.018	1.055	1.046	1.062
2.24	1.006	1.024	1.018	1.043	1.028	1.051	1.042	1.055
2.26	1.001	1.024	1.019	1.040	1.022	1.049	1.041	1.050
2.28	1.009	1.027	1.021	1.042	1.027	1.042	1.039	1.041
2.30	1.011	1.030	1.019	1.041	1.027	1.044	1.035	1.038
2.32	1.013	1.026	1.020	1.038	1.029	1.037	1.032	1.030
2.34	1.018	1.026	1.020	1.042	1.022	1.039	1.029	1.026
2.36	1.017	1.030	1.019	1.037	1.027	1.035	1.029	1.022
2.38	1.014	1.028	1.018	1.036	1.029	1.030	1.027	1.021
2.40	1.019	1.032	1.020	1.034	1.030	1.030	1.026	1.019
2.42	1.019	1.035	1.017	1.034	1.028	1.027	1.025	1.019
2.44	1.020	1.030	1.018	1.032	1.031	1.023	1.025	1.014
2.46	1.017	1.032	1.017	1.030	1.028	1.025	1.026	1.012
2.48	1.021	1.029	1.024	1.027	1.027	1.021	1.021	1.009
2.50	1.021	1.032	1.023	1.025	1.027	1.021	1.021	1.006

2.2b Factor de compresibilidad

Una vez expuesto el cálculo de las funciones de distribución centro-centro del sistema de referencia, nos queda por definir la forma de obtención de las propiedades termodinámicas: factor de compresibilidad y energía libre de Helmholtz. El primero se ha calculado mediante una extrapolación lineal de los correspondientes promedios sobre tres cortezas esféricas consecutivas de pequeño espesor ($0.03d$) a partir de la distancia de contacto d y centradas en los centros λ ó μ , para evitar una posible conducta no lineal en dicha extrapolación. La relación que utilizamos para el cálculo de esta propiedad es [54]

$$\left(\frac{\beta p}{\rho}\right)_{HD} = 1 + \frac{1}{3N} \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \left[\frac{\psi(\Delta r)}{\Delta r} \right] \quad (2.2)$$

donde N es el número de partículas en la muestra, Δr es el espesor de la corteza y $\psi(\Delta r)$ es una función que viene dada por

$$\psi(\Delta r) = \left\langle \sum_{i < j} \sum_{\lambda \mu} v_{\lambda \mu} R_{i2} \right\rangle_{\Delta r} \quad (2.3)$$

en la que $v_{\lambda \mu}$ es un vector unitario en la dirección que une los centros λ y μ y R_{i2} es el vector que une los centros geométricos de las moléculas 1 y 2 cuando los átomos λ y μ están en contacto.

En las tablas 2.5 y 2.6 se muestran los valores obtenidos para esta propiedad junto con el número de configuraciones generadas en la simulación para su evaluación en las dos divisiones del potencial a varias

Tabla 2.5

Resultados obtenidos por simulación para el factor de compresibilidad del sistema de referencia correspondiente a la isoterma $T^* = 1.5$ para las dos divisiones del potencial.

BH			WCA		
ρd^3	$(\beta p/\rho)_{HD}$	No Conf. $\times 10^6$	ρd^3	$(\beta p/\rho)_{HD}$	No Conf. $\times 10^6$
0.4076	7.68	1.50	0.4548	9.76	3.00
0.4214	8.31	0.75	0.4702	10.62	1.50
0.4348	9.07	1.00	0.4852	11.64	1.40
0.4438	9.56	1.10	0.4952	12.45	1.50
0.4590	10.56	1.00	0.5122	13.69	1.40
0.4662	10.88	1.50	0.5202	14.51	1.50
0.4850	12.25	1.80	0.5412	16.71	1.90
0.4931	13.04	2.50	0.5502	17.45	1.60

Tabla 2.6

Resultados obtenidos por simulación para el factor de compresibilidad del sistema de referencia correspondiente a la isócara $\rho_{\sigma}^* = 0.4546$ para las dos divisiones del potencial.

BH			WCA		
ρd^3	$(\beta p/\rho)_{HD}$	No Conf. $\times 10^6$	ρd^3	$(\beta p/\rho)_{HD}$	No Conf. $\times 10^6$
0.4140	8.02	1.30	0.4667	10.39	1.00
0.4118	7.80	1.30	0.4625	10.04	1.00
0.4096	7.75	1.00	0.4585	10.00	1.00
0.4076	7.68	1.50	0.4548	9.76	3.00
0.4046	7.61	1.20	0.4495	9.45	0.80
0.4019	7.45	1.40	0.4447	9.23	1.00
0.3992	7.38	1.50	0.4403	8.96	0.90
0.3967	7.33	1.50	0.4361	—	—
0.3943	7.19	1.30	0.4322	8.71	1.00

densidades del sistema de referencia, correspondiendo éste a la isoterma $T^* = 1.5$ y a la isócara $\rho_d^* = 0.4546$ del sistema real. Como muestra la figura 2.5a, los resultados obtenidos cuando la división del potencial es tipo BH, son muy concordantes con los de la ecuación de estado de Boublik-Nezbeda (BN) [49] dada por la expresión,

$$\frac{\beta p}{\rho} = \frac{1 + (3\alpha - 2)y + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)y^2 - \alpha^2 y^3}{(1-y)^3} \quad (2.4)$$

donde α depende de la geometría del cuerpo. Para diatómicas homonucleares es

$$\alpha = \frac{(L^* + 1)(L^* + 2)}{(2 + 3L^* - L^{*3})} \quad (2.5)$$

e $y = \rho v_{HD}$ es la fracción de empaquetamiento, definida por

$$y = \frac{\pi}{6} \rho d^3 (1 + 3L^*/2 - L^{*3}/2) \quad (2.6)$$

siendo v_{HD} el volumen de la diatómica. Para la WCA, al ser las ρ_d^* correspondientes un 10% mayores, las diferencias encontradas son más significativas (figura 2.5b). Estas diferencias más notables pueden deberse, a que quizás para estas densidades del sistema de referencia, la ecuación BN [49] deja de dar tan buenos resultados (estos autores comprobaron esta ecuación empírica hasta una densidad cercana a $\rho_d^* = 0.48$). Otra causa potencial de

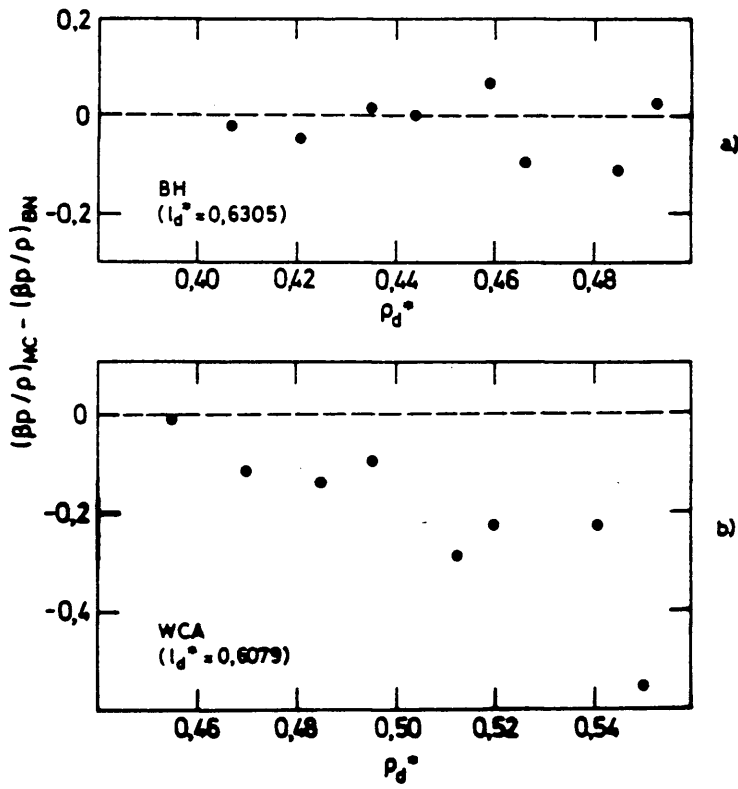


FIG. 2.5

estas diferencias puede estar en la propia simulación, ya que se hace para unas densidades demasiado altas, lo que puede conducir a dar mayores errores. Tildesley et al. [51] y Freasier [55] llegan en sus simulaciones a un sistema de densidad $\rho_d^* \approx 0,50$ para un modelo de elongación muy parecido al nuestro, mientras que nosotros alcanzamos, en esta descomposición del potencial, una densidad $\rho_d^* \approx 0,55$.

El error estadístico de nuestros valores puede ser evaluado observando las simulaciones cuando el modelo no perturbado tiene una densidad casi constante (isócara $\rho_o^* = 0,4546$ correspondiente al sistema real). Todos los valores de esta magnitud para el sistema de referencia están limitados en un intervalo pequeño (ver tablas 2.1 y 2.2) Cada densidad puede considerarse como un subpromedio de una única simulación que abarcaría 12×10^6 configuraciones. En la figura 2.6 se muestran las diferencias entre el valor simulado y el de la BN para las dos separaciones del potencial frente a la variación de la temperatura, que se toma como variable independiente ya que ni ρ_d^* ni L_d^* son constantes. En este caso, tanto la BH como la WCA tienen diferencias poco importantes con respecto a la ecuación BN, debido a que las densidades estudiadas son más bajas que en el caso anterior. La desviación estándar σ_{N-1} de estas diferencias es de 0,04 y 0,06 para BH y WCA, respectivamente. Estas estadísticas son algo más pobres a altas densidades, cuando variamos este parámetro (Fig.2.5), sobre todo en la WCA (Fig. 2.5b), donde los valores llegan a diferenciarse en un 3%.

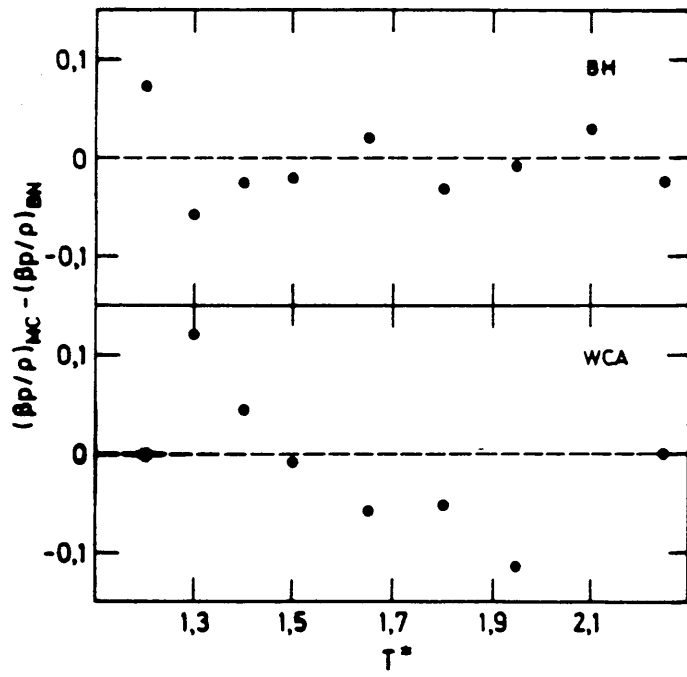


FIG. 2.6

2.2c Otras propiedades simuladas

Los dos primeros términos del desarrollo de perturbaciones se han obtenido para unos pocos puntos en la simulación por MC. debido al gran consumo de tiempo de cálculo y de memoria de ordenador. Se hizo esto, para ver si la ecuación propuesta en el capítulo anterior (ec. 1.57) para el segundo término del desarrollo es una buena aproximación.

La relación usada para calcular el primer término es la dada en [56]

$$\frac{A_1}{NkT} = \frac{1}{N!} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \sum_i \sum_j \langle N_i^{\lambda\mu} N_j^{\lambda\mu} \rangle_{HD} \beta u^P(r_i) \beta u^P(r_j) \quad (2.7)$$

en la que $\langle \dots \rangle$ es un promedio sobre el sistema de referencia y u^P es el potencial de perturbación. Para el segundo término, A_2/NkT , se calcula por la relación [56]

$$\begin{aligned} \frac{A_2}{NkT} = & - \frac{1}{2N!} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \sum_i \sum_j \left[\langle N_i^{\lambda\mu} N_j^{\lambda\mu} \rangle_{HD} - \right. \\ & \left. - \langle N_i^{\lambda\mu} \rangle_{HD} \langle N_j^{\lambda\mu} \rangle_{HD} \right] \beta u^P(r_i) \beta u^P(r_j) \quad (2.8) \end{aligned}$$

En ambas relaciones $N_k^{\lambda\mu}$ denota el número de pares de átomos λ, μ que se encuentran dentro de la corteza $r_k + \Delta r/2$ y $r_k - \Delta r/2$.

En la tabla 2.7 se muestran los resultados obtenidos para estos dos términos por MC, junto con el número de ciclos generados para su obten-

ción para las divisiones del potencial propuestas. Para evaluar el segundo término se calculan cuatro covarianzas pertenecientes a las cuatro interacciones átomo-átomo existentes. Dado que en nuestro caso el fluido está compuesto por diatómicas homonucleares, estas covarianzas deberían ser iguales a cada distancia. Esto no ocurre y opinamos que esto se debe a que como las densidades estudiadas son altas hay, por lo tanto, un gran empaquetamiento, lo cual hace que el movimiento de las moléculas dentro del fluido esté muy restringido. Como consecuencia, la distancia entre dos átomos de diferentes partículas - especialmente cuando están muy cercanas - cambia muy lentamente. Para conseguir que las cuatro covarianzas sean muy semejantes, es necesario hacer un número extraordinario de ciclos en la simulación de este término. Para evitar generar un gran número de configuraciones, hacemos un artificio en la simulación, mediante el cual, debido a que los átomos de una molécula son equivalentes, intercambiamos los átomos

Tabla 2.7

Resultados obtenidos por simulación para los dos primeros términos del desarrollo de perturbaciones.

$\rho\sigma^3$	T^*	BH			WCA	
		A_1/NkT	A_2/NkT	No conf. $\times 10^6$	A_1/NkT	No conf. $\times 10^6$
0,4546	1,8	-6,242	-0,189	3,00	—	—
0,4546	1,5	-7,466	-0,282	1,10	-8,369	3,00
0,5120	1,5	-8,559	-0,331	2,30	-9,733	1,90
0,5410	1,5	-9,048	-0,374	3,30	-10,333	2,50

de una de ellas, con lo que conseguimos una nueva configuración indistinguible de la anterior pero donde las distancias átomo-átomo son diferentes. Los átomos a intercambiar se eligen de forma aleatoria y cada cierto número de ciclos (cada vez que se promedian las diferentes propiedades). Con esta artificio, se acelera la convergencia de las covarianzas e induce a obtener el valor de este término de una simulación con gran número de configuraciones.

En la tabla 2.8 se muestra la variación de los dos primeros términos del desarrollo a lo largo de la simulación para una densidad alta, ρ_{σ}^* , división BH. Se observa que en el caso del primer término, las diferencias mayores encontradas respecto al valor final, son como máximo de 9×10^{-3} (0.1%) para 3×10^5 ciclos, siendo insignificantes y dentro del error de la propia simulación, para un número de configuraciones superior a 10^6 , donde

Tabla 2.8

Variación de los dos primeros términos del desarrollo para $\rho_{\sigma}^* = 0.541$ a lo largo de la simulación (División BH).

No ciclos $\times 10^6$	A_1/NkT	A_2/NkT
100	-9.052	-0.407
200	-9.048	-0.409
300	-9.057	-0.415
1000	-9.048	-0.390
1100	-9.047	-0.389
1200	-9.049	-0.389
1300	-9.050	-0.385
2100	-9.051	-0.387
2200	-9.051	-0.387
2300	-9.050	-0.385
3000	-9.048	-0.377
3100	-9.048	-0.376
3200	-9.048	-0.375
3300	-9.048	-0.374

la diferencia es de $\sim 3 \times 10^{-3}$. Esto nos indica que el primer término alcanza rápidamente la convergencia. En cuanto al segundo, las diferencias absolutas son más significativas, siendo mayor también para 3×10^6 ciclos, de 0.041 (casi un 11%). Para mayor número de configuraciones, las diferencias disminuyen, pero la convergencia no se alcanza hasta valores muy altos de ciclos de simulación.

En el caso de la descomposición del potencial tipo WCA también se intentó obtener el segundo término del desarrollo de perturbaciones. Los resultados que se consiguieron no eran muy fiables ya que los valores de las cuatro covarianzas, antes mencionadas, diferían considerablemente pese a que se utilizó el artificio antes descrito. Este hecho quizás es debido a los altos valores de las densidades para esta división del potencial, lo que hace que el movimiento de las moléculas esté todavía más restringido que en el caso de la BH. Los valores de este término en la división WCA son aproximadamente la mitad de los que se obtienen para la división BH, representando $\sim 1.5\%$ respecto al término A_1 (para la división BH el valor de A_2 se sitúa en torno al 4% de A_1).

2.3 ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ .CALCULO DE LOS DOS PRIMEROS TERMINOS DEL DESARROLLO DE PERTURBACIONES

Una vez calculado el sistema de referencia por simulación (factor de compresibilidad y funciones de distribución átomo-átomo), procedemos al cálculo teórico de los dos primeros términos del desarrollo de perturbaciones para la energía libre. Para hacer esto, y para el primer término, tene-

mos que particularizar las expresiones (1.55) y (1.56), divisiones WCA y BH, respectivamente, a nuestro modelo diatómico homonuclear, en las que las cuatro funciones de distribución centro-centro son iguales, y además, las $g_{\lambda\mu}^o(r)$ serán ahora las $g_{\lambda\mu}^{HD}$. Poniendo los parámetros que aparecen en éstas en unidades reducidas, quedan

$$\frac{\Lambda_1}{NkT} = \frac{\Lambda_1^*}{T^*} = 8\pi\beta\rho_\sigma^* \int_d^{r_c} u(r)g_{\lambda\mu}^{HD}(r) r^2 dr + \text{largo alcance (WCA)} \quad (2.9)$$

$$\frac{\Lambda_1}{NkT} = \frac{\Lambda_1^*}{T^*} = 8\pi\beta\rho_\sigma^* \int_\sigma^{r_c} u(r)g_{\lambda\mu}^{HD}(r) r^2 dr + \text{largo alcance (BH)} \quad (2.10)$$

Se observa que las integrales están extendidas hasta una distancia máxima r_c , que es hasta donde podemos calcular las funciones de distribución del sistema no perturbado, que para la simulación fué de $2.5d$. A distancias mayores, podemos suponer que el líquido ya no tiene casi estructura, con lo que $g(r > 2.5d) \approx 1$. Con esta aproximación calculamos la contribución de largo alcance, quedando para las relaciones anteriores ésta para ambas divisiones del potencial, como

$$\frac{\Lambda_1}{NkT} \Big|_{\text{largo alcance}} \approx 8\pi\beta\rho_\sigma^* \int_{r_c}^{\infty} u(r) r^2 dr \quad (2.11)$$

que para el potencial LJ (12-6) resulta

$$\frac{A_1}{NkT} \Big|_{\text{largo alcance}} = -0.1717\rho_{\sigma}^* \quad (2.12)$$

Este valor de largo alcance, varía desde -0.30, para la densidad mayor, a -0.24 para la más pequeña, representando ~4% de la cantidad correspondiente a este término en ambas divisiones del potencial.

De las relaciones (2.9) y (2.10) y con los resultados obtenidos para las funciones de distribución átomo-átomo, $g_{\lambda\mu}^{HD}(r)$, dados por la simulación y por la teoría RISM, se calculan los valores del primer término de la teoría para los dos casos estudiados, a saber, variación con la densidad y la temperatura, para las dos descomposiciones del potencial. La integración en dichas relaciones, se hace por el método de Simpson, donde el intervalo de integración fué de $\Delta r = 0.01d$.

En las tablas 2.9 a 2.12 se dan todos los resultados obtenidos para este término para los casos estudiados, junto al valor de la energía libre del sistema de referencia (A_{HD}) calculado por la ecuación BN y la diferencia entre el valor de simulación y el de la ecuación RISM. La expresión que nos proporciona el valor de A_{HD} que aparece en dichas tablas se calcula al integrar la relación (2.4) (ver apéndice A). Esta propiedad viene dada por [27,29]

$$\frac{A_{HD} - A_{id}}{NkT} = (\alpha^2 - 1) \ln(1-y) + \frac{(\alpha^2 + 3\alpha)y - 3\alpha y^2}{(1-y)^2} \quad (2.13)$$

en la que las variables α e y están ya definidas (ecs. 2.5 y 2.6). Los resultados que se obtienen para el primer término del desarrollo de pertur-

baciones cuando se utilizan las funciones de distribución centro-centro calculadas por la RISM son en todos los casos inferiores a los calculados con funciones de distribución 'exactas'. En la figura 2.7 se representan los errores producidos en este término por el uso de la teoría RISM. Estos resultados, presentan una gran concordancia, ya que la máxima diferencia encontrada fué de 0.1. Las discrepancias son más acusadas para la WCA en la mayor parte del intervalo de densidades (Fig. 2.7a), así como de temperaturas (Fig. 2.7b). Únicamente, a altas densidades, la aproximación introduce errores similares en ambas separaciones del potencial. Más importante, es la dependencia del error con $\rho\sigma^3$ y con T^* , ya que las propiedades derivadas - presión y energía interna - tienen gran sensibilidad a pequeños cambios en la pendiente de las curvas de la energía libre total. Así en la figura 2.7a, las diferencias representadas nos indican que las curvas tienen pen-

Tabla 2.9

Resultados obtenidos por la teoría para el primer término del desarrollo a $T^*=1.5$ en la división BH.

$\rho\sigma^3$	A_{HD}	$A_1(MC)$	$A_1(RISM)$	ΔA_1
0.4546	3.496	-7.524	-7.561	-0.037
0.4700	3.730	-7.797	-7.850	-0.053
0.4850	3.972	-8.072	-8.124	-0.052
0.4950	4.141	-8.249	-8.307	-0.058
0.5120	4.446	-8.547	-8.616	-0.069
0.5200	4.597	-8.686	-8.759	-0.073
0.5410	5.018	-9.037	-9.131	-0.094
0.5500	5.211	-9.178	-9.292	-0.114

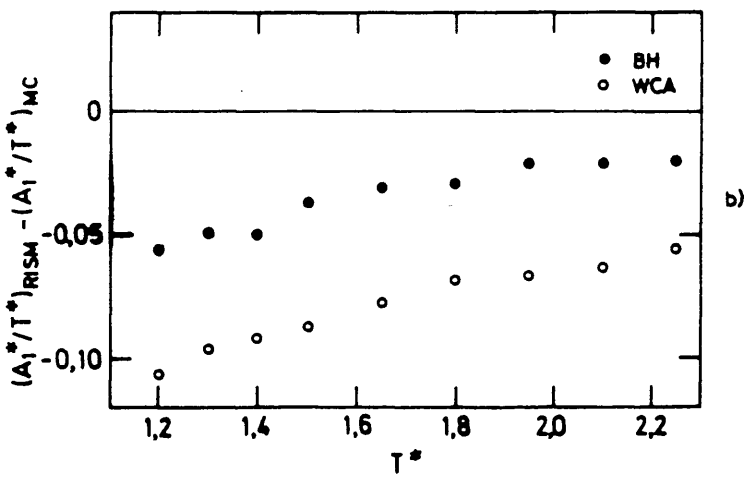
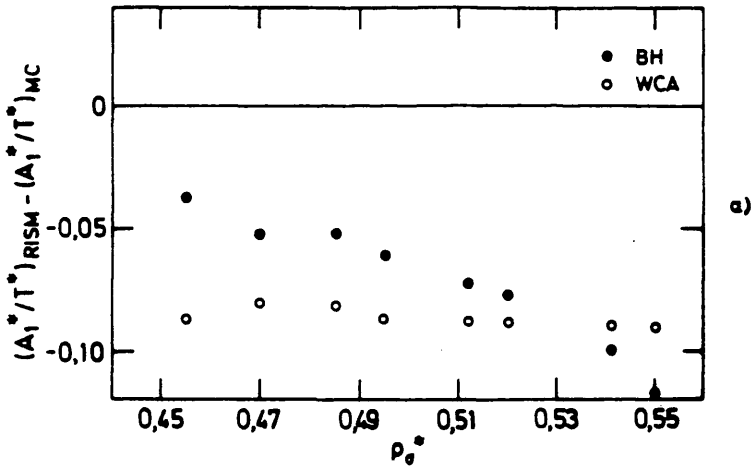


FIG. 2.7

Tabla 2.10

Resultados obtenidos por la teoría para el primer término del desarrollo a $T^M=1,5$ en la división WCA.

$\rho\sigma^2$	A_{HD}	$A_1(MC)$	$A_1(RISM)$	ΔA_1
0.4546	4.201	-8.366	-8.453	-0.087
0.4700	4.509	-8.735	-8.816	-0.081
0.4850	4.831	-9.089	-9.172	-0.083
0.4950	5.058	-9.323	-9.410	-0.087
0.5120	5.471	-9.729	-9.817	-0.088
0.5200	5.678	-9.921	-10.009	-0.088
0.5410	6.264	-10.424	-10.513	-0.089
0.5500	6.535	-10.639	-10.728	-0.089

Tabla 2.11

Resultados obtenidos por la teoría para el primer término del desarrollo a $\rho\sigma^2=0,4546$ en la división BH.

T^M	A_{HD}	$A_1(MC)$	$A_1(RISM)$	ΔA_1
1,2	3.586	-9.455	-9.511	-0.056
1,3	3.554	-8.712	-8.760	-0.048
1,4	3.525	-8.067	-8.117	-0.050
1,5	3.496	-7.524	-7.561	-0.037
1,65	3.456	-6.824	-6.855	-0.031
1,8	3.419	-6.238	-6.267	-0.029
1,95	3.383	-5.750	-5.771	-0.021
2,1	3.350	-5.326	-5.347	-0.021
2,25	3.318	-4.959	-4.979	-0.020

Tabla 2.12

Resultados obtenidos por la teoría para el primer término del desarrollo a $\rho\sigma^3=0,4546$ en la división WCA.

T^*	A_{HD}	$A_1(MC)$	$A_1(RISM)$	ΔA_1
1.2	4.400	-10.473	-10.579	-0.106
1.3	4.328	-9.665	-9.761	-0.096
1.4	4.262	-8.968	-9.060	-0.092
1.5	4.201	-8.366	-8.453	-0.087
1.65	4.118	-7.604	-7.681	-0.077
1.8	4.042	-6.969	-7.037	-0.068
1.95	3.973	-6.427	-6.494	-0.067
2.1	3.909	-5.965	-6.028	-0.063
2.25	3.850	-5.568	-5.624	-0.056

diente diferente, lo que nos va a producir resultados en la presión con una peor concordancia. Esto no va a suceder en el caso de la energía, propiedad que se obtiene, al derivar la energía libre respecto a la temperatura, ya que las diferencias mostradas en 2.7b presentan una pendiente muy semejante.

El segundo término del desarrollo lo obtenemos también por dos vías, teórica (ec. 1.57) y por simulación, como ya hemos dicho, con la relación (2.8), aunque en este caso, solo para la descomposición BH, debido a que la otra división del potencial nos proporciona una teoría de primer orden en la práctica, como demuestran Verlet y Weis [26] para líquidos simples. Los resultados teóricos dados por la ecuación (1.57) son tomados de la referencia [46]. En la tabla 2.13 y en la figura 2.8 se dan éstos obtenidos mediante la ecuación (1.57), esto es, haciendo uso de la aproximación

de superposición (SSA) (ver capítulo 1). Se representan estos resultados para la isoterma $T^* = 1.5$ junto a los de simulación. Puede observarse que los resultados teóricos muestran una excelente concordancia, lo cual refuerza la validez de la aproximación utilizada en su evaluación.

Tabla 2.13

Dependencia del segundo término del desarrollo con la densidad a $T^* = 1.5$ (BH).

$\rho\sigma^3$	MC	SSA
0.4546	-0.271	-0.278
0.470	—	-0.286
0.485	—	-0.296
0.495	—	-0.302
0.512	-0.330	-0.314
0.520	—	-0.320
0.541	-0.351	-0.336
0.550	—	-0.343

El sistema de referencia duro correspondiente a la isócora $\rho_{\sigma}^* = 0.4546$, es muy similar para todas las temperaturas en las que hemos trabajado (como se muestra en la tabla 2.1). Por lo tanto las fluctuaciones (relación 2.8, términos entre corchetes) lo serán también. Si ocurre esto, podemos considerar que en dicha relación tendremos una constante multiplicada por la inversa de la temperatura reducida al cuadrado. Esto nos llevó a predecir el segundo término a diferentes temperaturas, utilizando el va-

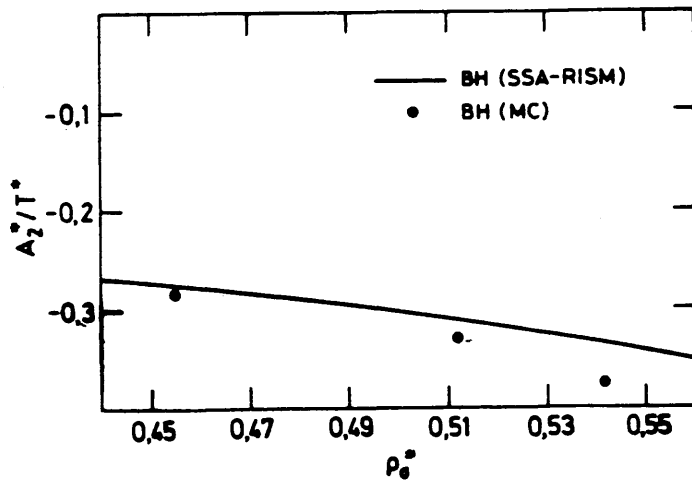


FIG. 2.8

lor obtenido para una cualquiera, en concreto el de $T^M = 1.5$, haciendo uso de la siguiente relación

$$\frac{A_2}{NkT_2} \approx \frac{A_2}{NkT_1} \left(\frac{T_1^M}{T_2^M} \right)^2 \quad (2.14)$$

Los resultados obtenidos por esta ecuación se muestran en la tabla 2.14, donde puede verse la excelente concordancia con los calculados teóricamente con la aproximación de superposición (SSA) y la $g_{\lambda\mu}^{HD}(r)$ dada por la RISM. Además, lo que es más importante, concuerdan excelentemente con el punto simulado a $T^M = 1.8$. Así pues, con la simulación de este término para una sola temperatura, se pueden lograr de forma sencilla los valores para otras, siempre que éstas no sean muy diferentes.

Tabla 2.14

Dependencia de A_2/NkT (BH) con la temperatura a $\rho\sigma^3 = 0.4546$.

La segunda columna muestra los valores obtenidos cuando las covarianzas del sistema de diatómicas duras son aproximadas por las de $T^M = 1.5$.

T^M	Covarianzas		
	MC	a $T^M = 1.5$	SSA
1.2		-0.441	-0.429
1.3		-0.375	-0.367
1.4		-0.324	-0.317
1.5	-0.282	-0.282	-0.278
1.65		-0.233	-0.232
1.8	-0.189	-0.196	-0.196
1.95		-0.167	-0.168
2.1		-0.144	-0.146
2.25		-0.125	-0.128

2.4 PROPIEDADES DERIVADAS. PRESION Y ENERGIA INTERNA

La presión y la energía interna son las propiedades termodinámicas de mayor interés en nuestro estudio. Para su obtención utilizamos las siguientes relaciones termodinámicas

$$p^* = \rho_{\sigma}^{*2} T^* \left[\frac{\partial A/NkT}{\partial \rho_{\sigma}^{*2}} \right]_{T^*} \quad (2.15)$$

$$U^* = \left[\frac{\partial A/NkT}{\partial 1/T^*} \right]_{\rho_{\sigma}^*} \quad (2.16)$$

donde p^* y U^* son respectivamente, la presión reducida y la energía interna configuracional por partícula [27-29], ambas relacionadas con la energía libre de Helmholtz a través de sus derivadas respecto a ρ_{σ}^* y $1/T^*$. Para calcular estas dos propiedades, ajustamos los valores de A/NkT a polinomios de tercer grado en ambas variables, que luego se derivan analíticamente. La energía interna total por partícula, está relacionada con la configuracional por la expresión

$$E^* = 2.5T^* + U^* \quad (2.17)$$

La presión y la energía interna están reducidas de la forma habitual [31.52] por

$$p^M = \rho \sigma^3 / \epsilon$$
$$E^M = E / N \epsilon$$

2.4a Presión

Las presiones se calculan a lo largo de la isoterma $T^M=1.5$, temperatura que está por debajo del valor crítico y claramente en el estado líquido (recuérdese que $T_c^M \approx 2.4$ y $T_c^M \approx 1.1$). En las figuras 2.9 y 2.10, se representan nuestros resultados teóricos junto a los de la teoría WCA desarrollada para este tipo de sistemas por Tildesley [27], comparando ambas con los resultados 'exactos' dados por la simulación por DM [52,53] (los errores de estos resultados son $\Delta p^M \approx 0.1$). En la primera figura, correspondiente al desarrollo y descomposición BH para nuestra teoría de primer orden, se aprecia la diferencia existente entre las curvas - etiquetadas como BH1-RISM y BH1-MC - debida a la influencia de la función de distribución átomo-átomo del sistema de referencia calculada por la teoría RISM y simulación por MC. Hay que hacer notar que al ser la presión el resultado de derivar la energía libre total del sistema respecto a la densidad, pequeñas discrepancias en esta magnitud, pueden conducir a grandes desviaciones en su derivada. Así, diferencias del 1,3% en Λ/NkT (vease la figura 2.7a), producen desviaciones del 20% en p^M . Cuando la descomposición es de tipo WCA (figura 2.10), las diferencias entre las curvas etiquetadas como WCA1-RISM y WCA1-MC, son casi inapreciables. Esto es debido a que, como puede verse en la figura 2.7b, las diferencias entre ambos valores del primer término de perturbaciones, son casi constantes al variar la densidad, con lo que la pendiente es casi la misma, y en consecuencia, su derivada. Por lo tanto, la concordancia de ambas curvas en la figura citada, es la esperada.

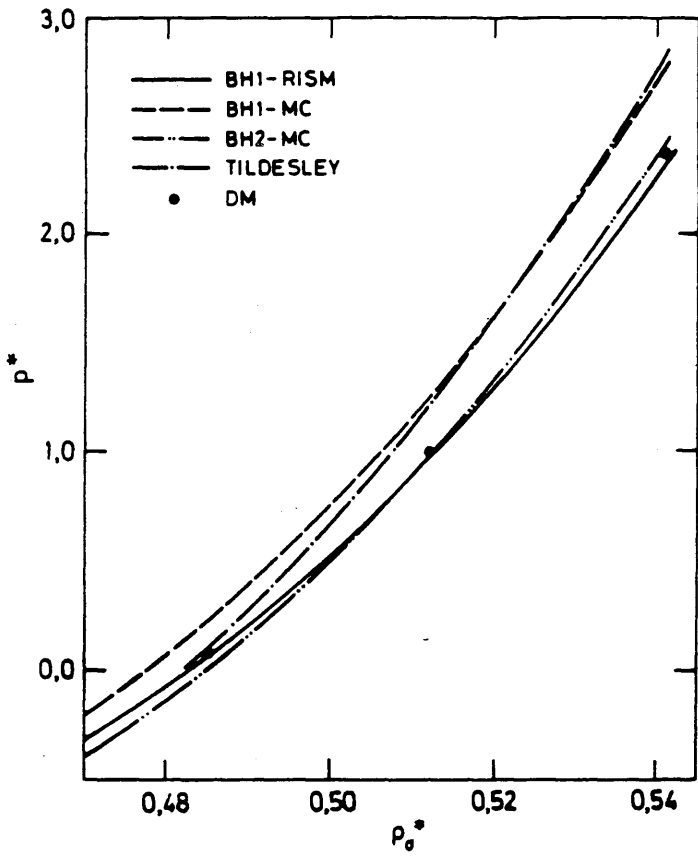


FIG. 2.9

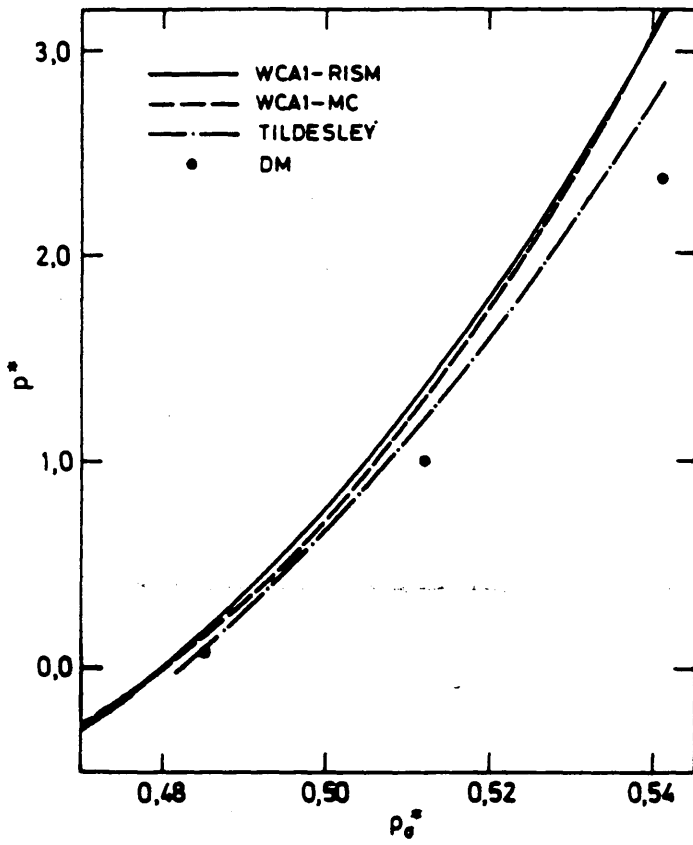


FIG. 2.10

Quando añadimos a los resultados BH1-MC la contribución de segundo orden (BH2-MC) de la tabla 2.13, la curva obtenida predice muy aceptablemente los resultados de la simulación por DM (figura 2.9), con lo que podemos deducir que, análogamente a la situación para potenciales esféricos, son suficientes dos términos, para producir una convergencia satisfactoria en el desarrollo de perturbaciones. Hay otra concordancia no esperada y son los excelentes resultados obtenidos para esta propiedad mediante la teoría de primer orden con $g_{\lambda\mu}^{HD}(r)$ dados por la RISM (BH1-RISM). Probablemente, los errores introducidos por estas funciones de distribución aproximadas son del mismo orden y distinto signo que el propio valor del término de segundo orden. Esto podría explicar los excelentes resultados obtenidos por esta teoría para moléculas con elongaciones desde 0.33, en un modelo para el Nitrógeno [28,29], hasta 0.79 para un modelo diatómico para el líquido CO₂ [57]. Esta cancelación, ha sido observada también para sistemas esféricos [56], cuando se usan funciones de distribución calculadas con la ecuación PY. Al producirse en diferentes sistemas y condiciones estudiadas podrían ser inherentes a la naturaleza de ambas aproximaciones, tanto para la teoría RISM (donde está implícita la PY para potenciales anisótropos) como para la propia PY.

Como antes mencionábamos, las predicciones para la presión (figura 2.10) de la WCA1-RISM, son muy similares a los que proporciona la WCA1-MC, aunque las diferencias con los valores de la teoría de Tildesley [27], son más acusadas y aún más respecto a los resultados de simulación [52,53]. Estas diferencias podrían deberse al uso de la ecuación de estado BN para el cálculo del factor de compresibilidad, donde pequeñas diferen-

cias de la ecuación citada a altas densidades justificarían las discrepancias encontradas en la teoría, tanto en nuestro caso como en el de la referencia [27]. Con esta corrección, solamente sería necesario el primer orden de perturbaciones, para dar unos resultados concordantes de la teoría con los de DM, cumpliendo así las expectativas basadas en la experiencia en líquidos monoatómicos, como demuestran Verlet y Weis en el trabajo de la referencia [26].

2.4b Energía interna

Para el cálculo de la parte configuracional de la energía interna, se requiere conocer la energía libre de Helmholtz del sistema de referencia que, como vimos, se obtiene por integración analítica de la ecuación EN [49]. Con esta propiedad, más, en su caso, el primero o los dos primeros términos del desarrollo, se obtiene la energía libre total del sistema real, la cual en su variación con la temperatura, es ajustada a un polinomio de grado n (en nuestro caso grado 3), para así obtener la energía interna del sistema mediante las relaciones (2.16) y (2.17). En las figuras 2.11 y 2.12 se representan los valores obtenidos para esta propiedad por la teoría, junto a los dados por DM [52,53].

El carácter más acusado de las curvas obtenidas para la división BH (Fig 2.11), es la importancia del término de segundo orden. Además, la aproximación RISM (BH1-RISM) no introduce modificaciones acusadas en la predicción de la energía, y la cancelación producida en el caso de la presión no ocurre aquí. De esta forma, el primer orden 'exacto' de la teoría para la energía es claramente insuficiente (curva BH1-MC). La adición del

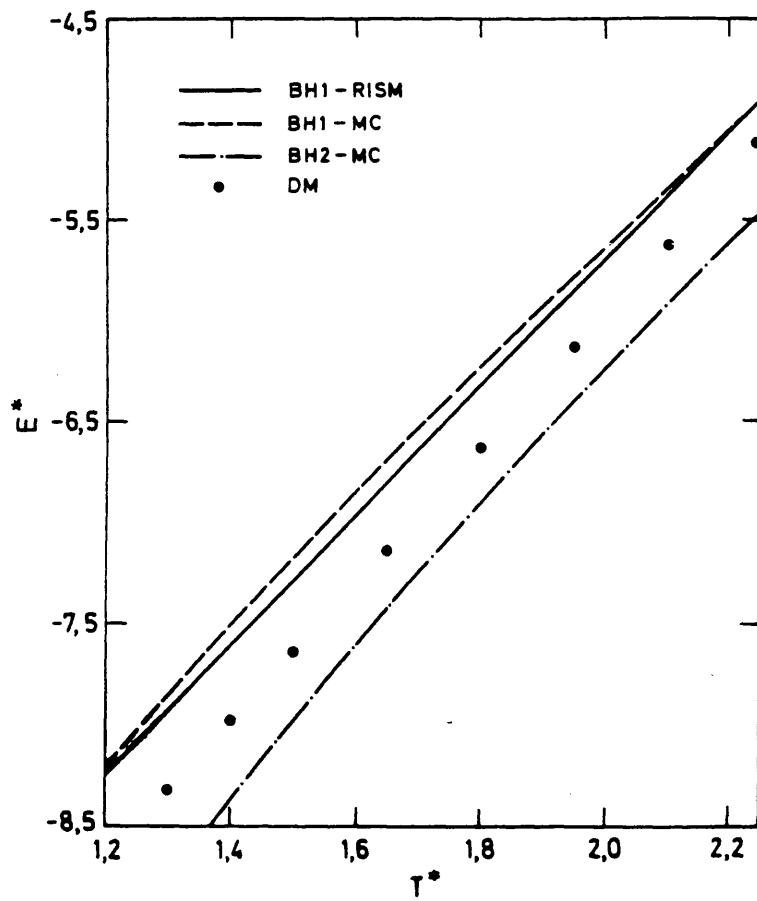


FIG. 2.11

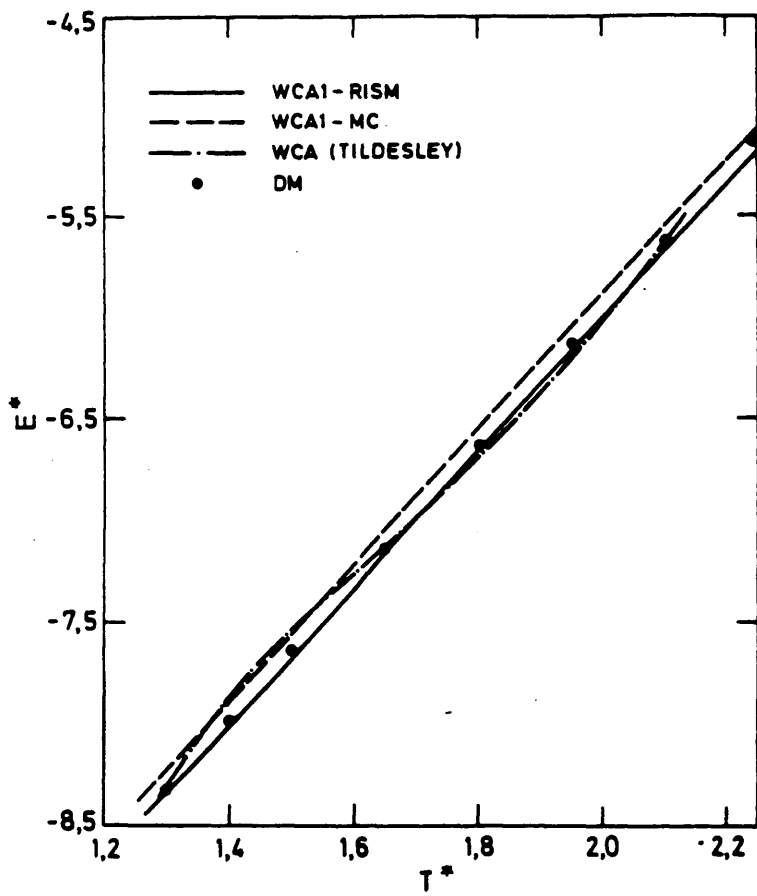


FIG. 2.12

segundo término mejora los resultados, pero no son, sin embargo, completamente concordantes con los de DM. Los errores introducidos por la SSA (aproximación de superposición) son probablemente responsables de una parte de estas diferencias. No obstante, nosotros sugerimos otra posibilidad, consistente en los errores numéricos introducidos a lo largo del proceso que permite la estimación de la contribución de orden cero a partir del factor de compresibilidad del sistema de diatómicas duras, que están lejos de ser despreciables en el esquema BH. Opuestamente, la división WCA del potencial, da una contribución pequeña del sistema de referencia duro, y no se producen errores por la diferenciación numérica de la ecuación BN para A^{HD}/NkT . Por otra parte, la energía interna en la separación tipo WCA (recordamos que ha sido combinada con la teoría BH) está muy cercana a la de la teoría de la función Blip (Fig. 2.12) (aplicada a la misma separación del potencial), revelando otra vez el pequeño efecto de sustituir el sistema de referencia blando real dado por la WCA por el constituido por esferas duras fundidas obtenido con el desarrollo BH. Nuestros resultados concuerdan con los datos de DM dentro de los pequeños errores introducidos por la aproximación RISM. Lo mismo sucede para los de Tildesley en los que la diferenciación numérica de A/NkT parece ser responsable del extraño comportamiento de la curva. Así pues, la buena concordancia de los resultados de primer orden para la separación WCA son intrínsecos y no debidos a la cancelación de errores (éstos, en los datos de simulación son de $\Delta E_{DM}^* \approx 0.05$).

2.5 DISCUSION DE LOS RESULTADOS

La extensión de las bien conocidas teorías BH y WCA a potenciales de interacción centro-centro muestra, al menos para diatómicas, el mismo carácter al ya visto por Verlet y Weis [26] en sistemas esféricos. Aunque la velocidad de la convergencia no ha sido evaluada explícitamente, la excelente concordancia de la BH corregida con un segundo término (BH2) y el esquema de la función Blip, confirma que los términos de orden superior en la teoría son despreciables. Así, las separaciones BH y WCA, indican que se trata esencialmente de teorías de segundo y primer orden, respectivamente. La aproximación BH, con la separación WCA, difiere de la función Blip en la definición del sistema duro, ya que mientras en la primera el valor del diámetro se toma de la relación (1.53), en la segunda es la solución de la ecuación Blip, dada por [27,31]

$$\int_0^{\infty} [\exp(-\beta u_{\lambda\mu}^0(r)) - \exp(-\beta u_{\lambda\mu}^{\text{HD}}(r))] y_{\lambda\mu}^{\text{HD}}(r) r^2 dr = 0 \quad (2.18)$$

donde $y_{\lambda\mu}^{\text{HD}}(r)$ es la función de correlación indirecta. Los valores de estos diámetros son dependientes de la densidad y la temperatura a través de las funciones de correlación indirecta ($y_{\lambda\mu}^{\text{HD}}(r) = \exp[\beta u_{\lambda\mu}^{\text{HD}}(r)] x_{\lambda\mu}^{\text{HD}}(r)$) y del potencial. El criterio de la teoría BH produce una pequeña pérdida en la convergencia, pero también un considerable ahorro en tiempo de cálculo (en efecto, para obtener los diámetros de la función Blip, son necesarias unas diez evaluaciones de la función de correlación par). Esto fué soslayado para sistemas esféricos por un ajuste apropiado de las funciones de distribución, pero para diatómicas es difícil de hacer lo mismo, ya que la propia

anisotropía molecular introduce un nuevo parámetro, que es la elongación para poder definir la equivalencia de los estados correspondientes. Así, teniendo las propiedades del sistema de referencia duro, la combinación del método de BH con la separación WCA, parece ser una alternativa bastante más asequible que la propia teoría WCA, por su bajo costo en tiempo de cálculo y por los buenos resultados que produce. Un tratamiento similar ha sido hecho por Gubbins et al. para monoatómicas [58].

La sencillez en el cálculo exacto de las propiedades del sistema duro se ve también afectada por la anisotropía molecular lo que produce nuevas diferencias en la valoración del desarrollo de perturbaciones. Hemos apuntado anteriormente que las inexactitudes en las propiedades del sistema duro pueden hacer no significativas las diferencias entre las aproximaciones BH y WCA cuando se aplican a la separación WCA. Por el contrario, la separación BH implica una densidad más baja en el sistema, con lo que las ecuaciones disponibles para el sistema de referencia para estas densidades, son bastante exactas. Así, la falta de precisión en las propiedades del sistema de esferas duras fundidas distorsiona la valoración inicial de estas teorías. Estas cuestiones pueden tener gran importancia si uno piensa en un sistema más complicado, por ejemplo, moléculas tetraédricas. Para este tipo de sistemas podríamos sacar beneficio de la cancelación de la contribución de segundo orden con los errores introducidos por la aproximación RISM para las funciones de distribución par. Aún así, la ausencia de un sistema de referencia universal duro, aleja una parte de las posibilidades de las teorías de perturbaciones para fluidos anisótropos, a no ser que se propongan ecuaciones de estado precisas para esferas duras fundidas de cualquier geometría molecular.

El trabajo que se presenta en éste y el anterior capítulo, ha sido publicado en la revista *The Journal of Chemical Physics* [59], lo que ha hecho posible el que se hayan hecho estudios sobre esta teoría de perturbaciones por otros investigadores [60]. Esos autores intentan explicar por qué se producen diferencias para la presión en el tratamiento teórico con la descomposición WCA. Buena parte de estas diferencias suponemos que se deben a inexactitudes de la ecuación de estado BN en la región de altas densidades. Para ello estudian varias teorías de perturbaciones, BH, WCA y BH-WCA, pero aplicadas a fluidos atómicos en los que calculan la energía Helmholtz y la función de distribución del sistema de referencia por la ecuación de Carnahan-Starling [61] y la ecuación de Percus-Yevick [8] corregida por Verlet y Weis [26], respectivamente. Los resultados obtenidos los comparan a resultados de simulación de Barker y Henderson [56]. Los autores de [60] observan que los resultados BH-WCA son bastante concordantes con los de simulación y WCA hasta densidades moderadamente altas, ρ^* (fluido esférico) < 0.7 . Sin embargo, cuando la densidad aumenta, $\rho^* > 0.7$, la teoría BH-WCA tiene desviaciones respecto a los resultados de simulación, siendo la teoría BH en primer orden mejor que la misma teoría con descomposición del potencial WCA, lo cual indicaría que la ecuación BN no es la responsable de todas las inexactitudes encontradas por nosotros.

CAPITULO 3

TEORIA DE PERTURBACIONES PARA FLUIDOS POLARES CON SISTEMA DE REFERENCIA NO ESFERICO

3.1 INTRODUCCION

Después de los avances logrados en la descripción y conocimiento de fluidos atómicos simples y moleculares, en los últimos años el interés de los teóricos viene centrándose de modo creciente en el caso más general de modelos con interacciones electrostáticas, en los que tanto la forma molecular como las fuerzas electrostáticas son anisótropas. En particular, por su interés teórico y práctico, son objeto de especial atención las moléculas con interacciones dipolares y cuadrupolares. En el marco de las teorías de perturbaciones, han sido propuestas dos diferentes tipos de aproximaciones para moléculas no esféricas [31], según que el potencial de referencia sea esférico (desarrollos u y f , este último también llamado RAM, donde ambos utilizan un potencial de referencia promediado sobre los ángulos, con lo que solo dependen de las posiciones de las partículas) o no esférico, dependiente de posiciones y de orientaciones. Sin embargo, hoy parece claro que aproximaciones del primer tipo no son capaces de describir acertadamente las propiedades para moléculas no esféricas con interacciones electrostáticas dependientes de la orientación [35]. Aproximaciones para sistemas de referencia no esférico, han sido estudiadas para modelos de diatómicas duras cuadrupolares por varios autores [35-39]. Para calcular

los términos de perturbación en el desarrollo de la energía libre, todos estos autores usan datos de simulación para la función de distribución par del fluido de referencia.

En este capítulo presentamos las expresiones para las contribuciones de primer y segundo orden a la energía libre de Helmholtz de fluidos moleculares con interacciones polares. Mediante desarrollos en invariantes rotacionales y armónicos esféricos, estas contribuciones se expresan finalmente en términos de coeficientes del desarrollo en armónicos esféricos de la función de distribución par, $g_0(R_{12}, \omega_1, \omega_2)$, del sistema de referencia. El resultado que se da para el término de primer orden es general en el sentido de que es válido para moléculas lineales y no lineales. Cuando se particulariza la expresión resultante a fluidos lineales, se obtiene la dada por Sandler en la referencia [36]. En cuanto al segundo término se calcula de igual forma que en la referencia [38].

3.2 ELEMENTOS BASICOS DE LA TEORIA

Para fluidos moleculares con interacciones angulo-dependientes, si el potencial intermolecular, $u(R_{12}, \omega_1, \omega_2)$, puede separarse de acuerdo a la siguiente expresión

$$u(R_{12}, \omega_1, \omega_2) = u_0(R_{12}, \omega_1, \omega_2) + u^P(R_{12}, \omega_1, \omega_2) \quad (3.1)$$

en la que $u_0(R_{12}, \omega_1, \omega_2)$ y $u^P(R_{12}, \omega_1, \omega_2)$ son, respectivamente, los potenciales de interacción del sistema de referencia y perturbativo, dependientes ambos de orientaciones y posiciones, siendo ω_1 y ω_2 las

orientaciones moleculares de las moléculas 1 y 2, y R_{12} , la distancia entre sus centros, la energía libre de Helmholtz (como veíamos anteriormente), puede desarrollarse en los diferentes términos de perturbación en serie de Taylor, en torno al sistema de referencia, como

$$A = A_0 + A_1 + A_2 + \dots \quad (3.2)$$

en la que A es la energía libre total del sistema con potencial $u(R_{12}, \omega_1, \omega_2)$, y A_0, A_1, A_2, \dots , son, respectivamente, la energía libre del sistema no perturbado, y el primero, segundo, etc., términos del desarrollo de perturbaciones.

El primer término de perturbaciones viene dado por la relación

$$A_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{\rho}{\Omega} \right)^2 \int u^P(R_{12}, \omega_1, \omega_2) g_0(R_{12}, \omega_1, \omega_2) dR_1 dR_2 \quad (3.3)$$

Esta ecuación puede reescribirse de una forma diferente en función de los promedios sobre orientaciones. Sea $X(\omega_1, \omega_2)$ una función de las orientaciones ω_1 y ω_2 de las moléculas 1 y 2, respectivamente; se define el promedio no pesado de la función X con respecto a las orientaciones ω_1 y ω_2 [62] como

$$\langle X(\omega_1, \omega_2) \rangle_{\omega_1, \omega_2} = \frac{\int X(\omega_1, \omega_2) d\omega_1 d\omega_2}{\int d\omega_1 \int d\omega_2} = \frac{1}{\Omega^2} \int X(\omega_1, \omega_2) d\omega_1 d\omega_2 \quad (3.4)$$

Utilizando estos promedios en la ecuación (3.3), separando la integración sobre orientaciones de la misma sobre posiciones, queda para A_1 ,

$$A_1 = (\rho^2/2) \int \langle u^P(R_{12}, \omega_1, \omega_2) g_0(R_{12}, \omega_1, \omega_2) \rangle_{\omega_1, \omega_2} dR_1 dR_2 \quad (3.5)$$

con

$$\langle u^P(R_{12}, \omega_1, \omega_2) g_0(R_{12}, \omega_1, \omega_2) \rangle_{\omega_1, \omega_2} = \frac{1}{\Omega^2} \int u^P(R_{12}, \omega_1, \omega_2) g_0(R_{12}, \omega_1, \omega_2) d\omega_1 d\omega_2 \quad (3.6)$$

donde

$$\Omega = \begin{cases} 4\pi & \text{para lineales} \\ 8\pi^2 & \text{" no "} \end{cases}$$

La ecuación (3.5), una vez integrada respecto a dR_2 , puede expresarse como

$$A_1 = \frac{1}{2\Omega^2} N\rho \int u^P(R_{12}, \omega_1, \omega_2) g_0(R_{12}, \omega_1, \omega_2) R_{12}^2 dR_{12} d\omega_1 d\omega_2 \quad (3.7)$$

El segundo término, A_2 , haciendo uso de la aproximación de superposición de Kirkwood (SSA), ya utilizada en la teoría desarrollada en el capítulo 1, para el cálculo de las funciones de distribución en las que intervienen tres o más partículas, siguiendo el procedimiento revisado por Smith y colaboradores [63] para pasar al límite termodinámico y eliminando las integrales reducibles en la expresión resultante, se obtiene [36]

$$\begin{aligned}
 \beta A_2 = & -(\rho^2/2) \int \langle u^P(R_{12}, \omega_1, \omega_2) g_0(R_{12}, \omega_1, \omega_2) \rangle_{\omega_1, \omega_2} dR_1 dR_2 + \\
 & \rho \int \langle u^P(R_{12}, \omega_1, \omega_2) g_0(R_{12}, \omega_1, \omega_2) u^P(R_{23}, \omega_2, \omega_3) g_0(R_{23}, \omega_2, \omega_3) \times \\
 & h_0(R_{13}, \omega_1, \omega_3) \rangle_{\omega_1, \omega_2, \omega_3} dR_1 dR_2 dR_3 + (\rho^2/4) \int \langle u^P(R_{12}, \omega_1, \omega_2) g_0(R_{12}, \omega_1, \omega_2) \times \\
 & u^P(R_{34}, \omega_3, \omega_4) g_0(R_{34}, \omega_3, \omega_4) h_0(R_{13}, \omega_1, \omega_3) h_0(R_{24}, \omega_2, \omega_4) [2 + 4h_0(R_{14}, \omega_1, \omega_4) \\
 & + h_0(R_{14}, \omega_1, \omega_4) h_0(R_{23}, \omega_2, \omega_3)] \rangle_{\omega_1, \dots, \omega_4} dR_1 dR_2 dR_3 dR_4 \quad (3.8)
 \end{aligned}$$

con $h_0(R_{12}, \omega_1, \omega_2) = g_0(R_{12}, \omega_1, \omega_2) - 1$.

En las ecuaciones (3.5), (3.7) y (3.8), $\beta = 1/kT$ y $\rho = N/V$, donde, como ya hemos indicado con anterioridad, k es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y ρ la densidad numérica; $g_0(R_{12}, \omega_1, \omega_2)$ es la función de distribución par del fluido de referencia, que interacciona con el potencial $u_0(R_{12}, \omega_1, \omega_2)$ (potencial de referencia). Los símbolos $\langle \dots \rangle$, indican, como hemos visto, promedios no pesados sobre las orientaciones.

3.3 DESARROLLO EN INVARIANTES ROTACIONALES

Para un fluido que sea invariante a traslaciones y rotaciones, es decir, que sea homogéneo e isótropo, cualquier función $f(R_{12}, \omega_1, \omega_2)$ de las coordenadas de posición y orientación de dos moléculas 1 y 2 puede expresarse como una doble serie en el conjunto completo de armónicos esféricos generalizados, esto es, en los elementos de la matriz de rotación, $D_{mn}^l(\omega)$ [64-69]. Así, esta función puede expresarse como [64,65]

$$f(R_{12}, \omega_1, \omega_2) = \sum_{\substack{mnl \\ \mu\nu}} f_{\mu\nu}^{mnl}(R_{12}) \phi_{\mu\nu}^{mnl}(\omega_1, \omega_2, \omega_{12}) \quad (3.9)$$

Con este desarrollo logramos separar la dependencia radial de la angular, ya que $f_{\mu\nu}^{mnl}$ solo depende de la distancia entre los centros de ambas partículas, mientras que $\phi_{\mu\nu}^{mnl}$, que son los invariantes rotacionales en la notación de las referencias [64,65], tienen la dependencia angular exclusivamente, y están definidos por

$$\phi_{\mu\nu}^{mnl}(\omega_1, \omega_2, \omega_{12}) = \sum_{\mu'\nu'\lambda'} (-1)^{-\mu'} \begin{bmatrix} m & n & l \\ -\mu' & \nu' & \lambda' \end{bmatrix} D_{\mu\mu'}^m(\omega_1) D_{\nu\nu'}^n(\omega_2) D_{0\lambda}^l(\omega_{12}) \quad (3.10)$$

donde en las dos ecuaciones anteriores, como ya hemos explicado anteriormente, ω_1 y ω_2 son las orientaciones expresadas por los correspondientes ángulos de Euler (θ, φ, ψ) , referidas al sistema de laboratorio, es decir, a un sistema cualquiera de coordenadas; ω_{12} es la orientación del vector R_{12} ($R_{12} = R_2 - R_1$) (eje intermolecular), y

$$\begin{bmatrix} m & n & l \\ -\mu' & \nu' & \lambda' \end{bmatrix}$$

es un símbolo 3j de Wigner, el cual es un coeficiente numérico definido como una suma de factoriales de los seis índices [67-70] y $D_{\mu\nu}^m(\omega)$ son los elementos de la matriz de rotación (armónicos esféricos generalizados). Los coeficientes m , μ y ν , son números enteros que varían desde 0 a m para m , mientras que para los otros dos, desde $-m$ a m .

3.3a Expresiones para $u^P(R_{1,2}, \omega_1, \omega_2)$ y $g_0(R_{1,2}, \omega_1, \omega_2)$ en términos de los invariantes rotacionales

Las expresiones en términos de los invariantes rotacionales para la función de distribución par y del potencial de perturbación son simples casos particulares de la relación (3.9). De esta forma, para la primera de estas funciones tendremos

$$g_0(R_{1,2}, \omega_1, \omega_2) = \sum_{\substack{rst \\ \alpha\beta}} g_{\alpha\beta}^{orst}(R_{1,2}) \phi_{\alpha\beta}^{rst}(\omega_1, \omega_2, \omega_{12}) \quad (3.11)$$

mientras que para el potencial de perturbación cuando solamente incluimos las interacciones electrostáticas a distancias de no solapamiento [65], dicha expresión es simplemente el desarrollo multipolar dado por

$$u^P(R_{1,2}, \omega_1, \omega_2) = \sum_{\substack{mn \\ \mu\nu}} (u^P)_{\mu\nu}^{mnl}(R_{1,2}) \phi_{\mu\nu}^{mnl}(\omega_1, \omega_2, \omega_{12}) \quad (3.12)$$

donde $l=m+n$.

Los coeficientes $(u^P)_{\mu\nu}^{mnl}(R_{1,2})$ del desarrollo multipolar de la ecuación anterior están relacionados con los momentos multipolares de la molécula por [65,68]

$$(u^P)_{\mu\nu}^{mnl}(R_{1,2}) = (-1)^{m+\mu} \left[\frac{(2l+1)!}{(2m)!(2n)!} \right]^{1/2} \frac{\bar{Q}_m^\mu(\bar{1}) \bar{Q}_n^\nu(\bar{2})}{R_{1,2}^{l+1}} \quad (3.13)$$

en la que las cantidades \bar{Q}_m^{lm} (componentes del tensor multipolar en coordenadas cartesianas), son los momentos multipolares referidos a un sistema de coordenadas fijo en la molécula. Las barras horizontales en éstos, indican precisamente, que los símbolos y magnitudes sobre las que aparecen, están referidos a este sistema de coordenadas molecular [71]. Algunos casos particulares de estos momentos multipolares son

$$\bar{Q}_0^0 = q \quad (\text{carga neta})$$

$$\bar{Q}_1^0 = \mu \quad (\text{momento dipolar})$$

y si la molécula es lineal,

$$\bar{Q}_2^0 = -Q_L \quad (\text{momento cuadrupolar lineal})$$

3.4 EXPRESION GENERAL PARA EL PRIMER TERMINO DE PERTURBACIONES

Una vez dadas las relaciones del potencial de perturbación y de la función de distribución par del sistema de referencia en función de los invariantes rotacionales, éstas se sustituyen en la ecuación (3.7), obteniéndose

$$A_1 = \frac{1}{2\pi^2} N\rho \sum_{\substack{mn \\ \mu\nu}} \sum_{rst} \int (u^P)_{\mu\nu}^{mn1}(R_{12}) g_{\alpha\beta}^{rst}(R_{12}) R_{12}^2 dR_{12} \times \\ \int d\omega_{12} \int d\omega_1 \int d\omega_2 \phi_{\mu\nu}^{mn1}(\omega_1, \omega_2, \omega_{12}) \phi_{\alpha\beta}^{rst}(\omega_1, \omega_2, \omega_{12}) \quad (3.14)$$

Aplicando a ésta la relación de ortogonalidad de los invariantes rotacionales [65], una vez definido el conjugado correspondiente (ver apéndice B), como

$$(\phi_{\mu\nu}^{ml})^*(\omega_1, \omega_2, \omega_{12}) = (-1)^{m+n+l+\mu+\nu} \phi_{\underline{\mu}\underline{\nu}}^{ml}(\omega_1, \omega_2, \omega_{12}) \quad (3.15)$$

y operando, resulta

$$A_1 = \frac{1}{2\Omega^2} N\rho \sum_{\mu\nu} \sum_{mnrst} \int dR_{12} (u^P)_{\mu\nu}^{ml}(R_{12}) g_{\alpha\beta}^{orst}(R_{12}) R_{12}^2 \Omega^2 \delta_{\underline{\mu}\alpha} \delta_{\underline{\nu}\beta} \delta_{mr} \delta_{ns} \delta_{lt} \times$$

$$\frac{(-1)^{m+n+l+\mu+\nu}}{(2m+1)(2n+1)(2l+1)} \quad (3.16)$$

De las propiedades de las deltas de Kronecker

$$\delta_{ll'} = \begin{cases} 0 & \text{si } l \neq l' \\ 1 & \text{si } l = l' \end{cases}$$

se deduce que solo son distintos de cero todos aquellos sumandos para los que se cumple

$$\begin{aligned} \mu &= -\alpha \\ \nu &= -\beta \\ m &= r \\ n &= s \\ l &= t \end{aligned}$$

con lo que, una vez sustituido esto en la expresión anterior, se tiene

$$A_1 = \frac{1}{2} N \rho \Omega \sum_{\substack{mn \\ \mu\nu}} \int \frac{(-1)^s}{(2m+1)(2n+1)(2l+1)} (u^P)_{\mu\nu}^{mnl}(R_{12}) \xi_{\underline{\mu\nu}}^{omnl}(R_{12}) R_{12}^2 dR_{12} \quad (3.17)$$

con $s = \mu + \nu$, ya que $m+n+l = 2l$ al ser $m+n=1$, como ya hemos definido anteriormente.

Si dividimos la expresión por el número de partículas N , y multiplicamos por $\beta=1/kT$, el primer término de perturbaciones queda de la forma siguiente en función de los coeficientes del desarrollo de la función de distribución molecular par y de los correspondientes al mismo desarrollo para el potencial de perturbación, referidos al sistema de coordenadas del laboratorio.

$$\frac{A_1}{NkT} = \frac{1}{2} \rho \Omega \sum_{\substack{mn \\ \mu\nu}} (-1)^s [(2m+1)(2n+1)(2l+1)]^{-1/2} \int \beta (u^P)_{\mu\nu}^{mnl}(R_{12}) \xi_{\underline{\mu\nu}}^{omnl}(R_{12}) R_{12}^2 dR_{12} \quad (3.18)$$

donde $\underline{\mu} = -\mu$ ($\underline{\nu} = -\nu$).

3.5 MOLECULAS LINEALES

3.5a Contribuciones de primer orden. Fluidos cuadrupolares.

Una vez obtenida la expresión del primer término de perturbaciones de la energía libre de Helmholtz, en su forma general (ec. (3.18)), vamos a proceder a particularizar ésta para el caso de fluidos lineales, válida para éstos con cualquier tipo de interacciones polares. Hecho esto, como el objeto de nuestro estudio va a centrarse en los fluidos cuadrupolares, la relación obtenida se particularizará a sistemas con este tipo de interacciones.

Para sistemas formados por moléculas lineales, los coeficientes μ , ν , que aparecen en la expresión (3.18) cumplen que $\mu = \nu = 0$, con lo que la relación citada queda de la forma siguiente

$$\frac{A_1}{NkT} = \frac{1}{2} \rho \Omega \sum_{mn} [(2m+1)(2n+1)(2l+1)]^{-1/2} \int \beta (u^P)_{00}^{mnl}(R_{12}) g_{00}^{omnl}(R_{12}) R_{12}^2 dR_{12} \quad (3.19)$$

Los coeficientes que aparecen en esta relación, $g_{00}^{omnl}(R_{12})$ y $(u^P)_{00}^{mnl}(R_{12})$, se obtienen desarrollando las ecuaciones (3.11) y (3.12), respectivamente. Así, para conseguir la expresión del primer coeficiente, partimos de la primera de éstas, que queda como

$$g_0(R_{12}, \omega_1, \omega_2) = \sum_{mnl} g_{00}^{omnl}(R_{12}) \sum_{\mu\nu\lambda} (-1)^\mu \begin{bmatrix} m & n & l \\ -\mu & \nu & \lambda \end{bmatrix} \times$$

$$D_{O\mu}^{m\mu}(\omega_1) D_{O\nu}^n(\omega_2) D_{O\lambda}^l(\omega_{12}) \quad (3.20)$$

Para el caso particular de los armónicos esféricos generalizados, en los que uno de los subíndices es cero, se cumple [64-68] que

$$D_{O\mu}^m(\omega) = \left[\frac{4\pi}{(2m+1)} \right]^{1/2} Y_{m\mu}(\theta, \phi) \quad (3.21)$$

donde $Y_{m\mu}(\theta, \phi) = Y_{m\mu}(\omega)$, son los armónicos esféricos ordinarios.

Sustituido esto en la relación (3.20) y operando con alguna de las propiedades de los armónicos esféricos, obtenemos

$$g_0(R_{12}, \omega_1, \omega_2) = 4\pi \sum_{mnl} \frac{(-1)^{m-n} \sqrt{4\pi} g_{00}^{omnl}(R_{12})}{\{(2m+1)(2n+1)(2l+1)\}^{1/2}} \sum_{\mu\nu\lambda} C(mnl; \mu\nu\lambda) \times$$

$$Y_{m\mu}(\omega_1) Y_{n\nu}(\omega_2) Y_{l\lambda}^m(\omega_{12}) \quad (3.22)$$

donde $C(\dots; \dots)$ son coeficientes de Clebsch-Gordan (CG) [66], que están relacionados de una forma sencilla con los símbolos $3j$ de Wigner [31, 67, 68] por

$$\begin{bmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} = (-1)^{l_1+l_2+m} C(l_1, l_2, l; m_1, m_2, m) \frac{1}{(2l+1)^{1/2}} \quad (3.23)$$

De relaciones que se pueden encontrar en las referencias [31] y segunda de [12], el coeficiente $g_{00}^{omnl}(R_{12})$ se transforma en

$$g_{00}^{omnl}(R_{12}) = (-1)^{m+n} \{(2m+1)(2n+1)(2l+1)\}^{\frac{1}{2}} \sum_t C(mnl;t-t_0) g_{mnl}^o(R_{12}) \quad (3.24)$$

en la que el índice t varía desde $-\min(m,n)$ hasta $\min(m,n)$, y $g_{mnl}^o(R_{12})$ son los coeficientes armónico-esféricos del desarrollo de la función de distribución molecular par. referidos al sistema de coordenadas axial (molecular).

Operando de igual forma, pero haciendo uso de la ecuación (3.12), podemos obtener el otro coeficiente que aparece en la relación (3.19). Este coeficiente viene dado por

$$(u^P)_{00}^{omnl}(R_{12}) = (-1)^{m+n} \{(2m+1)(2n+1)(2l+1)\}^{\frac{1}{2}} \sum_{t'} C(mnl;t'-t'_0) u_{mnl}^P(R_{12}) \quad (3.25)$$

Teniendo en cuenta estas ecuaciones, para moléculas lineales y potenciales de igual simetría (cilíndrica-o mayor), el primer término del desarrollo de perturbaciones queda de la forma siguiente

$$\frac{A_1}{NkT} = 2\pi\rho \sum_{mnl} (-1)^{m+n+1} \int_0^\infty \left[\sum_t C(mnl;t-t_0) g_{mnl}^o(R_{12}) \right] \times \left[\sum_{t'} C(mnl;t'-t'_0) u_{mnl}^P(R_{12}) \right]^2 R_{12}^2 dR_{12} \quad (3.26)$$

Por las relaciones de ortogonalidad de los coeficientes de Clebsch-Gordan (CG) [31.66-68], se debe cumplir

$$\sum_l \sum_m C(1,1,2,1;m_1,m_2,m) C(1,1,2,1;m_1,m_2,m) = \delta_{m_1 m_1} \delta_{m_2 m_2} \quad (3.27)$$

con lo que aplicando ésta en la (3.26), resulta que todos los sumandos son cero, excepto aquellos en los que $t = t'$, con lo que

$$\frac{A_1}{NkT} = 2\pi\rho^* \sum_{mn} \sum_t \int_0^\infty g_{mnt}^o(R^*) u_{mnt}^p(R^*) R^{*2} dR^* \quad (3.28)$$

en la que $\rho^* = \rho d^3$ y $R^* = R_{12}/d$, siendo d el diámetro atómico, esto es, el diámetro de las esferas duras que forman las moléculas del fluido. Esta relación coincide plenamente con la dada por Sandler [36].

Una vez particularizada a moléculas lineales la relación (3.18), nos queda por escribir ésta para fluidos con interacciones cuadrupolares, ya que van a ser a este tipo de fluidos a los que vamos a aplicar nuestro desarrollo teórico como ya hemos indicado anteriormente. Para estos sistemas, y como anticipábamos (ver final del subapartado 3.3a), los coeficientes m , n y l , que aparecen en la última ecuación quedan definidos con valores : $m = n = 2$ y $l = m+n = 4$.

Operando con la relación (3.28) dando valores a los coeficientes conocidos, sabiendo que el índice t varía, como ya hemos visto, desde -2 a $+2$ y además que los coeficientes con t negativo deben cumplir

$$X_{m\bar{n}t}(R) = X_{m\bar{n}t}(R) \quad (3.29)$$

con lo que solo necesitamos conocer tres de ellos, que serán para un coeficiente cualquiera, $X_{m\bar{n}t}$

$$X_{m\bar{n}t}(R) = \begin{cases} X_{220} \\ X_{221} \\ X_{222} \end{cases}$$

la relación (3.28) queda de la forma siguiente

$$\frac{A_1}{NkT} = 2\pi\rho^* \int_0^\infty [g_{220}^0(R^*) u_{220}^P(R^*) + 2g_{221}^0(R^*) u_{221}^P(R^*) + 2g_{222}^0(R^*)] R^{*2} dR^* \quad (3.30)$$

en la que los coeficientes 2 que aparecen en los dos últimos sumandos son introducidos para tener en cuenta a los coeficientes con t negativo, en virtud de (3.29).

Los coeficientes del desarrollo del potencial que aparecen en la expresión se obtienen de forma sencilla (ver apéndice C) y vienen dados por

$$\left. \begin{aligned} u_{220}^P(R^*) &= \frac{8}{5} Q^{*2} R^{*-6} \\ u_{221}^P(R^*) &= \frac{2}{3} u_{220}^P(R^*) \\ u_{222}^P(R^*) &= \frac{1}{6} u_{220}^P(R^*) \end{aligned} \right\} \quad (3.31)$$

Sustituyendo estos valores en la relación (3.30), ésta queda de la forma

$$\frac{A_1}{NkT} = \frac{16\pi\rho^* Q^{*2}}{15} \int_0^\infty \{3g_{220}^0(R^*) + 4g_{221}^0(R^*) + g_{222}^0(R^*)\} R^{*-3} dR^* \quad (3.32)$$

expresión que coincide con la dada en [36] y que nos proporciona el primer término de perturbaciones para el cálculo de la energía libre de un fluido formado por diatómicas homonucleares con interacciones cuadrupolares, en la que Q^{*2} es el cuadrupolo reducido [36-38].

$$Q^{*2} = \frac{3Q^2}{4kTd^6} \quad (3.33)$$

donde Q es el momento cuadrupolar molecular y las restantes variables ya están definidas con anterioridad.

Por conveniencia, vamos a escribir la anterior ecuación como

$$\frac{A_1}{NkT} = 2\pi\rho^* Q^{*2} \Delta A_1 \quad (3.34)$$

con

$$\Delta A_1 = \frac{8}{15} \int_0^\infty \{3g_{220}^0(R^*) + 4g_{221}^0(R^*) + g_{222}^0(R^*)\} R^{*-3} dR^* \quad (3.35)$$

en la que la integral depende unicamente de ρ^M a través de los coeficientes $g_{klm}^0(R^M)$ del sistema de referencia.

3.5b Contribuciones de segundo orden. Fluidos cuadrupolares

Del examen de la ecuación (3.8), es obvio, que una expresión para el segundo término de perturbaciones equivalente a la obtenida en (3.18) para el primero, sería considerablemente más compleja y tediosa de obtener en su forma general, por lo que, en la presente memoria, nos limitaremos al caso de moléculas lineales, utilizando aproximaciones ya propuestas y estudiadas por Valderrama y Sandler [38] para este término.

Para moléculas lineales, como ya hemos visto, $\mu = \nu = 0$, de modo que el desarrollo de la función de distribución molecular en armónicos esféricos queda de la forma

$$g_0(R_{12}, \omega_1, \omega_2) = 4\pi \sum_{klm} g_{klm}^0(R_{12}) Y_{km}(\omega_1) Y_{lm}(\omega_2) \quad (3.36)$$

en la que los coeficientes $g_{klm}^0(R_{12})$, como ya se ha dicho, están referidos al sistema de referencia axial.

Siguiendo a esos autores [38], escribimos la ecuación (3.8) para moléculas lineales con interacciones electrostáticas, en la forma

$$\frac{A_2}{NkT} = \frac{A_2}{NkT} + \frac{A_2'}{NkT} \quad (3.37)$$

en la que

$$\frac{A_2}{NkT} = -\nu \rho^m \sum_{klm} \int_0^\infty u_{klm}^p(R^m) G_{klm}(R^m) R^{m^2} dR^m \quad (3.38)$$

y A_2'/NkT contiene los otros términos que aparecen en la expresión citada; $G_{klm}(R^m)$ son los coeficientes del desarrollo en armónicos esféricos del producto de la función de distribución par. $g(R^m, \omega_1, \omega_2)$ y el potencial de perturbación $u^p(R^m, \omega_1, \omega_2)$, los cuales pueden ser escritos como

$$G_{rst}(R^m) = \sum_{ijk} \sum_{lmn} G(ijk/lmn) u_{ijk}^p(R^m) s_{lmn}^o(R^m) \quad (3.39)$$

con

$$G(ijk/lmn) = \{(2i+1)(2j+1)(2l+1)(2m+1)(2r+1)(2s+1)\}^{1/2} \begin{bmatrix} i & r & l \\ k & -t & n \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} i & r & l \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j & s & m \\ k & -t & n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j & s & m \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.40)$$

Para un fluido de diatómicas duras homonucleares con interacciones cuadrupolares, Valderrama y Sandler [39], encuentran, por consideraciones numéricas, que el término dominante en (3.37) es el primero, por lo que deciden ignorar el otro (A_2'/NkT). Ello simplifica notoriamente los cálculos, facilitando el manejo de la teoría. Nosotros lo adoptamos aquí, omitiendo además la expresión de este término, para no complicar innecesariamente este desarrollo teórico. Tomamos pues

$$\frac{A_2}{NkT} \approx -\pi \rho^M \sum_{klm} \int_0^\infty u_{klm}^P(R^M) G_{klm}(R^M) R^{M^2} dR^M \quad (3.41)$$

Esta ecuación será válida para calcular, de forma aproximada, la energía libre del segundo término del desarrollo de perturbaciones para sistemas compuestos por partículas lineales con interacciones electrostáticas.

Al igual que en el caso de A_1 , para particularizar el resultado anterior a fluidos lineales con interacciones cuadrupolares, únicamente hemos de seleccionar los coeficientes del desarrollo de la función $G(R_{1,2}, \omega_1, \omega_2)$, dados por (3.39). Los índices conocidos para este caso en particular son

$$\begin{aligned} i &= j = r = s = 2 \\ k &\text{ varía desde } -\min(i,j) \text{ a } \min(i,j) \longrightarrow 0, \pm 1, \pm 2 \\ t &\text{ " " " } -\min(r,s) \text{ a } \min(r,s) \longrightarrow 0, \pm 1, \pm 2 \end{aligned}$$

Por otro lado, de (3.29)

$$G_{rst}(R^M) = G_{rst}(R^M)$$

con lo que solo necesitamos obtener las expresiones de los coeficientes G_{220} , G_{221} y G_{222} , y donde aparezcan estos dos últimos, multiplicaremos por dos, para así tener en cuenta los coeficientes con t negativo.

Considerando lo expuesto antes, la relación (3.41) queda en la

forma.

$$\frac{A_2}{NkT} \approx -\pi\rho^M \int_0^\infty \left[u_{220}^P(R^M)G_{220}(R^M) + 2u_{221}^P(R^M)G_{221}(R^M) + u_{222}^P(R^M)G_{222}(R^M) \right] R^{M^2} dR^M \quad (3.42)$$

Sustituyendo en esta expresión los valores de los coeficientes del potencial cuadrupolar dados en (3.31), obtenemos

$$\frac{A_2}{NkT} \approx -\pi\rho^M \int_0^\infty \left\{ u_{220}^P(R^M) \left(G_{220}(R^M) + \frac{4}{3} G_{221}(R^M) + \frac{1}{3} G_{222}(R^M) \right) \right\} R^{M^2} dR^M \quad (3.43)$$

Operando con esta relación, dando valores a los coeficientes G_{klm} (ver apéndice D) y u_{220}^P , se obtiene

$$\frac{A_2}{NkT} \approx -2\pi\rho^M Q^{M^4} \Delta A_2 \quad (3.44)$$

donde

$$\begin{aligned} \Delta A_2 = & (16/2205) \int_0^\infty [343 + 140\sqrt{5}g_{200}^{0M}(R^M) + 92g_{220}^{0M}(R^M) + 96g_{221}^{0M}(R^M) + \\ & 144g_{222}^{0M}(R^M) + 126g_{400}^{0M}(R^M) + 60\sqrt{5}g_{420}^{0M}(R^M) + 80\sqrt{6}g_{421}^{0M}(R^M) + \\ & 80\sqrt{3}g_{422}^{0M}(R^M) + 181g_{440}^{0M}(R^M) + 296g_{441}^{0M}(R^M) + 164g_{442}^{0M}(R^M) + \\ & 56g_{443}^{0M}(R^M) + 14g_{444}^{0M}(R^M)] g_{000}^{0M}(R^M) R^{M^2} dR^M \end{aligned} \quad (3.45)$$

en la que

$$\varepsilon_{klm}^{o*}(R^*) = \varepsilon_{klm}^o(R^*) / g_{ooo}^o(R^*)$$

La expresión anterior nos proporciona el segundo término del desarrollo de perturbaciones en la aproximación (3.41), para fluidos lineales con interacciones cuadrupolares en función de los coeficientes armónico-esféricos del desarrollo de la función de distribución molecular par, cuando éstos están referidos al sistema de referencia axial.

CAPITULO 4

EL SISTEMA DE REFERENCIA. APROXIMACION 'RAM' Y SIMULACION EN ORDENADOR

4.1 INTRODUCCION

Para completar el esquema teórico para el cálculo de las propiedades termodinámicas basado en la teoría de perturbaciones presentada en el capítulo anterior, es preciso conocer la estructura (función de distribución par) y propiedades termodinámicas del sistema de referencia (no esférico). Para un fluido como el que se aborda en este trabajo, compuesto por moléculas diatómicas homonucleares duras (dos esferas duras fundidas) con un cuadrupolo lineal puntual (ideal), el fluido de referencia natural es obviamente el propio sistema a estudiar, sin cuadrupolos; precisamente el mismo adoptado en la primera parte de esta memoria, si bien ahora, por exigencias de la propia teoría, nos interesa la función de distribución molecular par, $g_0(R_{12}, \omega_1, \omega_2)$ (en este caso, sus coeficientes armónico-esféricos) en lugar de las funciones de distribución átomo-átomo.

Como ya hemos precisado al tratar en la primera parte sustancias diatómicas con interacciones de corto alcance (Lennard-Jones), para un sistema de diatómicas duras homonucleares, existen en la bibliografía aproximaciones para la ecuación de estado que producen buenos resultados, como la propuesta por Boublik y Nezbeda (BN) para cuerpos convexos [49], ya aplicada y definida en el capítulo 2. Nuestro problema por lo tanto se

circunscribe esencialmente al cálculo de la función de distribución molecular par, en concreto, a sus coeficientes armónico-esféricos para el potencial no perturbado $u^0(R_{12}, \omega_1, \omega_2)$. Los estudios hechos hasta ahora para estos modelos de fluidos cuadrupolares, han usado coeficientes simulados [37,38]. Obviamente, este camino conduce a resultados 'exactos' para las diferentes contribuciones en el desarrollo de perturbaciones. Sin embargo, esta vía de cálculo presenta el inconveniente bien conocido, de que el simular un sistema de referencia no esférico, requiere frecuentemente esfuerzos de cálculo casi comparables a simular el sistema real, por lo que es preciso encontrar alternativas teóricas que simplifiquen su evaluación.

Los únicos intentos de obtener por vía teórica las propiedades estructurales del sistema de referencia, parecen limitarse a los realizados hace algunos años por Rasaiah et al. [72] y por Sandler [36], en los que utilizan la técnica de la función Blip [73,74]. Este método exige resolver numericamente la compleja ecuación Blip (vease la ec. (2.18) de esta memoria), lo que conlleva un importante volumen de cálculo. Lado [75], también ha calculado estos coeficientes resolviendo la ecuación integral de la cadena hiperreticulada de referencia (RHNC), pero con resultados no del todo satisfactorios al no disponer de un buen sistema de referencia.

En este trabajo, nosotros proponemos usar la teoría RAM (Reference Average Mayer function), también llamada desarrollo f [31], para aproximar los coeficientes $g_{klm}^0(R)$. Esta técnica, es relativamente fácil de manejar, y después de los trabajos de Melnyk, Smith y Nezbeda [32-34], en su forma reducida aparece como un camino apropiado para calcular las propiedades estructurales angulo-dependientes de este tipo de sistemas. La

teoría es bien conocida y en la forma que será usada aquí, puede encontrarse con todo detalle en la referencia [34]. Unicamente, con objeto de completar el esquema, reseñaremos algunas de sus expresiones más relevantes.

4.2 ELEMENTOS BASICOS DE LA TEORIA 'RAM'. PROCESADO EN ORDENADOR

Dada una función potencial dependiente de orientaciones y posiciones, $u_0(R, \omega_1, \omega_2)$, se construye un potencial esférico $v_0(R)$, dependiente, por tanto, solo de la distancia entre centros moleculares, promediando respecto a las orientaciones el factor de Boltzmann, $e(R, \omega_1, \omega_2) = \exp[-\beta u_0(R, \omega_1, \omega_2)]$. Así,

$$\beta v_0(R) = -\ln \langle \exp[-\beta u_0(R, \omega_1, \omega_2)] \rangle_{\omega_1, \omega_2} \quad (4.1)$$

Para un fluido de diatómicas duras homonucleares, el potencial $v_0(R)$ así obtenido, puede verse en la figura 4.1 para tres geometrías diferentes. Este potencial se anula para la distancia reducida $1+L^*$, y comienza a tener valores finitos a partir de la distancia de máximo acercamiento $R_{\min}^* = (1-L^*/2)^{1/2}$.

Para el cálculo de los $g_{klm}^0(R)$ en la teoría RAM, hay dos posibles desarrollos [32-34] para estos coeficientes, basados uno en el desarrollo en serie de perturbaciones en torno a $v_0(R)$, de la función $g(R, \omega_1, \omega_2)$, y otro, el que adoptaremos aquí, en el que el desarrollo se hace sobre la función de correlación indirecta, $y(R, \omega_1, \omega_2)$, ya definida en el capítulo 2.

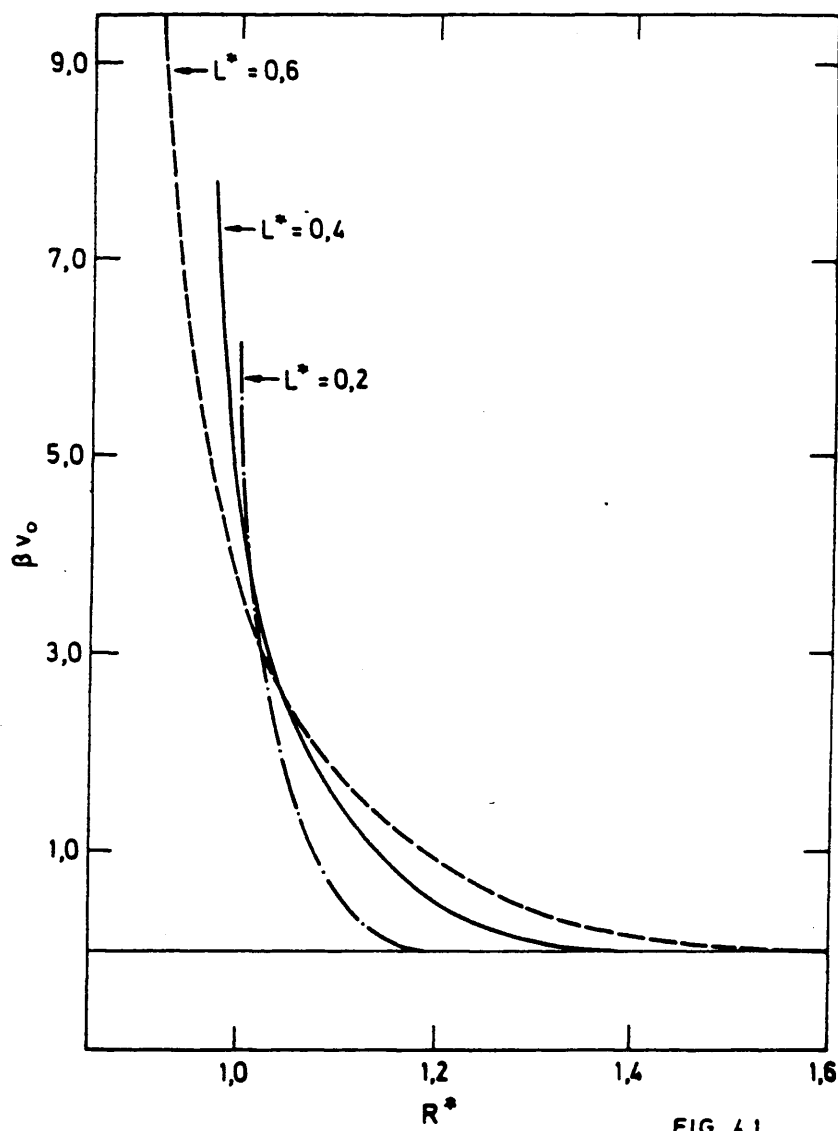


FIG. 4.1

La teoría RAM proporciona directamente los coeficientes $g_{klm}^0(R)$ del desarrollo de $g(R, \omega_1, \omega_2)$ en armónicos esféricos. Para el potencial no perturbado, $u_0(R, \omega_1, \omega_2)$, definido en la ecuación (3.1), y usando la forma reducida de los coeficientes $g_{klm}^0(R)$

$$g_{klm}^{0*}(R) = g_{klm}^0(R) / g_{000}^0(R) \quad (4.2)$$

la teoría RAM, en primer orden de perturbaciones en torno a $v_0(R)$ da [32-34]

$$g_{klm}^{0*}(R) = \left[e_{klm}^{0*}(R) + 4\pi^{3/2} \rho \sum_{n>0}^{n_{\text{máx}}} J_n(R) T_{n,klm}(R) \right] \times \left[1 + 8\pi^{3/2} \rho \sum_{n>0}^{n_{\text{máx}}} J_n(R) T_{n,000}(R) \right]^{-1} \quad (4.3)$$

en la que

$$J_n(R) = \int_0^{\pi} S^2 y_0(S) \Delta f_{n00}(S) dS \int_{-1}^1 P_n(x) \text{ho}[(R^2 + S^2 - 2RSx)^{1/2}] dx \quad (4.4)$$

$$T_{n,klm}(R) = \sum_{j=|n-k|}^{n+k} e_{klm}^{0*}(R) Q_{knjm} + \sum_{j=|n-1|}^{n+1} e_{jlm}^{0*}(R) Q_{1njm} \quad (4.5)$$

$$e_{klm}^{0*}(R) = e_{klm}(R) / e_{000}(R) \quad (4.6)$$

$$\Delta f_{n00}(R) = (2n+1)^{\frac{1}{2}} \langle [e(12) - e_0(R)] P_n(\cos\theta) \rangle_{\omega_1, \omega_2} \quad (4.7)$$

$$e_0(R) = \exp[-v_0(R)] \quad (4.8)$$

$$y_0(R) = g_0(R)e_0(R) \quad (4.9)$$

$$h_0(R) = g_0(R) - 1 \quad (4.10)$$

$$Q_{1kjm} = \left[\frac{(2k+1)(2j+1)}{4\pi(2l+1)} \right]^{\frac{1}{2}} C(jkl:m0m) C(jkl:000) \quad (4.11)$$

En esas expresiones $C(jkl:mnp)$ son coeficientes de Clebsch-Gordan en la convención del Rose [66] - definidos en el capítulo anterior : $P_n(x)$ es el polinomio de Legendre de orden n ; e_{klm} son los coeficientes armónico-esféricos del desarrollo del factor de Boltzmann. $e(R, \omega_1, \omega_2) = \exp[-\beta u_0(R, \omega_1, \omega_2)]$, y $g_0(R)$, es la función de distribución del potencial promedio $v_0(R)$, definido por la ecuación (4.1).

La teoría RAM, es un camino bastante preciso para calcular la dependencia orientacional de la función $g_0(R, \omega_1, \omega_2)$ [32-34], pero falla cuando se quiere predecir la componente radial $g_{000}^0(R)$, necesaria para obtener en esta aproximación los coeficientes $g_{klm}^0(R)$. Afortunadamente, para nuestro sistema, esta función puede ser aproximada con buena precisión por [34]

$$g_{000}^0(R) \approx g_0(R) \quad (4.12)$$

que usaremos en todos los cálculos. La función $g_0(R)$, se obtuvo por dos caminos diferentes. Teóricamente, resolviendo la ecuación integral de Percus-Yevick (PY), y por simulación en ordenador. De este modo nos ha sido posible establecer el alcance que la aproximación PY a $g_0(R)$, tiene en las propiedades estructurales del fluido de referencia y sobre todo, en el esquema teórico que proponemos, sobre las propiedades termodinámicas del sistema cuadrupolar.

4.2a Programa en FORTRAN para el procesamiento de la teoría en ordenador.

Para procesar en ordenador la teoría RAM, fué preciso escribir y poner a punto un complejo programa en FORTRAN (Programa RAMY) integrado por un programa principal y quince subrutinas y subprogramas. Partiendo del potencial no perturbado $u_0(R, \omega_1, \omega_2)$, y de la función de distribución radial $g_0(R)$ correspondiente al potencial medio $v_0(R) = \langle u_0(R, \omega_1, \omega_2) \rangle_{\omega_1, \omega_2}$ como información de entrada (INPUT) (para el cálculo, también en ordenador, de $g_0(R)$, ver la sección siguiente), proporciona como resultado final (OUTPUT) los coeficientes $g_{klm}^{0W}(R)$ para $u_0(R, \omega_1, \omega_2)$.

La estructura y esquema de funcionamiento del mismo se resume en el organigrama de la figura 4.2, en la que se puede ver lo complejo del programa preparado, a pesar de no haberse expuesto el flujo del mismo de una forma más desarrollada para no hacer demasiado extenso el propio organigrama.

El programa consta de alrededor de 2000 líneas, en el que en el principal se dan los datos inherentes al cálculo de los coeficientes, como

Figura 4.2

Organigrama del programa RANY

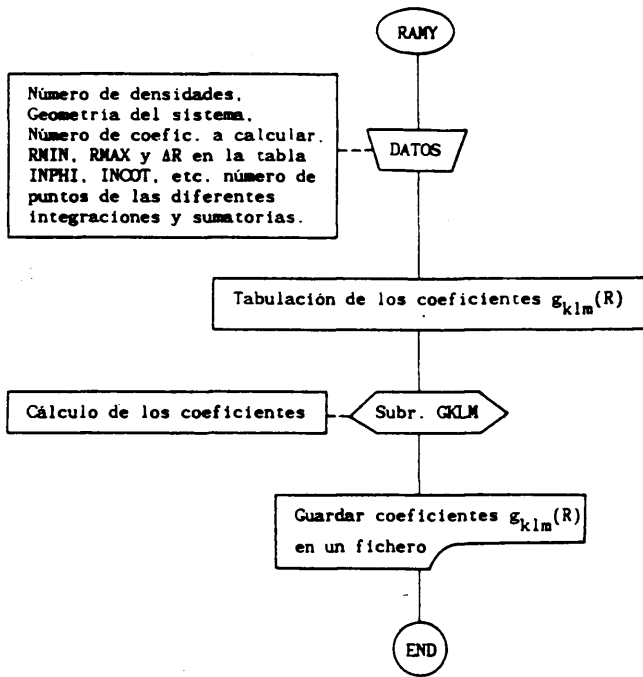
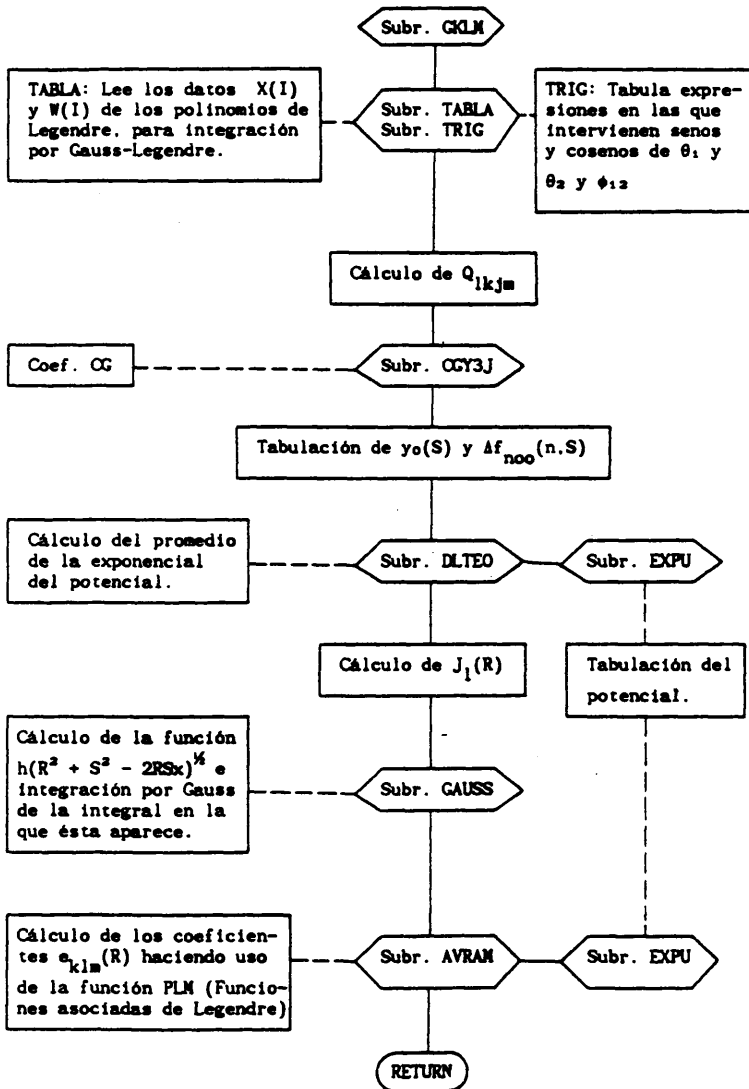


Figura 4.2 (continuación)



densidad del sistema, número de puntos en las diferentes integraciones (éstas hechas mediante el método de Simpson y Gauss-Legendre), coeficientes y distancias a calcular éstos, etc. En un 'DO' se van generando las diferentes distancias y se entra en la subrutina principal, la 'GKLM', que es donde se calculan los coeficientes con la ayuda de las demás subrutinas y funciones. Algunas de estas subrutinas calculan una serie de variables matriciales y vectoriales en las que se incluyen ecuaciones donde aparecen sumas y productos de senos y cosenos de los ángulos de Euler, φ_{12} , θ_1 y θ_2 , y polinomios de Legendre. Estas matrices y vectores, válidas para cualquier distancia, evitan el cálculo repetitivo en las otras subrutinas para posteriores distancias, ya que como es fácil suponer, estas variables son independientes de aquellas. Así se logra un considerable ahorro de tiempo de computación, aunque aumenta el consumo de memoria. Una de estas matrices tiene $37 \times 19 \times 19$ elementos, ya que el número de puntos utilizados en la integración sobre los tres ángulos fué de 37 para φ_{12} y 19 para los otros dos, θ_1 y θ_2 . Esta matriz se utiliza en el cálculo de los diferentes coeficientes del desarrollo de la exponencial del potencial, $e_{klm}(R)$, que aparecen en las sumatorias de la ecuación (4.5). El cometido de cada subprograma se puede ver en el organigrama de la figura antes citada. Con todos estos subprogramas la 'GKLM' tabula los coeficientes g_{klm}^{om} , previamente seleccionados, en función de la distancia.

El número de puntos usado en las diferentes integraciones fué perfectamente estudiado evaluando la energía libre de Helmholtz A_1 , encontrándose que para la integración por Simpson en los diferentes promedios sobre los ángulos, son necesarios, como acabamos de señalar, 37 puntos para

la integración en φ_{12} y 19 en θ_1 y θ_2 . Para la evaluación de $J_n(R)$ en la expresión (4.4), se utilizaron 81 puntos para el cálculo de la primera integral en 'S', con un intervalo de 0,02d y hasta una distancia máxima de 1,6d. Esta es suficiente, ya que para distancias mayores, la cantidad $\Delta f_{noo}(S)$ es nula. Para la segunda integral de esta relación, la integración se hace por el método de Gauss-Legendre con 12 puntos.

Otro de los parámetros que se fijó fue el $n_{m\acute{a}x}$ ($n_{m\acute{a}x}=8$) de la relación (4.3). Hay que hacer notar que por razones de simetría para moléculas diatómicas homonucleares, como en el presente caso, las funciones J_n son nulas para valores impares de 'n'.

Fijados estos parámetros, el programa consume aproximadamente 5 segundos en la evaluación de los trece coeficientes g_{klm} necesarios para calcular los dos primeros términos del desarrollo para cada distancia, en el ordenador CDC CYBER 180/855 del C.S.I.C. Si se llega en la tabulación de éstos hasta 3d, con un $\Delta R^*=0,02d$ a partir de $R^*=0,9$, el programa tarda alrededor de 500 segundos en su evaluación.

4.3 FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL DEL SISTEMA DE REFERENCIA

'RAM'.

4.3a Aproximación PY a $g_0(R)$

Para un potencial como el v_0 , dependiente solo de distancias, la ecuación de Percus-Yevick es

$$h(r) = c(r) + \rho \int h(s) c(|r-s|) ds \quad (4.13)$$

con la relación de cierre

$$c(r) = g(r)\{1 - \exp[-\beta u(r)]\} \quad (4.14)$$

Puesto que la ecuación (4.13) es una convolución, puede resolverse numericamente de modo iterativo, bien en el espacio de configuración o en el de Fourier. Puesto que esta última vía ofrece ventajas claras sobre la primera (sobre todo desde que se dispone de subrutinas rápidas para las inversiones de Fourier, las conocidas como FFT (Fast Fourier Transform)), la seguiremos aquí. Como es habitual, como solución inicial para el proceso iterativo hemos tomado la solución PY a densidad cero

$$g(r) = \exp[-\beta u(r)] \quad (\rho=0), \quad (4.15)$$

expresión que se sigue directamente de (4.13) y (4.14) para $\rho = 0$.

Si definimos en la forma habitual por

$$\tilde{X}(k) = 2\pi \int_0^{\infty} \exp(-kr) X(r) r dr \quad (4.16)$$

la transformada de Fourier, $\tilde{X}(k)$, de la función unidimensional, $X(r)$, con la relación inversa

$$X(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \exp(-kr) \tilde{X}(k) k dk. \quad (4.17)$$

la ecuación (4.13) se transforma directamente en,

$$\tilde{h}(k) = \tilde{c}(k) + \rho \tilde{h}(k) \tilde{c}(k). \quad (4.18)$$

ecuación de PY en el espacio de Fourier. Como bien es conocido [76], la solución numérica a este tipo de ecuaciones integrales, se facilita si en lugar de trabajar directamente con $h(r)$ (o $g(r)$) se opera con la función,

$$s(r) = h(r) - c(r) \quad (4.19)$$

de estructura más simple que la $h(r)$. En términos de esta función, la ecuación (4.18) se escribe como,

$$\tilde{s}(k) = \frac{\rho \tilde{c}(k)}{1 - \rho \tilde{c}(k)}. \quad (4.20)$$

forma en la que hemos resuelto la ecuación PY para nuestro potencial de referencia RAM, $v_0(R)$.

El método numérico de resolución utilizado ha sido el de Broyles [77] en el que la solución inicial s_{i+1} para la iteración 'i+1', se construye mezclando las funciones de salida s_i y s_{i-1} de las dos iteraciones previas 'i' e 'i-1', es decir,

$$s_{i+1}(r) = (1-\alpha)s_i(r) + \alpha s_{i-1}(r) \quad (4.21)$$

en la que α ($0 \leq \alpha \leq 1$) es el parámetro de mezcla. El proceso iterativo prosigue hasta una iteración 'k+1' tal que, si $\epsilon \geq 0$ es la cota de error fijada, se cumple

$$|s_{k+1}(r) - s_k(r)| \leq \epsilon. \quad (4.22)$$

en cada punto del intervalo de distancias. Como criterio de convergencia, se ha tomado en todos los casos $\epsilon=5 \times 10^{-4}$, valor que asegura una buena precisión en $g(r)$.

El modo de proceder, bien conocido, puede esquematizarse en los siguientes pasos:

- a) Conocida $s(r)$ se calcula $\tilde{s}(k)$ y mediante la ecuación (4.20) se obtiene $\tilde{c}(k)$.
- b) Deshaciendo la transformada en $\tilde{c}(k)$, se calcula $c(r)$, que con $s(r)$ y la ecuación (4.19) da $h(r)$, o lo que es lo mismo, $g(r)$.

En los cálculos se usaron los siguientes valores para los principales parámetros:

- Número de puntos en la evaluación de las transformadas directa e inversa de Fourier: 512
- Distancia máxima a la que se llegó en la integración: 10,24d con un espaciado $\Delta r = 0,02d$.
- α , parámetro de mezcla, habitualmente toma el valor de 0,9 aunque muchas veces, y para lograr la convergencia, se

usaron valores mucho menores.

El número de iteraciones depende de la densidad del sistema, aumentando rápidamente con ésta. Para asegurar la convergencia, a la vez que disminuir en lo posible el número de iteraciones (una iteración cuesta aproximadamente 29 segundos utilizando el método de Lado [78] ó 9 segundos, si se hace uso de la FFT [79] en un miniordenador HP-1000), ha sido necesario proceder de menores a mayores densidades, tomando a cada densidad como solución inicial la previamente obtenida para la inmediatamente inferior, procediendo de acuerdo con el siguiente esquema

$$g(r) (\rho = 0) \longrightarrow g(r) (\rho_1) \longrightarrow g(r) (\rho_2) \longrightarrow \dots \longrightarrow g(r) (\rho_n)$$

con $\rho_1 < \rho_2 < \dots < \rho_n$.

Para comprobar el buen funcionamiento del programa, se compararon los resultados con los de la referencia [80], donde los autores utilizan la teoría RAM de orden cero. En la figura 4.3 se dibujan ambas series de resultados para una diatómica homonuclear dura con una elongación $L^* = 0.4$ y para una densidad $\rho^* = 0.5$ (los resultados dados en la figura citada por [80], se toman directamente de la gráfica 3). Los valores son perfectamente concordantes, con lo que podemos decir que nuestro programa es capaz de producir unos resultados altamente satisfactorios para la función de distribución del potencial promedio. Los autores en [80] observan que al aumentar la elongación, la concordancia entre simulación y teoría empeora, y en el caso de $L^* = 0.6$, el primer pico de la $g_0(R)$ es sobreestimado considerablemente.

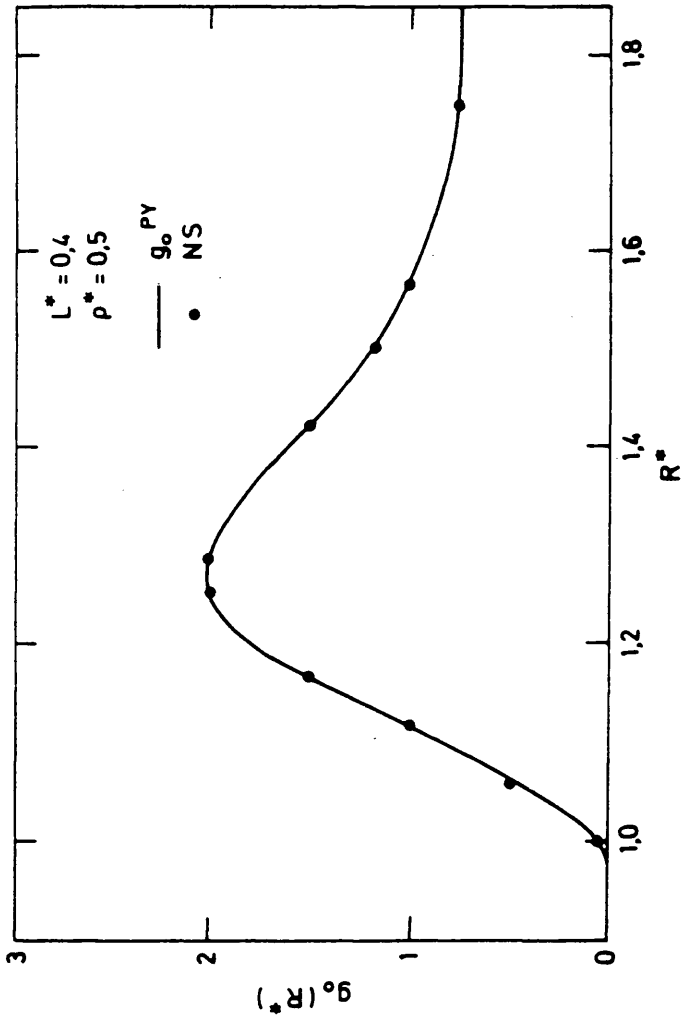


FIG. 4.3

4.3b Simulación por DM de $g_0(R)$

Para el cálculo de la función de distribución radial del sistema de referencia, hemos usado también la técnica 'pseudoeperimental' del método de simulación, en este caso, el de Dinámica Molecular (DM), descrito en el capítulo 2. Hemos partido de un programa estándar de esta técnica de simulación, preparado para el cálculo de propiedades termodinámicas y estructurales de fluidos simples, con interacciones tipo Lennard-Jones, donde el potencial de interacción se daba de forma analítica. Como en nuestro caso el potencial $v_0(R)$, definido en (4.1) no es de este tipo, lo tenemos que tabular para todas las distancias necesarias e introducirlo como tabla en el propio programa de simulación. Para comprobar que esto es correcto, se hicieron cálculos en determinadas condiciones, usando el potencial LJ en forma de tabla y se dió como dato en el programa. En la tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos para un sistema LJ con nuestro programa comparados con los de Verlet [81] y en la figura 4.4 puede verse el perfecto funcionamiento del sistema de cálculo, cuando se comparan a los dados por ese autor. La diferencia existente entre las temperaturas reducidas, es debida a que dos simulaciones por este método de DM, conduce inevitablemente a temperaturas próximas pero distintas, a no ser que se hiciera un extraordinario número de pasos en la simulación. En la columna 1, se muestran los resultados obtenidos por Verlet [81] en su simulación de 864 partículas para la densidad $\rho^* = 0,88$ y una temperatura reducida $T^* = 0,936$ mientras que en la 2 se pueden ver los obtenidos por nosotros en la puesta a punto del programa.

Tabla 4.1

Función de distribución para un fluido LJ calculada por DM
 a $\rho^* = 0.88$ y las temperaturas $T^* = 0.936$ [81] y $T^* = 0.912$ (este trabajo),
 columnas 1 y 2 respectivamente.

R^*	1	2	R^*	1	2	R^*	1	2
0.84	0.000	0.000	1.44	0.621	0.628	2.00	1.268	1.255
0.88	0.000	0.000	1.48	0.595	0.593	2.04	1.284	1.287
0.92	0.048	0.031	1.52	0.574	0.578	2.08	1.277	1.267
0.96	0.520	0.487	1.56	0.583	0.594	2.12	1.248	1.240
1.00	1.691	1.697	1.60	0.601	0.612	2.16	1.194	1.183
1.04	2.662	2.751	1.64	0.645	0.658	2.20	1.132	1.120
1.08	2.899	2.921	1.68	0.702	0.716	2.24	1.066	1.056
1.12	2.584	2.577	1.72	0.771	0.780	2.28	0.994	0.985
1.16	2.111	2.113	1.76	0.857	0.863	2.32	0.934	0.942
1.20	1.662	1.664	1.80	0.946	0.959	2.36	0.890	0.887
1.24	1.337	1.303	1.84	1.039	1.046	2.40	0.851	0.858
1.28	1.093	1.057	1.88	1.114	1.111	2.60	0.878	0.880
1.32	0.905	0.889	1.92	1.178	1.179	2.80	1.046	1.044
1.36	0.770	0.761	1.96	1.236	1.231	3.00	1.101	1.099
1.40	0.677	0.678						

El cálculo de $g_0(R)$ para nuestro potencial promedio $v_0(R)$, se hace a varias densidades, todas ellas dentro del estado líquido, y para una molécula diatómica homonuclear de elongación $L^* = 0.6$. Nuestra muestra fue para este caso de 216 partículas, colocadas inicialmente en una red cúbica simple.

Los sistemas simulados fueron para cuatro densidades: 0.2 , 0.3 , 0.4263 y 0.5. Se hicieron 2500 pasos de equilibrado y 10.000 de cálculo.

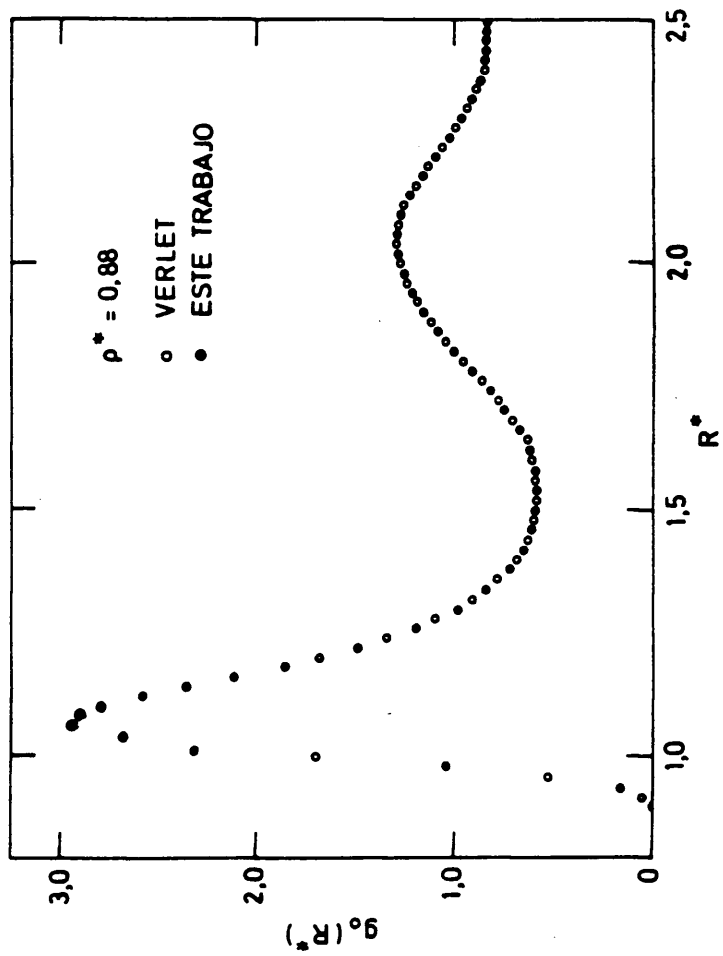


FIG. 4.4

promediando unas 400 veces la función de distribución $g_o(R)$. Los cálculos se hicieron en un ordenador CDC CYBER 180/855 del Centro de Cálculo Electrónico del CSIC, y cada densidad consumió alrededor de 6 horas de CPU.

4.3c Resultados PY y DM para $g_o(R)$

Algunos de los resultados obtenidos para la función de distribución del sistema promedio, $g_o(R)$, se muestran en la tabla 4.2. En la figura 4.5 se observa el comportamiento de la $g_o(R)$ calculada por DM para la geometría citada y densidad más alta ($\rho^* = 0.5$) frente al de la dada por la resolución de la PY. Este comportamiento es bastante parecido, al menos cualitativamente, siendo cuantitativamente menos concordante, debido esto último, a las desviaciones que introduce la aproximación PY, que se acentúan con la anisotropía molecular y la densidad del sistema [80].

4.4 SIMULACION POR MC DE LOS COEFICIENTES DEL DESARROLLO EN ARMONICOS ESFERICOS DE LA FUNCION DE DISTRIBUCION MOLECULAR PAR.

En los apartados 4.2 y 4.3, hemos descrito los pasos necesarios para poder calcular los coeficientes armónico-esféricos de la función de distribución molecular par de forma teórica por la RAM. En el presente se va a describir brevemente como se pueden calcular éstos por simulación via MC [82] y se van a dar las condiciones utilizadas en estas simulaciones MC de los $g_{klm}(R)$.

Tabla 4.2
 Funciones de distribución del potencial promedio
 obtenidas por DM y PY

R ^M	ρ ^M =0.200		ρ ^M =0.300		ρ ^M =0.4263		ρ ^M =0.500	
	DM	PY	DM	PY	DM	PY	DM	PY
0.90	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.92	0.001	0.000	0.001	0.000	0.003	0.000	0.003	0.001
0.94	0.004	0.002	0.006	0.004	0.014	0.006	0.023	0.008
0.96	0.009	0.008	0.019	0.013	0.044	0.021	0.073	0.028
0.98	0.026	0.023	0.049	0.034	0.102	0.056	0.159	0.074
1.00	0.061	0.050	0.087	0.073	0.204	0.120	0.292	0.159
1.02	0.097	0.090	0.170	0.132	0.347	0.213	0.505	0.280
1.04	0.147	0.140	0.255	0.202	0.493	0.322	0.686	0.419
1.06	0.201	0.193	0.333	0.277	0.626	0.434	0.855	0.560
1.08	0.250	0.253	0.407	0.358	0.756	0.553	1.012	0.706
1.10	0.344	0.318	0.513	0.446	0.876	0.678	1.108	0.857
1.12	0.387	0.379	0.596	0.525	0.988	0.786	1.249	0.984
1.14	0.483	0.450	0.681	0.616	1.105	0.906	1.354	1.123
1.16	0.548	0.522	0.799	0.706	1.185	1.022	1.447	1.252
1.18	0.629	0.596	0.872	0.796	1.249	1.132	1.494	1.371
1.20	0.689	0.675	0.948	0.891	1.338	1.245	1.573	1.489
1.22	0.766	0.750	1.061	0.978	1.418	1.341	1.623	1.585
1.24	0.861	0.829	1.104	1.069	1.472	1.438	1.659	1.678
1.26	0.885	0.909	1.211	1.158	1.549	1.528	1.677	1.759
1.28	0.999	0.984	1.264	1.237	1.574	1.601	1.657	1.817
1.30	1.055	1.048	1.339	1.301	1.590	1.650	1.685	1.846
1.32	1.132	1.104	1.375	1.354	1.616	1.683	1.644	1.855
1.34	1.191	1.150	1.395	1.392	1.589	1.694	1.611	1.840
1.36	1.230	1.189	1.413	1.421	1.587	1.694	1.583	1.812
1.38	1.230	1.222	1.424	1.442	1.559	1.684	1.501	1.772
1.40	1.263	1.248	1.429	1.454	1.534	1.661	1.494	1.721
1.42	1.258	1.267	1.431	1.458	1.498	1.630	1.428	1.661
1.44	1.260	1.282	1.431	1.456	1.472	1.594	1.387	1.598
1.46	1.292	1.293	1.415	1.450	1.404	1.553	1.314	1.532
1.48	1.283	1.296	1.401	1.435	1.369	1.505	1.282	1.461
1.50	1.291	1.297	1.392	1.419	1.330	1.457	1.212	1.391
1.52	1.284	1.291	1.365	1.396	1.276	1.403	1.182	1.319
1.54	1.300	1.285	1.347	1.372	1.244	1.352	1.127	1.251
1.56	1.261	1.273	1.324	1.344	1.190	1.298	1.102	1.184
1.58	1.258	1.259	1.281	1.313	1.168	1.245	1.055	1.120
1.60	1.256	1.242	1.250	1.281	1.116	1.192	1.010	1.059
1.62	1.228	1.223	1.236	1.249	1.088	1.142	0.968	1.002
1.64	1.206	1.205	1.197	1.218	1.050	1.095	0.950	0.952
1.66	1.178	1.188	1.173	1.188	1.023	1.053	0.914	0.907
1.68	1.183	1.172	1.151	1.160	0.984	1.014	0.889	0.868

Tabla 4.2(continuación)

R ^m	$\rho^m=0,200$		$\rho^m=0,300$		$\rho^m=0,4263$		$\rho^m=0,500$	
	DM	PY	DM	PY	DM	PY	DM	PY
1.70	1.164	1.156	1.123	1.134	0.975	0.979	0.872	0.834
1.72	1.164	1.141	1.092	1.110	0.946	0.948	0.836	0.805
1.74	1.141	1.126	1.073	1.087	0.920	0.920	0.834	0.780
1.76	1.120	1.112	1.063	1.065	0.912	0.895	0.828	0.760
1.78	1.104	1.099	1.052	1.045	0.894	0.873	0.813	0.744
1.80	1.088	1.086	1.038	1.027	0.879	0.854	0.809	0.732
1.82	1.073	1.074	1.021	1.009	0.867	0.838	0.796	0.723
1.84	1.079	1.063	0.987	0.994	0.857	0.825	0.809	0.718
1.86	1.062	1.052	0.989	0.979	0.851	0.814	0.794	0.715
1.88	1.036	1.042	0.971	0.966	0.851	0.805	0.807	0.716
1.90	1.039	1.033	0.960	0.954	0.851	0.799	0.799	0.719
1.92	1.020	1.024	0.952	0.944	0.833	0.795	0.802	0.725
1.94	1.008	1.016	0.952	0.934	0.845	0.793	0.812	0.733
1.96	0.997	1.008	0.934	0.926	0.837	0.793	0.832	0.744
1.98	1.005	1.001	0.942	0.919	0.841	0.795	0.833	0.756
2.00	0.999	0.994	0.927	0.913	0.856	0.799	0.841	0.770
2.02	0.977	0.988	0.923	0.908	0.853	0.804	0.852	0.785
2.04	1.005	0.983	0.923	0.904	0.859	0.811	0.860	0.802
2.06	0.990	0.978	0.924	0.902	0.869	0.819	0.893	0.820
2.08	0.977	0.973	0.915	0.900	0.878	0.828	0.904	0.839
2.10	0.965	0.970	0.906	0.899	0.887	0.839	0.917	0.859
2.12	0.966	0.966	0.907	0.899	0.898	0.851	0.928	0.880
2.14	0.972	0.964	0.922	0.900	0.909	0.863	0.932	0.901
2.16	0.966	0.961	0.932	0.901	0.922	0.877	0.964	0.923
2.18	0.943	0.960	0.921	0.904	0.931	0.891	0.980	0.944
2.20	0.961	0.958	0.923	0.907	0.945	0.905	0.987	0.966
2.22	0.952	0.957	0.932	0.911	0.957	0.920	1.019	0.987
2.24	0.961	0.957	0.939	0.915	0.960	0.935	1.020	1.008
2.26	0.963	0.957	0.940	0.920	0.979	0.950	1.038	1.027
2.28	0.962	0.957	0.944	0.925	0.991	0.965	1.057	1.046
2.30	0.955	0.957	0.942	0.931	0.994	0.980	1.062	1.064
2.32	0.967	0.958	0.954	0.937	1.014	0.994	1.060	1.080
2.34	0.960	0.960	0.959	0.943	1.028	1.008	1.076	1.095
2.36	0.971	0.961	0.950	0.950	1.036	1.021	1.083	1.109
2.38	0.974	0.963	0.960	0.956	1.044	1.034	1.094	1.120
2.40	0.968	0.965	0.973	0.963	1.051	1.045	1.091	1.130
2.42	0.967	0.967	0.983	0.970	1.052	1.056	1.089	1.137
2.44	0.974	0.969	0.986	0.976	1.057	1.065	1.091	1.143
2.46	0.989	0.971	1.006	0.982	1.071	1.073	1.082	1.146
2.48	0.991	0.974	0.994	0.989	1.072	1.060	1.091	1.148
2.50	0.970	0.976	1.005	0.994	1.069	1.086	1.085	1.148

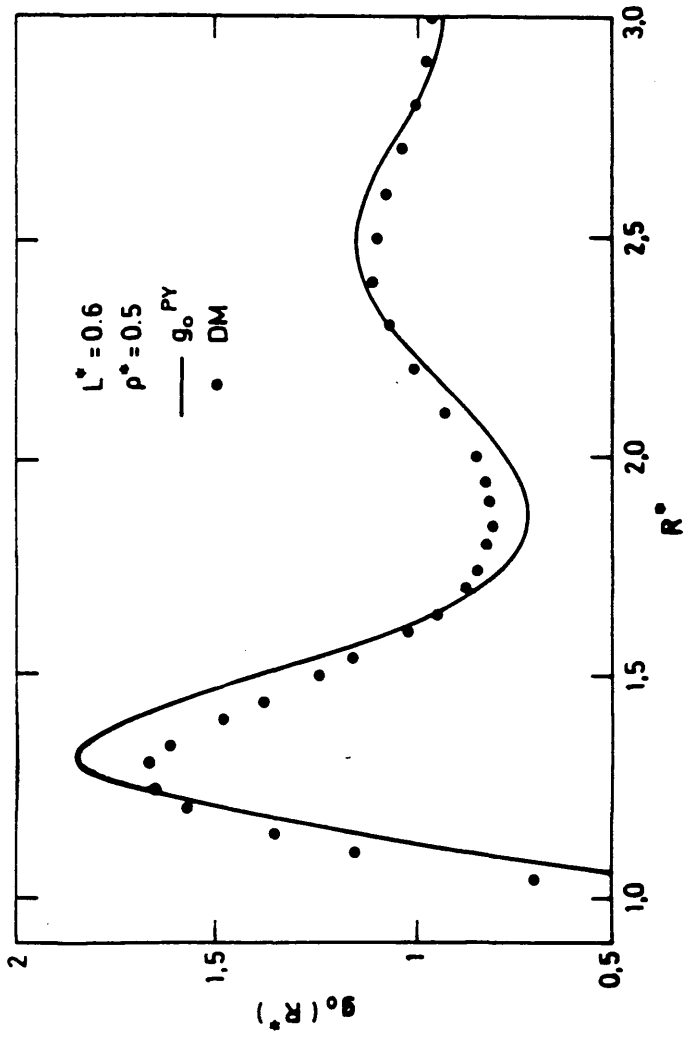


FIG. 4.5

La muestra en este caso consta de 256 moléculas dispuestas en una red cúbica centrada en las caras, características similares a las de las simulaciones del capítulo 2 para el cálculo, en aquel caso, de las funciones de distribución centro-centro. La elongación es, como en el caso de la simulación por DM del apartado anterior, $L^M = 0.6$. En la tabla 4.3 pueden verse los detalles de las simulaciones llevadas a cabo.

Tabla 4.3

Características de las simulaciones para el cálculo de los $g_{klm}^0(R)$.

ρ^M	Nº configuraciones $\times 10^{-3}$			R_c/d
	Equilibrado	Cálculo		
0.2	600	1800		4
0.3	600	2100		4
0.4263	1050	3000		4
0.5	1000	4000		4

La aceptación fué, como en las otras simulaciones, de ~40% y la tabulación de los coeficientes fué desde $R_{\min} = 0.9$ hasta un radio de corte R_c/d de 4, como indicamos en la tabla citada, con espaciado de $\Delta R = 0.02d$. El programa calcula el coeficiente $g_{000}(R)$, que es la componente radial dada y a partir de ésta se obtienen los demás coeficientes necesarios utilizando la relación

$$g_{klm}(R) = 4\pi g_{000}(R) \langle Y_{lm}^M(\omega_1) Y_{lm}^M(\omega_2) \rangle_{\text{corteza}} \quad (4.23)$$

donde $Y_{km}^m(\omega)$ son, como siempre, los armónicos esféricos (complejo conjugado) y la cantidad entre corchetes indica promedios calculados sobre todas las moléculas que se encuentran en la corteza comprendida entre $R-\Delta R/2$ y $R+\Delta R/2$.

Los resultados obtenidos por MC y teoría RAM para algunos de los coeficientes $g_{klm}(R)$ se representan en las figuras 4.6-4.8, en las que las curvas en línea continua representan los coeficientes RAM calculados con g_0^{PY} , siendo las representadas a trazos las RAM (g_0^{SIM}). En la primera de éstas, se muestran los datos por la RAM en sus dos opciones para la $g_0(R)$ ya descritas, mientras que en las otras dos, se comparan los resultados RAM con (g_0^{PY}) y (g_0^{SIM}), respectivamente, frente a los 'exactos' $g_{klm}^0(SIM)$. Estos resultados corroboran el hecho ya bien establecido desde los estudios de Lavik, Smith y Nezbeda [32-34], de que para este tipo de modelos moleculares con interacciones de esferas duras la teoría es cualitativamente buena y cuantitativamente satisfactoria a distancias inferiores a $l+L^M$. A distancias mayores a ésta, la propia naturaleza de la aproximación RAM, implica que todos los coeficientes $g_{klm}(R)$ con $l = m = 0$ se anulan salvo la componente radial $g_{000}(R)$ y aquellos para los que el índice k es par, como es fácil de comprobar. En efecto, a distancias de no solapamiento ($R > L+d$) el potencial intermolecular para diatómicas duras es cero; consecuentemente su exponencial es igual a la unidad y,

$$e_{klm}(R) = \frac{1}{4\pi} \int Y_{km}(\omega_1) d\omega_1 \int Y_{lm}(\omega_2) d\omega_2 \quad (4.25)$$

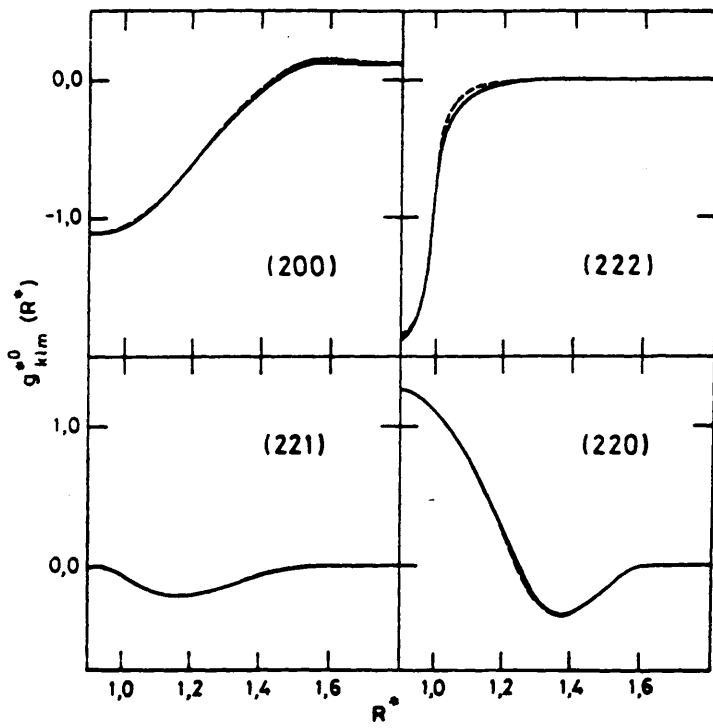


FIG. 4.6

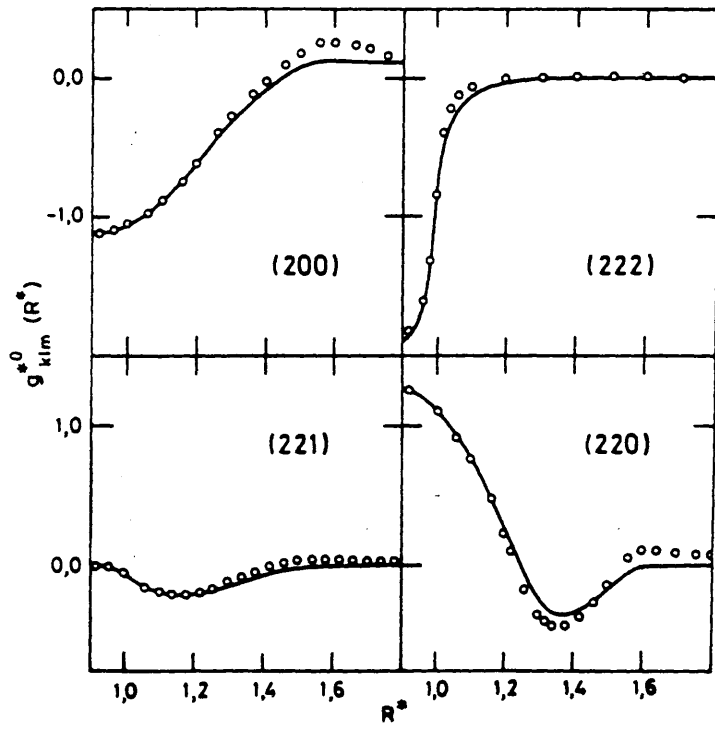


FIG. 4.7

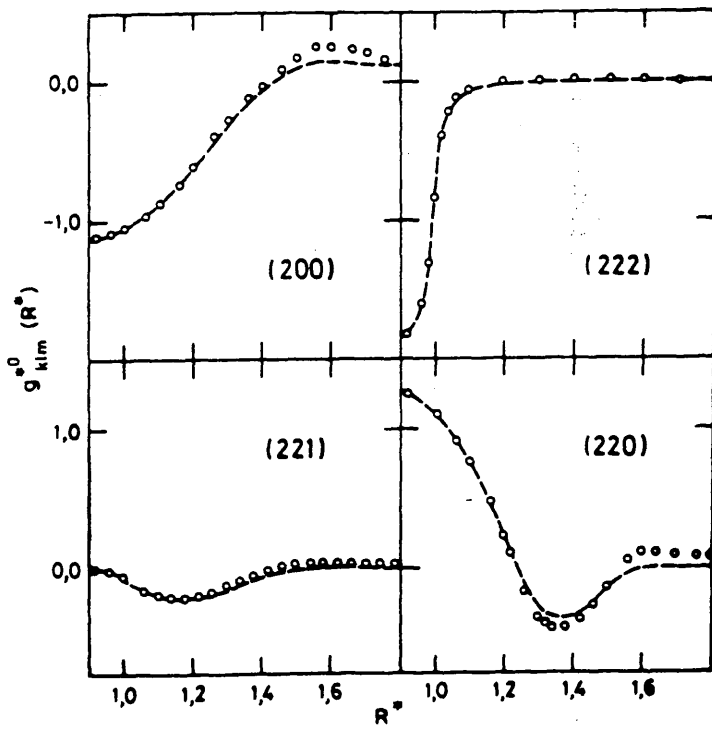


FIG. 4.8

en la que las integrales que aparecen deben cumplir [31]

$$\int Y_{lm}(\omega) d\omega = \begin{cases} 1 & \text{si } l=m=0 \\ 0 & \text{si } l \text{ ó } m \neq 0 \end{cases} \quad (4.26)$$

con lo que, $e_{klm}(R > d+L) \neq 0$ si $k=l=m=0$. Estos coeficientes al formar parte de la relación (4.3) a través de (4.5), producen que todos los coeficientes $g_{klm}^{(0)}(R)$ que tengan $m \neq 0$, sean nulos a estas distancias. Solamente no se anularán aquellos en los que m y l (o m y k) sean cero, como se observa en las figuras citadas.

Esta particularidad de la teoría RAM puede representar un inconveniente a su viabilidad como aproximación al sistema de referencia de un fluido cuyo potencial intermolecular incluya contribuciones de muy largo alcance. Esto puede ser especialmente serio en el caso, por ejemplo, de sustancias con interacciones dipolares significativas. Por el contrario, su incidencia es de esperar que sea mínima en sistemas con fuerzas de corto alcance (fluidos Lennard-Jones, cuadrupolares, etc.). Concretamente en nuestro caso en que pretendemos describir el comportamiento termodinámico de sistemas cuadrupolares, cabe esperar (así lo prueban los resultados) que sus efectos en los resultados finales sean de escasa entidad.

CAPITULO 5

RESULTADOS TEORICOS Y DE SIMULACION PARA UN FLUIDO DIATOMICO HOMONUCLEAR CUADRPOLAR. ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ

5.1 INTRODUCCION

En el presente capítulo y en el siguiente aplicamos la teoría desarrollada en el capítulo 3 para calcular las propiedades termodinámicas de modelos de fluidos anisótropos con interacciones cuadrupolares. Las propiedades estructurales, en el presente caso coeficientes armónico-esféricos del desarrollo de la función de distribución molecular, necesarias para poder aplicar esta teoría se obtienen en el capítulo anterior haciendo uso de la teoría RAM. En éste, se obtienen los dos primeros términos del desarrollo de perturbaciones, así como, la energía libre de Helmholtz de exceso, para un modelo diatómico homonuclear duro con una separación entre centros L^m y con interacciones cuadrupolares. Con objeto de acelerar la convergencia de la serie, se calcula el tercer término del desarrollo de forma aproximada, para poder de esta forma aplicar la técnica de los aproximantes de Padé [72.83].

Los cálculos teóricos se hacen para tres geometrías diferentes, con el objeto de poder ver la influencia de esta variable en las propiedades termodinámicas. La distancia interatómica de estas geometrías en

unidades reducidas, van desde una de $L^* = 0,2$ para un modelo casi esférico, pasando por una de $L^* = 0,4$ de anisotropía media, hasta una de $L^* = 0,6$ ya más acusada. Es en esta última geometría donde se ha efectuado un estudio más exhaustivo, habiéndose llevado a cabo simulaciones por Monte Carlo para el cálculo de propiedades termodinámicas y estructurales del sistema 'real', para cuadrupolos ideales. Estas simulaciones se han hecho en condiciones similares a las realizadas por Wojcik y Gubbins [35] para un cuadrupolo de cargas puntuales (PCQ). Nuestros resultados son comparados a los dados por esos autores así como a los de las referencias [37,38]. Las geometrías tratadas podrían representar 'grosso modo' a sustancias reales, salvo el de elongación más pequeña. Así, el de $L^* = 0,4$ correspondería al nitrógeno, mientras que el de $L^* = 0,6$ sería para el cloro líquido. En la tabla 5.1 se dan los parámetros para estas dos sustancias junto a sus cuadrupolos, tomados estos de la referencia [84], mientras que en la 5.2, se muestran algunas de las temperaturas más características de estos fluidos junto con los cuadrupolos reducidos correspondientes.

5.2 MODELO MOLECULAR

Al igual que en la primera parte de este trabajo, el sistema estudiado es un fluido diatómico, ahora cuadrupolar. Está compuesto de diatómicas homonucleares duras formadas por dos esferas duras fundidas, con una separación entre centros de $L^* = L/d$, como mostramos en la figura 2.1. Completa el modelo molecular un cuadrupolo ideal de momento cuadrupolar Q , situado en el centro molecular.

Tabla 5.1
Parámetros moleculares del N₂ y Cl₂.

	L [*]	σ (Å)	Q (esu.cm ²)
N ₂	0.400	3.00	-1.52x10 ⁻²⁶
Cl ₂	0.600	3.60	6.14x10 ⁻²⁶

Tabla 5.2
Temperaturas de fusión, ebullición y crítica.
para el N₂ y Cl₂, junto a sus cuadrupolos reducidos
correspondientes [85].

	L [*]	T _f	Q ^{*2}	T _e	Q ^{*2}	T _c	Q ^{*2}
N ₂	0.400	63.1	0.818	77.3	0.668	126.1	0.410
Cl ₂	0.600	170.2	1.991	238.0	1.423	417.2	0.812

Las moléculas interactúan mediante un potencial $u(R, \omega_1, \omega_2)$ que se define como

$$u(R, \omega_1, \omega_2) = u_0(R, \omega_1, \omega_2) + u_{QQ}(R, \omega_1, \omega_2) \quad (5.1)$$

en la que, como ya hemos señalado anteriormente, u_0 es el potencial del sistema de referencia (sistema duro) y u_{QQ} es el cuadrupolar definidos, respectivamente, por

$$u_0(R, \omega_1, \omega_2) = u_{HD}(R, \omega_1, \omega_2) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} u_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) \quad (\alpha, \beta = 1, 2) \quad (5.2)$$

y

$$u_{QQ}(R, \omega_1, \omega_2) = \frac{Q^2}{R^3} \left[1 - 5(\cos^2\theta_1 + \cos^2\theta_2) - 15\cos^2\theta_1 \cos^2\theta_2 + 2(\sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi_{12} - 4\cos\theta_1 \cos\theta_2)^2 \right] \quad (5.3)$$

siendo $u_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta})$ el potencial de esferas duras dado por

$$u_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) = \begin{cases} \infty & \text{si } r_{\alpha\beta} < d \\ 0 & \text{" } r_{\alpha\beta} > d \end{cases} \quad (5.4)$$

5.3 ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ

En este apartado vamos a proceder al cálculo de los distintos términos del desarrollo de perturbaciones. Los dos primeros se obtienen a partir de las expresiones dadas en el capítulo 3, y el tercero se aproxima mediante un sistema de referencia efectivo de esferas duras cuyo diámetro d se ajusta convenientemente. También aplicaremos la técnica de los aproximantes de Padé [72], para acelerar la convergencia de la serie, y poder calcular la contribución total debida al cuadrupolo ideal para esta propiedad.

5.3a Resultados de 'simulación' para $(A-A_{HD})/NkT$

Con objeto de poder comprobar la validez del esquema teórico propuesto, se han llevado a cabo simulaciones por MC para el cálculo de las propiedades termodinámicas ecuación de estado y energía interna configuracional (ver capítulo siguiente), así como de las propiedades estructurales del fluido cuadrupolar. A partir de las primeras propiedades y mediante relaciones termodinámicas sencillas (ecuaciones 2.15 y 2.16), es posible evaluar la energía libre de exceso integrando éstas (ver apéndice E). Las condiciones de estas simulaciones han sido similares a las llevadas a cabo por WG [35] para su modelo de cuadrupolos de cargas puntuales y se darán en el siguiente capítulo junto a los resultados de ambas propiedades termodinámicas. En éste nos limitaremos a dar las expresiones para $(A-A_{HD})/NkT$ obtenidas por integración de los ajustes (ecs. 6.2 y 6.4) de los datos de simulación para la energía interna cuadrupolar y factor de compresibilidad. Estas propiedades se calculan a lo largo de la isócara $\rho d^3 = 0.4263$ e isoterma $Q^{*2} \approx 2$, respectivamente. Del ajuste de los resultados de la primera propiedad obtenidos para la isócara mencionada una vez integrada, resulta

$$\frac{A-A_{HD}}{NkT} (MC) = -0.120Q^{*2} - 0.396Q^{*4} + 0.029Q^{*6} \quad (5.5)$$

$(0 \leq Q^{*2} \leq 3.0)$

mientras que para la otra propiedad en la citada isoterma, obtenemos

$$\frac{A-A_{HD}}{NkT} = -2.778\rho^{*3} + 2.267\rho^{*2} - 9.520\rho^{*3} \quad (5.6)$$

$(0 \leq \rho^{*3} \leq 0.5)$

5.3b Contribuciones de primer y segundo orden a A

Las expresiones (3.34) y (3.44) nos proporcionan los dos primeros términos de perturbaciones para un sistema cuadrupolar. Los coeficientes $g_{klm}^{(0)}(R^*)$ que aparecen en ambas expresiones se han calculado en la aproximación RAM [32-34], obteniéndose dos series de los mismos, una al introducir en la ecuación (4.9) la $g_0(R)$ calculada por la ecuación PY, y otra al hacer esto mismo pero con la $g_0(R)$ simulada via DM. También se han obtenido éstos por simulación MC, que nos proporciona una tercera alternativa como veíamos en el capítulo precedente. Los resultados para A_1 y A_2 (o ΔA_1 y ΔA_2), calculados para este último caso, pueden ser considerados 'cuasiexactos', y por lo tanto, ser usados para contrastar la calidad de los datos por la teoría al usar los coeficientes teóricos RAM para esta propiedad. Las integraciones en A_1 y A_2 se han hecho por el método de Simpson utilizando un intervalo de integración $\Delta R^* = 0.02d$, con un radio de corte $R_C^* = 3.0$. Este valor de R_C^* se ha fijado después de un estudio previo usando los coeficientes $g_{klm}^{(SIM)}(R^*)$ a dos densidades altas. Como puede verse en la figura 5.1, para $R_C^* = 3.0$ se alcanzan ya los valores asintóticos de ΔA_1 y ΔA_2 .

Un estudio similar al efectuado para el radio de corte en las integraciones se hizo para ver la influencia en la energía libre del número de ciclos en la simulación de los coeficientes $g_{klm}^{(0)}$. La dependencia de estos términos con el número de configuraciones se muestra en la figura 5.2; la aparente mayor sensibilidad de ΔA_1 a este parámetro es un simple efecto de escalas en la figura. Esta muestra que ambos términos alcanzan la convergencia a un número de configuraciones de alrededor de 2×10^6 , con lo

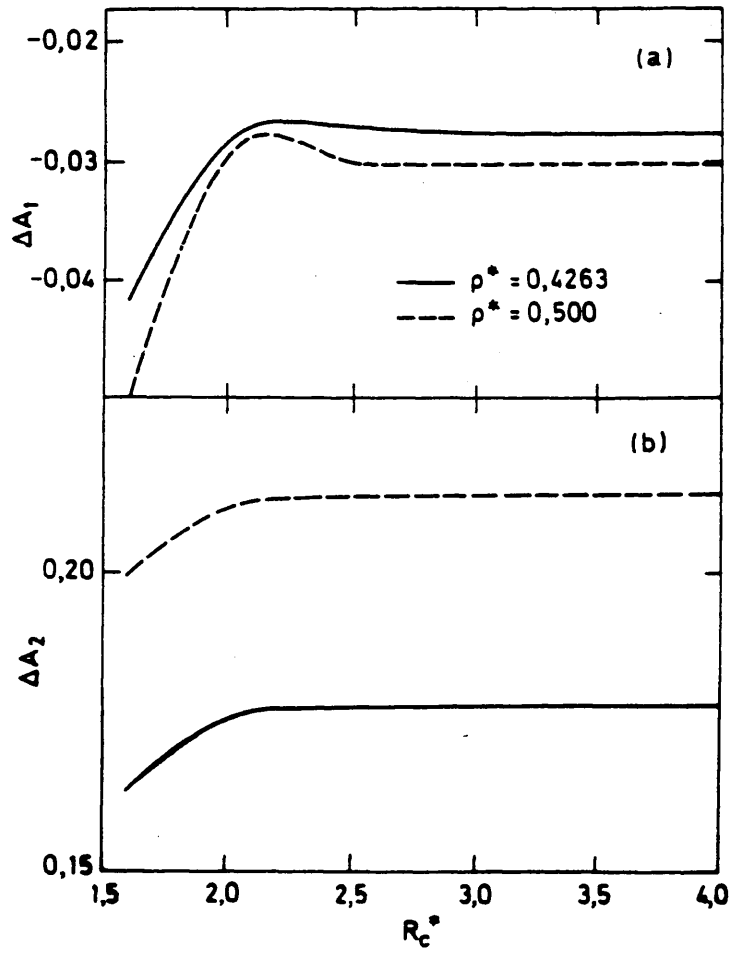


FIG. 5.1

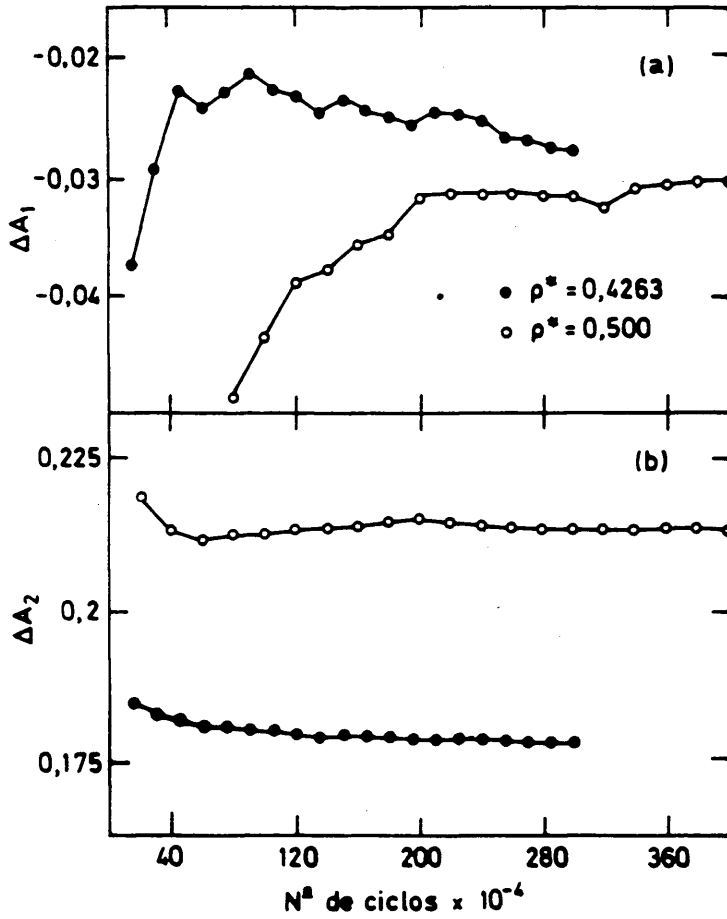


FIG. 5.2

que podemos decir que simulaciones con este número de ciclos o superiores son suficientes para obtener con cierta garantía los coeficientes $g_{klm}^{(N)}(R^N)$ 'exactos' que al ser introducidos en las relaciones (3.34) y (3.44) nos proporcionen unos resultados convergentes para los dos primeros términos de nuestro desarrollo teórico.

En la tabla y figura 5.3 presentamos nuestros resultados para los dos primeros términos del desarrollo para esta propiedad de la diatómica con $L^N = 0.6$ y un cuadrupolo reducido $Q^{N^2} \approx 2$. Los parámetros de este modelo se dieron en la tabla 5.1, correspondiendo ese cuadrupolo a una temperatura cercana al punto de fusión del cloro (ver tabla 5.2).

La figura 5.3 muestra A_1 y A_2 (aunque en el contexto general de esta memoria adoptamos la aproximación $A_2 \approx A_1$, sin embargo, en este punto consideramos conveniente analizar directamente A_2 , evitando así esa potencial fuente de error), para los tres juegos de resultados teóricos ya mencionados. En la gráfica se aprecia, en primer lugar, el hecho conocido [35] de que en la presente elección de un fluido de diatómicas duras, (HD), como sistema de referencia, el término dominante en el desarrollo no es el de primer orden, sino el segundo, siendo $A_1 \ll A_2$ en este caso. La figura muestra, en general, una buena concordancia de las curvas RAM (g_0^{SIM}) con los puntos 'cuasiexactos', tanto para el primer término, como para el segundo, si bien en términos relativos las diferencias son más acusadas para la primera de esas cantidades (ver tabla 5.3). El origen de esta menor precisión para A_1 , sin duda está en que al tratarse de una cantidad muy pequeña, acusa más las aproximaciones inherentes a la propia teoría, y a errores acumulados que se van produciendo en los distintos pasos del proce-

so de cálculo [37]. De todos modos, debido a la escasa entidad de ese término, tales incertidumbres no afectan significativamente a la propiedad total. Por otra parte, si los argumentos anteriores son acertados, es de prever que separaciones del potencial en parte perturbada y no perturbada, como la estudiada por WG [35], conduzcan a una contribución de primer orden más importante.

Tabla 5.3
Valores de ΔA_1 y ΔA_2 a diferentes densidades
para el modelo con $L^* = 0.600$

ΔA_1					
ρ^*	MSD [37]	VS ⁺ [38]	Este trabajo		
			$s_{klm}^{o(SIM)}$	RAM (go ^{SIM})	RAM (go ^{PY})
0.2	-0.017	-0.0027	-0.017	-0.021	-0.022
0.3	-0.011	-0.0081	-0.019	-0.028	-0.034
0.4	-0.014	-0.017	—	—	-0.048
0.4263	—	-0.021	-0.028	-0.030	-0.052
0.5	-0.065	-0.031	-0.030	-0.027	-0.060

ΔA_2					
ρ^*	MSD [37]	VS ⁺ [38]	Este trabajo		
			$s_{klm}^{o(SIM)}$	RAM (go ^{SIM})	RAM (go ^{PY})
0.2	0.100	0.017	0.106	0.109	0.107
0.3	0.144	0.032	0.133	0.138	0.131
0.4	0.194	0.049	—	—	0.158
0.4263	—	0.054	0.178	0.179	0.165
0.5	0.250	0.068	0.213	0.200	0.185

⁺Valores obtenidos usando las ecuaciones (6) y (13) de la referencia [38]

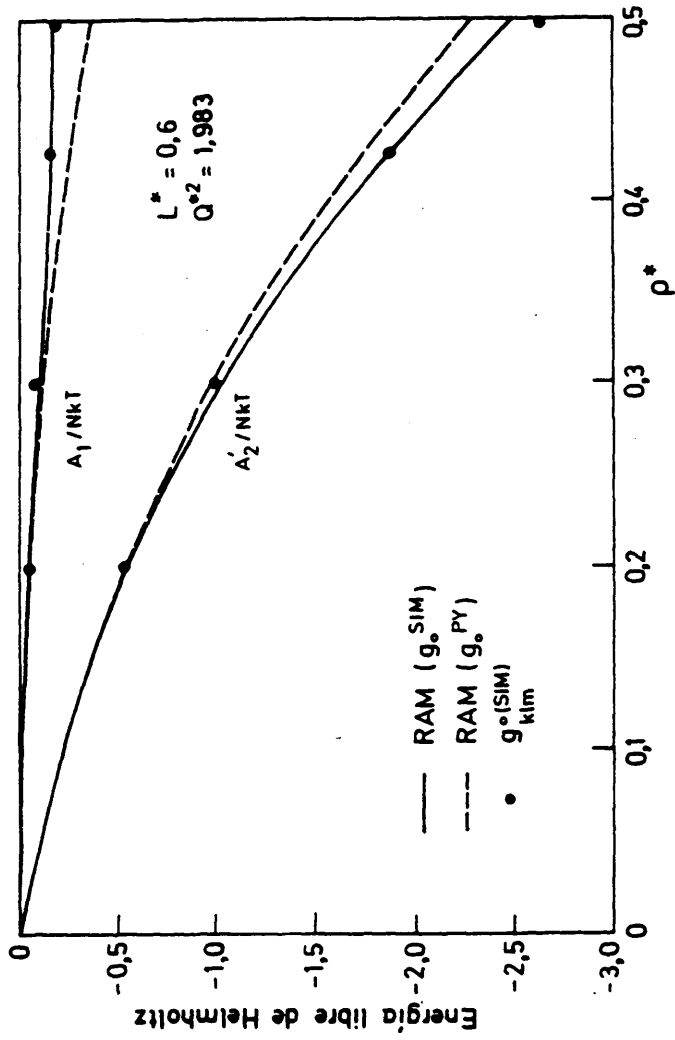


FIG. 5.3

En la aproximación PY para la $g_0(R)$ los resultados no son tan concordantes, introduciendo esa aproximación errores considerables (Fig. 5.3). Es de notar, sin embargo, que al menos para la elongación que nos ocupa, las desviaciones en los términos A_1 y A_2 , se producen en sentido contrario, con lo que tiende a compensarse al ser sumados. Esto es efectivamente lo que ocurre, como queda de manifiesto en la tabla y figura 5.4, en las que se aprecia como los tres resultados teóricos son muy similares cuando a una densidad media alta fija variamos el cuadrupolo. Las diferencias apreciadas pueden considerarse dentro de los errores propios del cálculo. Así, la aproximación PY para la obtención de la $g_0(R)$ del sistema promediado (ver capítulo 4), aparece también como un camino útil para obtener la energía libre, ofreciendo un esquema de cálculo enteramente teórico en todas sus partes, y por tanto, fácilmente manejable.

Tabla 5.4

Resultados teóricos para $(A_1+A_2)/NkT$ de la diatómica con $L^* = 0,6$ y $a \rho^* = 0,4263$.

Q^{*2}	RAM (g_0^{PY})	RAM (g_0^{SIM})	g_{klm}^o (SIM)
0,5	-0,178	-0,158	-0,154
1,0	-0,573	-0,553	-0,543
1,5	-1,187	-1,182	-1,164
2,0	-2,017	-2,047	-2,022
2,5	-3,064	-3,149	-3,113
3,0	-4,329	-4,486	-4,439

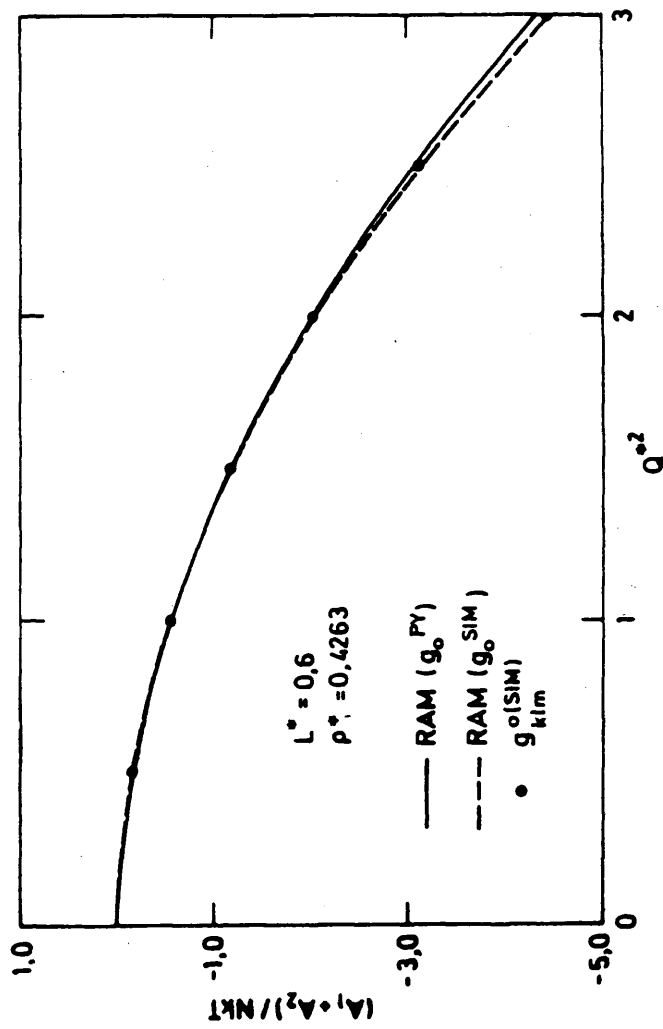


FIG. 5.4

Para nuestro modelo de $L^M = 0.6$, Martina, Stell y Deutch (MSD) [37], han calculado también A_1 , y más recientemente, Valderrama y Sandler (VS) [38], han obtenido A_1 y A_2 . En ambos casos, los cálculos son para el mismo sistema de referencia que consideramos en esta memoria, datos de simulación por MC para los coeficientes $g_{klm}^o(R^M)$ [82] y la fórmula exacta, ecuación (3.34), para A_1 . Como nosotros, VS evalúan la contribución de segundo orden en la aproximación de superposición haciendo $A_2 \approx A_2$. Estos autores, sin embargo, desprecian en sus cálculos algunas contribuciones a A_2 en la ecuación (3.43): en concreto, hacen $G_{221}(R^M)$ y $G_{222}(R^M)$ cero, mientras que nosotros tenemos en cuenta también estos términos.

En la tabla 5.3 damos nuestros resultados junto con los de esos autores para ΔA_1 y ΔA_2 - valores estos independientes del cuadrupolo (ecs. 3.35 y 3.45) - que son las contribuciones dependientes de los coeficientes $g_{klm}^o(R^M)$ en las integraciones. Incluimos también valores para ΔA_2 de MSD [37], aunque estos resultados no son directamente comparables a los otros, puesto que estos autores no calculan éste por la teoría de perturbaciones, sino que lo aproximan reemplazando el sistema de referencia no esférico por uno esférico efectivo de partículas duras. A pesar de ello, estos resultados son útiles en un examen global de la situación.

Un primer vistazo a esa tabla evidencia una cierta confusión en el estado actual de estos cálculos, observándose una notable disparidad de unos a otros autores. Ello nos ha llevado a examinar cuidadosamente nuestros resultados sin encontrar una explicación clara y convincente a esas discrepancias. Como han puntualizado los autores citados [37,38], probable-

mente una importante fuente de error en esas diferencias puede estar en la escasez e insuficiente precisión de los coeficientes $g_{klm}^0(R^M)$ simulados disponibles en aquel entonces en la bibliografía. En ambos casos dichos autores (MSD y VS) utilizan coeficientes simulados por Street y Tildesley en el año 1976 [82].

En este contexto es preciso poner de manifiesto la razonable coincidencia de nuestros resultados con los de MSD, especialmente en la contribución dominante A_2 , a pesar de que ésta, como se ha señalado, ha sido obtenida en ambos casos por vías diferentes. Indudablemente esta circunstancia supone 'a priori' una garantía de consistencia de nuestros resultados, sobre todo si tenemos en cuenta los de WG [35], donde aunque para otro modelo de cuadrupolo, como ya hemos indicado anteriormente, los resultados de A_2 son bastante concordantes con los nuestros. No ocurre así con los datos por VS también en este segundo término, debido probablemente, a que excepto para $\rho^M = 0.5$ estos autores utilizaron solamente siete coeficientes $g_{klm}^0(R^M)$ para su evaluación, con un espaciado demasiado grande en la integración, $\Delta R^M = 0.05$, y con un radio de corte, $R_C^M = 2.5$, inferior al utilizado por nosotros, aparte de no tener en cuenta algunos términos de la expresión (3.43), como ya hemos señalado.

5.3c Correcciones de tercer orden. Aproximantes de Padé

Los resultados anteriores confirman a la teoría RAM como un útil camino para aproximar los dos primeros términos del desarrollo en serie de la energía libre de Helmholtz, para un potencial de referencia no esférico. Es bien conocido, no obstante, que para un sistema de las características

del nuestro, con la separación del potencial adoptada (única por otra parte para la que disponíamos de la información necesaria), la convergencia de la serie es muy lenta, de manera que una teoría de segundo orden es insuficiente [35]. Desafortunadamente, las contribuciones de orden superior son extremadamente complicadas de calcular para un sistema de referencia no esférico. Para salvar esta dificultad, Rasiyah, Larsen y Stell (RLS) [72] sugieren una aproximación, que adoptamos aquí, para evaluar ese tercer término, en la que el sistema de referencia no esférico se sustituye por un sistema de referencia esférico efectivo formado por esferas duras de diámetro ajustable. De esta forma vamos a calcular este tercer término para así poder aplicar la técnica de los aproximantes de Padé en la forma así mismo propuesta por esos autores [83]. Esta técnica tiene la particularidad de acelerar la convergencia de la serie.

En la aproximación RLS, la energía libre total debida a las interacciones cuadrupolares viene dada por

$$A - A_{HD} = A_1 + A_2 / (1 - A_3 / A_2) \quad (5.7)$$

donde, como ya hemos visto, A_{HD} es la energía libre del sistema de referencia formado en este caso por diatómicas duras (HD), y, en la aproximación esférica [37,86], el tercer término es

$$A_3 \approx 2\pi\rho^* Q^{*6} \frac{32}{3d_{HS}^{*12}} (A_3^* + A_3'^*) \quad (5.8)$$

con

$$\frac{A_s}{NkT} = \frac{16}{245} \left[0.0833 + 0.0926x + 0.0681x^2 + 0.0359x^3 \right. \\ \left. + 0.0152x^4 + 0.0117x^6 \right] \quad (5.9)$$

$$\frac{A_s'}{NkT} = \frac{x}{9\pi} \left[0.0833 + 0.2011x + 0.2262x^2 + 0.1604x^3 \right. \\ \left. + 0.0951x^4 - 0.0032x^6 \right] \quad (5.10)$$

en las que $x = \rho_{HS}^* d_{HS}^{*3}$ y $d_{HS}^* = d_{HS}/d$, siendo d_{HS} el diámetro efectivo de la esfera dura del sistema esférico elegido. Este parámetro ajustable puede ser obtenido por varios caminos [35.37]. Nosotros lo hemos calculado igualando la energía libre residual A^r del fluido de diatómicas duras (HD), a la del de esferas duras (HS). Así

$$A_{HD}^r(\rho_{HD}^*) = A_{HS}^r(\rho_{HS}^*) \quad (5.11)$$

donde $\rho_{HS}^* = x$. Para calcular las energías A^r , diferencia entre la energía libre del sistema de referencia y la del gas ideal, hemos elegido la ecuación BN [49] para las diatómicas, y la de Carnahan-Starling (CS) [61] para el fluido esférico (ver apéndice F). El diámetro así obtenido, viene dado por

$$d_{HS}^* = \left[\frac{(A_{HD}^r + 2) - (A_{HD}^r + 4)^{1/2}}{(A_{HD}^r + 3) \eta_{HD}} \right]^{1/3} \quad (5.12)$$

en la que η_{HD} es la fracción de empaquetamiento ($\eta_{HD} = \rho v_{HD}$): A_{HD}^r , como hemos dicho, es la energía libre residual del sistema diatómico calculada por la ecuación BN previamente integrada (véase apéndice A). En la figura 5.5 se representa la variación de este diámetro con la fracción de empaquetamiento para tres geometrías diferentes. Como puede observarse, los diámetros aumentan al hacerlo la anisotropía molecular. Para la anisotropía mayor, la variación con la fracción de empaquetamiento (densidad) es más significativa, mientras, por contra, para la elongación menos acusada esta variación es casi inapreciable. Todos los diámetros así calculados son mayores que los obtenidos para la esfera de igual volumen que la diatómica, siendo la diferencia más notable a medida que aumenta L^* .

Observando la ecuación (5.8), es evidente que A_2 es siempre positivo, por lo que el efecto de esta corrección es hacer que la contribución total cuadrupolar a A disminuya en valor absoluto al ser las otras contribuciones negativas. Este término, como puede verse en la tabla 5.5, y como era de esperar, aumenta con la densidad. En dicha tabla se dan algunos valores de éste para tres cuadrupolos distintos en función de la densidad para el modelo de mayor anisotropía molecular.

En la tabla y figura 5.6, se muestran los resultados teóricos obtenidos para la energía libre de exceso, $(A-A_{HD})/NkT$, en función de la densidad a un cuadrupolo $Q^{*2} \approx 2$ para los tres juegos de coeficientes g_{klm}^{o*} estudiados. Se incluyen también en ambas, los resultados obtenidos a partir de la simulación MC del factor de compresibilidad, $\beta p/\rho$, (círculos negros en la gráfica) y de la energía interna cuadrupolar, U^{QQ}/NkT , (triángulo

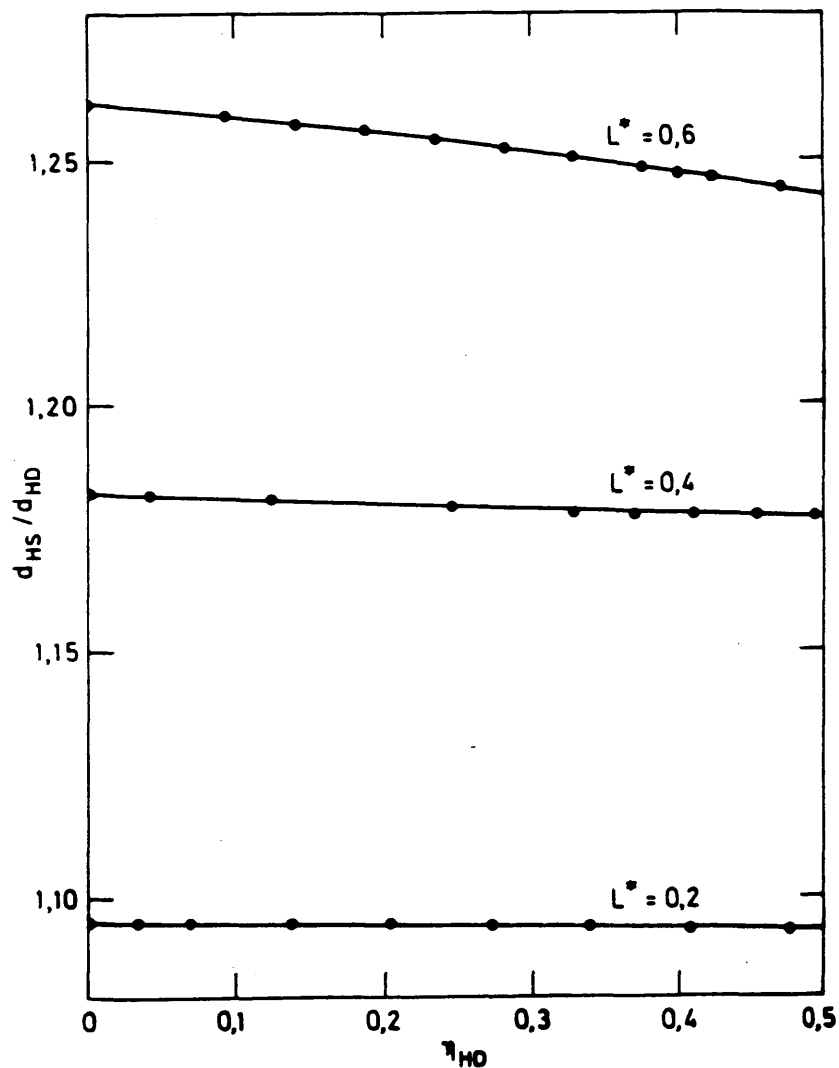


FIG. 5.5

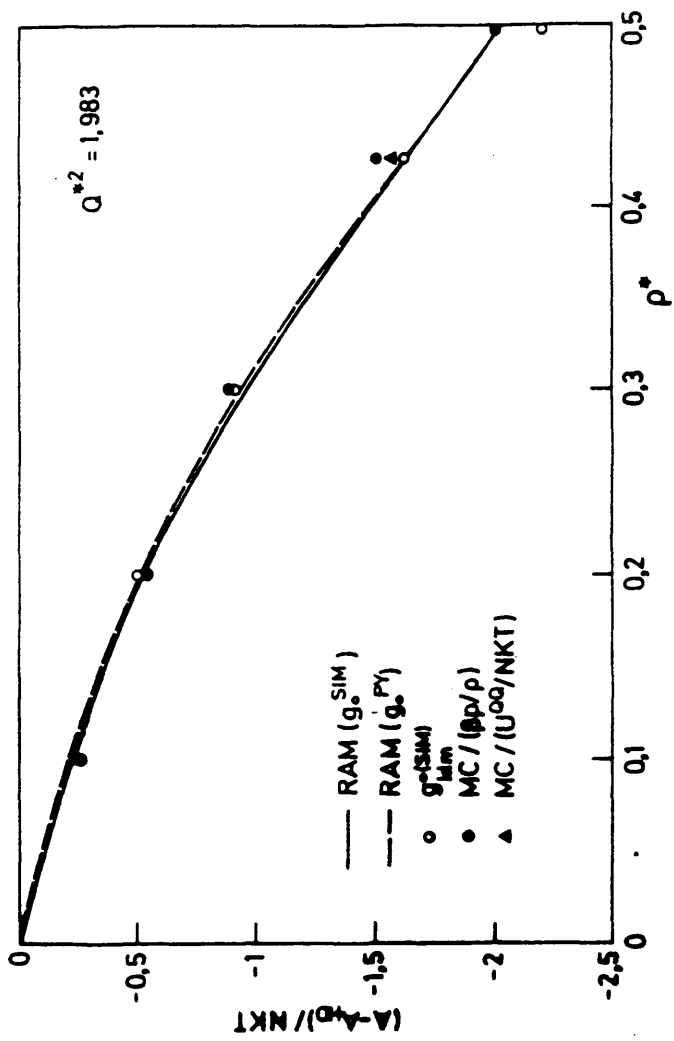


FIG. 5.6

negro en la misma), realizada en este trabajo y que presentamos en el apartado 2 del capítulo siguiente (ver también 5.3a). En la tabla 5.6 el número que aparece entre paréntesis se obtuvo del ajuste de la variación de la energía interna con el cuadrupolo, ec. (5.5).

Tabla 5.5
Variación de A_3 , en la aproximación esférica,
con la densidad para tres cuadrupolos diferentes ($L^* = 0.600$).

ρ^*	Q^{*2}		
	1.0	2.0	3.0
0.100	0.003	0.026	0.087
0.200	0.010	0.079	0.267
0.300	0.024	0.189	0.638
0.400	0.051	0.407	1.374
0.4263	0.062	0.492	1.661
0.500	0.102	0.819	2.764

Como puede observarse tanto en la tabla como en la figura 5.6, los resultados RAM muestran una buena concordancia con los resultados 'exactos' de la teoría ($\rho_{klm}^{o(SIM)}$) y de la simulación (triángulo y círculos negros) en todo el rango de densidades. Desde un punto de vista cualitativo, se ve que las curvas de la teoría con resultados RAM tienen un cambio significativo de curvatura a altas densidades, el cual no aparece en los datos de simulación. Sin embargo, estas diferencias de comportamiento no parecen ser excesivamente relevantes en cuanto que, como veremos en el capítulo siguiente, también para el factor de compresibilidad (directamente

relacionado a las pendientes de esas curvas), los resultados son así mismo satisfactorios. Es de destacar, por otro lado, la casi plena coincidencia a la escala de la figura de los resultados RAM obtenidos con la teoría PY para la $g_0(R)$ con los calculados usando $g_0^{SIM}(R)$, lo que obviamente se debe a la cancelación de errores del mismo orden de magnitud pero de signos opuestos, que como ya hicimos notar en relación con la figura 5.3, introduce la aproximación PY en A_1 y A_2 . Es interesante resaltar aquí que este mismo proceso de cancelación de errores aparece ya en el capítulo 2, donde los resultados RISM, en esencia la teoría PY, coinciden igualmente bien con los valores de simulación de DM, por lo que este hecho, ya señalado por otros autores, aparece como una constante en este tipo de teorías.

Tabla 5.6

Comparación de los resultados teóricos con los de MC para la diatómica dura de $L^* = 0.600$ para la energía libre de exceso, $(A-A_{HD})/NkT$, a $Q^{*2} = 1.983$.

ρ^*	Simulación		Teoría	
	MC	RAM (g_0^{PY})	RAM (g_0^{SIM})	$g_{klm}^0(SIM)$
0.100	-0.26	-0.21	—	—
0.200	-0.54	-0.51	-0.52	-0.50
0.300	-0.89	-0.94	-0.97	-0.98
0.400	—	-1.48	—	—
0.4263	-1.51 (-1.57)	-1.63	-1.66	-1.63
0.500	-2.01	-2.05	-2.03	-2.20

El comportamiento de $(A-A_{HD})/NkT$ con Q^{M^2} a lo largo de la isócora $\rho^M = 0.4263$ se da en la tabla y figura 5.7. Incluimos los resultados obtenidos por WG [35] para su modelo de POQ obtenidos por simulación, así como los valores teóricos dados por estos mismos autores (columna 'TP'), utilizando la misma ecuación para los aproximantes de Padé (ec. 5.7), en la que desprecian el primer término, calculando los otros dos en la aproximación RLS que nosotros usamos para A_3 , pero determinando el diámetro efectivo de la esfera imponiendo la condición

$$A_{HD}^r(\eta_{HD}^i) = A_{HS}^r(\eta) \quad (5.13)$$

donde $\eta_{HD}^i < \eta$.

Los comentarios que cabe hacer a esa tabla y figura son básicamente los mismos que los avanzados para la figura 5.6. Si se excluyen los puntos RAM (g_0^{PY}) a $Q^{M^2} = 0.5$ y 1 (quizás accidentalmente afectados de un mayor error de cálculo), las diferencias entre las tres opciones teóricas consideradas son siempre inferiores al 4%, siendo por otra parte los resultados PY los que más se acercan a los datos de simulación. Las diferencias relativas en este caso se sitúan entre los límites del 2 al 8 por ciento, exceptuando el punto antes citado de $Q^{M^2} = 0.5$. Globalmente éste también es el orden de magnitud de las diferencias en los resultados de WG (éstos obtenidos, como hemos señalado anteriormente, a partir de simulaciones en ordenador) para los cuadrupolos de cargas puntuales [35], como se aprecia en esa tabla.

Tabla 5.7

Variación de $(A-A_{HD})/NkT$ con el cuadrupolo para $L^* = 0.600$ y $\rho^* = 0.4263$

Q^{*2}	Este trabajo (cuadrupolos puntuales)				WG (POQ)	
	Simulación		Teoría		Simulación	Teoría
	MC	RAM (PY (g ^o))	RAM (SIM (g ^o))	ϵ_{klm}^o (SIM)	MC	TP
0,5	-0,15	-0,171	-0,151	-0,147	-0,108	-0,110
1,0	-0,48	-0,519	-0,498	-0,488	-0,384	-0,409
1,5	-0,96	-1,015	-1,008	-0,991	-0,802	-0,859
2,0	-1,57	-1,633	-1,657	-1,632	-1,33	-1,43
2,5	-2,29	-2,354	-2,424	-2,389	-1,96*	—
3,0	-3,10	-3,163	-3,292	-3,247	-2,67	-2,87

* Valor obtenido de [35], ecuación 3b.

Nuestras simulaciones MC para las propiedades termodinámicas, se han realizado, como ya hemos avanzado, en unas condiciones parejas a las de la referencia [35]. Aunque al margen de los objetivos de esta memoria, esa circunstancia ofrece la oportunidad de evaluar la diferencia en la energía libre entre el cuadrupolo puntual (ideal) y el de cargas puntuales (físico), o equivalentemente, la contribución a esa propiedad del resto de los multipolos sobre el término cuadrupolar en el desarrollo multipolar para las cuatro cargas eléctricas del cuadrupolo físico. La comparación de las columnas 'MC' en la tabla 5.7 muestra, que como cabría esperar, el cuadrupolo ideal tiene una energía libre de exceso más negativa que el físico. En términos relativos, esa diferencia va desde un 14% para el cuadrupolo mayor, a un 28% para el menor.

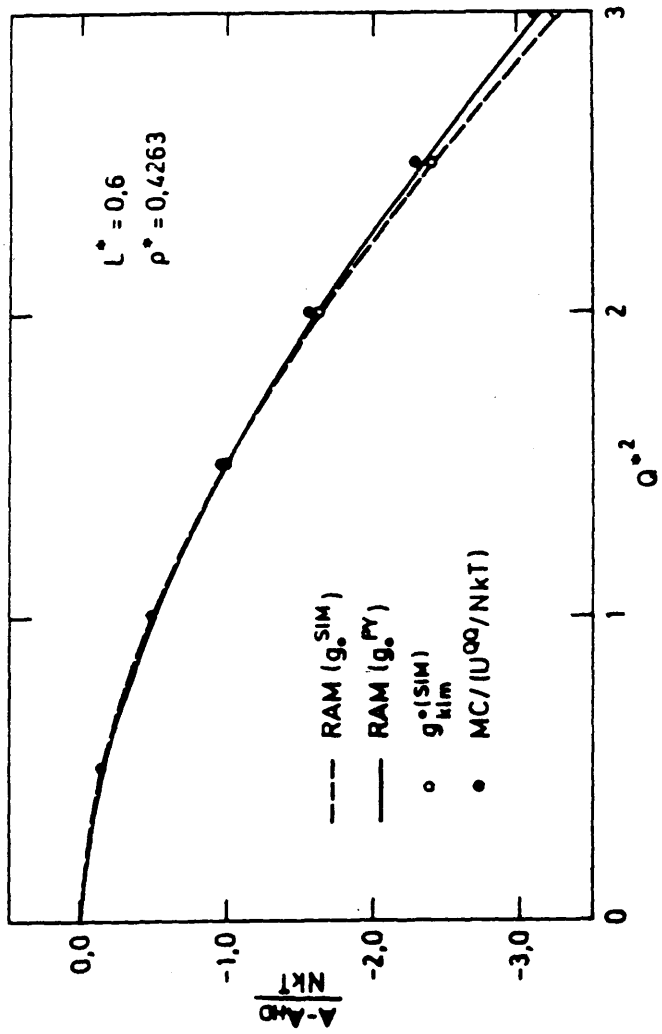


FIG. 5.7

5.3d Variación de la energía libre de exceso con la geometría molecular

Una vez comprobado el funcionamiento de la teoría vamos a ver como influye la geometría molecular en esta propiedad. Para hacer esto, elegimos tres geometrías diferentes, una de $L^* = 0.2$, que nos proporciona un modelo practicamente esférico, otra de $L^* = 0.4$, con una anisotropía media, y, por último, otra de $L^* = 0.6$, con gran anisotropía. Este estudio se ha realizado utilizando solamente la teoría en la aproximación PY (RAM (g_0^{PY})) para la función radial $g_0(R)$, por lo tanto utilizando el esquema teórico a todos los niveles. Algunos de estos resultados para ΔA_1 , ΔA_2 y ΔA_3 pueden verse en la tabla 5.8 a varias densidades, donde las dos primeras magnitudes se calculan mediante las ecuaciones (3.35) y (3.45), respectivamente, mientras que la tercera está definida por

$$\Delta A_3 = \frac{32}{3d_{HS}^*} (A_3 + A_3') \quad (5.14)$$

Si observamos detenidamente dicha tabla, se aprecia que cuando disminuimos la distancia entre centros de las moléculas, la contribución ΔA_1 tiende a cero como era de esperar, ya que para el sistema esférico el primer término es nulo. Para los otros términos ocurre lo contrario, esto es, aumentan en magnitud cuando disminuye la elongación. La variación con la densidad es similar en comportamiento en las tres geometrías, aumentando todos los términos con ella. Este mismo comportamiento fué observado por MSD en su estudio para las dos anisotropías más acusadas [37].

Tabla 5.8
 Valores de ΔA_1 , ΔA_2 y ΔA_3 , para las tres geometrías estudiadas
 utilizando coeficientes g_{klm}^{oM} (R^M) dados por la teoría RAM
 con $g_o(R^M)$ calculada por PY.

ρ^*	$L^*=0.2$			$L^*=0.4$			$L^*=0.6$		
	ΔA_1	ΔA_2	ΔA_3	ΔA_1	ΔA_2	ΔA_3	ΔA_1	ΔA_2	ΔA_3
0.15	-0.001	0.179	0.028	-0.007	0.126	0.012	-0.018	0.096	0.006
0.20	-0.002	0.218	0.032	-0.008	0.138	0.015	-0.022	0.107	0.008
0.40	-0.003	0.249	0.042	-0.013	0.164	0.021	-0.034	0.131	0.013
0.50	-0.006	0.324	0.076	-0.024	0.226	0.046	-0.059	0.185	0.033
0.60	-0.008	0.368	0.103	-0.020	0.259	—	—	—	—

Tabla 5.9
 Valores obtenidos para la energía libre de exceso
 con $L^* = 0.200$, a tres cuadrupolos distintos.

ρ^*	Q^{*2}		
	0.50	0.75	1.00
0.0005	0.000	0.000	0.000
0.0500	-0.013	-0.029	-0.050
0.1500	-0.046	-0.099	-0.171
0.2000	-0.065	-0.141	-0.241
0.3000	-0.111	-0.238	-0.407
0.4000	-0.168	-0.358	-0.608
0.5000	-0.238	-0.503	-0.846
0.6000	-0.319	-0.667	-1.114
0.7000	-0.403	-0.837	-1.387

Tabla 5.10

Variación de $(A-A_{HD})/NkT$ con la densidad para $L^* = 0.4$,
a tres cuadrupolos distintos.

ρ^*	Q^{*2}		
	0.410	0.668	0.818
0.0005	0.000	0.000	0.000
0.0500	-0.006	-0.015	-0.022
0.1500	-0.022	-0.054	-0.079
0.2000	-0.032	-0.079	-0.115
0.3000	-0.059	-0.143	-0.206
0.4000	-0.096	-0.227	-0.326
0.4500	-0.118	-0.276	-0.395
0.5000	-0.140	-0.328	-0.467
0.5500	-0.161	-0.377	-0.537
0.6000	-0.178	-0.420	-0.599
0.6250	-0.185	-0.438	-0.625

Tabla 5.11

Variación de $(A-A_{HD})/NkT$ para $L^* = 0.6$ en las tres opciones teóricas
estudiadas a tres cuadrupolos distintos.

ρ^*	$Q^{*2} = 0.812$			$Q^{*2} = 1.423$			$Q^{*2} = 1.991$		
	g_{klm}^{0*}	RAM-DM	RAM-PY	g_{klm}^{0*}	RAM-DM	RAM-PY	g_{klm}^{0*}	RAM-DM	RAM-PY
0.0005	--	--	0.000	--	--	0.000	--	--	-0.001
0.0500	--	--	-0.019	--	--	-0.051	--	--	-0.095
0.1000	--	--	-0.042	--	--	-0.114	--	--	-0.210
0.1500	--	--	-0.070	--	--	-0.191	--	--	-0.349
0.2000	-0.101	-0.106	-0.106	-0.275	-0.288	-0.285	-0.503	-0.524	-0.517
0.2500	--	--	-0.150	--	--	-0.397	--	--	-0.715
0.3000	-0.183	-0.202	-0.203	-0.498	-0.540	-0.530	-0.905	-0.974	-0.945
0.3500	--	--	-0.265	--	--	-0.682	--	--	-1.206
0.3750	--	--	-0.299	--	--	-0.765	--	--	-1.345
0.4000	--	--	-0.335	--	--	-0.851	--	--	-1.489
0.4263	-0.344	-0.352	-0.375	-0.918	-0.934	-0.944	-1.643	-1.669	-1.644
0.4500	--	--	-0.411	--	--	-1.028	--	--	-1.782
0.4750	--	--	-0.448	--	--	-1.116	--	--	-1.926
0.5000	-0.469	-0.435	-0.485	-1.245	-1.153	-1.201	-2.213	-2.044	-2.065

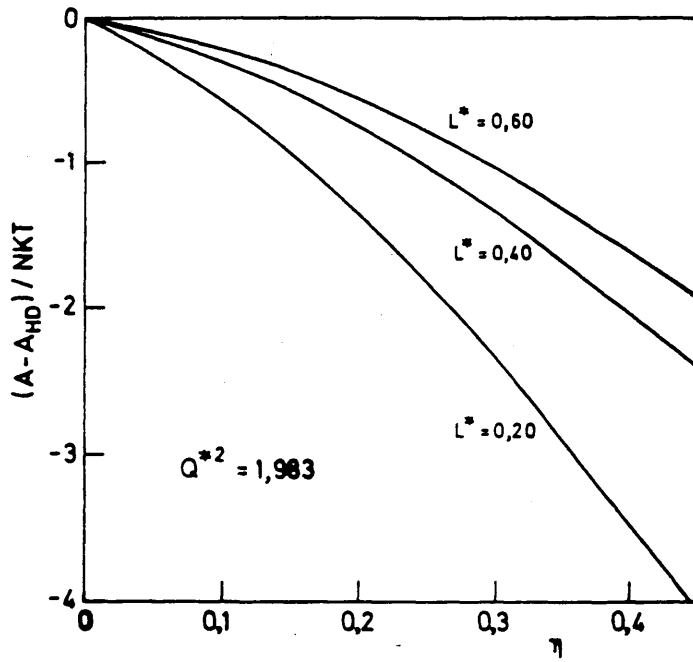


FIG. 5.8

En las tablas 5.9-5.11 se dan los resultados obtenidos para la energía libre de exceso a tres cuádrupolos diferentes. Los correspondientes a las geometrías más acusadas representan tres temperaturas de las más características para estos modelos, a saber, crítica, de ebullición y del punto de fusión, tomadas éstas de la referencia [85] (ver tabla 5.2).

En la figura 5.8 se representa la variación de $(A-A_{HD})/NkT$ para las tres geometrías estudiadas, en función de la fracción de empaquetamiento. El carácter principal de las tres curvas, es que la energía libre debida a los cuádrupolos aumenta con la densidad así como también con la disminución de la elongación. El cuádrupolo aplicado fué de $Q^{*2} \approx 2$ en los tres casos.

CAPITULO 6

RESULTADOS TEORICOS Y DE SIMULACION PARA UN FLUIDO DIATOMICO HOMONUCLEAR CUADRUPOLAR. ECUACION DE ESTADO Y ENERGIA INTERNA.

6.1 INTRODUCCION

En este capítulo completamos el estudio iniciado en el anterior con la aplicación de la teoría ahora a las propiedades derivadas de la energía libre, esto es, ecuación de estado y energía interna para el fluido cuadrupolar allí considerado.

Un estudio serio y consistente de una teoría como la que estamos considerando, exige contrastarla directamente a los resultados obtenidos mediante la simulación en ordenador. Ante la falta o insuficiencia de datos en la bibliografía para nuestro modelo de fluido, hemos completado el trabajo con la simulación del mismo por MC. Como es habitual, las propiedades directamente simuladas fueron el factor de compresibilidad, $\beta p/\rho$, y, en este caso, la contribución del cuadrupolo, U^{QQ}/NkT , a la energía interna. Por integración directa de ambas propiedades a partir de estos datos de simulación, hemos obtenido los dos ajustes (ecs. 5.5 y 5.6) para $(A-A_{HD})/NkT$ presentados en el capítulo anterior. Los procedimientos de integración se describen con detalle en el apéndice E.

En el proceso de la simulación se han obtenido además algunos

resultados para las propiedades estructurales (componentes armónico-esféricos de la función de distribución molecular, $g(R, \omega_1, \omega_2)$) del fluido cuadrupolar. Por el interés que puedan tener, los incluimos como un resultado adicional en un último apartado y en el apéndice G.

6.2 SIMULACION MC DEL FLUIDO CUADRUPOLAR

Qualquier estudio riguroso de una teoría mecánico-estadística de fluidos requiere contrastarla a resultados de simulación en ordenador. De este modo, al tratar ambos con el mismo potencial intermolecular (esto deja de ser cierto en sistemas como los dipolares, con fuerzas de largo alcance, donde intervienen efectos de truncamiento) las posibles desviaciones de los resultados teóricos respecto a los 'exactos' (simulados), son unicamente imputables a insuficiencias de la teoría. Ello es especialmente necesario cuando, como en nuestro caso, se trabaja con 'modelos' en lugar de con 'sistemas reales' en cuanto que no se dispone de datos experimentales como medio de comparación.

Recientemente Wojcik y Gubbins [35] han simulado un fluido cuadrupolar formado por diatómicas homonucleares duras con un cuadrupolo lineal de cargas puntuales (cuadrupolo físico) consistente en sendas cargas positivas (+q) situadas en los centros atómicos y una negativa (-2q) en el centro molecular. El estudio cubre un rango de estados termodinámicos bastante representativo. Desgraciadamente este modelo presenta algunas dificultades a la hora de establecer comparaciones entre teoría y simulación. Estas dificultades tienen su origen en el hecho de que las teorías de sis-

temas con fuerzas electrostáticas se basan en el desarrollo multipolar del potencial electrostático, de manera que cada término de la serie se corresponde con un multipolo (ideal) puntual (carga neta, dipolo, cuadrupolo, etc.). Como las teorías en la práctica no son capaces de tener en cuenta contribuciones más que de los primeros términos (normalmente hasta contribuciones cuadrupolares), una comparación entre teoría y simulación para cuadrupolos físicos solo es viable, en sentido estricto, cuando la suma de contribuciones más allá de, pongamos las cuadrupolares, es despreciable. Sin embargo esto no siempre es cierto; por el contrario, como más adelante veremos, esas contribuciones pueden llegar a tener valores significativos.

Para salvar tales dificultades y poder establecer comparaciones sin otras fuentes de error que las debidas a las aproximaciones en la propia teoría, hemos elegido trabajar con un cuadrupolo puntual situado en el centro molecular, como ya hemos expuesto anteriormente, pero nos hemos encontrado con el problema de que para este modelo no existen datos de simulación disponibles, por lo que nos hemos visto en la necesidad de simularlos nosotros. Para ello, se usó el método estándar de Monte Carlo [6] con una muestra de 108 moléculas de elongación $L^* = 0.6$. En el programa se definen dos tablas de vecinos, una la usual, para tener en cuenta a efectos de posibles solapamientos solo los vecinos más próximos; y otra para calcular el potencial cuadrupolar de las moléculas contenidas en él. Estas son colocadas en una red cúbica centrada en las caras, como en la mayor parte de las simulaciones llevadas a cabo en la presente memoria. Los movimientos de las moléculas así como los promedios de las diversas magnitudes, se hacen en la forma habitual ya descrita en el capítulo 2 (apartado 2.2). El número total de ciclos en el cálculo fué de 2.5×10^6 , después de un

equilibrado previo de al menos 1.25×10^6 . Los errores producidos son los propios de la simulación, siendo más notables en la ecuación de estado, propiedad esta, que como es bien conocido, es más difícil de conseguir.

Las simulaciones efectuadas han sido unas variando la densidad a cuadrupolo fijo, $Q^{*2} \approx 2$, con objeto de una vez ajustado el factor de compresibilidad obtenido a un polinomio de grado 'n' (en nuestro caso grado 3, como ya indicamos en el capítulo precedente), conseguir la energía libre por la integración del mismo, y en otras, variando el cuadrupolo a una densidad fija, $\rho^* = 0.4263$, para del mismo modo, obtener la energía libre a partir del ajuste en este caso de la U^{QQ}/NkT (ver apéndice E). El número de simulaciones en el primer caso fué de cinco, en el rango de densidades comprendido entre 0.1 y 0.5, mientras que en el segundo, fueron seis, con cuadrupolos comprendidos en el rango $0.5 \leq Q^{*2} \leq 3$.

En las simulaciones se obtienen tanto propiedades termodinámicas - ecuación de estado y energía interna configuracional- como estructurales - coeficientes armónico-esféricos de la función de distribución molecular. Nuestros resultados de simulación para el factor de compresibilidad, al tratarse de un fluido cuadrupolar, se calculan mediante la relación [87]

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 + \frac{1}{3N} \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \left(\frac{\psi(\Delta r)}{\Delta r} \right) + \frac{5}{3} \frac{U^{QQ}}{NkT} \quad (6.1)$$

en la que los dos primeros sumandos corresponden a la contribución de la parte dura al factor de compresibilidad que se calcula de igual forma que en el capítulo 2, apartado 2.2b (relación 2.2), siendo el último la contribución a esta propiedad debida a la presencia del cuadrupolo, que viene

dada en función de la energía interna cuadrupolar. Ambos términos se obtienen en la simulación correspondiente. Los resultados para estas propiedades se muestran en las tablas 6.1 y 6.2, en las que el factor de compresibilidad es el obtenido al aplicar la relación antes citada (contribución total). Los errores para el factor de compresibilidad en la simulación se muestran también en estas tablas donde se puede ver que son mayores a densidades y cuadrupolos altos, siendo en todos los casos inferiores a 0,36. En el caso de la energía interna cuadrupolar (no se muestran en dichas tablas debido a su escasa importancia) estos errores son menos importantes, siendo siempre inferiores a 0,016 exceptuando el caso de densidad 0,4263 y $Q^{*2} \approx 3$, donde el error es algo superior (0,034).

Tabla 6.1

Resultados de simulación para el factor de compresibilidad
y energía interna a distintas densidades
y $Q^{*2} = 1,983$ ($L^* = 0,6$)

ρ^*	$\beta p/\rho$	U^{QQ}/NkT
0,100	1,31±0,05	-0,46
0,200	1,82±0,10	-0,99
0,300	2,94±0,12	-1,64
0,4263	5,51±0,22	-2,64
0,500	8,89±0,28	-3,45

Tabla 6.2

Resultados de simulación para el factor de compresibilidad
y energía interna a distintos cuadrupolos
y $\rho^* = 0.4263$ ($L^* = 0.6$)

Q^{*2}	$\beta p/\rho$	U^{QQ}/NkT
0.5	7.92 ± 0.16	-0.24
1.0	7.24 ± 0.14	-0.82
1.5	6.49 ± 0.23	-1.66
2.0	5.51 ± 0.22	-2.64
2.5	4.37 ± 0.26	-3.86
3.0	3.44 ± 0.36	-5.09

Ajustando estos resultados 'exactos' a polinomios en función de la densidad y del cuadrupolo, es posible obtener por interpolación valores 'exactos' de estas propiedades en otras condiciones, esto es, a otras densidades y cuadrupolos. También podemos obtener por integración la energía libre, como ya hemos visto en el capítulo anterior, apartado 5.3a. Las ecuaciones de estos ajustes son para la energía interna, variación con el cuadrupolo y densidad, respectivamente,

$$\frac{U^{QQ}}{NkT} = -0.120Q^{*2} - 0.793Q^{*4} + 0.087Q^{*6} \quad (6.2)$$

$(0 \leq Q^{*2} \leq 3)$

$$\frac{U^{QQ}}{NkT} = -4.668\rho^* + 0.421\rho^{*2} - 9.740\rho^{*3} \quad (6.3)$$

$$(0 \leq \rho^* \leq 0.5)$$

mientras que para el factor de compresibilidad, variación con la densidad y cuadrupolo,

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 + 6.875\rho^* - 33.431\rho^{*2} + 102.094\rho^{*3} \quad (6.4)$$

$$(0 \leq \rho^* \leq 0.5)$$

$$\frac{\beta p}{\rho} = 8.14 - 0.093Q^{*2} - 0.896Q^{*4} + 0.132Q^{*6} \quad (6.5)$$

$$(0 \leq Q^{*2} \leq 3)$$

En la última expresión el valor de 8.14 es el correspondiente al factor de compresibilidad para esta densidad ($\rho^* = 0.4263$), obtenido por la ecuación BN [49] para el sistema de referencia (diatómica dura descargada). De las relaciones (6.3) y (6.5) se pueden obtener por interpolación estas propiedades a otras densidades y cuadrupolos, respectivamente.

6.3 RESULTADOS TEÓRICOS Y COMPARACION CON SIMULACION

En este apartado, procedemos a obtener los resultados teóricos de las propiedades termodinámicas más características ya señaladas, ecuación de estado y energía interna. Para ello, se parte de los resultados obtenidos en el capítulo anterior para la energía libre de Helmholtz, haciendo uso de las relaciones termodinámicas ya definidas en el capítulo 2. (ecua-

ciones 2.15 y 2.16). Hacemos comparaciones entre estos resultados teóricos y los proporcionados por simulación, dados en el apartado anterior, para así poder establecer si el funcionamiento del esquema teórico es el correcto. Para el factor de compresibilidad se evalúa la propiedad total, mientras que para la energía interna, solo estudiamos la contribución cuadrupolar, esto es, la energía de exceso, $(U-U_{HD})/NkT$.

6.3a Factor de compresibilidad

El factor de compresibilidad del sistema cuadrupolar, $\beta p/\rho$, viene dado por la ecuación

$$\frac{\beta p}{\rho} = \left(\frac{\beta p}{\rho}\right)_{HD} + \rho^* \frac{\partial}{\partial \rho^*} \left[\frac{A-A_{HD}}{NkT} \right] \quad (6.6)$$

que resulta directamente de la relación termodinámica (2.15). El primer sumando es el factor de compresibilidad del fluido descargado (sistema de referencia) que calculamos por la ecuación de estado BN [49] y el segundo la contribución debida a la presencia del cuadrupolo; $(A-A_{HD})/NkT$ es, obviamente, la energía libre de exceso proporcionada al aplicar el Padé (ver capítulo anterior, ecuación 5.7). Para calcular la derivada que aparece en esta relación, ajustamos a un polinomio de grado 3 en la densidad los valores obtenidos para esta propiedad, para luego proceder a la derivación analítica de éste. Estos cálculos solo se han hecho en la versión RAM ($g_0^{PY}(R)$), es decir, utilizando exclusivamente el esquema teórico que proponemos en este trabajo, descrito en el capítulo 4, cuyo estudio es el objetivo prioritario de esta investigación. Consecuentemente, en ninguna fase del cálculo teórico que sigue para esta propiedad, interviene material

alguno de simulación. Como ya hemos indicado en distintas ocasiones, esto constituye el elemento diferencial entre el método propuesto aquí y las técnicas hasta ahora seguidas en la bibliografía.

En la tabla 6.3 se muestran los resultados obtenidos para esta propiedad en su variación con la densidad a cuadrupolo fijo ($Q^{M^2} \approx 2$) para la elongación más acusada ($L^M = 0.600$) comparados a nuestros resultados MC presentados en la sección anterior. En la figura 6.1 se representan estos mismos resultados; como puede verse, la concordancia entre teoría y simulación es muy buena en todo el rango de densidades.

La variación del factor de compresibilidad con el cuadrupolo a densidad fija, $\rho^M = 0.4263$, se da en la tabla 6.4 y se representa en la figura 6.2. En la tabla también se incluyen los resultados teóricos (columna TP) y de simulación para el modelo de cuadrupolos de cargas puntuales (PCQ) estudiado por WG [35]. En ambas puede verse que los resultados teóricos son muy semejantes; para cuadrupolos altos las diferencias aumentan, siendo éstas siempre poco significativas. Este comportamiento es muy similar a lo que ocurre con el modelo de PCQ de WG. Hay que recordar sin embargo que en este último caso, los 'resultados teóricos' (TP) se obtienen a partir de la simulación directa, término a término, de la serie de perturbaciones para $A-A_{HD}$ [35], mientras que en nuestro caso son enteramente teóricos.

El examen global de las figuras 6.1 y 6.2 y tablas 6.3 y 6.4, permite concluir que las predicciones teóricas para la ecuación de estado, al menos para la geometría molecular tratada, son, tanto para la variación

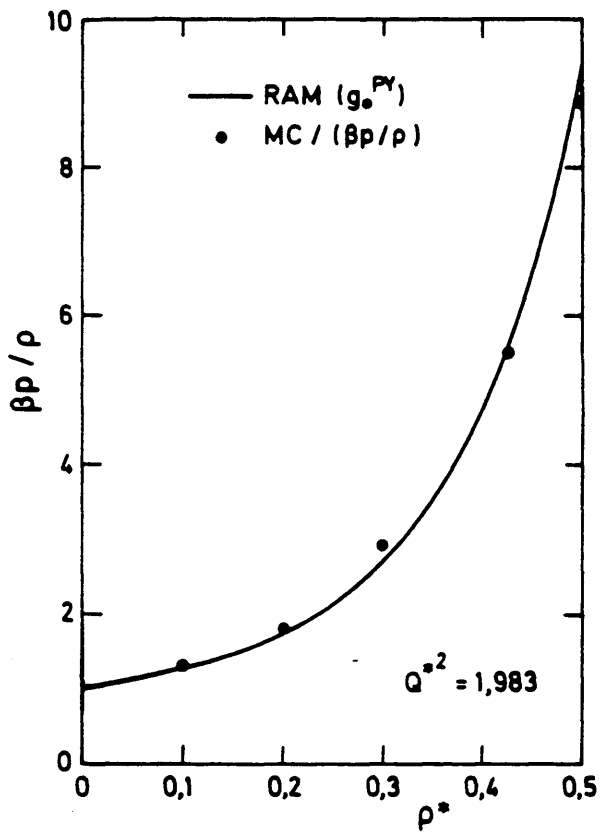


FIG. 6.1

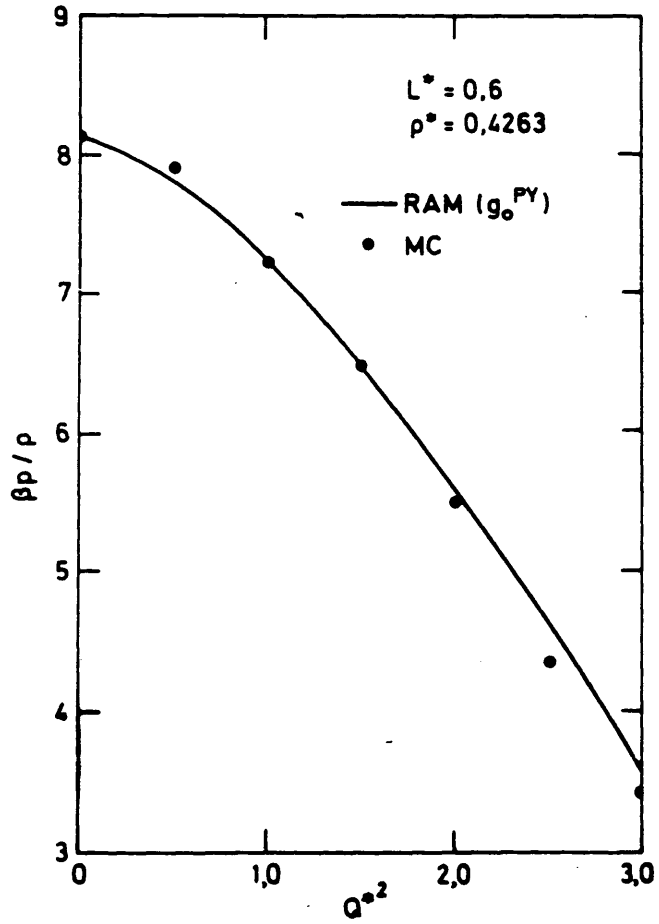


FIG. 6.2

con el cuadrupolo, como con la densidad, ciertamente satisfactorias, ya que las mayores diferencias encontradas en $Q^{M^2} = 2.5$, para la variación con el cuadrupolo (tabla 6.4), son del 6%, mientras que en la variación con la densidad (tabla 6.3) son inferiores al 6% en todo el intervalo de densidades estudiado, excepto a $\rho^M = 0.300$ donde la desviación no llega al 9%. Estos porcentajes en las diferencias son similares o inferiores a los resultados obtenidos por WC para su modelo de POQ [35].

A la luz de los resultados anteriores para $\beta p/\rho$, parece claro que, al menos para el sistema considerado ($L^M=0.6$), nuestro esquema de perturbaciones, basado en la técnica RAM para aproximar las propiedades estructurales del sistema no esférico de referencia, es una buena aproximación a la ecuación de estado de este tipo de fluidos cuadrupolares. Como veremos en el subapartado siguiente, esto es igualmente cierto también para la energía interna.

Tabla 6.3

Resultados teóricos y de Monte Carlo para $\beta p/\rho$
para $L^M = 0.6$ y $Q^{M^2} = 1.983$.

ρ^M	Simulación	Teoría
	MC	RAM (g^Y)
0.100	1.31	1.29
0.200	1.82	1.74
0.300	2.94	2.68
0.400	—	4.73
0.4263	5.51	5.61
0.500	8.89	9.37

Tabla 6.4
 Resultados teóricos y de Monte Carlo para $\beta p/\rho$
 para $L^* = 0.6$ y $\rho^* = 0.4263$.

Q^{*2}	Este trabajo		WG (POQ)	
	Simulac.	Teoría	Simulac.	Teoría
	MC	RAM (g_0^{PY})	MC	TP
0.5	7.92	7.82	7.96*	—
1.0	7.24	7.25	7.43	7.45
1.5	6.49	6.50	6.82*	—
2.0	5.51	5.61	6.03	5.70
2.5	4.37	4.63	5.10*	—
3.0	3.44	3.59	4.12	3.43

* Valores obtenidos de los ajustes dados en [35]

En las tablas 6.5 y 6.6 se muestran los resultados para el factor de compresibilidad del modelo con elongación $L^* = 0.4$, que correspondería al nitrógeno líquido, y para la antes tratada de $L^* = 0.6$, para el cloro, a tres cuadrupolos representativos, como pueden ser la temperatura de fusión, ebullición y crítica, de cada sustancia [85], mientras que en las figuras 6.3 y 6.4, se representan estos mismos resultados. Los superíndices Q y T en ambas tablas indican que la propiedad se refiere a la contribución cuadrupolar, segundo término de la relación (6.6), y a la total, diatómica dura más perturbación, respectivamente.

Tabla 6.5

Resultados obtenidos por la teoría para el factor de compresibilidad para $L^* = 0.4$ y tres cuadrupolos distintos.

ρ^*	$Q^{*2} = 0.410$		$Q^{*2} = 0.668$		$Q^{*2} = 0.818$	
	$(\beta p/\rho)^{QQ}$	$(\beta p/\rho)^T$	$(\beta p/\rho)^{QQ}$	$(\beta p/\rho)^T$	$(\beta p/\rho)^{QQ}$	$(\beta p/\rho)^T$
0.0500	-0.003	1.190	-0.010	1.182	-0.016	1.177
0.1500	-0.032	1.697	-0.076	1.653	-0.110	1.620
0.2000	-0.055	2.048	-0.126	1.997	-0.179	1.923
0.3000	-0.107	3.062	-0.242	2.927	-0.341	2.827
0.4000	-0.156	4.765	-0.359	4.562	-0.508	4.413
0.4500	-0.176	6.041	-0.411	5.806	-0.583	5.634
0.5000	-0.190	7.748	-0.454	7.484	-0.646	7.292
0.5500	-0.197	10.068	-0.485	9.779	-0.695	9.570
0.6000	-0.194	13.273	-0.501	12.967	-0.724	12.744

Tabla 6.6

Resultados obtenidos por la teoría para el factor de compresibilidad para $L^* = 0.6$ y tres cuadrupolos distintos.

ρ^*	$Q^{*2} = 0.812$		$Q^{*2} = 1.423$		$Q^{*2} = 1.991$	
	$(\beta p/\rho)^{QQ}$	$(\beta p/\rho)^T$	$(\beta p/\rho)^{QQ}$	$(\beta p/\rho)^T$	$(\beta p/\rho)^{QQ}$	$(\beta p/\rho)^T$
0.0500	-0.017	1.22	-0.049	1.19	-0.092	1.15
0.1000	-0.052	1.50	-0.142	1.41	-0.258	1.29
0.1500	-0.104	1.84	-0.272	1.67	-0.489	1.46
0.2000	-0.170	2.30	-0.437	2.03	-0.773	1.70
0.2500	-0.250	2.91	-0.630	2.53	-1.100	2.06
0.3000	-0.343	3.73	-0.848	3.22	-1.459	2.61
0.3500	-0.446	4.86	-1.084	4.22	-1.839	3.47
0.4000	-0.559	6.43	-1.335	5.66	-2.230	4.76
0.4263	-0.622	7.51(7.54)	-1.470	6.66(6.57)	-2.437	5.69(5.45)
0.4500	-0.680	8.67	-1.594	7.75	-2.621	6.72
0.5000	-0.807	11.89	-1.859	10.84	-3.002	9.69

(Los valores entre paréntesis corresponden a los obtenidos a partir del ajuste de $\beta p/\rho$ de simulación frente al cuadrupolo (relación 6.5)).

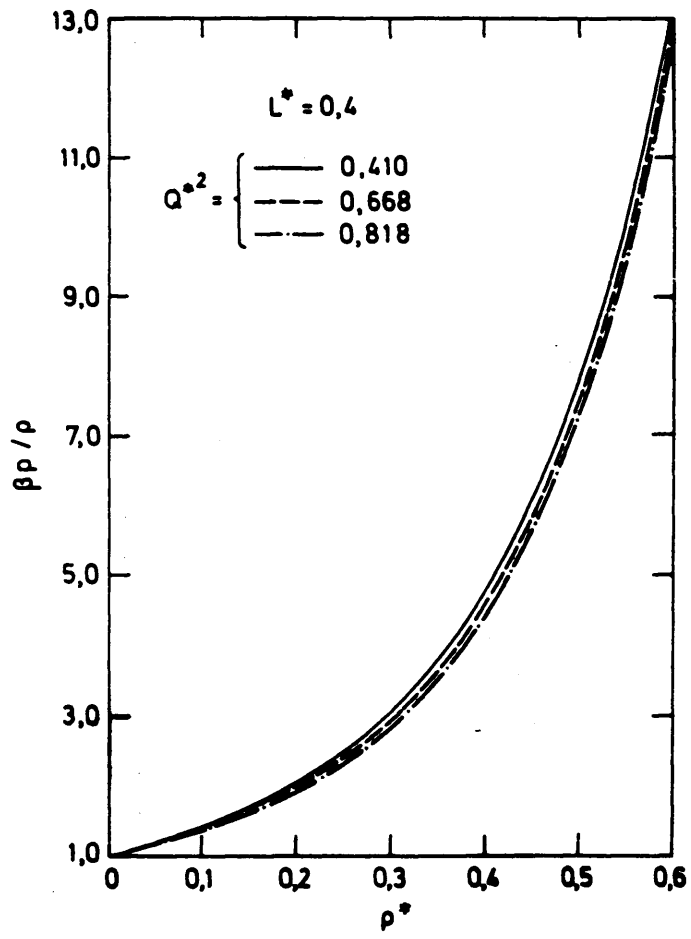


FIG. 6.3

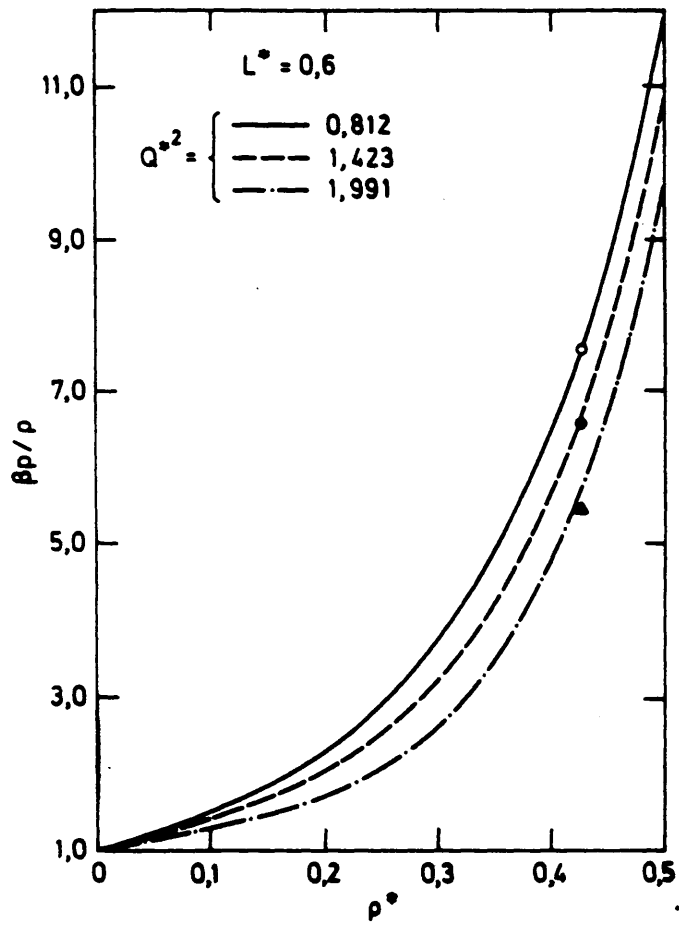


FIG. 6.4

En ambas tablas y figuras se observa que el factor de compresibilidad disminuye al aumentar el cuadrupolo, o lo que es lo mismo, al disminuir la temperatura para un cuadrupolo dado. Los puntos (triángulos y círculos) en la figura 6.4, representan los resultados de simulación conseguidos al interpolar a diferentes cuadrupolos en la relación (6.5). La coincidencia de la teoría con esta 'simulación' es también aquí excelente, lo cual confirma, una vez más, la validez del esquema teórico propuesto para el fluido de mayor anisotropía.

Un primer vistazo a las columnas $(\beta p/\rho)^{QQ}$ de ambas tablas nos indica el carácter negativo de esta propiedad, lo que hace que al tenerla en cuenta para obtener la total, ésta se rebaje, y en consecuencia el sistema cuadrupolar se estabilice. En cuanto al peso relativo respecto a la propiedad total, vemos que aumenta con la anisotropía, densidad y cuadrupolo, variando casi inapreciablemente para la densidad más baja y cuadrupolo menor en $L^* = 0.4$ hasta el 31% para el modelo con mayor anisotropía a densidad y cuadrupolo más altos estudiados.

6.3b Energía interna

La energía interna se obtiene directamente como la derivada de la energía libre de Helmholtz A por la ecuación termodinámica, ya referida en el capítulo 2,

$$\frac{U}{NkT} = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial(A/NkT)}{\partial(1/T)} \right]_{\rho} \quad (6.7)$$

ecuación que recordando la definición $Q^{HD} = 3Q^2/4kTd^3$, de la que,

$$\frac{\partial Q^{HD}}{\partial 1/T} = \frac{3Q^2}{4kd^3} \quad (6.8)$$

puede escribirse como,

$$\frac{U}{NkT} = Q^{HD} \left[\frac{\partial(A/NkT)}{\partial Q^{HD}} \right]_p \quad (6.9)$$

en términos del momento cuadrupolar reducido Q^{HD} .

De esta manera, para obtener la energía interna teórica de nuestro sistema, es necesario conocer la derivada de A respecto al cuadrupolo. Esta derivada puede conseguirse de forma analítica derivando la relación (5.7) una vez sustituidas en ésta las variables que aparecen dadas por las ecuaciones (3.34), (3.44) y (5.8), ya que en éstas el cuadrupolo está como variable independiente y puede ser evaluada directamente.

La energía interna del sistema de referencia, en virtud de (6.9), vendrá dada por

$$\frac{U_{HD}}{NkT} = Q^{HD} \left[\frac{\partial(A_{HD}/NkT)}{\partial Q^{HD}} \right]_p \quad (6.10)$$

y la energía interna de exceso será, evidentemente,

$$\frac{U^{QQ}}{NkT} = \frac{U - U_{HD}}{NkT} = Q^{HD} \left[\frac{\partial(A - A_{HD})/NkT}{\partial Q^{HD}} \right]_p \quad (6.11)$$

Sustituyendo en esta expresión la ecuación (5.7) para $(A-A_{HD})/NkT$ junto con las ecuaciones (3.34), (3.44) y (5.8) para A_1 , A_2 y A_3 , respectivamente y derivando analíticamente resulta

$$\frac{U^{QQ}}{NkT} = \frac{U_1}{NkT} + \frac{1}{4} \frac{(U_2/NkT)^3 - (U_2/NkT)^2 (U_3/NkT)/3}{((U_2/NkT)/2 - (U_3/NkT)/3)^2} \quad (6.12)$$

en la que

$$U_1/NkT = Q^{N^2} \left[\frac{\partial(A_1/NkT)}{\partial Q^{N^2}} \right]_{\rho^N} \quad (6.13)$$

Esa ecuación puesta en términos de los diferentes sumandos del desarrollo de perturbaciones de la energía libre es,

$$\frac{U^{QQ}}{NkT} = \frac{A_1}{NkT} + \frac{2(A_2/NkT)^2 - (A_2/NkT)^2 (A_3/NkT)}{(A_2/NkT - A_3/NkT)^2} \quad (6.14)$$

Las ecuaciones (6.12) y (6.14) nos proporcionan la contribución a la energía interna, U^{QQ}/NkT , debida a las interacciones cuadrupolares en la aproximación de los aproximantes de Padé, apartado 5.3c, a la energía libre de Helmholtz (ec. 5.7).

En las figuras 6.5 y 6.6 y en las tablas 6.7 y 6.8 se muestran y

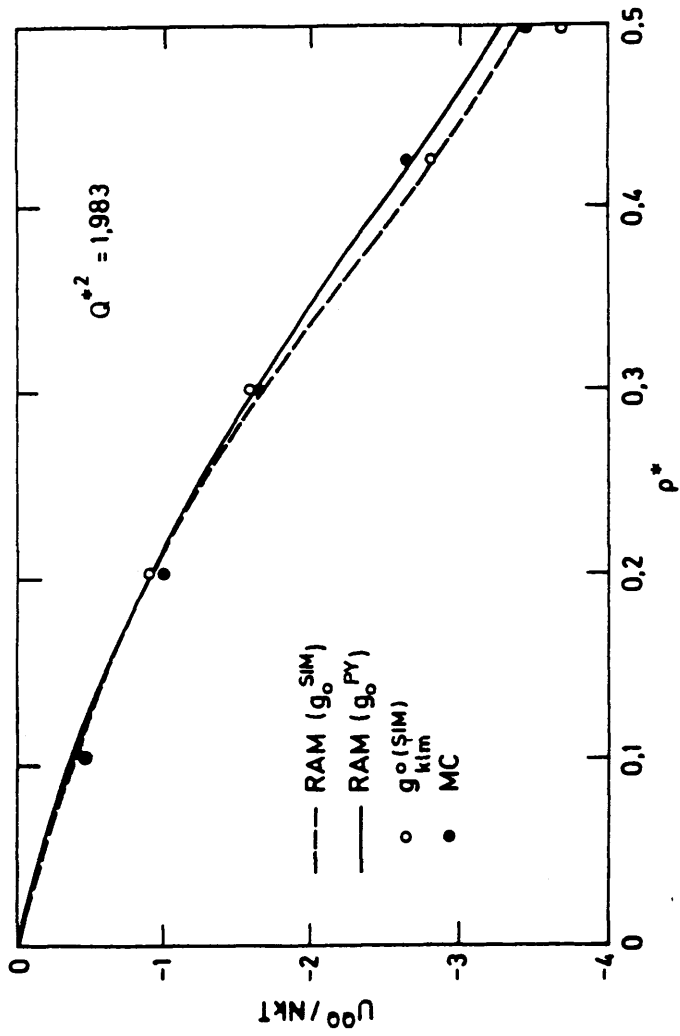


FIG. 6.5

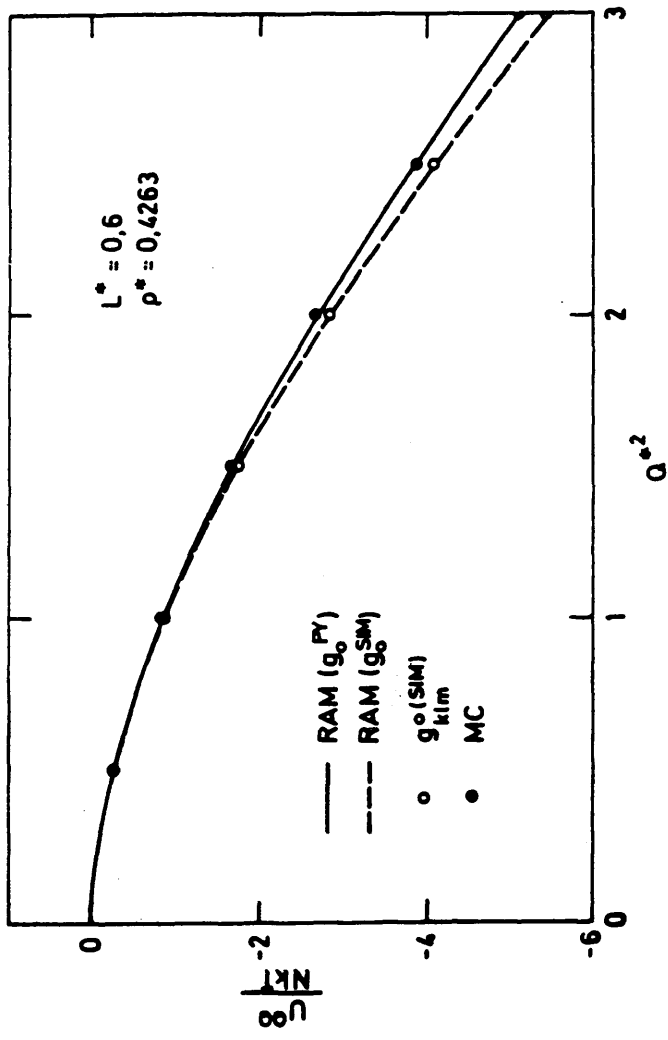


FIG. 6.6

se representan los resultados teóricos para esta propiedad, en la técnica de los aproximantes de Padé, para los tres juegos de coeficientes $g_{kin}^0(R)$, junto a los obtenidos por simulación MC para el sistema cuadrupolar de elongación molecular $L^* = 0,600$. Las predicciones teóricas, como ya ocurría con las otras propiedades ya estudiadas, son altamente satisfactorias. En ambos casos, únicamente a altas densidades (Fig. 6.5), aparecen nuevamente en esta propiedad las mismas discrepancias ya detectadas en la función $(A-A_{HD})/NkT$, en esta misma región (ver Fig. 5.6). Efectivamente, a densidades superiores a $\rho^* = 0,4$, se aprecia un cierto cambio en el hábito de las curvas RAM para esta propiedad. Al menos a las densidades alcanzadas, no aparece este comportamiento en los puntos obtenidos por MC, valores considerados 'exactos'. Para ambas propiedades, energía libre e interna, esos cambios afectan tan solo a los dados por la teoría con coeficientes RAM, pues los obtenidos por la misma pero con coeficientes simulados, tienen un comportamiento similar al de los resultados 'exactos' (Figs. 5.6 y 6.5). Se trata pues, de un efecto inducido en la teoría, especialmente por la aproximación RAM. De cualquier modo, desde un punto de vista cuantitativo, tales anomalías no parecen tener efectos serios en los valores finales. A la escala de las figuras, las modificaciones en los valores de las contribuciones cuadrupolares no son relevantes, por lo que la incidencia en las propiedades totales, A/NkT y U/NkT , deben ser despreciables.

De la tabla 6.8 se ve que las diferencias encontradas entre los valores 'exactos' de MC y los teóricos, oscilan entre un valor mínimo del 0,1% y un máximo cercano al 8% para los tres juegos de coeficientes, exceptuando el correspondiente a $Q^{*2} = 0,5$ en el caso RAM (g_0^{PY}) que viene posiblemente afectado de un mayor error de cálculo, siendo precisamente esta

opción la que mejores resultados ofrece en todo el intervalo de cuadrupolos. Las diferencias existentes entre los resultados dados por WC [35] para su modelo, son algo mayores, oscilando entre un valor de alrededor del 5% y un 8%. Algo similar ocurre si nos fijamos en los resultados que se muestran en la tabla 6.7, en la que las diferencias encontradas son siempre inferiores al 8%, excepto la de densidad $\rho^* = 0.1$ y juego de coeficientes RAM (g_o^{PY}), afectado también quizás de un mayor error de cálculo.

Tabla 6.7

Resultados teóricos y de simulación
para la energía interna de exceso, $(U-U_{HD})/NkT$,
con $L^* = 0.6$ y $Q^{*2} = 1.983$.

ρ^*	Simulación		Teoría	
	MC	RAM (g_o^{PY})	RAM (g_o^{SIN})	$\epsilon_o(SIN)$ ϵ_{kin}
0.100	-0.459	-0.378	—	—
0.200	-0.990	-0.912	-0.929	-0.896
0.300	-1.639	-1.619	-1.694	-1.592
0.400	—	-2.461	—	—
0.4263	-2.644	-2.690	-2.844	-2.808
0.500	-3.451	-3.291	-3.430	-3.730

Si comparamos las columnas 'MC' de la tabla 6.8, se aprecia, que la contribución a la energía interna en el cuadrupolo ideal es entre un 11% y un 17% mayor en valor absoluto que el correspondiente al cuadrupolo de cargas puntuales. Por lo tanto, entre estos porcentajes, se sitúa la diferencia en esta propiedad de los dos modelos, diferencia que, por otra par-

te, representa la contribución a U del conjunto del desarrollo multipolar del cuadrupolo físico, más allá del, en este caso, primer término, el cuadrupolo puntual.

Tabla 6.8

Variación de $(U-U_{HD})/NkT$ con el cuadrupolo para $L^* = 0.6$ y $\rho^* = 0.4263$

Q^{*2}	Este trabajo (cuadrupolos puntuales)				WG (PCQ)	
	Simulación		Teoría		Simulación	Teoría
	MC	RAM (PY) (g ^o)	RAM (SIM) (g ^o)	ϵ_{klm}^o (SIM)	MC	TP
0.5	-0.24	-0.266	-0.255	-0.250	-0.20*	—
1.0	-0.82	-0.853	-0.867	-0.854	-0.70	-0.76
1.5	-1.66	-1.681	-1.751	-1.727	-1.44*	—
2.0	-2.64	-2.690	-2.844	-2.808	-2.32	-2.51
2.5	-3.86	-3.838	-4.100	-4.050	-3.36*	—
3.0	-5.09	-5.093	-5.484	-5.418	-4.57	-4.78

* Valores obtenidos de los ajustes dados en [35].

Al igual que en el caso de la ecuación de estado en la sección anterior, una vez comprobado el buen funcionamiento de la teoría, complementada con la técnica de los aproximantes de Padé, hemos completado el estudio extendiendo los cálculos a otras anisotropías y cuadrupolos moleculares. En las figuras 6.7 y 6.8 se ve la dependencia de esta propiedad con la densidad a diferentes cuadrupolos para dos elongaciones diferentes, las

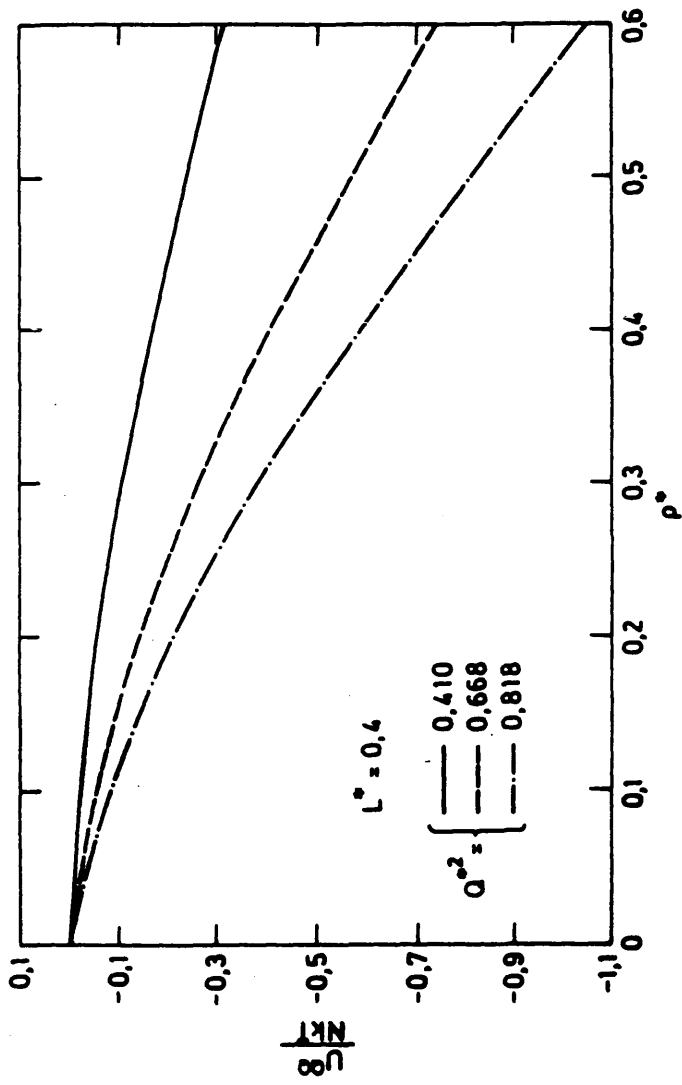


FIG. 6.7

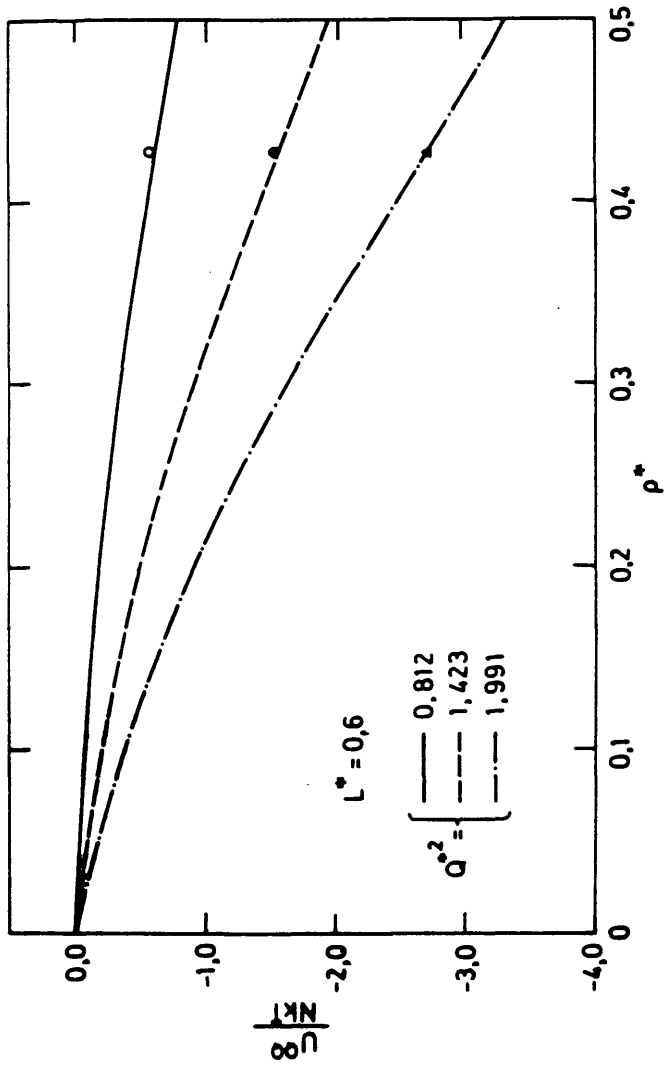


FIG. 6.8

mismas ya tratadas anteriormente. Los cuadrupolos elegidos pertenecen a tres isothermas representativas de ambas distancias interatómicas, correspondiendo, 'grosso modo', como ya hemos subrayado anteriormente, a la temperatura crítica, de fusión y ebullición del N_2 ($L^M=0,4$) y Cl_2 ($L^M=0,6$) respectivamente. En la figura 6.8 los puntos representados (círculos y triángulo) son los valores 'exactos', obtenidos de la ecuación (6.2). Los valores dados por esta ecuación, como muestra la figura, concuerdan perfectamente con los teóricos. En ambas figuras, la energía interna de exceso aumenta en valor absoluto con la densidad y el cuadrupolo. Las curvas tienen un comportamiento parecido al descrito anteriormente en el caso de la energía libre e interna de exceso, observándose también a densidades altas un cambio en el hábito de las curvas en ambos modelos moleculares, siendo más acusado a cuadrupolos mayores.

6.4 RESULTADOS DE SIMULACION MC PARA LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES DEL FLUIDO CUADROPOLAR.

Como ya hemos apuntado en la introducción a este capítulo, a lo largo de las simulaciones realizadas del sistema cuadrupolar, se han generado como subproductos, abundantes datos estructurales para el fluido cuadrupolar que consideramos de interés. Por eso, y aunque un tanto fuera del contexto de este trabajo centrado en la descripción de propiedades termodinámicas, nos ha parecido conveniente recoger aquí lo más significativo de ese material para el sistema cuadrupolar de elongación $L^M = 0,6$.

Los resultados que incluimos corresponden a una simulación MC.

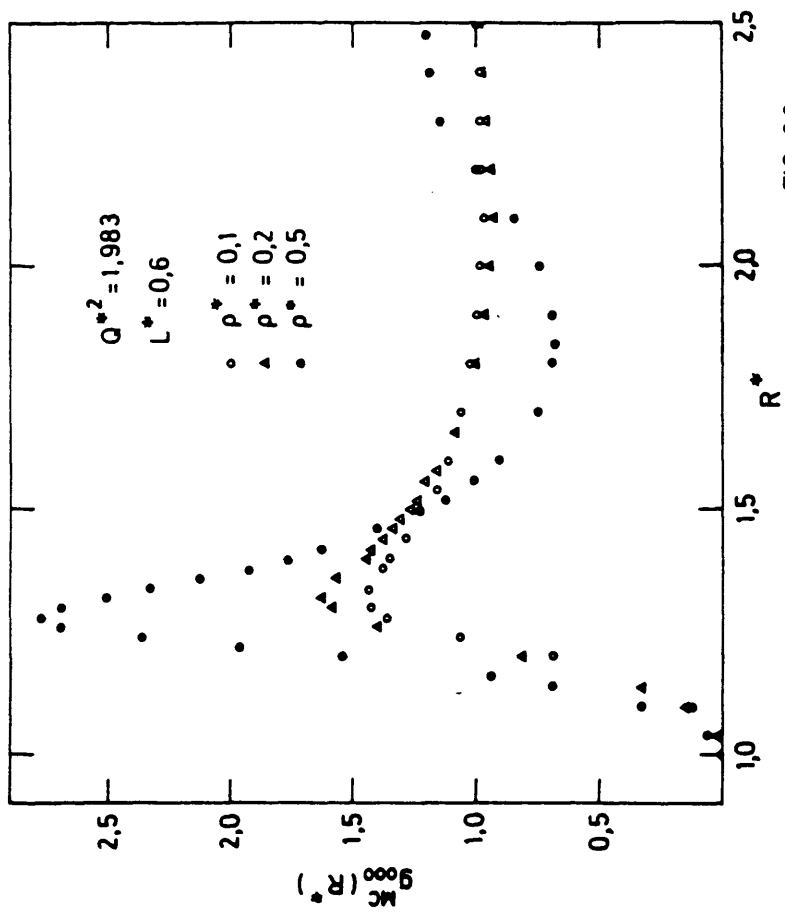


FIG. 6.9

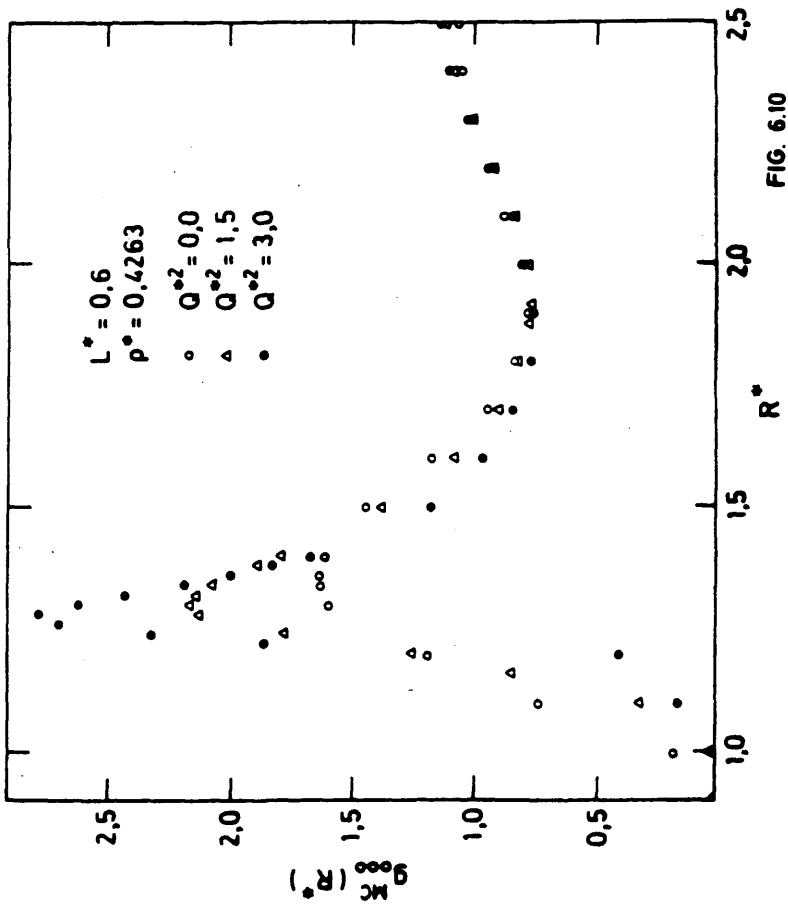


FIG. 6.10

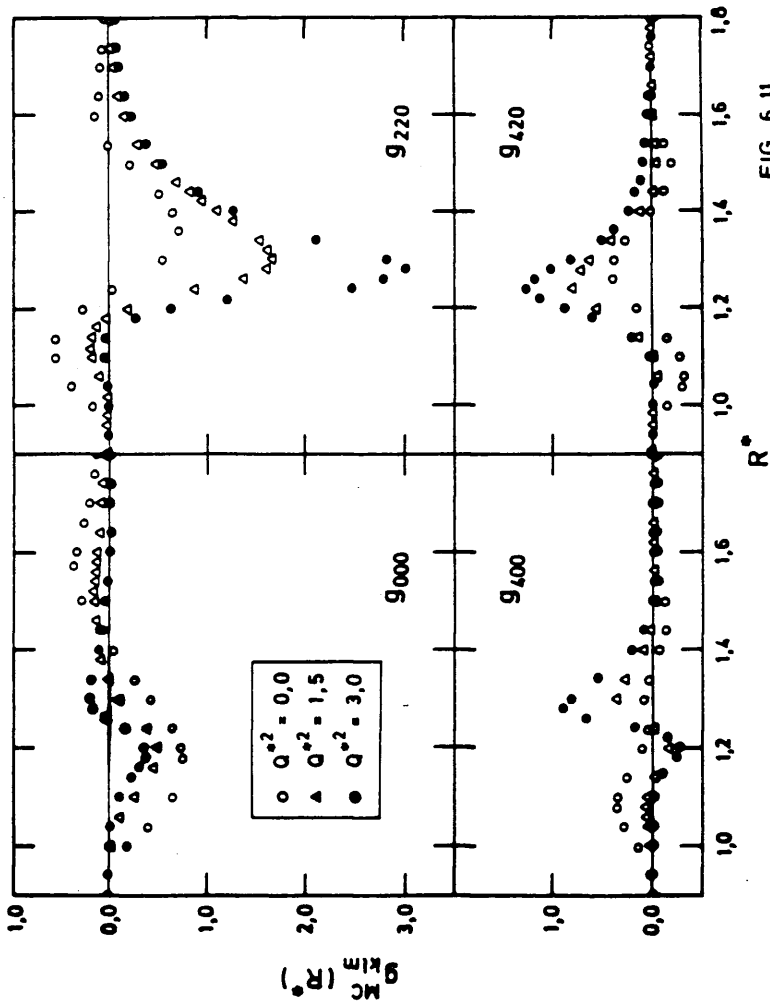


FIG. 6.11

que como apuntamos en la sección 6.2, consta de una muestra de 108 partículas, generándose al menos $1,25 \times 10^6$ configuraciones para el equilibrado y $2,5 \times 10^6$ en el cálculo.

En el apéndice G presentamos algunos de los resultados obtenidos en forma de tabla, mientras que en las figuras 6.9 y 6.10 mostramos, respectivamente, la variación del coeficiente más significativo, el $g_{000}(R)$, con la densidad y el cuadrupolo. La magnitud del primer máximo aumenta con el incremento de la densidad y del cuadrupolo, en ambas. Al aumentar estas dos variables, el pico a la vez que se hace mayor, se desplaza a distancias más pequeñas, lo que viene a indicar que las moléculas del fluido adoptan preferentemente la configuración en 'T', esto es, las partículas se colocan perpendicularmente unas respecto a las otras.

Por otra parte, en la figura 6.11 se representan algunos de los restantes coeficientes $g_{klm}(R)$ a $\rho^* = 0,4263$ para varios cuadrupolos ($Q^{*2} = 0, 1,5$ y 3), lo que nos permite ver la influencia de este parámetro en esos coeficientes. El $g_{200}(R)$ tiene un comportamiento muy particular con el cuadrupolo reducido, ya que un incremento de éste parece suavizar su estructura. Para los otros coeficientes representados, g_{220} , g_{400} y g_{420} , el comportamiento es muy semejante. El cuadrupolo hace desaparecer en alguna zonas la estructura, mientras que en otras, la magnifica.

De forma general, para los coeficientes $g_{klm}(R)$, la magnitud de los máximos y mínimos decrece al aumentar 'klm' en orden, como cabría esperar, con la convergencia del desarrollo de $g(R, \omega_1, \omega_2)$. Es difícil relacionar la forma y magnitud de estos coeficientes a aspectos específicos de la estructura orientacional; sin embargo, las figuras mostradas, dan algún

atisbo acerca de las correlaciones angulares en función de la densidad y de la magnitud del cuadrupolo. Como puede verse, a distancias superiores a $2.5d$ esas correlaciones apenas son significativas, al menos, para el modelo molecular aquí estudiado.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha abordado el estudio de teorías de perturbaciones para fluidos moleculares con potenciales de interacción átomo-átomo, que pueden o no incluir contribuciones polares (más específicamente contribuciones cuadrupolares). El objetivo es determinar la capacidad de estas teorías para predecir las propiedades termodinámicas de sistemas en que la anisotropía molecular es un rasgo esencial.

Quando el fluido no tiene interacciones polares, podemos abordar su estudio mediante una teoría de perturbaciones basada en la simetría del potencial átomo-átomo. Hemos utilizado la extensión a este tipo de potenciales de la teoría de perturbaciones Barker-Henderson en dos versiones que corresponden a dos descomposiciones diferentes del potencial: la propia Barker-Henderson (BH) y la Weeks-Chandler-Andersen (WCA). El primer esquema ya había sido desarrollado y estudiado prediciendo buenos resultados para las propiedades termodinámicas de fluidos diatómicos como nitrógeno y cloro. La segunda versión ha sido propuesta por primera vez en el presente trabajo. En ambos casos, el desarrollo teórico conduce a un sistema de referencia constituido por esferas duras fundidas cuyos diámetros dependen de la temperatura a través de una sencilla relación proporcionada por la teoría.

El estudio de ambas formulaciones se aplica a un modelo molecular que sirve para representar el comportamiento del cloro líquido (en este

modelo son importantes los efectos debidos a la anisotropía molecular). Como potencial entre centros de interacción se utiliza un Lennard-Jones (12-6).

Hemos analizado la convergencia del desarrollo de perturbaciones, para ambas descomposiciones del potencial, calculando 'exactamente' (esto es, por simulación de las funciones de distribución del sistema de referencia de esferas duras fundidas) los dos primeros términos del desarrollo. Además, hemos evaluado dichas funciones mediante las ecuaciones RISM con el objeto de estudiar el efecto de dicha aproximación teórica en las propiedades termodinámicas (en particular, factor de compresibilidad y energía interna). En todos los casos se ha utilizado la ecuación de estado de Boublik-Nezbeda para la obtención de las propiedades termodinámicas del sistema de referencia, con lo que, como resultado adicional, podemos contrastar la validez de esta conocida ecuación semi-empírica. Finalmente, hemos estudiado el efecto global de las aproximaciones teóricas en ambas descomposiciones comparando los resultados obtenidos en un desarrollo de primer orden con datos 'pseudo-experimentales' de simulación para el mismo modelo molecular.

Quando el fluido a estudiar tiene contribuciones polares, no puede, en general, escribirse el potencial par como suma de contribuciones átomo-átomo. Por esta razón no es posible aplicar el procedimiento teórico anterior, exigiendo estos sistemas un tratamiento diferente. Partiendo de la teoría general de perturbaciones con sistema de referencia no esférico, para este tipo de fluidos moleculares se ha utilizado un desarrollo perturbativo para la energía libre en términos de invariantes rotacionales. Para

sistemas de moléculas lineales, en esta formulación los términos del desarrollo vienen dados en función de los coeficientes armónico-esféricos del desarrollo de la función de distribución molecular del sistema de referencia anisotrópico. La elección obvia es escoger el mismo que en la teoría anterior. Se calculan los dos primeros términos del desarrollo, el segundo de forma aproximada y solo válido para fluidos lineales. Además, se aplica la técnica de los aproximantes de Padé para acelerar la convergencia de la serie, para lo cual se estima la contribución del tercer término del desarrollo.

Nuestro objetivo principal en este caso es el de proponer un esquema de cálculo teórico de las contribuciones polares en fluidos moleculares con interacciones polares. El análisis se ha hecho para un modelo relativamente simple de moléculas diatómicas homonucleares duras con cuadrupolos ideales en el centro molecular.

La estructura del sistema de referencia ha sido aproximado por la teoría RAM en su forma reducida. La función de distribución $g_0(R)$ (necesaria para el cálculo de los coeficientes $g_{klm}(R)$ por la RAM) ha sido calculada mediante la ecuación de Percus-Yevick. Para estudiar el efecto de esta aproximación hemos obtenido también $g_0(R)$ por Dinámica Molecular. Análogamente, y para examinar la incidencia de los efectos de la teoría RAM en el esquema teórico, se han simulado los coeficientes $g_{klm}(R)$ por Monte Carlo. Se han efectuado cálculos para la energía libre, factor de compresibilidad y energía interna en las tres opciones señaladas, las cuales han sido comparadas con los resultados obtenidos por simulación del sistema real a varias densidades y diferentes valores del momento cuadrupolar.

Como resultado de este estudio podemos concluir.

A) Sistemas no polares:

1.- La convergencia del desarrollo de perturbaciones Barker-Henderson (BH) sigue unas pautas muy similares al de sistemas monoatómicos. La descomposición del potencial tipo BH conduce a una teoría de segundo orden, mientras que en la división WCA, un solo término podría ser suficiente.

2.- Los resultados obtenidos para la energía libre utilizando la aproximación RISM a las funciones de distribución del sistema de referencia se comporta bastante favorablemente con los obtenidos por simulación. Sin embargo, los errores que introduce esta aproximación depende de forma desigual de la temperatura, densidad y tipo de descomposición, por lo que los errores inducidos en propiedades derivadas, como presión o energía interna, pueden ser apreciables en algún caso. Afortunadamente este error se cancela casi exactamente con la contribución de segundo orden en la descomposición BH, lo que explicaría los satisfactorios resultados que se han obtenido con esta teoría en primer orden de perturbación..

3.- La descomposición WCA conduce, cuando la densidad es alta, a un sistema de referencia con un empaquetamiento excesivamente grande. Esto introduce imprecisiones en la evaluación de las propiedades termodinámicas del sistema de referencia. Así mismo,

hace extremadamente dificultoso el cálculo por simulación de la contribución de segundo orden.

B) Sistemas polares:

4.- Los cálculos realizados muestran que la aproximación PY a la función de distribución radial, $g_0(R)$, del sistema de referencia RAM, introducen errores significativos en las contribuciones de primer y segundo orden, A_1 y A_2 , a la energía libre. Pero tales errores resultan ser del mismo orden y signos contrarios en ambos términos, de modo que sus efectos se cancelan al sumarlos, lo que conduce a un valor final para A_1+A_2 muy próximo al simulado.

5.- Dentro de un razonable margen de error, los valores finales para las principales propiedades termodinámicas (factor de compresibilidad, energía libre y energía interna cuadrupolar), en la aproximación RAM a los coeficientes armónico-esféricos de la función de distribución molecular del sistema de referencia anisótropo, coinciden bien con los calculados por MC. Consecuentemente, puede concluirse que la teoría RAM es una buena aproximación al sistema de referencia de la teoría de perturbaciones examinada.

6.- En la zona de altas densidades, por encima de $\rho^M=0.4$, el comportamiento de la teoría que proponemos parece desviarse del de las curvas 'exactas'. Creemos sin embargo que cualitativamente las diferencias apreciadas son solo aparentes y se deben a que la

ligera inflexión en las curvas teóricas en torno a esa densidad aparecen en las 'exactas' a densidades más altas a las alcanzadas en nuestros cálculos.

C) En definitiva:

7.- Los esquemas de perturbaciones propuestos describen satisfactoriamente las contribuciones anisotrópicas y cuadrupolares de fluidos moleculares. Representan así técnicas útiles puramente teóricas en la predicción de propiedades termodinámicas de este tipo de sistemas moleculares.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L.S. ORNSTEIN y F. ZERNIKE; *Proc. Akad. Sci. (Amsterdam)*, 17, 79 (1914)
- [2] W. MARSHALL y S.W. LOVESEY; *Theory of Thermal Neutron Scattering* (OUP, LONDRES 1971)
- [3] L. BLUM y A.H. NARTEN; *Adv. Chem. Phys.*, 34, 203 (1976)
- [4] E. ENCISO, M. LOMBARDEO y J.C. DORE; *Molec. Phys.*, 59, 941 (1986)
E. ENCISO, C. MARTIN, M.B. DERAMAN y J.C. DORE; *Molec. Phys.*, 60, 541 (1987)
- [5] J. DE BOER; *Rep. Progr. Phys.*, 12, 305 (1949)
- [6] N. METROPOLIS, A.W. ROSENBLUTH, M.N. ROSENBLUTH, E. TELLER y A.H. TELLER; *J. Chem. Phys.*, 21, 1087 (1953)
- [7] B.J. ALDER y T.E. WAINWRIGHT; *J. Chem. Phys.*, 27, 1208 (1957)
- [8] J.K. PERCUS y G.J. YEVICK; *Phys. Rev.*, 110, 1 (1958)
- [9] J.M.J. VAN LEEUWEN, J. GROENEVELD y J. DE BOER; *Physica*, 25, 792 (1959); G.S. RUSHBROOKE; *Physica*, 26, 259 (1960); L. VERLET y D. LEVESQUE; *Physica*, 28, 1124 (1962); E.J. MEERON; *J. Mat. Phys.*, 1, 192 (1960); T. MORITA y K. HIROIKE; *Prog. Theor. Phys.*, 23, 385 (1960); L. VERLET; *Nuovo Cim.*, 18, 77 (1960)
- [10] G.N. PATEY; *Molec. Phys.*, 34, 427 (1977)
- [11] G.N. PATEY; *Molec. Phys.*, 35, 1413 (1978)
- [12] F. LADO; *Phys. Rev.*, A135, 1013 (1964); F. LADO; *ibid.*, 47, 283 (1982)
- [13] F. LADO, S.M. FOILES y N.W. ASHCROFT; *Phys. Rev.*, A28, 2374 (1983)
- [14] P.H. FRIES y G.N. PATEY; *J. Chem. Phys.*, 82, 429 (1985)

- [15] J.R. SWEET y W.A. STEELE; *J. Chem. Phys.*, **47**, 3022 (1967)
- [16] D. CHANDLER y H.C. ANDERSEN; *J. Chem. Phys.*, **57**, 1918 (1972);
ibid., **57**, 1930 (1972)
- [17] Y.D. CHEN y W.A. STEELE; *J. Chem. Phys.*, **54**, 703 (1971)
- [18] E. ENCISO; *Molec. Phys.*, **60**, 617 (1987)
- [19] J.D. VAN DER WAALS; *Z. Phys. Chem.*, **5**, 133 (1889)
- [20] J.A. POPLÉ; *Proc. Royal Soc.*, **A221**, 498 (1954)
- [21] R.W. ZWANZIG; *J. Chem. Phys.*, **22**, 1420 (1954)
- [22] J.S. ROWLINSON; *Molec. Phys.*, **8**, 107 (1964)
- [23] D.A. McQUARRIE y J.L. KATZ; *J. Chem. Phys.*, **44**, 2393 (1966)
- [24] J.A. BARKER y D. HENDERSON; *J. Chem. Phys.*, **47**, 2856 (1967);
ibid., **47**, 4714 (1967)
- [25] J.D. WEEKS, D. CHANDLER y H.C. ANDERSEN; *J. Chem. Phys.*, **54**, 5237
(1971)
- [26] L. VERLET y J.J. WEIS; *Phys. Rev. A*, **5**, 939 (1972)
- [27] D.J. TILDESLEY; *Molec. Phys.*, **41**, 341 (1980)
- [28] M. LOMBARDEO, J.L.F. ABASCAL y S. LAGO; *Molec. Phys.*, **42**, 999 (1981);
J.L.F. ABASCAL y M. LOMBARDEO; *J. Chem. Soc. Far. Trans. 2*, 965
(1982)
- [29] J.L.F. ABASCAL; *Tests Doctoral (MADRID 1981)*
- [30] L.J. LOWDEN; *RISM, RISNCR, RISNSK, QCPE 306*; Universidad de Indiana,
BLOOMINGTON, IN 47401, USA
- [31] C.G. GRAY y K.E. GUBBINS; *Theory of Molecular Fluids*; Vol. 1
(Clarendon Press. OXFORD 1984)
- [32] T.W. MELNYK y W.R. SMITH; *Molec. Phys.*, **40**, 317 (1980)
- [33] W.R. SMITH y I. NEZBEDA; *Molec. Phys.*, **44**, 347 (1981)

- [34] W.R. SMITH e I. NEZBEDA; *Adv. Chem. Soc., Molecular Based Study of Fluids* (Am. Chem. Soc.; WASHINGTON DC, 1983)
- [35] M.C. WOJCIK y K.E. GUBBINS; *J. Phys. Chem.*, **88**, 6559 (1984);
M.C. WOJCIK; *Tests Doctoral* (CORNELL 1984)
- [36] S.I. SANDLER; *Molec. Phys.*, **28**, 1207 (1974)
- [37] E. MARTINA, G. STELL y J.M. DEUTCH; *J. Chem. Phys.*, **70**, 5751 (1979);
ibid., **74**, 3636 (1981)
- [38] J.O. VALDERRAMA y S.I. SANDLER; *Molec. Phys.*, **49**, 925 (1983)
- [39] C.P. WILLIAMS, S. GUPTA y E. McLAUGHLIN; *Chem. Phys. Lett.*, **140**, 250 (1987)
- [40] D. HENDERSON y J.A. BARKER; *Physical Chemistry - An Advance Treatise: Liquid State*; Vol. VIII, Cap. 6. (Academic Press, NEW YORK 1971);
W.R. SMITH; *Specialist Periodical Report (Statistical Mechanics)*; Cap. 2. (Chemical Soc., LONDRES 1973); A. MUNSTER; *Statistical Thermodynamics*; Cap. 16 (Academic Press, NEW YORK 1974); J.A. BARKER y D. HENDERSON; *Rev. Mod. Phys.*, **48**, 587 (1976)
- [41] W.A. STEELE; *J. Chem. Phys.*, **39**, 3197 (1963); J.R. SWEET y W.A. STEELE
J. Chem. Phys., **47**, 3022 (1967); *ibid.*, **47**, 3029 (1967);
Y.D. CHEN y W.A. STEELE; *J. Chem. Phys.*, **50**, 1428 (1969)
- [42] J.A. BARKER y A. POMPE; *Aust. J. Chem.*, **21**, 1683 (1968)
- [43] J.A. BARKER, R.A. FISHER y R.O. WATTS; *Molec. Phys.*, **21**, 657 (1971)
- [44] T.L. HILL; *Statistical Mechanics*, (McGraw Hill, NEW YORK 1956)
- [45] J.P. HANSEN e I.R. McDONALD; *Theory of Simple Fluids*, 2^a Edición (Academic Press, LONDRES 1986)
- [46] J. VAZQUEZ; *Trabajo de Licenciatura* (MADRID 1982)
- [47] W.R. SMITH, D. HENDERSON y J.A. BARKER; *J. Chem. Phys.*, **53**, 508 (1970)

- [48] L.J. LOWDEN y D. CHANDLER; *J. Chem. Phys.*, 59, 6587 (1973);
ibid., 61, 5228 (1974); ibid., 62, 4246 (1975)
- [49] T. BOUBLIK e I. NEZBEDA; *Chem. Phys. Lett.*, 46, 315 (1977);
T. BOUBLIK; *J. Chem. Phys.*, 63, 4084 (1975)
- [50] I. NEZBEDA; *Molec. Phys.*, 33, 1287 (1977)
- [51] D.J. TILDESLEY y W.B. STREET; *Molec. Phys.*, 41, 85 (1980)
- [52] K. SINGER, A. TAYLOR y J.V.L. SINGER; *Molec. Phys.*, 33, 1757 (1977)
- [53] M.C. WOJCIK, K.E. GUBBINS y J.G. POWLES; *Molec. Phys.*, 45, 1209 (1982)
- [54] A. BAÑON; *Tests Doctoral (MADRID 1981)*
- [55] B.C. FREASIER; *Molec. Phys.*, 39, 1273 (1980)
- [56] J.A. BARKER y D. HENDERSON; *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 23, 439 (1972)
- [57] J.L.F. ABASCAL, C. MARTIN, M. LOMBARDEO y S. LAGO; *An. Quim.*, 79, 342
(1983)
- [58] K.E. GUBBINS, W.R. SMITH, M.K. THAM y E.W. TIEPEL; *Molec. Phys.*, 22,
1089 (1971)
- [59] J.L.F. ABASCAL, C. MARTIN, M. LOMBARDEO, J. VAZQUEZ, A. BAÑON y
J. SANTAMARIA; *J. Chem. Phys.*, 82, 2445 (1985)
- [60] C.P. WILLIAMS y S. GUPTA; *J. Chem. Phys.*, 84, 1049 (1986)
- [61] N.F. CARNAHAN y K.E. STARLING; *J. Chem. Phys.*, 51, 635 (1969)
- [62] K.E. GUBBINS y C.H. TWU; *Chem. Eng. Sci.*, 33, 863 (1979)
- [63] W.R. SMITH, D. HENDERSON y J.A. BARKER; *J. Chem. Phys.*, 55, 5237
(1971)
- [64] D.W. JEPSEN y H.L. FRIEDMAN; *J. Chem. Phys.*, 38, 846 (1963)
- [65] S.L. CARNIE, D.Y.C. CHAN y G.R. WALKER; *Molec. Phys.*, 43, 1115 (1981)
- [66] M.E. ROSE; *Elementary Theory of Angular Momentum*, (John Wiley,
NEW YORK 1957)
- [67] A. MESSIAH; *Mecanique Quantique*, Vol. 2 (Dunod, PARIS 1972)

- [66] A.R. EDMONDS: *Angular Momentum in Quantum Mechanics*. (Princeton University Press, PRINCETON 1957)
- [69] A. GALINDO y P. PASCUAL: *Mecánica Cuántica*. (Alhambra, MADRID 1978)
- [70] E.P. WIGNER: *Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*. (Academic Press, NEW YORK 1959)
- [71] K.E. GUBBINS, C.G. GRAY y J.R.S. MACHADO: *Molec. Phys.*, 42, 817 (1981)
- [72] J. RASAIHAH, B. LARSEN y G. STELL: *J. Chem. Phys.*, 63, 722 (1975)
- [73] H.C. ANDERSEN, J.D. WEEKS y D. CHANDLER: *Phys. Rev. A*, 4, 1597 (1972)
- [74] W.A. STEELE y S.I. SANDLER: *J. Chem. Phys.*, 61, 1315 (1974)
- [75] F. LADO: *Molec. Phys.*, 47, 299 (1982)
- [76] E.D. GLANDT y D.D. FITTS: *J. Chem. Phys.*, 66, 4503 (1977)
- [77] A.A. BROYLES: *J. Chem. Phys.*, 33, 456 (1960)
- [78] F. LADO: *J. Comput. Phys.*, 8, 417 (1971)
- [79] P.T. CUMMINGS: *Comunicacion privada*.
- [80] I. NEZBEDA y W.R. SMITH: *Chem. Phys. Lett.*, 64, 146 (1979)
- [81] L. VERLET: *Phys. Rev.*, 165, 201 (1968)
- [82] W.B. STREET y D.J. TILDESLEY: *Proc. R. Soc. Lond.*, A348, 485 (1976)
- [83] G. STELL, J.C. RASAIHAH y H. NARANG: *Molec. Phys.*, 27, 1393 (1974)
- [84] D.E. STOGRYN y A.P. STOGRYN: *Molec. Phys.*, 11, 371 (1966)
- [85] K. RAZNJEVIC: *Handbook of Thermodynamic Tables and Charts*: (McGraw-Hill Book Company, LONDRES 1976).
- [86] B. LARSEN, J.C. RASAIHAH y G. STELL: *Molec. Phys.*, 33, 96 (1977)
- [87] G.N. PATEY y J.P. VALLEAU: *J. Chem. Phys.*, 64, 170 (1976)
- [88] *Standard Mathematical Tables*: 22th Edition (C.R.C. Press, OHIO 1973)
- [89] F. DEL RIO: *Molec. Phys.*, 42, 217 (1981)

APENDICE A

Integración de las expresiones analíticas del factor de compresibilidad para el cálculo de la energía libre de Helmholtz

Se trata de obtener la expresión analítica de la energía libre de Helmholtz A_0 , de nuestro sistema de referencia, a partir de la correspondiente del factor de compresibilidad. Haremos la deducción para una ecuación bastante general, y luego la particularizaremos para la ecuación de estado de Boublik-Nezbeda [49]. La ecuación de partida, puede ponerse como (ec. 2.4)

$$\frac{\beta p}{\rho} = \frac{1 + ay + by^2 + cy^3}{(1-y)^3} \quad (\text{A.1})$$

donde y es la fracción de empaquetamiento, $y = \rho V_{HD} = \pi \rho d_{eq}^3/6$, siendo d_{eq} el diámetro de la esfera de igual volumen a nuestra diatómica, que se calcula mediante

$$d_{eq}^3 = (1 + 3L^*/2 - L^{*2}/2) d^3 \quad (\text{A.2})$$

en la que $L^* = L/d$, es la distancia entre centros de la diatómica, y d es su diámetro, calculado por las ecuaciones (1.53) y (1.54). Por otra parte, sabemos que

$$\frac{\partial p}{\rho} = \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \left[(\lambda_0 - \lambda_{1d}) / NkT \right] \quad (\text{A.3})$$

Sustituyendo esta expresión en (A.1), operando, se obtiene:

$$\int \left[\frac{\partial p}{\rho} \right] \frac{d\rho}{\rho} = \int \frac{d\rho}{\rho(1-\rho V)^2} + aV \int \frac{d\rho}{(1-\rho V)^2} + bV^2 \int \frac{\rho d\rho}{(1-\rho V)^2} + cV^3 \int \frac{\rho^2 d\rho}{(1-\rho V)^2} \quad (\text{A.4})$$

Las integrales que aparecen en esta expresión, pueden resolverse fácilmente integrando por partes y/o por ser inmediatas. Los resultados finales de cada uno de los tipos que aparecen en (A.4) puede consultarse en cualquier tabla de integrales [88], obteniéndose

$$\begin{aligned} \int \frac{d\rho}{\rho(1-\rho V)^2} &= \ln \frac{\rho}{1-\rho V} + \frac{1}{1-\rho V} + \frac{1}{2(1-\rho V)^2} \\ aV \int \frac{d\rho}{(1-\rho V)^2} &= \frac{a}{2(1-\rho V)^2} \\ bV^2 \int \frac{\rho d\rho}{(1-\rho V)^2} &= \frac{b}{2(1-\rho V)^2} - \frac{b}{1-\rho V} \\ cV^3 \int \frac{\rho^2 d\rho}{(1-\rho V)^2} &= -c \ln(1-\rho V) - \frac{2c}{1-\rho V} + \frac{c}{2(1-\rho V)^2} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Sustituyendo esto en la ecuación BN agrupando términos y simplificando, queda la siguiente relación:

$$\frac{\lambda_0 - \lambda_{1d}}{NkT} = (\alpha^2 - 1) \ln(1-y) + \frac{(\alpha^2 + 3\alpha)y - 3\alpha y^2}{(1-y)^2} \quad (\text{A.6})$$

donde (vease capítulo 2)

$$\alpha = \frac{(L^M+1)(L^M+2)}{(2+3L^M-L^{M^2}/2)} \quad (\text{A.7})$$

e

$$y = \frac{\pi}{6} \rho d^3 (1 + 3L^M/2 - L^{M^2}/2) \quad (\text{A.8})$$

Esta ecuación coincide con la dada por Tildesley [27], teniendo en cuenta que su α es la nuestra dividida por 3.

APENDICE B

Propiedades de los invariantes rotacionales

Los invariantes rotacionales, así como los armónicos esféricos generalizados o normales y los símbolos 3j, tienen unas importantes propiedades, las cuales nos van a servir para poder tratarlos de una forma más sencilla.

En la notación de [64,65], los invariantes rotacionales tienen la forma

$$Q_{\mu\nu}^{mnl}(\omega_1, \omega_2, \omega_{12}) = \sum_{\mu' \nu' \lambda'} (-1)^{\mu'} \begin{Bmatrix} m & n & l \\ -\mu' & \nu' & \lambda' \end{Bmatrix} D_{\mu\mu'}^m(\omega_1) D_{\nu\nu'}^n(\omega_2) D_{0\lambda}^l(\omega_{12}) \quad (B.1)$$

y su complejo conjugado está definido por

$$(Q_{\mu\nu}^{mnl})^*(\omega_1, \omega_2, \omega_{12}) = \sum_{\mu' \nu' \lambda'} (-1)^{\mu'} \begin{Bmatrix} m & n & l \\ -\mu' & \nu' & \lambda' \end{Bmatrix} D_{\mu\mu'}^m(\omega_1) D_{\nu\nu'}^{n*}(\omega_2) D_{0\lambda}^{l*}(\omega_{12}) \quad (B.2)$$

Aplicando alguna de las propiedades de los armónicos esféricos, como por ejemplo [64,65,67]

$$D_{\underline{m}\underline{m}}^{l*}(\omega) = (-1)^{m-n} D_{\underline{m}\underline{m}}^l(\omega) \quad (B.3)$$

donde $\underline{m} = -m$, y además para los símbolos 3j de Wigner se cumple:

$$\begin{bmatrix} m & n & l \\ -\mu' & \nu' & \lambda' \end{bmatrix} = (-1)^{m+n+1} \begin{bmatrix} m & n & l \\ \mu' & -\nu' & -\lambda' \end{bmatrix} \quad (\text{B.4})$$

Sustituyendo estas dos relaciones en la expresión (B.2), operando, se llega a la expresión

$$(\Phi_{\mu\nu}^{mnl})^*(\omega_1, \omega_2, \omega_{12}) = \sum_{\mu' \nu' \lambda'} (-1)^s \begin{bmatrix} m & n & l \\ \mu' & -\nu' & -\lambda' \end{bmatrix} D_{\underline{\mu}\underline{\mu}'}^{m*}(\omega_1) D_{\underline{\nu}\underline{\nu}'}^n(\omega_2) D_{0\underline{\lambda}'}^l(\omega_{12}) \quad (\text{B.5})$$

con $s = m+n+1+\mu+\nu-\lambda'-\nu$.

Por otra parte, de la propiedad de los símbolos 3j [65,67,68]

$$\begin{bmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} \neq 0 \quad \text{si } m_1+m_2+m = 0 \quad (\text{B.6})$$

con lo que, $\mu' = \nu'+\lambda'$, y sumar sobre $-\nu'$ y λ' es lo mismo que hacerlo sobre ν' y λ' , con lo que la relación (B.5) la podemos escribir como

$$(\Phi_{\mu\nu}^{mnl})^*(\omega_1, \omega_2, \omega_{12}) = (-1)^{m+n+\mu+\nu} \sum_{\mu' \nu' \lambda'} (-1)^{\mu'} \begin{bmatrix} m & n & l \\ -\mu' & \nu' & \lambda' \end{bmatrix} \times \quad (\text{B.7})$$

$$D_{\underline{\mu}\underline{\mu}'}^{m*}(\omega_1) D_{\underline{\nu}\underline{\nu}'}^n(\omega_2) D_{0\underline{\lambda}'}^l(\omega_{12})$$

Sustituyendo en esta ecuación la (B.1), obtenemos

$$(\Phi_{\mu\nu}^{mnl})^*(\omega_1, \omega_2, \omega_{12}) = (-1)^{m+n+\mu+\nu} \Phi_{\underline{\mu}\underline{\nu}}^{mnl}(\omega_1, \omega_2, \omega_{12}) \quad (\text{B.8})$$

que nos dá la expresión del complejo conjugado del invariante rotacional.

Por otra parte sabemos que [65]

$$\frac{1}{\Omega^3} \int d\omega_{12} \int d\omega_1 \int d\omega_2 (\Phi_{\mu\nu}^{mn1})^*(\omega_1, \omega_2, \omega_{12}) \Phi_{\mu'\nu'}^{m'n'1}(\omega_1, \omega_2, \omega_{12}) =$$

(B.9)

$$\frac{\delta_{mm'} \delta_{nn'} \delta_{11'} \delta_{\nu\nu'} \delta_{\mu\mu'}}{(2m+1)(2n+1)(2l+1)}$$

es la relación de ortogonalidad, en la que δ_{ij} son las deltas de Kronecker, con propiedades bien conocidas: $\delta_{ij} = 1$ si $i=j$, con lo que debe cumplirse que: $m = m'$; $n = n'$; etc.

APENDICE C

Coefficientes del desarrollo para el potencial cuadrupolar
de lineales ($u_{klm}(R^M)$)

El potencial de perturbación intermolecular que vamos a tratar en este caso va a ser, como ya hemos indicado, un potencial cuadrupolar lineal ideal, cuya expresión en función de los ángulos Euler (θ_1 , θ_2 , ϕ_{12}), es [31,36-39,67,68]

$$u^P(R^M, \omega_1, \omega_2) = \frac{Q^{*2}}{R^{*5}} (1 - 5 (\cos^2\theta_1 + \cos^2\theta_2) - 15 \cos^2\theta_1 \cos^2\theta_2 + 2(\sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi_{12} - 4 \cos\theta_1 \cos\theta_2)^2) \quad (C.1)$$

donde Q^{*2} es el cuadrupolo reducido dado por la relación

$$Q^{*2} = \frac{3Q^2}{4kTd^3} \quad (C.2)$$

en la que d es un parámetro arbitrario usado para reducir las distancias, y que en nuestro caso va a ser el diámetro de las esferas duras que forman la molécula; k es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y Q es el valor del cuadrupolo en unidades esu.

$$1 \text{ esu} = 3.3357 \times 10^{-18} \text{ Cm}^2 \quad (C.3)$$

Dado que para moléculas lineales el potencial de perturbación

puede ser desarrollado en armónicos esféricos mediante la relación [31,36]

$$u(R^M, \omega_1, \omega_2) = 4\pi \sum_{klm} u_{klm}(R^M) Y_{km}(\omega_1) Y_{lm}(\omega_2) \quad (C.4)$$

en la que ω_1 es la orientación de la molécula 1 respecto al eje intermolecular que une los centros de masas de ambas moléculas, como ya se dijo anteriormente: $Y_{km}(\omega_1)$, son armónicos esféricos, en este caso ordinarios [68].

Como en nuestro caso se trata de un potencial cuadrupolar, ocurre que $k=2$, variando m desde $-k$ (1), hasta $+k$ (1). Teniendo en cuenta esto y sabiendo además que para fluidos homogéneos se cumple que

$$u_{klm}(R^M) = u_{klm}(R^M) \quad (C.5)$$

solo necesitamos conocer las expresiones de tres coeficientes $u_{klm}(R^M)$. Para hacer esto, desarrollamos la sumatoria de la relación (C.4), dando valores a los armónicos esféricos que en ella aparecen [67,68], con lo que obtenemos

$$u_Q^P(R^M, \omega_1, \omega_2) = \frac{5}{4} (3\cos^2\theta_1 - 1) (3\cos^2\theta_2 - 1) u_{220}(R^M) - 15 \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 \cos\phi_{12} u_{221}(R^M) + \frac{15}{4} \sin^2\theta_1 \sin^2\theta_2 (2\cos^2\phi_{12} - 1) u_{222}(R^M) \quad (C.6)$$

Operando con esta relación e igualando coeficientes con la (C.1), se obtiene

$$\begin{aligned}u_{220}(R^*) &= \frac{8Q^{*2}}{5R^{*3}} \\u_{221}(R^*) = u_{22-1}(R^*) &= \frac{16Q^{*2}}{15R^{*3}} \\u_{222}(R^*) = u_{22-2}(R^*) &= \frac{4Q^{*2}}{15R^{*3}}\end{aligned}\tag{C.7}$$

relaciones que puestas en función del coeficiente u_{220} quedan

$$\begin{aligned}u_{221}(R^*) = u_{22-1}(R^*) &= \frac{2}{3} u_{220}(R^*) \\u_{222}(R^*) = u_{22-2}(R^*) &= \frac{1}{6} u_{220}(R^*)\end{aligned}\tag{C.8}$$

Estos resultados coinciden con los dados en la referencia [38].

APENDICE D

Obtención de los coeficientes del desarrollo en armónicos esféricos del producto de la función de distribución molecular par del sistema de referencia y el potencial de perturbación para sistemas formados por moléculas lineales cuadrupolares

En el presente apéndice vamos a calcular los coeficientes $G_{ijn}(R)$, los cuales son el resultado de multiplicar la función de distribución molecular par por el potencial de perturbación haciendo un desarrollo en armónicos esféricos. Se van a obtener estos coeficientes solo para moléculas lineales con interacciones cuadrupolares, lo cual simplifica en gran medida el número de éstos.

Sabemos que el desarrollo en armónicos esféricos de una función $f(R_{12}, \omega_1, \omega_2)$ para moléculas lineales, usando un sistema de coordenadas fijo en las moléculas, en el que el eje z coincide con la línea de unión de los centros de masas de ambas moléculas, tiene la forma [31,34,36]

$$f(R_{12}, \omega_1, \omega_2) = 4\pi \sum_{klm} f_{klm}(R_{12}) Y_{km}(\omega_1) Y_{lm}(\omega_2) \quad (D.1)$$

que particularizada a la función de distribución y al potencial de perturbación, resultan, respectivamente

$$g_0(R_{12}, \omega_1, \omega_2) = 4\pi \sum_{klm} E_{klm}^0(R_{12}) Y_{km}(\omega_1) Y_{lm}(\omega_2) \quad (D.2)$$

$$u^P(R_{12}, \omega_1, \omega_2) = 4\pi \sum_{rst} u_{rst}^P(R_{12}) Y_{rt}(\omega_1) Y_{st}(\omega_2) \quad (D.3)$$

donde, como ya hemos definido anteriormente, $Y_{km}(\omega)$ son armónicos esféricos ordinarios [66-69].

La función $G(R_{12}, \omega_1, \omega_2)$ resultante al efectuar el producto de las funciones definidas en las dos relaciones anteriores, vendrá dada por

$$G(R_{12}, \omega_1, \omega_2) = g_0(R_{12}, \omega_1, \omega_2) u^P(R_{12}, \omega_1, \omega_2) = 4\pi \sum_{ijn} G_{ijn}(R_{12}) Y_{in}(\omega_1) Y_{jn}(\omega_2) \quad (D.4)$$

Para calcular los coeficientes $G_{ijn}(R)$ de este producto, multiplicamos la relación anterior por los armónicos esféricos conjugados e integrando, se obtiene

$$\int G(R_{12}, \omega_1, \omega_2) Y_{i'n'}^*(\omega_1) Y_{j'n''}^*(\omega_2) d\omega_1 d\omega_2 = 4\pi \sum_{ijn} G_{ijn}(R_{12}) \times \left[\int Y_{in}(\omega_1) Y_{i'n'}^*(\omega_1) d\omega_1 \right] \times \left[\int Y_{jn}(\omega_2) Y_{j'n''}^*(\omega_2) d\omega_2 \right] \quad (D.5)$$

expresión en la que aparecen integraciones sobre las orientaciones ω_1 . Aplicando a éstas las condiciones de ortogonalidad [31]

$$\int Y_{km}^*(\omega_1) Y_{k'm'}(\omega_1) d\omega_1 = \delta_{kk'} \delta_{mm'} \quad (D.6)$$

en la que aparecen las deltas de Kronecker, ya definidas, de propiedades perfectamente conocidas (deben cumplir para que la integral no se anule que: $k=k'$ y $m=m'$). Haciendo uso de esta propiedad en la relación (D.5), obtenemos finalmente para el coeficiente $G_{ijn}(R)$

$$G_{ijn}(R_{12}) = \frac{1}{4\pi} \int G(R_{12}, \omega_1, \omega_2) Y_{in}^M(\omega_1) Y_{jn}^M(\omega_2) d\omega_1 d\omega_2 \quad (D.7)$$

Sustituyendo en esta relación las dadas en (D.2) y (D.3), integrando sobre orientaciones utilizando expresiones dadas en [31.68], se llega a la siguiente en función de las distancias reducidas ($R_{12}^M=R_{12}/d$) donde d es un parámetro arbitrario, como ya hemos apuntado anteriormente,

$$G_{ijn}(R_{12}^M) = \sum_{klm} \sum_{rst} g_{klm}^O(R_{12}^M) u_{rst}^P(R_{12}^M) \begin{bmatrix} r & i & k \\ t & -n & m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r & i & k \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s & j & l \\ t & -n & m \end{bmatrix} \times \quad (D.8)$$

$$\begin{bmatrix} s & j & l \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} [(2r+1)(2s+1)(2j+1)(2i+1)(2k+1)(2l+1)]^{\frac{1}{2}}$$

Esta ecuación es de tipo general para lineales con cualquier tipo de interacción polar, estando el sistema de coordenadas referido al eje de unión de los centros de masas de ambas partículas y éste coincidiendo con el eje z (sistema axial). Este coeficiente viene dado en función de los g_{klm}^O , u_{rst}^P y los símbolos $3j$ de Wigner.

Dado que estamos interesados en el cálculo de propiedades termodinámicas de fluidos cuadrupolares, los coeficientes r y s tendrán como valor 2, variando t desde -2 hasta +2, tomando todos los valores enteros

intermedios. Por otro lado, $i=j=2$ [38], con n con los mismos valores de t . Sustituyendo en (D.8) estos coeficientes definidos queda para cuadrupolas lineales

$$G_{22n}(R_{12}^M) = 25 \sum_{klm} \sum_t g_{klm}^0(R_{12}^M) u_{22t}^P(R_{12}^M) \begin{bmatrix} 2 & 2 & k \\ t & -n & m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 & 2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 & 2 & 1 \\ t & -n & m \end{bmatrix} \times \quad (D.9)$$

$$\begin{bmatrix} 2 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} [(2k+1)(2l+1)]^{1/2}$$

Los símbolos $3j$ que aparecen en (D.9) tienen una serie de propiedades, algunas de las cuales son [67,68]

$$\begin{bmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} \neq 0 \quad \text{si } m_1 + m_2 + m = 0 \quad (D.10)$$

$$\begin{bmatrix} l_1 & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \neq 0 \quad \text{si } l_1 + l_2 + l \text{ es par} \quad (D.11)$$

$$\begin{bmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} \neq 0 \quad \text{si } |m_1| \leq l_1 \quad (D.12)$$

$$\begin{bmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} \neq 0 \quad \text{si } |l_1 - l_2| \leq l \leq l_1 + l_2 \quad (D.13) \\ \text{(propiedad triangular)}$$

De las relaciones anteriores se deduce que:

$$t - n + m = 0 \quad (\text{de D.10})$$

k y l son pares y con valores 0, 2 ó 4

Por otro lado, como hemos definido anteriormente, se sabe que

$$X_{ijn}(R) = X_{ijn}(R) \quad (D.14)$$

$$X_{ijn}(R) = X_{jin}(R) \quad (D.15)$$

Los coeficientes G_{ijn} que tenemos que obtener, teniendo en cuenta todas estas propiedades, serán: G_{220} , G_{221} y G_{222} .

a) Coficiente G_{220}

Para este coeficiente en particular, la relación (D.9) toma la forma:

$$G_{220}(R_{12}^*) = 25 \sum_{klm} \sum_t g_{klm}^0(R_{12}^*) u_{22t}^p(R_{12}^*) \begin{bmatrix} 2 & 2 & k \\ t & 0 & m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 & 2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 & 2 & 1 \\ t & 0 & m \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 2 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} [(2k+1)(2l+1)]^{\frac{1}{2}} \quad (D.16)$$

en la que según (D.10), $t=m$.

Del apéndice C conocemos las expresiones de los coeficientes del potencial de perturbación ((C.7) y (C.8)), que sustituidas en la relación anterior, dando valores a todos los símbolos $3j$ resultantes, nos queda para este coeficiente

$$G_{220}(R_{12}^*) = \frac{1}{294} u_{220}^p(R_{12}^*) [294 g_{000}^0(R_{12}^*) + 168\sqrt{5}g_{200}^0(R_{12}^*) + 120g_{220}^0(R_{12}^*) + 40g_{221}^0(R_{12}^*) + 40g_{222}^0(R_{12}^*) + 504g_{400}^0(R_{12}^*) + 144\sqrt{5}g_{420}^0(R_{12}^*) + 80\sqrt{6}g_{421}^0(R_{12}^*) - 40\sqrt{3}g_{422}^0(R_{12}^*) + 216g_{440}^0(R_{12}^*) + 240g_{441}^0(R_{12}^*) + 30g_{442}^0(R_{12}^*)] \quad (D.17)$$

b) Coefficiente G_{221}

Para este caso, evidentemente $n=1$ en la relación (D.9). Aplicando en ésta las propiedades antes definidas, se deduce que $m=1-t$. Operando como en el caso anterior, resulta

$$G_{221}(R_{12}) = \frac{1}{294} u_{220}^P(R_{12}) [196g_{000}^0(R_{12}) + 56\sqrt{5}g_{200}^0(R_{12}) + 20g_{220}^0(R_{12}) + 60g_{221}^0(R_{12}) + 120g_{222}^0(R_{12}) - 224g_{400}^0(R_{12}) - 32\sqrt{5}g_{420}^0(R_{12}) + 50\sqrt{6}g_{421}^0(R_{12}) + 160\sqrt{3}g_{422}^0(R_{12}) + 64g_{440}^0(R_{12}) + 185g_{441}^0(R_{12}) + 160g_{442}^0(R_{12}) + 35g_{443}^0(R_{12})] \quad (D.18)$$

c) Coefficiente G_{222}

Ahora $n=2$, con lo que se obtiene

$$G_{222}(R_{12}) = \frac{1}{294} u_{220}^P(R_{12}) [49g_{000}^0(R_{12}) - 28\sqrt{5}g_{200}^0(R_{12}) + 20g_{220}^0(R_{12}) + 120g_{221}^0(R_{12}) + 120g_{222}^0(R_{12}) + 14g_{400}^0(R_{12}) - 4\sqrt{5}g_{420}^0(R_{12}) - 40\sqrt{6}g_{421}^0(R_{12}) - 120\sqrt{3}g_{422}^0(R_{12}) + g_{440}^0(R_{12}) + 20g_{441}^0(R_{12}) + 90g_{442}^0(R_{12}) + 140g_{443}^0(R_{12}) + 70g_{444}^0(R_{12})] \quad (D.19)$$

APENDICE E

Ajustes de los resultados obtenidos por simulación de U^{00}/NkT y $\beta p/\rho$ para obtener por integración la energía libre cuadrupolar

La energía libre de un sistema se puede obtener a partir de ecuaciones sencillas que nos relacionan esta propiedad con el factor de compresibilidad y la energía interna del mismo. Estas ecuaciones que se encuentran en cualquier libro de Termodinámica son

$$\left[\frac{\partial(A/NkT)}{\partial \rho^{**}} \right]_T = \frac{1}{\rho^{**}} (\beta p/\rho) \quad (E.1)$$

$$\left[\frac{\partial(A/NkT)}{\partial Q^{**}} \right]_{\rho^{**}} = \frac{1}{Q^{**}} (U/NkT) \quad (E.2)$$

De esta forma, conocido el factor de compresibilidad del sistema a varias densidades, podemos calcular la energía libre mediante la integración de un ajuste apropiado de esta propiedad en función de la variable densidad.

El factor de compresibilidad para nuestra teoría de perturbaciones de fluidos no esféricos con interacciones cuadrupolares lo podemos poner como una suma de dos términos; uno de ellos será el correspondiente al sistema no perturbado (sistema de referencia), mientras que el otro será

el debido a la perturbación total, que en nuestro caso será la cuadrupolar. De este modo, podemos poner esta propiedad como

$$\frac{\beta p}{\rho} = \left(\frac{\beta p}{\rho}\right)_{HD} + \left(\frac{\beta p}{\rho}\right)^{QQ} \quad (E.3)$$

donde $(\beta p/\rho)_{HD}$ y $(\beta p/\rho)^{QQ}$, serán el factor de compresibilidad del sistema no perturbado formado por diatómicas duras (HD), como hemos definido anteriormente, y el de la perturbación cuadrupolar, respectivamente. En esta ecuación se conocen dos de los términos. Uno de ellos es el factor de compresibilidad total que obtenemos por simulación vía Monte Carlo (ver capítulo 6, apartado 6.2), y otro el del sistema de referencia, que evaluamos mediante la ecuación de estado de Boublik-Nezbeda (BN) [49].

Ajustando a polinomios de tercer grado los valores de la propiedad total obtenida de forma 'exacta', y de la del sistema de referencia, estos quedan de la forma siguiente

$$\beta p/\rho = a_0 + a_1 \kappa + a_2 \rho \kappa^2 + a_3 \rho \kappa^3 \quad (E.4)$$

$$(\beta p/\rho)_{HD} = b_0 + b_1 \rho \kappa + b_2 \rho \kappa^2 + b_3 \rho \kappa^3 \quad (E.5)$$

en función de la densidad del sistema.

La energía libre debida a los cuadrupolos ideales, en virtud de (E.1) y (E.3), será

$$\frac{\Lambda^{QQ}}{NkT} = \frac{\Lambda - \Lambda_{HD}}{NkT} = \int_0^{\rho^*} \left[\frac{\beta p}{\rho} - \left(\frac{\beta p}{\rho} \right)_{HD} \right] \frac{d\rho^*}{\rho^*} \quad (E.6)$$

Los coeficientes b_0 y a_0 en (E.4) y (E.5) deben tender a 1 cuando $\rho^* \rightarrow 0$, con lo que es razonable suponer que $a_0 = b_0$. Teniendo en cuenta esto, sustituyendo (E.4) y (E.5) en la expresión anterior, se llega a

$$\frac{\Lambda^{QQ}}{NkT}(\rho^*) = \frac{\Lambda^{QQ}}{NkT}(\rho^*) - \frac{\Lambda^{QQ}}{NkT}(\rho^* = 0) = \int_0^{\rho^*} [c_1 + c_2 \rho^* + c_3 \rho^{*2}] d\rho^* \quad (E.7)$$

donde $c_1 = a_1 - b_1$. Integrando esta relación obtenemos la que nos proporciona la energía libre de exceso 'simulada' en función de las diferencias de los coeficientes de los ajustes de las ecuaciones de estado del sistema total y de referencia, que vendrá dada por

$$\frac{\Lambda^{QI}}{NkT}(\rho^*) = c_1 \rho^* + c_2 \rho^{*2} / 2 + c_3 \rho^{*3} / 3 \quad (E.8)$$

Para obtener esta misma propiedad a partir de la energía interna en función del cuadrupolo reducido, operamos de igual forma, pero en este caso ajustamos solo la energía interna simulada en términos de la variable Q^{*2} a densidad fija (en la isócara $\rho^* = 0.4263$, como vimos en los capítulos 5 y 6). De este modo, la energía interna ajustada a un polinomio de grado tres vendrá dada por

$$\frac{U^{QQ}}{NkT} = d_0 + d_1 Q^{*2} + d_2 Q^{*4} + d_3 Q^{*6} \quad (E.9)$$

en la que d_0 tiene que ser nulo, ya que cuando el cuadrupolo es cero, la contribución cuadrupolar, evidentemente, se anula. Aplicando (E.2) a esta relación, se obtiene

$$\frac{A^{QQ}}{NkT} = \int_0^{Q^{M^2}} (d_1 + d_2 Q^{M^2} + d_3 Q^{M^4}) dQ^{M^2} \quad (E.10)$$

e integrando entre los límites $Q^{M^2} = 0$ y Q^{M^2} , y teniendo presente que $A^{QQ}/NkT(Q^{M^2} = 0) = 0$, resulta

$$\frac{A^{QQ}}{NkT}(Q^{M^2}) = d_1 Q^{M^2} + d_2 Q^{M^4} / 2 + d_3 Q^{M^6} / 3 \quad (E.11)$$

que nos proporciona la energía libre 'simulada' debida a la interacción cuadrupolar de nuestro sistema a una densidad fija y en función del cuadrupolo.

En la tabla E.1 se muestran los valores de los coeficientes obtenidos en los diferentes ajustes de estas propiedades.

Tabla E.1

	a	b	c	d
0	0,956	0,956	~0	—
1	6,875	9,653	-2,778	-0,120
2	-33,431	-37,965	4,534	-0,793
3	102,094	130,654	-28,560	0,087

APENDICE F

Obtención del diámetro de la esfera efectiva para el cálculo
aproximado del tercer término del desarrollo de perturbaciones

Para obtener el tercer término del desarrollo de perturbaciones aproximado como proponen sus autores en [72], es necesario calcular el diámetro efectivo del sistema esférico que puede ser elegido de diferentes formas, una de las cuales es la que proponen los autores en [37], en la que igualan la compresibilidad isotérmica del sistema formado por las diatómicas duras al constituido por esferas duras de diámetro d , mediante la relación

$$x_{HD}(\eta_{HD}) = x_{HS}(\eta_{HS}) \quad (F.1)$$

donde $\eta_{HD} = \rho v_{HD}$ y $\eta_{HS} = \rho v_{HS}$, siendo v_{HD} y v_{HS} los volúmenes moleculares de la diatómica dura y de la esfera, respectivamente. Igualando ambos volúmenes obtienen el diámetro de la esfera (diámetro efectivo).

Otra forma para conseguir este parámetro es la propuesta por del Río [89], en la que iguala las presiones de los dos fluidos mediante la relación

$$P_{HD}(\eta_{HD}) = P_{HS}(\eta_{HS}) \quad (F.2)$$

donde η_{HD} y η_{HS} están ya definidas. El diámetro efectivo es calculado de igual forma que en el caso anterior.

La tercera posibilidad es la propuesta por WC [35], en la que igualan la energía libre residual de ambos modelos mediante

$$A_{HD}^r(\eta_{HD}) = A_{HS}^r(\eta_{HS}) \quad (F.3)$$

donde $\eta_{HD} = \rho' v_{HD}$ y $\eta_{HS} = \rho v_{HD}$, que como puede apreciarse tienen diferentes densidades numéricas, pero iguales volúmenes para los dos sistemas.

El cuarto caso, que es el que vamos a utilizar aquí, es el debido a Rasaiah, Larsen y Stell [72], en el que suponen que en ambos fluidos, el diatómico y el esférico, la energía libre residual es la misma, esto es

$$A_{HD}^r(\rho v_{HD}) = A_{HS}^r(\rho v_{HS}) \quad (F.4)$$

donde $v_{HD} = \pi \rho d_{HD}^3 / 6$ y $v_{HS} = \pi \rho d_{HS}^3 / 6$.

Para evaluar la energía libre residual de ambos sistemas, elegimos la ecuación de Carnahan-Starling [61] integrada para el sistema de esferas duras, mientras que para el caso diatómico, como hemos hecho a lo largo de la presente memoria, usamos la ecuación BN [49] previamente integrada (vease apéndice A). Las relaciones para ambas magnitudes vienen dadas por

$$A_{HS}^r = \frac{4\eta_{HS} - 3\eta_{HS}^2}{(1 - \eta_{HS})^2} \quad (F.5)$$

$$A_{HD}^r = (\alpha^2 - 1) \ln(1 - \eta_{HD}) + \frac{(\alpha^2 + 3\alpha)\eta_{HD} - 3\alpha\eta_{HD}^2}{(1 - \eta_{HD})^2} \quad (F.6)$$

En ambas expresiones η_{HD} y η_{HS} son las fracciones de empaquetamiento definidas anteriormente (capítulo 2), y α está relacionada con la geometría de la molécula diatómica mediante

$$\alpha = \frac{(L^M + 1)(L^M + 2)}{(2 + 3L^M - L^{2M})} \quad (F.7)$$

Igualando las ecuaciones (F.5) y (F.6), podemos calcular el valor del diámetro de la esfera efectiva, d_{HS} , conocido el de la diatómica. Operando y agrupando términos, llegamos a una ecuación de segundo grado en la fracción de empaquetamiento del sistema esférico, cuya solución es

$$\eta_{HS} = \frac{(A_{HD}^r + 2) \pm (A_{HD}^r + 4)^{1/2}}{(A_{HD}^r + 3)} \quad (F.8)$$

donde una de las dos soluciones no tiene sentido físico al proporcionar una η_{HS} demasiado grande, por lo que el resultado válido va a ser

$$\eta_{HS} = \frac{(A_{HD}^r + 2) - (A_{HD}^r + 4)^{1/2}}{(A_{HD}^r + 3)} \quad (F.9)$$

Por otra parte, sabemos que

$$\eta_{HS} = \frac{v d_{HS}^2 \rho}{6} \quad \longrightarrow \quad \rho = \frac{6 \eta_{HS}}{v d_{HS}^2} \quad (F.10)$$

$$\eta_{HD} = \frac{v d_{HD}^2 \rho}{6} \quad \longrightarrow \quad \rho = \frac{6 \eta_{HD}}{v d_{HD}^2} \quad (F.11)$$

Iguando ambas ecuaciones, y reduciendo d_{HS} con el diámetro de la diatómica, resulta

$$\eta_{HS} = \eta_{HD} d_{HS}^3 \quad (F.12)$$

que sustituida en la relación (F.9) nos queda finalmente:

$$d_{HS}^3 = \frac{d_{HS}^2}{d_{HD}^2} = \frac{(A_{HD}^r + 2) - (A_{HD}^r + 4)^{1/2}}{(A_{HD}^r + 3)} \frac{1}{\eta_{HD}} \quad (F.13)$$

ecuación que nos proporciona el diámetro efectivo del sistema de esferas duras que tiene la misma energía residual que nuestro sistema de diatómicas duras.

APENDICE G

Resultados de simulación para algunos coeficientes $g_{klm}(R)$
del sistema cuadrupolar a varias densidades y cuadrupolos

Tabla G.1

Algunos coeficientes simulados para la diatómica cuadrupolar con
 $L/d = 0,60$ y $Q^{M^2} = 1,983$ para varias densidades.

R ^M	g ₀₀₀			g ₂₀₀		
	densidades					
	0,100	0,300	0,500	0,100	0,300	0,500
0,90	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,92	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,94	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,96	0,008	0,001	0,001	0,000	-0,001	-0,001
0,98	0,002	0,001	0,003	-0,002	-0,002	-0,003
1,00	0,003	0,006	0,009	-0,003	-0,006	-0,009
1,02	0,004	0,013	0,029	-0,004	-0,013	-0,028
1,04	0,019	0,029	0,062	-0,018	-0,027	-0,055
1,06	0,039	0,061	0,122	-0,034	-0,052	-0,101
1,08	0,073	0,108	0,205	-0,058	-0,085	-0,157
1,10	0,125	0,173	0,330	-0,091	-0,125	-0,232
1,12	0,179	0,281	0,500	-0,116	-0,185	-0,319
1,14	0,285	0,422	0,691	-0,166	-0,246	-0,393
1,16	0,408	0,747	0,940	-0,214	-0,329	-0,463
1,18	0,519	0,760	1,225	-0,228	-0,333	-0,500
1,20	0,689	0,981	1,551	-0,247	-0,353	-0,501
1,22	0,846	1,210	1,973	-0,241	-0,329	-0,438
1,24	1,067	1,465	2,366	-0,209	-0,269	-0,303
1,26	1,241	1,695	2,696	-0,152	-0,166	-0,110
1,28	1,368	1,795	2,772	-0,091	-0,083	0,018
1,30	1,428	1,856	2,693	-0,047	-0,038	0,082
1,32	1,408	1,865	2,503	-0,017	-0,003	0,117
1,34	1,438	1,823	2,330	0,001	0,025	0,127
1,36	1,392	1,736	2,127	0,014	0,048	0,122
1,38	1,381	1,694	1,930	0,039	0,054	0,128
1,40	1,357	1,612	1,777	0,045	0,056	0,135
1,50	1,228	1,318	1,211	0,031	0,060	0,125
1,60	1,122	1,132	0,904	0,032	0,041	0,091
1,70	1,066	1,010	0,749	-0,001	0,013	0,050
1,80	1,022	0,945	0,693	0,015	0,008	0,020
1,90	1,003	0,899	0,688	0,014	0,009	-0,012
2,00	0,982	0,885	0,742	0,010	-0,004	-0,035
2,10	0,964	0,883	0,848	0,008	-0,009	-0,049
2,20	0,976	0,916	1,000	-0,003	-0,009	-0,046
2,30	0,986	0,958	1,115	0,010	-0,009	-0,026
2,40	0,989	1,004	1,180	-0,005	-0,007	0,000
2,50	0,994	1,036	1,193	-0,006	-0,006	0,025

Tabla C.1 (continuación)

R [*]	G220			G400		
	densidades					
	0,100	0,300	0,500	0,100	0,300	0,500
0.90	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0.92	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0.94	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0.96	-0,009	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
0.98	0,002	0,002	0,004	0,002	0,001	0,003
1.00	0,003	0,007	0,009	0,002	0,005	0,007
1.02	0,004	0,013	0,027	0,002	0,009	0,018
1.04	0,017	0,024	0,048	0,012	0,015	0,027
1.06	0,030	0,043	0,083	0,017	0,021	0,037
1.08	0,045	0,065	0,115	0,017	0,023	0,033
1.10	0,061	0,082	0,147	0,012	0,016	0,015
1.12	0,063	0,101	0,161	-0,004	-0,003	-0,024
1.14	0,065	0,096	0,130	-0,032	-0,043	-0,081
1.16	0,048	-0,040	0,032	-0,065	0,051	-0,153
1.18	-0,019	-0,037	-0,168	-0,105	-0,142	-0,220
1.20	-0,128	-0,197	-0,487	-0,142	-0,178	-0,223
1.22	-0,276	-0,454	-1,038	-0,135	-0,158	-0,133
1.24	-0,534	-0,813	-1,719	-0,082	-0,046	0,150
1.26	-0,801	-1,193	-2,436	0,040	0,155	0,564
1.28	-0,996	-1,455	-2,699	0,145	0,311	0,758
1.30	-1,081	-1,525	-2,613	0,191	0,344	0,728
1.32	-1,035	-1,498	-2,354	0,144	0,332	0,618
1.34	-1,045	-1,413	-2,069	0,163	0,284	0,472
1.36	-0,926	-1,283	-1,747	0,116	0,238	0,338
1.38	-0,921	-1,172	-1,455	0,130	0,195	0,204
1.40	-0,825	-1,031	-1,234	0,094	0,146	0,124
1.50	-0,484	-0,553	-0,445	0,027	0,025	-0,064
1.60	-0,302	-0,294	-0,122	0,001	0,011	-0,066
1.70	-0,206	-0,169	-0,018	-0,004	-0,015	-0,064
1.80	-0,152	-0,090	0,009	0,007	-0,015	-0,057
1.90	-0,116	-0,063	0,012	-0,002	-0,017	-0,052
2.00	-0,079	-0,034	-0,020	0,000	-0,020	-0,037
2.10	-0,073	-0,038	-0,095	0,000	-0,013	-0,023
2.20	-0,053	-0,057	-0,180	-0,009	-0,007	0,009
2.30	-0,054	-0,073	-0,212	0,005	-0,003	0,021
2.40	-0,043	-0,064	-0,145	0,012	-0,004	0,015
2.50	-0,032	-0,041	0,003	-0,005	0,004	0,025

Tabla G.1 (continuación)

R*	G221			G222		
	densidades					
	0.100	0.300	0.500	0.100	0.300	0.500
0.90	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.92	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.94	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.96	0.002	0.000	0.000	-0.004	-0.001	-0.001
0.98	0.000	0.000	0.000	-0.002	-0.002	-0.004
1.00	0.000	-0.001	-0.001	-0.003	-0.006	-0.009
1.02	-0.001	-0.002	-0.006	-0.003	-0.010	-0.010
1.04	-0.004	-0.007	-0.019	-0.007	-0.011	-0.004
1.06	-0.010	-0.019	-0.044	-0.013	-0.011	0.003
1.08	-0.026	-0.039	-0.087	-0.010	-0.012	0.023
1.10	-0.050	-0.071	-0.149	-0.016	-0.008	0.034
1.12	-0.081	-0.125	-0.231	-0.002	0.000	0.029
1.14	-0.139	-0.200	-0.318	0.007	0.009	0.019
1.16	-0.190	-0.279	-0.420	-0.025	-0.004	-0.014
1.18	-0.260	-0.362	-0.522	0.021	-0.003	-0.058
1.20	-0.341	-0.456	-0.614	0.007	-0.003	-0.102
1.22	-0.399	-0.530	-0.714	-0.003	-0.025	-0.148
1.24	-0.481	-0.595	-0.751	0.000	-0.037	-0.174
1.26	-0.512	-0.628	-0.755	-0.008	-0.057	-0.183
1.28	-0.543	-0.604	-0.685	-0.005	-0.059	-0.192
1.30	-0.524	-0.594	-0.617	-0.038	-0.069	-0.190
1.32	-0.535	-0.564	-0.518	-0.017	-0.092	-0.169
1.34	-0.485	-0.528	-0.437	-0.059	-0.070	-0.170
1.36	-0.474	-0.490	-0.356	-0.034	-0.082	-0.142
1.38	-0.439	-0.433	-0.292	-0.052	-0.073	-0.120
1.40	-0.417	-0.389	-0.253	-0.047	-0.080	-0.115
1.50	-0.287	-0.233	-0.126	-0.049	-0.084	-0.067
1.60	-0.202	-0.150	-0.092	-0.041	-0.062	-0.046
1.70	-0.134	-0.114	-0.092	-0.043	-0.043	-0.026
1.80	-0.091	-0.094	-0.095	-0.028	-0.039	-0.024
1.90	-0.091	-0.087	-0.108	-0.026	-0.026	-0.016
2.00	-0.072	-0.077	-0.114	-0.018	-0.020	-0.013
2.10	-0.051	-0.064	-0.101	-0.001	-0.010	-0.018
2.20	-0.046	-0.059	-0.077	-0.020	-0.013	-0.021
2.30	-0.027	-0.048	-0.027	-0.005	-0.005	-0.023
2.40	-0.038	-0.033	-0.007	0.001	-0.008	-0.020
2.50	-0.022	-0.025	-0.013	-0.002	-0.006	-0.009

Tabla G.1 (continuación)

R ⁿ	G+20			G+40		
	desidades					
	0,100	0,300	0,500	0,100	0,300	0,500
0.90	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0.92	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0.94	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0.96	0,006	-0,001	-0,001	-0,005	0,001	0,001
0.98	-0,002	-0,001	-0,003	0,002	0,001	0,003
1.00	-0,002	-0,005	-0,008	0,001	0,005	0,006
1.02	-0,002	-0,009	-0,017	0,002	0,006	0,012
1.04	-0,011	-0,013	-0,024	0,008	0,008	0,011
1.06	-0,015	-0,017	-0,028	0,007	0,004	0,004
1.08	-0,011	-0,013	-0,014	-0,002	-0,009	-0,020
1.10	0,002	0,006	0,025	-0,023	-0,035	-0,076
1.12	0,029	0,044	0,103	-0,062	-0,083	-0,175
1.14	0,076	0,114	0,221	-0,109	-0,154	-0,307
1.16	0,144	-0,022	0,401	-0,170	-0,628	-0,491
1.18	0,221	0,330	0,628	-0,214	-0,332	-0,677
1.20	0,322	0,471	0,864	-0,254	-0,402	-0,799
1.22	0,397	0,603	1,132	-0,243	-0,393	-0,785
1.24	0,475	0,687	1,259	-0,122	-0,220	-0,416
1.26	0,485	0,673	1,212	0,090	0,137	0,286
1.28	0,432	0,606	1,053	0,314	0,431	0,712
1.30	0,376	0,531	0,868	0,419	0,539	0,825
1.32	0,310	0,432	0,671	0,429	0,562	0,788
1.34	0,266	0,351	0,527	0,406	0,514	0,667
1.36	0,174	0,250	0,383	0,389	0,468	0,550
1.38	0,145	0,194	0,272	0,321	0,373	0,421
1.40	0,088	0,138	0,181	0,263	0,314	0,345
1.50	0,003	0,029	0,015	0,089	0,070	0,017
1.60	0,003	0,024	0,019	0,051	0,010	0,003
1.70	0,018	0,013	-0,010	0,020	0,027	-0,006
1.80	0,009	0,003	-0,026	0,023	0,005	0,015
1.90	-0,014	-0,004	-0,033	0,007	0,014	0,023
2.00	-0,009	-0,011	-0,024	-0,009	0,007	0,028
2.10	0,007	-0,009	0,018	-0,001	0,002	-0,009
2.20	-0,010	-0,002	0,048	0,007	-0,003	-0,032
2.30	0,001	0,008	0,048	0,000	0,006	-0,004
2.40	-0,002	0,007	-0,003	0,017	0,004	0,005
2.50	0,008	-0,005	-0,046	-0,011	0,005	0,017

Tabla G.2

Algunos coeficientes simulados para la diatómica cuadrupolar con
 $L/d = 0.60$ y $\rho^M = 0.4263$ a varios cuadrupolos.

R ^M	E ₀₀₀			E ₂₀₀		
	Q ^{M2}					
	0.496	1.487	1.983	0.496	1.487	1.983
0.90	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.92	0.001	0.000	0.000	-0.001	0.000	0.000
0.94	0.004	0.000	0.000	-0.005	0.000	0.000
0.96	0.018	0.001	0.001	-0.020	-0.001	-0.001
0.98	0.043	0.007	0.003	-0.047	-0.008	-0.003
1.00	0.092	0.013	0.009	-0.096	-0.014	-0.009
1.02	0.157	0.038	0.023	-0.159	-0.037	-0.022
1.04	0.241	0.074	0.048	-0.234	-0.068	-0.043
1.06	0.341	0.142	0.094	-0.316	-0.124	-0.080
1.08	0.451	0.223	0.171	-0.399	-0.180	-0.134
1.10	0.552	0.344	0.272	-0.461	-0.257	-0.197
1.12	0.681	0.468	0.389	-0.540	-0.320	-0.255
1.14	0.803	0.633	0.572	-0.590	-0.388	-0.333
1.16	0.936	0.846	0.753	-0.628	-0.462	-0.390
1.18	1.078	1.019	1.005	-0.648	-0.487	-0.434
1.20	1.221	1.259	1.296	-0.651	-0.496	-0.448
1.22	1.348	1.473	1.558	-0.619	-0.460	-0.395
1.24	1.504	1.778	1.886	-0.567	-0.397	-0.308
1.26	1.634	2.027	2.176	-0.478	-0.264	-0.163
1.28	1.734	2.130	2.311	-0.398	-0.166	-0.059
1.30	1.813	2.165	2.297	-0.333	-0.103	-0.005
1.32	1.806	2.138	2.239	-0.250	-0.048	0.050
1.34	1.822	2.070	2.152	-0.184	-0.005	0.063
1.36	1.789	1.980	2.016	-0.114	0.027	0.073
1.38	1.751	1.887	1.906	-0.056	0.070	0.100
1.40	1.725	1.790	1.792	0.010	0.093	0.098
1.50	1.445	1.378	1.315	0.228	0.143	0.095
1.60	1.166	1.082	1.056	0.260	0.113	0.080
1.70	0.960	0.903	0.888	0.162	0.073	0.049
1.80	0.825	0.817	0.809	0.093	0.036	0.023
1.90	0.778	0.779	0.776	0.033	0.010	0.009
2.00	0.779	0.782	0.762	-0.014	-0.014	-0.019
2.10	0.820	0.837	0.824	-0.053	-0.041	-0.020
2.20	0.927	0.920	0.923	-0.073	-0.040	-0.035
2.30	1.018	1.003	1.008	-0.071	-0.044	-0.032
2.40	1.061	1.083	1.090	-0.044	-0.023	-0.011
2.50	1.096	1.123	1.130	-0.007	0.003	0.008

Tabla G.2 (continuación)

R ^N	E200			E400		
	Q ^{N2}					
	0.496	1.487	1.983	0.496	1.487	1.983
0.90	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.92	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
0.94	0.005	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000
0.96	0.022	0.001	0.001	0.019	0.001	0.001
0.98	0.050	0.008	0.004	0.043	0.007	0.003
1.00	0.100	0.014	0.010	0.082	0.011	0.007
1.02	0.161	0.036	0.021	0.125	0.025	0.015
1.04	0.228	0.063	0.038	0.164	0.040	0.023
1.06	0.292	0.107	0.067	0.192	0.059	0.033
1.08	0.350	0.142	0.102	0.209	0.059	0.037
1.10	0.376	0.180	0.131	0.198	0.051	0.026
1.12	0.408	0.192	0.138	0.193	0.022	-0.005
1.14	0.390	0.174	0.125	0.149	-0.029	-0.058
1.16	0.341	0.122	0.068	0.096	-0.089	-0.109
1.18	0.252	0.016	-0.072	0.036	-0.135	-0.183
1.20	0.130	-0.191	-0.319	-0.013	-0.171	-0.217
1.22	-0.052	-0.464	-0.677	-0.018	-0.145	-0.156
1.24	-0.291	-0.869	-1.168	-0.003	-0.040	0.019
1.26	-0.567	-1.373	-1.741	0.077	0.206	0.316
1.28	-0.775	-1.616	-2.013	0.136	0.344	0.493
1.30	-0.892	-1.675	-2.006	0.136	0.367	0.493
1.32	-0.954	-1.633	-1.934	0.128	0.329	0.446
1.34	-0.974	-1.541	-1.751	0.096	0.275	0.364
1.36	-0.932	-1.388	-1.529	0.043	0.207	0.264
1.38	-0.889	-1.259	-1.387	-0.011	0.137	0.223
1.40	-0.822	-1.108	-1.189	-0.029	0.090	0.142
1.50	-0.318	-0.483	-0.488	-0.081	-0.034	-0.034
1.60	0.000	-0.163	-0.193	0.002	-0.038	-0.055
1.70	0.022	-0.042	-0.084	-0.008	-0.025	-0.038
1.80	0.043	0.004	-0.004	-0.015	-0.019	-0.042
1.90	0.044	0.023	0.014	-0.016	-0.019	-0.033
2.00	0.040	0.008	0.004	-0.003	-0.008	-0.030
2.10	0.025	-0.023	-0.033	0.000	-0.003	-0.003
2.20	0.001	-0.064	-0.088	-0.002	0.002	0.008
2.30	-0.042	-0.105	-0.128	0.004	0.005	0.010
2.40	-0.050	-0.104	-0.115	-0.005	-0.001	0.001
2.50	-0.034	-0.042	-0.045	-0.005	0.001	0.006

Tabla G.2 (continuación)

R ^m	G ₂₂₁			G ₂₂₂		
	Q ^{m,2}					
	0.496	1.487	1.983	0.496	1.487	1.983
0.90	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.92	0.000	0.000	0.000	-0.002	0.000	0.000
0.94	0.000	0.000	0.000	-0.007	-0.001	0.000
0.96	0.000	0.000	0.000	-0.030	-0.002	-0.001
0.98	-0.001	0.000	0.000	-0.061	-0.009	-0.005
1.00	-0.006	-0.001	-0.001	-0.084	-0.014	-0.009
1.02	-0.017	-0.007	-0.004	-0.092	-0.018	-0.015
1.04	-0.037	-0.017	-0.013	-0.089	-0.022	-0.014
1.06	-0.067	-0.039	-0.029	-0.069	-0.030	-0.015
1.08	-0.099	-0.076	-0.064	-0.074	-0.012	-0.007
1.10	-0.133	-0.131	-0.112	-0.083	-0.006	0.003
1.12	-0.168	-0.194	-0.169	-0.077	0.010	0.000
1.14	-0.212	-0.272	-0.259	-0.045	0.003	-0.014
1.16	-0.255	-0.361	-0.339	-0.053	-0.006	-0.033
1.18	-0.299	-0.431	-0.451	-0.056	-0.013	-0.039
1.20	-0.339	-0.503	-0.566	-0.034	-0.050	-0.033
1.22	-0.353	-0.564	-0.627	-0.053	-0.048	-0.078
1.24	-0.363	-0.632	-0.692	-0.068	-0.063	-0.104
1.26	-0.372	-0.638	-0.702	-0.056	-0.083	-0.120
1.28	-0.346	-0.610	-0.689	-0.061	-0.083	-0.120
1.30	-0.339	-0.577	-0.639	-0.056	-0.084	-0.118
1.32	-0.303	-0.520	-0.577	-0.052	-0.094	-0.140
1.34	-0.258	-0.462	-0.519	-0.048	-0.096	-0.130
1.36	-0.225	-0.410	-0.453	-0.028	-0.094	-0.123
1.38	-0.184	-0.367	-0.393	-0.039	-0.095	-0.121
1.40	-0.157	-0.305	-0.345	-0.024	-0.081	-0.097
1.50	-0.044	-0.148	-0.183	-0.027	-0.059	-0.079
1.60	-0.005	-0.090	-0.120	-0.012	-0.033	-0.056
1.70	0.007	-0.077	-0.093	-0.026	-0.038	-0.028
1.80	-0.007	-0.061	-0.095	-0.009	-0.022	-0.031
1.90	-0.007	-0.067	-0.090	-0.010	-0.015	-0.024
2.00	-0.009	-0.067	-0.078	-0.005	-0.013	-0.016
2.10	-0.016	-0.057	-0.072	-0.004	-0.002	-0.010
2.20	-0.021	-0.033	-0.064	-0.008	-0.008	0.000
2.30	-0.022	-0.022	-0.031	0.006	0.002	0.003
2.40	-0.009	-0.003	-0.022	0.002	0.000	-0.008
2.50	-0.004	-0.002	-0.003	-0.011	-0.001	-0.005

Tabla G.2 (continuación)

R ⁿ	E+20			E+40		
	Q ^{n,2}			Q ^{n,2}		
	0.496	1.487	1.983	0.496	1.487	1.983
0.90	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
0.92	-0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
0.94	-0.005	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000
0.96	-0.021	-0.001	-0.001	0.020	0.001	0.001
0.98	-0.047	-0.007	-0.003	0.043	0.007	0.003
1.00	-0.086	-0.012	-0.008	0.075	0.010	0.006
1.02	-0.127	-0.025	-0.014	0.103	0.018	0.010
1.04	-0.162	-0.037	-0.020	0.118	0.021	0.011
1.06	-0.178	-0.050	-0.026	0.110	0.021	0.007
1.08	-0.178	-0.039	-0.021	0.081	-0.006	-0.011
1.10	-0.144	-0.012	0.007	0.020	-0.049	-0.053
1.12	-0.109	0.041	0.063	-0.042	-0.113	-0.119
1.14	-0.023	0.139	0.163	-0.147	-0.223	-0.228
1.16	0.086	0.273	0.281	-0.265	-0.360	-0.346
1.18	0.210	0.395	0.462	-0.368	-0.449	-0.487
1.20	0.331	0.571	0.666	-0.439	-0.550	-0.596
1.22	0.434	0.701	0.817	-0.452	-0.522	-0.547
1.24	0.524	0.813	0.921	-0.372	-0.343	-0.289
1.26	0.545	0.822	0.922	-0.150	0.068	0.192
1.28	0.526	0.740	0.804	0.051	0.385	0.591
1.30	0.482	0.638	0.684	0.195	0.517	0.684
1.32	0.410	0.520	0.558	0.276	0.554	0.694
1.34	0.332	0.418	0.431	0.312	0.523	0.638
1.36	0.231	0.299	0.325	0.316	0.461	0.511
1.38	0.148	0.205	0.230	0.317	0.407	0.443
1.40	0.043	0.122	0.163	0.298	0.312	0.338
1.50	-0.147	-0.044	0.002	-0.041	0.028	0.042
1.60	0.004	-0.001	0.018	-0.005	0.023	-0.010
1.70	0.003	-0.013	-0.004	0.000	0.004	-0.002
1.80	0.004	-0.026	-0.015	-0.006	0.015	0.003
1.90	-0.004	-0.012	-0.029	-0.005	-0.001	0.011
2.00	-0.006	-0.023	-0.023	-0.004	0.017	0.011
2.10	-0.007	-0.011	-0.003	0.005	0.005	0.005
2.20	0.011	0.018	0.020	-0.024	-0.008	-0.011
2.30	0.021	0.027	0.034	-0.008	0.001	-0.006
2.40	0.003	0.021	0.007	0.018	0.006	-0.003
2.50	-0.006	-0.012	-0.013	-0.005	0.020	-0.006