

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
Dpto. Química Física I



**TEORIA Y SIMULACION
DE
SISTEMAS ASOCIATIVOS**

**FERNANDO BRESME FERNANDEZ
MADRID, 1997**

2167

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
Dpto. Química Física I



TEORIA Y SIMULACION DE SISTEMAS ASOCIATIVOS

Memoria que presenta
Fernando Bresme Fernández
para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

MADRID, Marzo de 1997

Directores:
José Luis Fernández Abascal
Enrique Lomba García

Prefacio

Como suele ocurrir en la investigación científica actual, los resultados finales de un proyecto pueden diferir considerablemente del planteamiento inicial. Mis intereses se centraron en un principio en el estudio del agua. El empleo de un modelo de fuerzas centrales parecía bastante atractivo, ya que en contextos teóricos se simplifica notablemente el estudio de un sistema tan complejo. Sin embargo las vías convencionales no permiten llegar a una solución razonable del problema, y frecuentemente se ha de recurrir a aproximaciones empíricas que no son deseables en un tratamiento teórico. En realidad el modelo de fuerzas centrales considera el agua como una mezcla en la que no tiene porqué existir a priori la molécula de agua. Hecho que por otra parte ha sido asumido como cierto por diferentes autores. En tal caso el agua se podría considerar como un caso particular de un problema más general, el de una reacción de asociación, de forma que las moléculas de agua serían un producto de dicha reacción. Este enfoque conecta con un área aparentemente poco relacionada, como es la de los sistemas asociativos, que ha observado un interés creciente en los últimos años, gracias entre otros, a los trabajos de Wertheim. Así teniendo en cuenta modelos asociativos se puede tratar una fenomenología muy rica, característica de sistemas muy diferentes, en los que la asociación es el nexo que los une, y de los que el agua es un ejemplo representativo.

Durante estos años he tenido la suerte de colaborar con colegas muy valiosos, tanto personal como profesionalmente, cuya experiencia y enfoques han enriquecido mi visión de la mecánica estadística. En primer lugar me gustaría citar a mis mentores, José Luis Fernández Abascal y Enrique Lomba García, que me introdujeron en el mundo de la simulación y de las ecuaciones integrales. Este trabajo se ha desarrollado en un clima de estímulo y libertad para escoger los problemas a estudiar, lo que sin duda ha redundado en el resultado final del mismo. En este camino que es la ciencia he tenido como compañeros de viaje a, Juan Carlos Gil Montoro, Eduardo Enciso Rodríguez, Carlos Vega de las Heras, Bjørn Hafskjold, Signe Ratkje, y otros muchas personas que he encontrado en diferentes estaciones, y con quienes me une la suerte de disfrutar resolviendo problemas científicos. Quiero mencionar especialmente a José Manuel Bresme Fernández, cuyas valiosas observaciones en diferentes aspectos me han sido muy útiles.

Buena parte de este trabajo ha sido posible gracias a la concesión de una beca Predoctoral de la Universidad Complutense, así como al proyecto de investigación PB93-0085, de la DGICYT de España. Mis estudios de Dinámica de No equilibrio han sido generosamente financiados por NAVF y por el "Center of Light Metals of Excellence" perteneciente al "Norwegian Institute of Technology". Estos estudios se realizaron en el Departamento de

Química-Física de la Universidad Noruega de Ciencia y Tecnología de Trondheim. Quiero agradecer la hospitalidad dispensada durante mi estancia en dicho Departamento, que hicieron de la misma una bella experiencia.

Por último quiero dedicar este trabajo a mis padres, Emiliano y Avelina, que siempre me han apoyado y creído en mi trabajo.

Contenidos

1	Introducción	1
1.1	Motivación	1
1.2	Objetivos	3
1.3	Esquema de esta Tesis Doctoral	4
2	Fundamentos	7
2.1	Fundamentos de Mecánica Estadística	7
2.2	Reacciones de asociación química	12
2.3	Fundamentos de Termodinámica de No Equilibrio	16
3	Métodos de la Mecánica Estadística: Ecuaciones Integrales	21
3.1	Introducción	21
3.2	Ecuación Integral Ornstein-Zernike	21
3.3	Resolución de la ecuación Ornstein-Zernike: La relación de cierre	23
3.4	Renormalización de la ecuación Ornstein-Zernike	24
3.5	Métodos numéricos	27
3.6	Tratamiento de la asociación química mediante la ecuación Ornstein-Zernike	30
3.7	Equivalencia entre el límite de asociación completa y el tratamiento RISM .	32
4	Métodos de la Mecánica Estadística: Simulación	35
4.1	Introducción	35
4.2	Aspectos Generales	36
4.2.1	Condiciones de Contorno Periódicas	36
4.2.2	Truncamiento del potencial de interacción. Correcciones de largo alcance	38
4.2.3	Correcciones de largo alcance en sistemas cargados. Método de las sumas de Ewald.	39
4.3	Método de Monte Carlo	45
4.3.1	Simulación Monte Carlo en el colectivo canónico	45
4.3.2	Simulación Monte Carlo en el colectivo de Gibbs	47
4.3.3	Simulación Monte Carlo en sistemas asociativos	49
4.4	Dinámica Molecular de Equilibrio	51
4.4.1	Generación de la trayectoria	52
4.4.2	Método del Paso de Tiempo Múltiple	53

4.5	Análisis de las configuraciones. Obtención de propiedades de equilibrio . . .	56
4.5.1	Propiedades estructurales y termodinámicas	56
4.5.2	Propiedades dinámicas	58
4.6	Dinámica Molecular de No Equilibrio	60
4.6.1	El algoritmo de intercambio de calor	61
4.6.2	Equilibrio local y ecuación de estado	64
4.6.3	Generación de Interfases. Diagrama de Fases	66
5	Asociación química en sistemas simples	69
5.1	Introducción	69
5.2	Modelado de la asociación química	70
5.3	Influencia de los parámetros del potencial en la reacción de asociación . . .	72
5.4	La reacción de asociación en el caso $D_2^* = 0$	74
5.4.1	Análisis de la reacción homogénea	75
5.4.2	Análisis de la reacción heterogénea	81
5.5	La reacción de asociación en el límite de asociación completa	83
5.6	Efecto de la polidispersidad en las propiedades termodinámicas del sistema	88
5.7	Comparación con sistemas moleculares reales	92
6	Un caso especial de asociación química. El modelo primitivo restringido en las proximidades de la región crítica.	97
6.1	Introducción	97
6.2	Diagrama de Fases del Modelo Primitivo Restringido	98
6.3	Simulación MC del RPM en la región crítica	101
6.4	La estructura del RPM en la fase de vapor	104
6.5	Análisis de la agregación del RPM en la fase de vapor	108
6.6	Funciones puente del RPM en el régimen de baja densidad	115
6.7	Teoría de ecuaciones integrales para el RPM	118
6.8	Resultados teóricos del RPM cerca de la región crítica	121
6.8.1	Funciones de correlación par y funciones puente.	121
6.8.2	Energía interna, factor de compresibilidad y coeficiente de actividad.	125
7	Influencia de la asociación en el equilibrio líquido-vapor de sistemas simples	129
7.1	Introducción	129
7.2	Análisis de la estabilidad de sistemas asociativos	130
7.2.1	Influencia de la distancia de enlace	131
7.2.2	Dependencia con la profundidad del pozo asociativo	133
7.3	Estabilidad del sistema en el límite de asociación completa	136
7.4	Obtención de la coexistencia líquido-vapor mediante simulación MC en el colectivo Gibbs	138
7.4.1	Leyes de escala	140

8	El agua	145
8.1	Introducción	145
8.2	El agua, un líquido anómalo	146
8.3	Propiedades de la molécula de agua	147
8.4	El enlace de hidrógeno	149
8.5	Modelado mecano-estadístico del agua	150
8.6	Modelos efectivos de interacción para el agua	152
8.7	Potencial de Fuerzas centrales para el agua.	154
8.7.1	Descripción de la molécula	155
8.7.2	Contribución intermolecular	157
8.7.3	Análisis del dímero (H_2O) ₂	160
9	Simulación mediante Dinámica Molecular de un modelo de fuerzas cen-	
	trales para el agua	165
9.1	Introducción	165
9.2	Propiedades a temperatura ambiente	165
9.2.1	Propiedades termodinámicas	167
9.2.2	Resultados estructurales	169
9.2.3	Propiedades Dinámicas	174
9.2.4	Propiedades dieléctricas	178
9.3	Diagrama de fases del CFM del agua	184
9.4	Propiedades del líquido en la línea de saturación	191
9.4.1	Aspectos dinámicos y estructurales	191
9.4.2	Dinámica de no equilibrio del agua	196
10	Teoría de modelos del agua	201
10.1	Introducción	201
10.2	Modelado de la reacción de asociación	203
10.3	Estudio de un modelo neutro del agua	205
10.4	Análisis del modelo cargado	210
10.5	El modelo de fuerzas centrales del agua en el límite de asociación completa	213
10.5.1	Resultados termodinámicos y estructurales	213
10.5.2	Constante dieléctrica longitudinal estática	218
11	Resumen y Conclusiones	221
	Bibliografía	227
A	Expresiones para el empleo del Método de Paso de Tiempo Múltiple	255
B	Desarrollo en serie de la energía libre. Aproximaciones ORPA y MSA	257
C	Resultados de propiedades termodinámicas y estructurales del RPM en el régimen de baja densidad.	261

D Resultados de propiedades termodinámicas del modelo LJ/asoc	265
E Resultados de propiedades de coexistencia del modelo LJ/asoc	269

Capítulo 1

Introducción

1.1 Motivación

Los sistemas asociativos son aquéllos cuyos componentes se pueden organizar en estructuras más complejas. Estas estructuras pueden estar constituidas por unos pocas partículas o por muchas, con lo que en general consideraremos sistemas moleculares simples y polímeros. Así pues hablar de sistemas asociativos es hablar de enlace químico. En principio el tratamiento riguroso del enlace químico es un problema de origen mecano-cuántico. Sin embargo la mecánica estadística proporciona un contexto clásico en el que se puede tratar este problema. Para ello tan solo se precisa la definición de un modelo que incorpore la posibilidad de que las partículas se asocien entre sí, alternativa considerada por Boltzmann hace un siglo [Boltzmann (1898)], y de la que se pueden encontrar ejemplos representativos [Andersen (1974), Høye y Olaussen (1980)]. Pero, ¿porqué estudiar modelos asociativos?. La asociación entre especies da lugar a la agregación, fenómeno que aparece en muy diferentes contextos. Nucleación, gelificación, vulcanización, polimerización, asociación química, ..., etc. Muchos sistemas en los que la asociación está presente muestran una rica fenomenología. Por ejemplo, en el caso de sistemas coloidales, la fase líquida se puede tornar inestable en determinadas circunstancias [Gast y col. (1983), Lekkerkerker y col. (1992), Leal Calderón y col. (1993), Pusey y col. (1994)]. Los sistemas iónicos, al igual que algunos metales líquidos y ciertos sistemas poliméricos, muestran una gran asimetría en la curva de coexistencia, al contrario de lo que se observa en la mayoría de los sistemas simples, como el argón [Kirshenbaum y col. (1962), Johanny (1978), Hensel (1990), Levelt-Sengers y Given (1993), Pitzer (1995)]. Además en determinadas disoluciones de electrolitos, se observa la aparición de un mínimo de conductividad [Bockris y Reddy (1970)], cuya existencia está directamente relacionada con el fenómeno de la asociación iónica. A priori no es fácil imaginar un medio que permita tratar la fenomenología característica de sistemas tan diferentes, empleando una misma base. No obstante esta tarea es relativamente simple, si el problema se plantea en el contexto de la asociación química. Consideremos un sistema de dos componentes A y B, que se pueden asociar entre sí para dar moléculas diatómicas,



Si las especies A y B no reaccionan entre sí, es decir no se asocian, el modelo considerado sería el de un sistema atómico, como por ejemplo una mezcla argón / xenón. Supongamos que la reacción se desplaza completamente hacia los productos, en tal caso el modelo sería representativo de un sistema molecular, como por ejemplo el N_2 . En el caso que la reacción no se desplace completamente hacia los productos, el sistema resultante sería una mezcla de especies atómicas y moleculares. Se puede ir más allá, y considerar la posibilidad de polimerización de las especies en estructuras mayores que el dímero. Un modelo de este tipo permite considerar sistemas poliméricos, que en general serán polidispersos. Así pues, parece en principio posible, modelar en términos de reacciones de asociación un amplio rango de sistemas, desde sistemas moleculares, como moléculas diatómicas o el agua, hasta sistemas poliméricos.

Para describir las reacciones de asociación introducidas más arriba se precisa un modelo. Quizá los modelos asociativos más extendidos son los del tipo *centros asociativos*, empleados por Wertheim en el desarrollo de sus teorías sobre dimerización y polimerización [Wertheim (1984), Wertheim (1986)]. Este tipo de potenciales ha sido considerado por cierto número de autores [Jackson y col. (1988), Chapman y col. (1988), Johnson y Gubbins (1992), Walsh y Gubbins (1993), Sear y Jackson (1995)], desde una perspectiva puramente teórica y de simulación. Una segunda familia de modelos es la denominada de *fuerzas centrales*. El atractivo de estos modelos reside en que el cálculo de la interacción entre partículas depende exclusivamente de la distancia, en contraste con la dependencia más compleja de los potenciales de centros asociativos. Quizá el modelo paradigmático del tratamiento de fuerzas centrales es el propuesto por Lemberg y Stillinger (1975) para describir el agua líquida. El tratamiento de sistemas asociativos presentado en este trabajo se basa en su totalidad en modelos de fuerzas centrales. Es importante destacar que estos modelos han merecido hasta el momento poca atención en comparación con los de centros asociativos.

En la discusión anterior está contenida de una manera implícita la naturaleza del problema a tratar. Nos referimos a que el tratamiento de fuerzas centrales es de tipo atómico. Los problemas atómicos presentan ventajas indudables en el contexto de la mecánica estadística. En particular el empleo de métodos como las ecuaciones integrales o simulación se torna tremendamente sencillo. En este sentido los sistemas asociativos representan una alternativa elegante para estudiar sistemas moleculares en el contexto de la ecuación integral Ornstein-Zernike (1914) atómica. En particular, este tratamiento resulta equivalente a aproximaciones que consideran la molécula explícitamente, como la ecuación integral Ornstein-Zernike centro-centro [Hansen y McDonald (1991)], también conocida como RISM-OZ. La diferencia esencial entre estas dos metodologías reside en que en el tratamiento asociativo, las correlaciones intramoleculares están incorporadas en el potencial de interacción, mientras que en el tratamiento RISM-OZ, éstas están contenidas en la ecuación integral. En lo que respecta a los métodos de simulación, en concreto la dinámica molecular [Haile (1992)], las simulaciones de sistemas moleculares no requieren el empleo de métodos específicos destinados a conservar la geometría molecular. El estudio de las reacciones de asociación, precisa el empleo de un método que permita tratar el sistema en el mínimo de energía libre. En este sentido las simulaciones basadas en el método de Monte Carlo [Allen y Tildesley (1987)], y los métodos de ecuaciones integrales se revelan como la alternativa idónea para alcanzar este fin.

1.2 Objetivos

El objetivo de este trabajo se puede considerar que es doble. Por un lado se se trata de estudiar la influencia de la asociación en las propiedades estructurales, termodinámicas y de coexistencia de sistemas simples. Asimismo se consideran modelos de electrolitos, en concreto el *modelo primitivo restringido* (RPM), en las proximidades del punto crítico. Los sistemas iónicos presentan una fenomenología muy rica en esta región del diagrama de fases. Con este estudio pretendemos entender entre otras cosas, qué diferencia realmente a un sistema iónico de un sistema simple, o porqué sistemas como los haluros alcalinos, metales líquidos, o sistemas poliméricos, cuentan entre sus características más relevantes con curvas de curvas de coexistencia muy asimétricas. Asimismo se considera el tratamiento mediante ecuaciones integrales del RPM en la región crítica, para el que hasta la fecha, no existe una alternativa teórica adecuada. Otro objetivo del trabajo consiste en tratar sistemas moleculares (desde sistemas simples a sistemas fuertemente anisotrópicos) desde una perspectiva atómica. En concreto, se considera la posibilidad de tratar teóricamente sistemas moleculares simples, como el nitrógeno y los halógenos, así como sistemas complejos, como el agua. En este último caso el término asociación tiene un doble significado. Por un lado se considera la asociación química que conduce a moléculas de agua. En segundo lugar se considera el agua como líquido "asociado". Éste término se refiere a la capacidad de la molécula de agua de formar enlaces de hidrógeno con otras moléculas, hecho que confiere al líquido propiedades únicas. Como se ha mencionado anteriormente el rasgo común que une a sistemas tan aparentemente diferentes en un estudio común, es el carácter asociativo de los mismos.

Para abordar el estudio de los problemas arribar mencionados, se ha escogido una alternativa clásica basada en el formalismo de la Mecánica Estadística. En la resolución de cualquier problema mecano-estadístico se precisa en primer lugar establecer las leyes que gobiernan las interacciones del sistema. Para ello se ha de definir una función hamiltoniana. En lo que respecta a la notación hemos empleado a lo largo del texto el término hamiltoniano para definir ésa función. Se ha de entender en cualquier caso que con ello nos referimos a la función clásica y no cuántica. En cuanto a la funcionalidad de los potenciales de interacción a utilizar, estos presentan una contribución asociativa, que permite la formación de enlaces entre partículas. Normalmente se considera que los potenciales que dan lugar a un enlace químico son tremendamente energéticos en comparación con interacciones de carácter dispersivo. En este trabajo se utiliza el término asociación química en un sentido más amplio y se consideran también potenciales asociativos cuya interacción es del orden de $k_B T$. La interacción asociativa que consideraremos es del tipo oscilador armónico lo que permite contemplar los grados de libertad intramoleculares (vibración) de una forma sencilla. Una peculiaridad importante de estos potenciales reside en que las contribuciones asociativas y no asociativas están separadas de forma inequívoca. Este hecho es la base de un tratamiento, propuesto en este trabajo, que combinado con la ecuación integral Ornstein-Zernike atómica, permite alterar el equilibrio de las reacciones de asociación de una forma simple. En este trabajo propondremos modelos asociativos sencillos que permitan dar respuesta a las preguntas planteadas más arriba. Se considera un potencial Lennard-Jones asociativo ($LJ/asoc$) que representa una extensión natural del

modelo Lennard-Jones, ampliamente utilizado en el estudio de sistemas atómicos. En segundo lugar consideramos un modelo de fuerzas centrales del agua. Puesto que el agua es un sistema singular, es difícil proponer un hamiltoniano que no sea en sí mismo específico. Así uno de nuestros objetivos es plantear un modelo del tipo descrito más arriba, y que al mismo tiempo permita describir cuantitativamente el agua líquida. Queremos recalcar que no existen hasta la fecha modelos de fuerzas centrales para el agua comparables a modelos rígidos como el SPCE o el TIP4P. Sin embargo la alternativa de un modelo de fuerzas centrales es atractiva en sí misma pues permite considerar entre otras cosas, las vibraciones intramoleculares, así como la disociación y la polarización, ésta última a un nivel efectivo, de la molécula de agua.

1.3 Esquema de esta Tesis Doctoral

Antes de discutir el esquema de este trabajo conviene hacer algún comentario sobre la notación empleada en el mismo. En lo que respecta a las siglas empleadas, se han escogido las denominaciones más comunes en la bibliografía. Por ejemplo para referirnos a potenciales de fuerzas centrales hemos empleado CFM, que corresponde a la denominación inglesa, *central force model*. En éste mismo sentido se han empleado las siglas, MD (dinámica molecular), NEMD (dinámica molecular de no equilibrio), o RPM (modelo primitivo restringido).

En el capítulo 2 se presentan los fundamentos en que se basa este trabajo. En primer lugar se recogen ideas básicas de mecánica estadística. He tratado de resumir al máximo el formalismo, que por otro lado se puede encontrar en excelentes libros [Hill (1956), McQuarrie (1976), Hansen y McDonald (1991), March y Tosi (1976), Friedman (1962)], y muchos otros que he consultado con menor asiduidad que los anteriores. Asimismo en el capítulo 2 se recogen conceptos fundamentales en el tratamiento de sistemas asociativos. Las definiciones de conceptos como *saturación estérica*, *límite de asociación completa*, *reacción homogénea o reacción heterogénea*, que serán empleadas a lo largo del texto, se recogen en la sección 2.2. El primer capítulo se cierra con una breve discusión de Termodinámica de No Equilibrio. Aunque este trabajo no trata en particular de éste tema, sí se emplean herramientas como la Dinámica Molecular de No Equilibrio. Puesto que estos métodos son bastante recientes he creído conveniente introducir la base teórica de los mismos.

Los capítulos 3 y 4 describen los métodos de ecuaciones integrales y simulación empleados en esta Tesis Doctoral. En lo que respecta a ecuaciones integrales se explican conceptos básicos como la ecuación integral Ornstein-Zernike, y la relación de cierre. Asimismo, el capítulo 3 incluye los métodos numéricos empleados para resolver las ecuaciones integrales que en este trabajo, se basan en el procedimiento de Newton-Raphson propuesto por Gillan. Dado que se trata con sistemas cargados se explica el procedimiento de la renormalización, que es importante no solo en la resolución práctica del problema, sino también en la definición de las aproximaciones teóricas. En el capítulo 3 hemos incluido una sección que se ha de considerar un resultado de este trabajo. Describimos un método numérico nuevo, basado en un procedimiento del tipo Newton-Raphson, que permite estudiar la reacción de asociación química en el límite de asociación completa. De esta manera,

es posible resolver sistemas moleculares desde un enfoque atómico y como se verá en el capítulo 3, en determinadas circunstancias, el tratamiento es equivalente a uno del tipo RISM-OZ. En el capítulo 4 se revisan conceptos y técnicas empleados en simulación. Se consideran simulaciones de Monte Carlo en el colectivo canónico y en el colectivo de Gibbs, y se comentan las especificidades de las mismas en el caso de sistemas asociativos. Asimismo se ha utilizado Dinámica Molecular de Equilibrio y de No Equilibrio. En este último caso se explica el algoritmo de intercambio de calor, y su utilidad en el cálculo de propiedades como la conductividad térmica así como en la obtención de la ecuación de estado y generación de interfases. Este método se revela como una alternativa idónea para obtener diagramas de coexistencia de sistemas complejos como el agua. Parte de la información contenida en este capítulo se puede encontrar en textos clásicos como *Theory and simulation of simple liquids* de Allen y Tildesley (1987), y otros menos conocidos como *Computer simulation and the statistical mechanics of adsorption* de Nicholson y Parsonage (1982), *Molecular Dynamics simulations: Elementary methods* de Hayle (1992) y *Computational Statistical Mechanics* (1991) de Hoover. Asimismo se ha incluido información procedente de otras fuentes, fundamentalmente artículos, e ideas basadas en mi propia experiencia en la simulación de fases condensadas.

Los capítulos 5-7 recogen trabajo original sobre sistemas asociativos. En los mismos se trata de responder a algunas de las preguntas planteadas anteriormente. El capítulo 5 se dedica al análisis de la reacción de asociación, modelada mediante un potencial Lennard-Jones asociativo (LJ/asoc). Se analizan exhaustivamente mediante simulaciones MC, las propiedades termodinámicas, estructurales, así como el tipo de productos resultantes de la reacción de asociación. Se consideran cuestiones como el cumplimiento del principio de congruencia, y la validez del concepto de límite de asociación completa como definición de un estado en el que el sistema presenta propiedades similares a las de un fluido molecular. No menos importante se investiga la conveniencia de una aproximación teórica sencilla como la teoría de la cadena hiperreticulada (HNC), en la descripción del modelo LJ/asoc. En el capítulo 6 nos ocupamos de un caso especial de asociación química, nos referimos al modelo RPM. En este caso investigamos mediante simulaciones MC las propiedades del RPM en la región crítica, con especial énfasis en el análisis de la agregación que presenta éste modelo en esas condiciones. El capítulo contiene un estudio detallado de diferentes aproximaciones teóricas, basadas en la ecuación integral Ornstein-Zernike. Con este estudio se pretenden encontrar alternativas teóricas que permitan considerar una región del diagrama de fases, donde la mayoría de las aproximaciones son incapaces de dar soluciones. El capítulo 7 considera la influencia de la asociación en el equilibrio de fases. Se puede considerar como un capítulo unificador de los dos anteriores, y en el mismo se muestra que en lo que respecta a las propiedades de coexistencia el modelo RPM no es radicalmente diferente de un modelo LJ/asoc. Se propone una explicación a la asimetría de la curva de coexistencia observada en sistemas iónicos y metales líquidos.

En lo que se puede considerar una segunda parte del trabajo nos ocupamos de un sistema de gran importancia, el agua. Este estudio se extiende a lo largo de los capítulos 8-10. En el primero de ellos se justifica la elección de un sistema como el agua y se propone un modelo de fuerzas centrales para describir las propiedades del líquido. Éstas se investigan en el capítulo 9, donde se consideran propiedades estructurales, dinámicas, dieléctricas, de

coexistencia, y cuestiones como la existencia o no de un máximo de densidad en el modelo. En el capítulo 10 se investigan modelos del agua. Éste capítulo aborda el problema del agua desde la óptica de una reacción química, y en tal sentido supone la conexión necesaria con la filosofía del trabajo. Se investiga la validez de la alternativa teórica atómica en la resolución de sistemas moleculares anisotrópicos. En particular sistemas que presentan interacciones de enlace de hidrógeno. Finalmente se explora el límite de asociación completa como medio para resolver un problema que se remonta a los primeros trabajos de Lemberg y Stillinger (1976). Nos referimos a la incapacidad de la teoría HNC para predecir correctamente la geometría de la molécula de agua.

El resumen y conclusiones más relevantes obtenidas en esta Tesis Doctoral finalizan este trabajo.

Capítulo 2

Fundamentos

2.1 Fundamentos de Mecánica Estadística

La Mecánica Estadística proporciona un formalismo que relaciona las propiedades termodinámicas y estructurales de un sistema con su hamiltoniano. Consideramos un sistema compuesto de N partículas que ocupan un volumen V , por lo tanto a una densidad $\rho = N/V$, y a una temperatura T , es decir, consideramos el colectivo canónico. Se considera asimismo que el sistema puede estar compuesto de un número cualquiera de especies, y que éstas pueden estar cargadas. En tal caso la *condición de electroneutralidad*, impone una restricción sobre las densidades de cada una de las especies de forma que, $\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} Z_{\alpha} = 0$. En lo que sigue no haremos referencia explícita a las especies del sistema ni a sistemas cargados, por lo que la deducción se considera general para cualquier sistema, excepto que se indique lo contrario.

Dentro del colectivo canónico se define la densidad de probabilidad $f^N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ ¹, que es función de la posición $\mathbf{r}^N = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$ y los momentos $\mathbf{p}^N = \{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}$,

$$f^N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{\exp(-H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)/k_B T)}{\int \dots \int \exp(-H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)/k_B T) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N} \quad (2.1)$$

La integral de f^N sobre posiciones y momentos, representa la probabilidad de que el sistema se encuentre en un determinado punto del espacio de fases, estando éste definido por todos los posibles valores de posiciones y momentos que puede adoptar el sistema. Consideremos el hamiltoniano,

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N u_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (2.2)$$

donde se considera que el potencial total se puede descomponer en una suma de potenciales pares. En lo que sigue nos referiremos al sumatorio sobre potenciales pares de la expresión (2.2) como $U^N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. En la expresión (2.2) no se han considerado grados internos de libertad, ya que éstos son irrelevantes para nuestra discusión posterior. Deducimos a

¹La densidad de probabilidad presenta una dependencia temporal que está gobernada por el Teorema de Liouville. En lo que sigue no incluimos dicha dependencia.

continuación expresiones explícitas para la energía interna, función de distribución par y presión. Teniendo en cuenta que en un líquido monoatómico a temperatura T , la energía cinética por grado de libertad es $k_B T/2$, la energía total del sistema se puede expresar como,

$$E = \frac{3}{2} k_B T + \langle U \rangle \quad (2.3)$$

donde $\langle U \rangle$ denota la energía potencial media (o energía configuracional) que se puede obtener a través de la relación,

$$\langle U \rangle = \frac{\int \cdots \int \exp(-U^N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T) U^N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N}{Z} \quad (2.4)$$

siendo Z la función de partición, definida por el denominador de la expresión (2.1). Teniendo en cuenta que el potencial de interacción se puede expresar como una suma de interacciones pares la expresión anterior se puede reescribir en la forma,

$$\langle U \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \int \int U(r_{12}) \left[\frac{\int \cdots \int \exp(-U^N(\mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T) d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N}{Z} \right] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.5)$$

donde el término $N(N-1)/2$ tiene en cuenta todas las interacciones pares que contribuyen de igual forma a $\langle U \rangle$. La expresión (2.5) relaciona la energía de exceso con el potencial U . De la misma manera se puede establecer una relación entre este potencial y la concentración local del sistema, que viene dada por la función de correlación par, $g(r)$. Según Zernike y Prins (véase [March y Tosi (1976)]), $g(r)$ se define mediante la relación, $\rho g(r) dr$, que representa el número total de átomos en una capa esférica de radio r y ancho dr , centrada en un átomo que se toma como origen. La función $g(r)$ se puede expresar en términos del potencial de fuerza media $w(r)$, que representa el trabajo necesario para acercar dos partículas desde una distancia infinita hasta una distancia, r ,

$$g(r) = \exp(-w(r)/k_B T) \quad (2.6)$$

luego a distancia $r \rightarrow \infty$, $g(r) \rightarrow 1$. Aunque la función $g(r)$ se ha representado exclusivamente en términos de la distancia entre partículas, r , en el caso de sistemas moleculares sería preciso en general, incluir coordenadas dependientes de la orientación. No obstante puesto que la discusión posterior trata con potenciales del tipo de fuerzas centrales se incluirá únicamente la dependencia con r . La ecuación fundamental que relaciona $g(r)$ con el modelo de potencial es (para un sistema homogéneo),

$$-\rho^2 g(r_{12}) = \frac{N!}{(N-2)!} \frac{\int \exp(-U^N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T) d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N}{\int \exp(-U^N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N} \quad (2.7)$$

Si en la relación anterior se sustituye g por su valor, dado en la ecuación (2.6), resulta una expresión muy similar a la que se obtendría para la energía libre [Friedman (1971)], lo que pone de manifiesto que w es una energía libre local de la misma forma que ρg es una concentración local. La función de correlación par, $g(r)$, juega un papel importante en la mecánica estadística, dada su estrecha vinculación con el experimento. En particular

ésta se puede evaluar indirectamente a partir de difracción de rayos-X o experimentos de difracción de neutrones (véanse referencias contenidas en [March y Tosi (1976)]). En el caso concreto de sistemas de varias especies, las funciones de correlación par se pueden obtener combinando difracción de rayos-X y de neutrones, o recurriendo en este último caso al método de la sustitución isotópica [Enderby y Neilson (1980)]. A partir de la función de correlación par se pueden obtener las propiedades termodinámicas de una manera sencilla. Por ejemplo, la energía interna se puede expresar como,

$$\langle U \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \int \int u(r_{12}) \frac{(N-2)!}{N!} \rho^2 g(r_{12}) dr_1 dr_2 = \frac{1}{2} \rho^2 V \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.8)$$

En el caso en que se consideren varias especies se llega a la siguiente expresión general para la energía en términos de la función de distribución,

$$\langle U \rangle = \frac{V}{2} \sum_{\alpha, \beta} \rho_\alpha \rho_\beta \int_0^\infty u_{\alpha\beta}(r) g_{\alpha\beta}(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.9)$$

De una forma similar se puede obtener la ecuación de estado utilizando en este caso el teorema del virial, que relaciona la energía cinética, E_k , con el virial de las fuerzas. En el caso de una gas ideal $2E_k = 3PV$. La expresión final para la presión en términos de la función de correlación es como sigue,

$$P = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} k_B T - \frac{2\pi}{3} \sum_{\alpha, \beta} \rho_{\alpha} \rho_{\beta} \int_0^\infty \frac{\partial u_{\alpha\beta}(r)}{\partial r} g_{\alpha\beta}(r) r^3 dr \quad (2.10)$$

A partir de la energía interna es posible obtener la energía libre de Helmholtz y sus magnitudes termodinámicas derivadas, como la entropía y la presión,

$$A = - \int P dV = T \int E d(1/T) \quad (2.11)$$

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad (2.12)$$

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \quad (2.13)$$

La presión obtenida de esta manera y a través de la ecuación (2.10), se puede utilizar como test de consistencia en tratamientos teóricos. Por ejemplo la ecuación integral HNC es consistente en ése sentido, mientras que otras teorías como la PY o RHNC no lo son. Algunas teorías como la HMSA [Zerah y Hansen (1986)] se basan en la imposición de una relación de consistencia que no cumple de por sí ninguna relación de cierre habitual. Esta consiste en la consistencia entre la ruta del virial (ec. 2.10) y la ruta de la compresibilidad isoterma, deducida del teorema de fluctuación (ver (2.17) más abajo).

Existe aún una deducción más fundamental para la ecuación de estado, que no requiere el conocimiento de $g(r)$ y de $u(r)$. Además no es preciso suponer que el potencial de interacción es par aditivo. Esta deducción que introduce la compresibilidad isoterma utiliza

el colectivo gran canónico en lugar del canónico empleado anteriormente. La función de distribución de probabilidad en el colectivo gran canónico viene dada por,

$$w_{GC} = \exp\left(\frac{(\Omega + N\mu - H^N)}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

donde $\Omega = -pV$, μ es el potencial químico y H^N es el hamiltoniano definido anteriormente. Las densidades medias en el fluido vienen dadas por, $\langle \rho(\mathbf{r}_1) \rangle = \langle N \rangle / V = \rho$ y $\langle \rho^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle = \rho^2 g(r_{12})$, que cumplen las condiciones,

$$\int_V d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) = N \quad (2.15)$$

$$\int_V \int_V d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N^2 - N \quad (2.16)$$

Promediando la expresión (2.16) se llega a,

$$1 + \rho \int h(r_{12}) dV = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} \quad (2.17)$$

donde $h = g - 1$ es la función de correlación total, y la expresión (2.17) representa el factor de estructura, $S(k)$, en el límite $k \rightarrow 0$. La fluctuación del número de partículas está relacionada con las propiedades termodinámicas del sistema a través de la función de partición,

$$\exp(-\Omega/k_B T) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(N\mu - A(N, V, T))/k_B T \quad (2.18)$$

La diferenciación de esta expresión respecto al potencial químico, μ , permiten obtener,

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} \quad (2.19)$$

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T, V} \quad (2.20)$$

Teniendo en cuenta la siguiente relación termodinámica,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T, V} = - \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{1}{\rho^2 V \chi_T} \quad (2.21)$$

donde χ_T es la compresibilidad isoterma. Relacionando las expresiones (2.21) y (2.17) se llega a la relación de Ornstein-Zernike,

$$S(0) = \rho k_B T \chi_T \quad (2.22)$$

En el caso de mezclas $S(k)$ viene dado por,

$$S_{\alpha\beta}(k) = x_\alpha \delta_{\alpha\beta} + x_\alpha x_\beta \rho \tilde{h}_{\alpha\beta}(k) \quad (2.23)$$

donde $x_\alpha = N_\alpha/N$, y \tilde{h} representa la transformada de Fourier de la función de correlación total. La expresión (2.22) para el caso de mezclas pasa a ser [Hansen y McDonald (1991)],

$$\frac{|\mathbf{S}(0)|}{\sum_\alpha \sum_\beta x_\alpha x_\beta |\mathbf{S}(0)|_{\alpha\beta}} = \rho k_B T \chi_T \quad (2.24)$$

siendo, $|\mathbf{S}(0)|_{\alpha\beta}$ el cofactor de $S_{\alpha\beta}(k)$, en el determinante $|\mathbf{S}(k)|$. La expresiones (2.22) y (2.24) admiten una interpretación dinámica, que está basada en el hecho de que las excitaciones de longitud de onda larga que se dan en el fluido son en realidad ondas sónicas. En el caso particular de sistemas cargados, las fluctuaciones en el fluido han de producirse de forma que se verifique a nivel local la condición de electroneutralidad. Este hecho es el origen de lo que se denomina *apantallamiento*, de forma que la interacción efectiva real en sistemas cargados, decae más rápidamente que el potencial culómbico. El apantallamiento requiere el cumplimiento de unas reglas, las condiciones de primer y segundo momento propuestas por Stillinger y Lovett (1968b). Consideremos el factor de estructura carga-carga,

$$S_{ZZ}(k) = \sum_{\alpha\beta} Z_\alpha Z_\beta \left[x_\alpha \delta_{\alpha\beta} + 4\pi\rho x_\alpha x_\beta \int_0^\infty \frac{\text{sen}(kr)}{kr} h_{\alpha\beta}(r) r^2 dr \right] \quad (2.25)$$

Se trata de evaluar la respuesta de un fluido a un campo producido por una densidad de carga externa. La respuesta a este potencial externo se puede describir en términos de la constante dieléctrica longitudinal estática $\epsilon(k)$ ²

$$\frac{1}{\epsilon(k)} = 1 - \frac{4\pi e^2 \beta \rho}{k^2} S_{ZZ}(k) \quad (2.26)$$

Como S_{ZZ} es positiva por definición (ecuación (2.25)) se sigue que $1/\epsilon(k) \leq 1 \forall k$. Se sabe experimentalmente que un fluido conductor es capaz de apantallar completamente una distribución de carga externa. Quiere esto decir que la densidad total de carga debe desaparecer en el límite $k \rightarrow 0$, lo que se traduce en la siguiente condición,

$$\lim_{k \rightarrow 0} \epsilon(k) = 0 \quad (2.27)$$

o bien,

$$\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\kappa_D^2}{k^2} S_{ZZ}(k) = \sum_\alpha x_\alpha Z_\alpha^2 \quad (2.28)$$

siendo κ_D la inversa de la longitud de Debye,

$$\kappa_D^2 = \sum_\alpha 4\pi\beta\rho_\alpha e^2 \quad (2.29)$$

La expresión (2.28) describe el comportamiento del factor de estructura carga-carga en el límite $k \rightarrow 0$. Supongamos que la función de correlación total h decae suficientemente rápido a largas distancias, de forma que la integral de Fourier dada en la expresión (2.25)

²Existe un análogo dinámico de $\epsilon(k)$, $\epsilon(k, \omega)$, que permite estudiar los procesos de relajación dieléctrica en sistemas dipolares. En el capítulo 9 se calcula el espectro de relajación dieléctrica del agua.

se puede desarrollar en una serie de potencias de k . Si se hace esto y se identifican el primer y segundo término de esta serie con la expresión (2.28) se llega a,

$$\sum_{\alpha} x_{\alpha} Z_{\alpha} \rho \int \sum_{\beta} x_{\beta} Z_{\beta} g_{\alpha\beta}(r) dr = - \sum_{\alpha} x_{\alpha} Z_{\alpha}^2 \quad (2.30)$$

$$\sum_{\alpha} x_{\alpha} Z_{\alpha} \rho \int x_{\beta} Z_{\beta} g_{\alpha\beta}(r) r^2 dr = - \frac{6}{\kappa_D^2} \sum_{\alpha} x_{\alpha} Z_{\alpha}^2 \quad (2.31)$$

que son las condiciones de primer y segundo momento enunciadas por Stillinger y Lovett. Cada uno de los términos en la expresión (2.30) representa una condición de electroneutralidad local, $\rho \int \sum_{\beta} x_{\beta} Z_{\beta} g_{\alpha\beta} dr = -Z_{\alpha}$, y expresa que la carga de un ion dado, debe ser cancelada exactamente por la carga total distribuida en torno a dicho ion. Esta condición de electroneutralidad local, se aplica sólo a potenciales que varían asintóticamente como r^{-n} con $1 \leq n \leq 3$. La condición de segundo momento se cumple exclusivamente en el caso de potenciales coulómicos. Este hecho tiene interesantes consecuencias en el contexto de fenómenos de transporte. Dado que la tendencia de un sistema coulómico a polarizarse desaparece en el límite de longitudes de onda largas, desde un punto de vista formal una sal iónica pura no experimenta efecto Soret [de Groot y Mazur (1984), Bresme y col. (1996b)].

2.2 Reacciones de asociación química

El estudio de la asociación debida a enlace químico fue iniciado por Boltzmann, siguiendo una línea argumental que ha sido desarrollada a lo largo de los años, y de la que se pueden encontrar diferentes ejemplos [Andersen (1974), Høye y Olaussen (1980)]. En este tratamiento la asociación entre partículas es posible gracias a la existencia de potenciales de corto alcance fuertemente atractivos. Se han descrito diferentes tipos de modelos útiles para el estudio de líquidos asociativos. En cuanto a su origen se pueden clasificar en dos grandes grupos, *modelos de centros asociativos* y *modelos de fuerzas centrales*. También existen modelos que incorporan características de los dos anteriores, pero aquí no nos ocuparemos de ellos. La figura 2.1 ilustra las diferencias más importantes entre los modelos antes mencionados. En los modelos de centros asociativos (Fig. 2.1-a), el centro o centros asociativos están localizados a una cierta distancia del centro de la partícula. En esta representación se encuadran los modelos de Wertheim utilizados para estudiar dimerización y polimerización [Wertheim (1984), Wertheim (1986)]. En la literatura se pueden encontrar gran cantidad de estudios basados en estos modelos [Jackson y col. (1988), Chapman y col. (1988), Johnson y Gubbins (1992), Walsh y Gubbins (1993), Sear y Jackson (1995)]. El segundo tipo de potenciales, denominado de fuerzas centrales (Fig. 2.1-b), derivan de los del tipo centros asociativos, y son el resultado de la deslocalización del centro asociativo, de forma que éste pierde la dependencia angular, y es función única y exclusivamente de las distancias entre partículas. Estos modelos son especialmente adecuados para ser tratados mediante ecuaciones integrales. Como veremos en el capítulo 10, la combinación de modelos de fuerzas centrales permite contemplar interacciones anisotrópicas, tales como el enlace de hidrógeno. En comparación con los modelos de centros asociativos, los modelos de fuerzas centrales se han considerado en menor medida. Cabe destacar no obstante los trabajos de

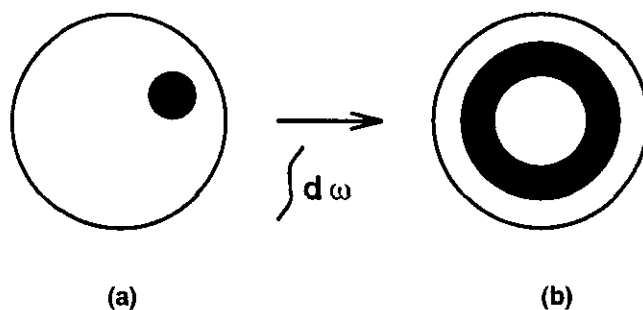


Figura 2.1: Tipos de modelos asociativos: (a) Centros asociativos y (b) Fuerzas centrales. El área en negro representa la región asociativa que permite la asociación química entre partículas.

Cummings y Stell (1984,1985), así como el potencial de fuerzas centrales del agua, propuesto por Lemberg y Stillinger (1975). El enfoque que utilizaremos a lo largo de este trabajo se basa en modelos de fuerzas centrales.

Para que dos partículas se puedan asociar químicamente lo único que se precisa es una contribución asociativa, U_{asoc} , como la representada en la figura 2.1-b. Adicionalmente se puede considerar una contribución no asociativa, U_{noasoc} , que de cuenta por ejemplo de las fuerzas dispersivas. Así definimos un potencial asociativo de fuerzas centrales tal que,

$$u_{ij}(r) = \begin{cases} u_{asoc}(r) & \text{si } r \leq R_{enlace} \\ u_{noasoc}(r) & \text{si } r > R_{enlace} \end{cases} \quad (2.32)$$

donde R_{enlace} sirve para distinguir el carácter de la interacción, asociativa o no asociativa. En la figura 2.2 se ilustra un potencial de fuerzas centrales representativo de los empleados en este trabajo. En este punto conviene introducir algunas definiciones, tales como la *distancia de enlace* L , que determina la posición de la componente asociativa, la *profundidad del pozo asociativo*, D_e , y el diámetro de la partícula σ (véase Fig. 2.2). Consideraremos en una primera aproximación que las contribuciones U_{asoc} y U_{noasoc} están separadas por una barrera térmica infinita³. Queremos destacar que la forma funcional de la contribución asociativa que utilizaremos es del tipo oscilador armónico, el cual permite incluir grados de libertad vibracionales de forma sencilla.

La descripción de la reacción de asociación requiere el conocimiento de la concentración de las especies, monómeros, dímeros, ..., etc., que se forman en el transcurso de la reacción. Es preciso por tanto disponer de algún criterio que permita decidir si dos partículas están o no asociadas. Se puede recurrir en este sentido a criterios energéticos o estructurales. En lo que respecta a estos últimos, se considera que dos partículas están asociadas si la

³Desde un punto de vista práctico se consideran potenciales en los que la barrera es finita. Véase capítulo 5 para un ejemplo.

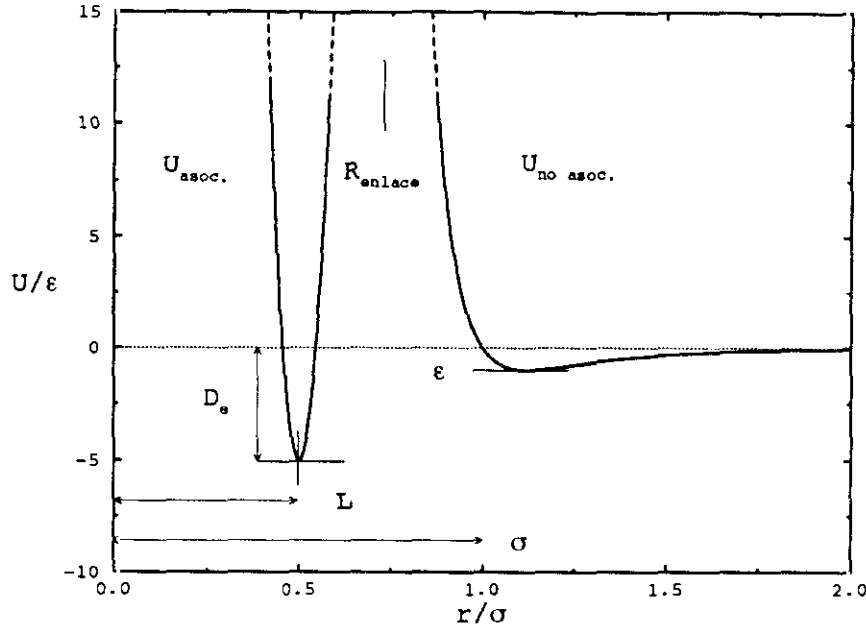


Figura 2.2: Ilustración de un potencial asociativo. Para una explicación de las diferentes variables véase el texto.

distancia entre sus centros es menor que una cierta separación, R_e . En el caso del potencial representado en la figura 2.2 una distancia válida para R_e , sería cualquiera que estuviere entre las contribuciones u_{asoc} y u_{noasoc} , es decir $L < R_e < \sigma$. En el caso concreto que hemos representado en la figura 2.2 una elección adecuada sería $R_e = R_{enlace}$. Una vez fijada esta distancia se puede calcular el *número medio de enlaces por partícula*, que no es más que el número de coordinación hasta la distancia R_e ,

$$\langle N_{\alpha\beta} \rangle = 4\pi\rho_\beta \int_0^{R_e} g_{\alpha\beta}(r)r^2 dr \quad (2.33)$$

donde ρ_β es la densidad total de partículas de la especie β . Luego $N_{\alpha\beta}$ representa el número medio de partículas del tipo β , cuya distancia de una del tipo α es menor que R_e . En el caso de un sistema monocomponente, ρ_β sería la densidad total de partículas. La definición de $N_{\alpha\beta}$ dada en la expresión (2.33), es adecuada en el caso mostrado en la figura 2.2, ya que el potencial asociativo está perfectamente diferenciado del no asociativo. Existe un tipo de sistemas, los sistemas iónicos, en los que la atracción entre iones de carga opuesta da lugar al fenómeno de la asociación química. En este caso no es fácil definir una distancia R_e inequívoca, ya que las contribuciones asociativa y no asociativa no están diferenciadas. Un criterio que trata de resolver este problema es el sugerido por Guggenheim (1960),

$$\langle N_{\alpha\beta} \rangle = 4\pi\rho_\beta \int f_{\alpha\beta} r^2 dr \quad (2.34)$$

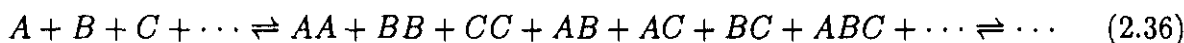
donde $f_{\alpha\beta} = \exp(-\beta u_{\alpha\beta}(r)) - 1$, es la función de Mayer. Sin embargo en este caso están más extendidas las definiciones de tipo geométrico, en las que en lugar de un solo valor de

R_e , se emplea un rango de distancias, y se evalúa la dependencia de las propiedades del sistema con la distancia (véase capítulo 6).

Es interesante analizar el tipo de reacciones de asociación a las que puede dar lugar un potencial como el de la figura 2.2. Consideramos en una primera instancia un sistema monocomponente, para el que se puede definir el siguiente equilibrio,



caracterizado por la formación de especies poliméricas de diferentes tamaños, es decir, un sistema polidiserso. La proporción relativa de las especies, monómeros, dímeros, y agregados de mayor tamaño está dictada por la variable D_e , mientras que los tipos de especies dependen, como se verá más adelante, de la distancia de enlace. Denominaremos a la reacción definida por el equilibrio dado en la expresión (2.35) *reacción homogénea*. De forma análoga se puede definir el equilibrio para una *reacción heterogénea*,



Queremos aclarar que los términos homogénea y heterogénea, empleados para clasificar las reacciones, aluden al número de especies involucradas en la misma y no al número de fases, como ocurre normalmente en el contexto de cinética de reacciones. Un caso especial de reacción heterogénea es aquella en que la polimerización termina en una especie definida, es decir la reacción sólo puede evolucionar para dar como producto una sola especie, donde utilizamos el término especie para referirnos a un dímero, trímero, ..., etc,



...

Estas reacciones se dan sólo bajo ciertas circunstancias. El hamiltoniano debe cumplir lo que se da en llamar *saturación estérica*. En el caso concreto de la reacción (2.37) esta propiedad determina que las especies AA y BB , no estén permitidas. Un hamiltoniano basado en el representado en la figura 2.2, que cumple la condición de saturación estérica es el siguiente,

$$u_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} u_{asoc}(r) & \text{si } r \leq R_{enlace} \\ u_{noasoc}(r) & \text{si } r > R_{enlace} \end{cases} \text{ si } \alpha \neq \beta$$

$$u_{\alpha\beta}(r) = u_{noasoc} \text{ si } \alpha = \beta \quad (2.39)$$

siempre que $L < \sigma/2$. Es importante notar que para $L > \sigma/2$ el potencial pierde la propiedad de saturación estérica, ya que se podrían formar cadenas lineales del tipo $ABAB\dots$. Vemos aquí el papel importante que juega la distancia de enlace en el modelado de reacciones de asociación. Así, un sistema cuyas especies interaccionan mediante un potencial del tipo dado en la expresión (2.39) conduce exclusivamente a dímeros. En el caso que la reacción esté desplazada completamente hacia los productos, es decir, cuando la constante de

equilibrio sea infinita, el sistema estará compuesto exclusivamente de moléculas diatómicas, AB . Este límite de la reacción de asociación se denomina *límite de asociación completa* (LAC), y como se verá a lo largo de este trabajo, juega un papel muy importante en la descripción de sistemas moleculares desde una perspectiva atómica. Normalmente el LAC se define en términos de $N_{\alpha\beta}$. En el caso concreto de la reacción de dimerización, el LAC es aquél estado que verifica la *condición de asociación de completa*, es decir, $N_{AB} = 1$. De forma análoga en el caso de la reacción (2.38), que representa por ejemplo una reacción que conduce a moléculas de agua, la condición de asociación completa viene dada por, $N_{AB} = 2$ y $N_{BB} = 1$. En general los hamiltonianos de fuerzas centrales no verifican la condición de saturación estérica, por lo que el límite de asociación completa no está definido de manera inequívoca. En tal caso la condición de asociación completa cobra un sentido de promedio, en lo que se refiere al número medio de enlaces por partícula. El seguimiento de la reacción de asociación se puede realizar a través de la evolución de $N_{\alpha\beta}$. En el caso de potenciales que cumplen la condición de saturación estérica, es posible calcular la densidad de especies, por ejemplo de moléculas diatómicas, $\rho_{AB} = \rho_A \langle N_{AB} \rangle$, y la de monómeros, $\rho_X = \rho'_X - \rho_{AB}$, donde $X = A$, o B , y ρ' , representa la densidad total de especies X .

Antes de concluir esta sección queremos destacar, que en los tratamientos habituales de reacciones químicas se utilizan como información de partida las constantes de asociación y actividades de las diferentes especies que participan en la reacción. Por el contrario en el tratamiento descrito más arriba y que analizamos en este trabajo, la reacción se describe en términos de un potencial de interacción. En este caso la exponencial de Boltzmann determina el equilibrio de la reacción, y permite obtener la constante de asociación desde una base mecano-estadística.

2.3 Fundamentos de Termodinámica de No Equilibrio

El concepto de entropía juega un papel esencial en el contexto de la Termodinámica de no equilibrio. La entropía puede cambiar por dos razones. En primer lugar por la interacción del sistema con el entorno, y en segundo lugar por la producción de entropía en el interior del sistema, debido a la existencia de procesos irreversibles. La producción de entropía es siempre positiva en este tipo de procesos y nula en el caso de procesos reversibles. La termodinámica de no equilibrio trata de relacionar la producción de entropía con los diferentes procesos irreversibles presentes en el sistema. Para ello se utilizan diferentes relaciones macroscópicas de conservación que introducen conceptos como la difusión, flujo de calor o el tensor de presiones. Seguidamente veremos una deducción de una expresión para la producción de entropía en términos de magnitudes relacionadas con los procesos irreversibles que puede experimentar el sistema. En concreto presentamos la deducción para el caso de la conducción de calor, que es básico para una aplicación posterior (véase sección 4.6).

Consideremos un elemento de volumen V , que contiene una masa M , distribuída de acuerdo a la densidad ρ , que es función de la posición y el tiempo. Las ecuaciones de conservación de masa, momento y energía interna tiene la siguiente forma [de Groot y Mazur (1984), Evans y Morris (1990)]

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \nabla \mathbf{v} \quad (2.40)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla \mathbf{P} + \sum_i \rho_i \mathbf{F}_i \quad (2.41)$$

$$\rho \frac{du}{dt} = -\nabla \mathbf{J}_q - \mathbf{P}^t : \nabla \mathbf{v} \quad (2.42)$$

donde \mathbf{v} representa la velocidad, \mathbf{P} es el tensor de presiones del medio, y \mathbf{F}_i es la fuerza por unidad de masa sobre el componente i . Por otro lado u representa la energía interna, \mathbf{J}_q es el flujo de calor, y $\mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} = \sum_{\alpha\beta} P_{\beta\alpha} \partial v_\alpha / \partial x_\beta$, siendo x las coordenadas cartesianas. Consideremos a continuación la variación de entropía dS en un sistema de volumen V ,

$$\frac{ds}{dt} = -\nabla(\mathbf{J}_{s,tot} - \rho s \mathbf{v}) + \sigma \quad (2.43)$$

donde $\mathbf{J}_{s,tot}$ representa el flujo total de entropía por unidad de área y unidad de tiempo, y σ es la producción de entropía por unidad de volumen y unidad de tiempo. Para obtener la expresión (2.43) se ha hecho uso de una hipótesis de localidad, que en este caso tiene el siguiente significado. Como hemos dicho anteriormente la variación de entropía en un sistema se puede descomponer en dos contribuciones, una debida a la entropía suministrada al sistema por el entorno, y otra debida a la entropía generada dentro del sistema. Esta descomposición está reflejada en la ecuación (2.43) que es local. Nótese que s es la entropía por unidad de masa y está relacionada con la entropía total a través de,

$$S = \int_V \rho s dV \quad (2.44)$$

Si consideramos que una pequeña parte del sistema representa adecuadamente un promedio macroscópico, tiene sentido hablar de valores locales de σ y de la entropía, que son conceptos macroscópicos. Una vez definida la producción de entropía, el siguiente paso consiste en relacionar ésta con las propiedades del sistema introducidas a través de las leyes de conservación. La relación de Gibbs es el puente que permite conectar ambas partes,

$$T ds = du + p dv - \sum_{i=1}^n \mu_i dc_i \quad (2.45)$$

donde p representan la presión de equilibrio y μ_i y c_i representan respectivamente el potencial químico y fracción molar del componente i . La expresión (2.45) es válida en condiciones de equilibrio. Una de las hipótesis fundamentales de la termodinámica de no equilibrio es la *hipótesis de equilibrio local*. Se supone a priori que las propiedades locales s , u y c_i , correspondientes a una región determinada, son representativas de estas mismas propiedades en el estado de equilibrio. Veremos en el capítulo 4 que la hipótesis de equilibrio local está legitimada. Teniendo en cuenta la derivada temporal de la expresión (2.45) junto con las expresiones (2.40), (2.41) y (2.43) se llega una formula explícita para σ ,

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \mathbf{J}_q \nabla T - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i [(\nabla \mu_i)_T - \mathbf{F}_i] \quad (2.46)$$

donde se supone que el sistema no está sujeto a fuerzas de cizalladura, campos magnéticos externos y que no se producen reacciones químicas.

El flujo de calor, \mathbf{J}_q , está relacionado con el flujo de energía interna, \mathbf{J}_U , a través de la siguiente expresión,

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_U - \sum_{i=1}^n h_i \mathbf{J}_i \quad (2.47)$$

donde h_i representa la entalpía parcial específica del componente i . La expresión (2.47) es algo más que una relación entre dos cantidades, representa una relación entre una cantidad macroscópica, \mathbf{J}_q , y una microscópica, \mathbf{J}_U . Su utilidad se verá más adelante en la discusión sobre simulación mediante Dinámica Molecular de No Equilibrio (Sec. 4.6). Hemos visto que la termodinámica de No equilibrio introduce como postulado la hipótesis de equilibrio local. De forma adicional introducimos un segundo postulado relacionado con la producción de entropía, σ [de Groot y Mazur (1984)],

$$\sigma = \sum_i J_i X_i \quad (2.48)$$

donde J_i son los flujos termodinámicos (flujo de calor, difusivo, ...) y X_i son las fuerzas conjugadas correspondientes (gradiente de temperatura, concentración, ...). En condiciones cercanas al equilibrio, es razonable suponer que la relación entre los flujos J_i y las fuerzas X es lineal ⁴,

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (2.49)$$

donde L_{ij} son los coeficientes fenomenológicos. En realidad la expresión (2.49) tiene una base empírica, siendo similar a la Ley de Fick o la Ley de Fourier. En tal caso L_{ij} representa la difusividad o la conductividad térmica respectivamente. Utilizando las expresiones (2.48) y (2.49) junto con la ecuación (2.46), se pueden escribir las siguientes ecuaciones fenomenológicas,

$$\mathbf{J}_q = -L_{qq} \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_i^{n-1} L_{qi} \frac{\nabla T (\mu_i - \mu_n) - \mathbf{F}_i + \mathbf{F}_n}{T} \quad (2.50)$$

$$\mathbf{J}_i = -L_{iq} \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_j^{n-1} L_{ij} \frac{\nabla T (\mu_j - \mu_n) - \mathbf{F}_j + \mathbf{F}_n}{T} \quad (2.51)$$

donde se ha considerado un sistema isotrópico. Por consiguiente los coeficientes fenomenológicos son magnitudes escalares. Siguiendo las relaciones recíprocas propuestas por Onsager se verifica que $L_{iq} = L_{qi}$. En resumen, podemos concluir que la producción de entropía es un medio que permite encontrar los flujos y sus fuerzas conjugadas, necesarias para obtener las ecuaciones fenomenológicas cuyos coeficientes cumplen las relaciones de Onsager. Si tenemos en cuenta un sistema en el que no hay flujo de materia ni fuerzas externas, obtenemos empleando la relación (2.50) una expresión para el flujo de calor en términos del gradiente de temperatura, que no es otra que la ley de Fourier,

$$\mathbf{J}_q = -L_{qq} \frac{\nabla T}{T^2} = -\lambda \nabla T \quad (2.52)$$

⁴Por lo general las reacciones químicas siguen relaciones no lineales.

donde λ es la conductividad térmica. El estado estacionario se caracteriza por la constancia de los coeficientes fenomenológicos y la validez de las relaciones de Onsager. En estas condiciones el sistema está caracterizado por un mínimo en la producción de entropía, y ∇T es una constante.

Capítulo 3

Métodos de la Mecánica Estadística: Ecuaciones Integrales

3.1 Introducción

El desarrollo de teorías mecano-estadísticas que sean manejables sin que ello suponga una merma a la capacidad predictiva de las mismas sigue siendo un reto en nuestros días. En particular el empleo de ecuaciones integrales como la de Ornstein-Zernike ha permitido un rápido avance en diferentes áreas de investigación, tanto en sistemas homogéneos como inhomogéneos. La principal ventaja de estos métodos reside en la posibilidad de explorar un hamiltoniano con relativo poco esfuerzo, así como evaluar el papel que juegan los diferentes parámetros que lo componen. Pero sin lugar a dudas lo que hace de la alternativa teórica un herramienta atractiva de investigación es su aspecto formal, que permite separar de forma inequívoca las diferentes contribuciones relevantes a la física del problema. Este capítulo se centra en la ecuación integral Ornstein-Zernike. Se repasa brevemente su origen y significado y se explican los métodos numéricos para resolverla en el caso de sistemas atómicos. Una de las áreas en las que estamos interesados es el estudio de hamiltonianos asociativos destinados a modelar reacciones químicas. Puesto que el problema se puede plantear en un contexto atómico, la ecuación OZ se puede emplear para analizar la evolución de la reacción de asociación y un caso particular de esta, el límite de asociación completa (LAC). Las propiedades del sistema en este límite son muy similares a las de un sistema molecular real, por lo que su estudio presenta un interés especial. En este capítulo se propone un método numérico sencillo que permite evaluar las propiedades del sistema en el LAC. Asimismo se demuestra que en determinadas circunstancias el LAC conduce a una ecuación de OZ que es idéntica a la que se emplea en aproximaciones basadas en modelos de interacción centro-centro, como la teoría RISM.

3.2 Ecuación Integral Ornstein-Zernike

Esta ecuación fué introducida en la Mecánica Estadística por Ornstein y Zernike (1914) en conexión con la teoría de fluctuaciones. Se puede ver esencialmente como la definición

de una nueva función, la *función de correlación directa* c^2 , donde el superíndice 2 denota el carácter par de c . Desarrollos posteriores utilizando técnicas de diferenciación funcional han demostrado que el conjunto de funciones de correlación directas de n -partículas, se puede definir de forma similar a las funciones de distribución de n -partículas, y que c^2 se comporta normalmente, en lo que a su alcance se refiere, como un potencial par. La obtención de la función de correlación directa mediante diferenciación funcional se puede encontrar en textos clásicos como el de Hansen y McDonald (1991). Aquí prescindiremos de esta demostración e introduciremos la función c a través de la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ).

Primeramente consideramos la función de correlación par $g_{\alpha\beta}(r_{12})$, y la función de correlación total, $h_{\alpha\beta}(r_{12}) = g_{\alpha\beta}(r_{12}) - 1$. En lo que respecta a la notación, los subíndices α y β hacen referencia a la especie de las partículas 1 y 2, que están separadas por la distancia r_{12} . La función de correlación directa se define en términos de h mediante la ecuación de Ornstein-Zernike, que extendida al caso de mezclas se puede escribir en la forma ¹,

$$h_{\alpha\beta}(r_{12}) = c_{\alpha\beta}(r_{12}) + \sum_{\lambda} \rho_{\lambda} \int c_{\alpha\lambda}(r_{12}) h_{\lambda\beta}(r_{32}) d\mathbf{r}_3 \quad (3.1)$$

donde ρ_{α} es la densidad de partículas de la especie α . Podemos definir aún una nueva función, la *función de correlación indirecta* γ , en términos de c y h , $\gamma = h - c$. La expresión (3.1) muestra que la función de correlación total se compone de dos contribuciones, (a) la correlación directa entre dos partículas y (b) la correlación transmitida indirectamente a través de una tercera partícula en el fluido. Asimismo se debe tener en cuenta que la tercera partícula puede encontrarse en cualquier posición en el fluido y que el número de partículas de tipo λ por unidad de volumen en \mathbf{r}_3 es $\rho_{\lambda}(\mathbf{r}_3)$.

En general la ecuación de OZ incluye correlaciones orientacionales, así como traslacionales. En el caso de sistemas moleculares se puede recurrir a métodos como los desarrollados por Gray y Gubbins [Gubbins y Gray (1972), Gubbins y col. (1973), Hansen y McDonald (1991)]. Es ésta una aproximación de naturaleza perturbativa, en la que la contribución no esférica al potencial se trata como una perturbación a un término de referencia isotrópico. Esta formulación ha demostrado ser adecuada en la resolución de gran cantidad de problemas [Hansen y McDonald (1991)]. Otra alternativa es la consideración explícita de los grados de libertad orientacionales, mediante el empleo de desarrollos en armónicos esféricos [Hansen y McDonald (1991)]. No obstante se puede prescindir de los grados orientacionales y conservar únicamente la coordenada radial, en el caso que las interacciones se describan en términos de correlaciones átomo-átomo. En este caso el problema se simplifica notablemente. Esta vía es la empleada por otras teorías como la RISM [Chandler y Andersen (1972), Hansen y McDonald (1991)] basadas en modelos de interacción centro-centro. Como veremos más adelante la base del tratamiento RISM es la separación de los grados de libertad intra e intermoleculares, lo que permite la consideración de las correlaciones entre partículas a través no solo de las interacciones intermoleculares sino también intramoleculares. Una alternativa diferente consiste en incorporar las correlaciones intramoleculares en el propio

¹La ecuación integral OZ se puede deducir a partir de la teoría de la cadena hiperreticulada propuesta por Abe, que supone una aproximación a la teoría de Born-Green. Véase referencia [March y Tosi (1976)] para una discusión al respecto.

hamiltoniano, es decir un hamiltoniano que contemple la posibilidad de asociación química. En el caso particular que el modelo sea del tipo de fuerzas centrales, se evita tener que reformular la ecuación de Ornstein-Zernike para tratar explícitamente el problema molecular ². En realidad el sistema molecular es un caso particular del problema más general atómico. En términos de las reacciones de asociación introducidas en el capítulo 2, el sistema molecular no es más que el límite de asociación completa de la reacción química. Veremos en este capítulo que bajo determinadas circunstancias el método RISM ³ y el de asociación química son equivalentes en el tratamiento de sistemas moleculares.

Por último resaltar que la extensión de la ecuación OZ para tratar sistemas inhomogéneos es relativamente reciente. En este sentido cabe destacar los trabajos de Perram y White (1975), Percus (1976) y Henderson y col. (1976).

3.3 Resolución de la ecuación Ornstein-Zernike: La relación de cierre

Como hemos visto la ecuación OZ relaciona las funciones c y h . En realidad esta ecuación carece de utilidad a menos que se conozca algo más acerca de la función c . Se trata pues de elegir una forma funcional para c , ya sea mediante una expresión análoga conocida o bien en términos de h y el potencial u . En este supuesto la ecuación (3.1) sería una expresión cerrada y por tanto resoluble. A partir de técnicas de diferenciación funcional [Hansen y McDonald (1991)] se demuestra que el rango de interacción de c es aproximadamente el mismo que el del potencial. Por consiguiente la aproximación más simple es considerar $c = -\beta u$, para todas las distancias, que es la base de las teorías MSA (*Mean spherical approximation*) y Debye-Hückel ⁴. Aunque estas teorías no dan resultados cuantitativos, son especialmente atractivas dado que es posible la solución analítica del problema, siempre que la funcionalidad de u tenga la forma adecuada. Van Leeuwen y col. (véase [Hansen y McDonald (1991)]) obtuvieron mediante técnicas de diferenciación funcional una expresión exacta que relaciona c con h , u y una clase especial de integrales denominadas *funciones puente* [Morita e Hiroike (1961)], $B(r)$,

$$h_{\alpha\beta}(r_{12}) = \exp[-\beta u_{\alpha\beta}(r_{12}) + \gamma_{\alpha\beta}(r_{12}) + B_{\alpha\beta}(r_{12})] - 1. \quad (3.2)$$

La expresión (3.2) se denomina habitualmente *relación de cierre*. Puesto que las funciones h y c de esta expresión están relacionadas con la ecuación OZ, la relación de cierre se transformaría en una ecuación integral para h si se conociera la forma funcional de B . Stell (1964) ha demostrado que el desarrollo de B en términos de funciones de Mayer se

²Existen otros hamiltonianos que permiten tratar el problema de la asociación química. No obstante estos incluyen centros asociativos localizados, de forma que su tratamiento requiere la consideración explícita de grados de libertad orientacionales.

³En rigor habría que hablar de teorías Ornstein-Zernike centro-centro (SSOZ). Sin embargo la notación RISM está muy extendida, y emplearemos ésta a lo largo del texto.

⁴La teoría MSA impone una funcionalidad a $g(r)$ a cortas distancias, incorporando el efecto de tamaño finito de las partículas. Por el contrario en las teorías de DH aquéllas se suponen puntuales. Véase apéndice B para una mayor información a este respecto

puede reemplazar por una expresión que implica sólo convoluciones de la función h . Aunque la teoría resultante es exacta la ecuación integral a que da lugar es intratable, ya que, con el desarrollo en términos de h se introduce una serie infinita de integrales multidimensionales de productos de h . La necesidad de aproximar de alguna manera la función B da origen a las diferentes teorías de ecuaciones integrales, siendo la más sencilla la *teoría de la cadena hiperreticulada* (HNC) en la que $B = 0$. A diferencia de teorías como la MSA mencionada anteriormente, la teoría HNC, u otras que aproximen la función puente de alguna manera no se pueden resolver habitualmente de forma analítica. Esto obliga a recurrir a métodos de tipo numérico que se explicarán más adelante.

3.4 Renormalización de la ecuación Ornstein-Zernike

La consideración teórica de hamiltonianos que incluyen una contribución culómbica representa un problema adicional en el contexto de ecuaciones integrales. La naturaleza de largo alcance del potencial culómbico hace que ciertas contribuciones consideradas en la relación de cierre sean divergentes. Mayer (1950) resolvió este problema considerando en lugar del potencial culómbico un potencial renormalizado, que elimina la divergencia introducida por el largo alcance de u . Esta idea fué utilizada por Allnat (1964) para resolver la teoría HNC, en el caso del modelo primitivo restringido de electrolitos, donde sustituyó el potencial culómbico por el potencial de fuerza media del tipo Debye-Hückel. Así todas las funciones implicadas en la resolución del problema son de un rango suficientemente corto para permitir una solución mediante un método numérico. Esta aproximación ha sido empleada por diferentes autores [Rasaiah y Friedman (1968), Rasaiah y Friedman (1969), Ichiye y Haymet (1988), Duh y Haymet (1992), Bresme y col. (1995), Bresme (1997b)] y es el que explicamos a continuación.

En primer lugar se descompone el potencial en dos contribuciones, una de corto alcance (SR) y otra de largo alcance (LR) ⁵,

$$u_{\alpha\beta}(r) = u_{\alpha\beta}^{SR}(r) + u_{\alpha\beta}^{LR}(r) \quad (3.3)$$

donde el largo alcance se expresa como,

$$- \beta u_{\alpha\beta}^{LR}(r) = -\beta \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 r} (1 - \exp(-\psi r)) \quad (3.4)$$

siendo Z_α la carga del ion de especie α , e la carga del electrón y ϵ_0 la permitividad del vacío. El término de tipo Yukawa, $(\exp(-\psi r))$, en la expresión (3.4) se introduce con el fin de evitar la singularidad que surgiría en la transformada de Fourier del potencial culómbico en el límite $k \rightarrow 0$ [Høye y col. (1992), Springer y col. (1973)]. El parámetro ψ , que determina el rango de interacción del término Yukawa, se determina empíricamente con el objetivo de minimizar errores en la transformada (véase referencia [Lomba y Høye (1992)]), si bien ha de quedar claro que su elección no es crucial y en la práctica la ecuación (3.4) representa esencialmente un potencial coulómbico. Los valores que adoptamos para el parámetro, ψ son los siguientes,

⁵Por comodidad se prescinde de ahora en adelante del subíndice de r_{12} .

$$\psi = \begin{cases} 2 & \text{si } \kappa_D < 1 \\ 4 \kappa_D & \text{si } \kappa_D \geq 1 \end{cases} \quad (3.5)$$

donde k_D es la inversa de la longitud de Debye

$$k_D = \sqrt{\frac{\beta}{\epsilon_0} \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} Z_{\alpha}^2 e^2} \quad (3.6)$$

De la misma forma que se ha dividido el potencial par en dos contribuciones, expresamos la función de correlación directa como,

$$c_{\alpha\beta}^{SR}(r) = c_{\alpha\beta}(r) - \phi_{\alpha\beta}(r) \quad (3.7)$$

siendo $\phi_{\alpha\beta}(r) = -\beta u_{\alpha\beta}^{LR}(r)$. Sustituyendo la expresión para c en la ecuación OZ se obtiene una descomposición análoga para la función de correlación total h ,

$$h_{\alpha\beta}^{SR}(r) = h_{\alpha\beta}(r) - q_{\alpha\beta}(r) \quad (3.8)$$

donde q representa el potencial de fuerza media de Debye-Hückel (DH) (*Debye-Hückel chain bond*)⁶,

$$q_{\alpha\beta}(r) = \frac{\beta \psi^2 Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi \epsilon_0 (k_{+}^2 - k_{-}^2)} \left(\frac{e^{-k_{+}r}}{r} - \frac{e^{-k_{-}r}}{r} \right) \quad (3.9)$$

donde k_{+-} viene dado por,

$$k_{+-}^2 = 0.5 \left(\psi^2 \mp \sqrt{\psi^4 - 4(k_D \psi)^2} \right) \quad (3.10)$$

Los valores de ψ definidos en la expresión (3.5) cumplen el requerimiento de que k_{+-} debe ser real y positiva. Una vez definidas c^{SR} y h^{SR} se puede definir la función de correlación indirecta de corto alcance, $\gamma^{SR} = h^{SR} - c^{SR}$. Esto permite plantear el problema en términos de funciones todas ellas de alcance suficientemente corto como para poder resolver la ecuación de OZ por métodos numéricos directos. Antes de escribir la expresión renormalizada de la ecuación de OZ, conviene definir dos nuevas funciones,

$$\tilde{v}^{-1}(k) = \rho^{-1} - \tilde{\phi}(k) \quad (3.11)$$

y

$$\rho \tilde{q}(k) \rho = \tilde{v}(k) - \rho \quad (3.12)$$

donde la tilde representa la transformada de Fourier de la función correspondiente y se ha introducido notación matricial (funciones representadas en negrita). Los componentes de la función \tilde{v} y la función escalada con las densidades, \tilde{V} vienen dados por,

⁶Hay que puntualizar que el potencial de fuerza media de DH no es la única posibilidad para renormalizar la ecuación integral. Se pueden hacer otras elecciones como un potencial de fuerza media tipo MSA. En el capítulo 6 se da un ejemplo de ambos esquemas de descomposición.

$$\tilde{V}_{\alpha\beta}(k) = (\rho_{\alpha\rho\beta})^{-1/2} \tilde{v}_{\alpha\beta}(k) = \rho_{\alpha}^{-1} \delta_{\alpha\beta} - \frac{\beta \sqrt{\rho_{\alpha\rho\beta}} Z_{\alpha} Z_{\beta} \psi^2 e^2}{\epsilon_0 (k^4 + k^2 \psi^2 + k_D^2 \psi^2)} \quad (3.13)$$

y la matriz de densidad ρ , $\rho_{\alpha\beta} = \rho_{\alpha} \delta_{\alpha\beta}$. Con esto es suficiente para expresar la ecuación OZ en su versión renormalizada. Así teniendo en cuenta que el término integral en la ecuación (3.1) es una convolución, y aplicando la transformada de Fourier obtenemos,

$$\tilde{h}_{\alpha\beta}(k) = \tilde{c}_{\alpha\beta}(k) + \sum_{\lambda} \rho_{\lambda} \tilde{h}_{\alpha\lambda}(k) \tilde{c}_{\lambda\beta}(k) \quad (3.14)$$

Sustituyendo en esta expresión las relaciones (3.7-3.9) y (3.11-3.12) se obtiene finalmente la ecuación de Ornstein-Zernike renormalizada,

$$\tilde{\Gamma}^{SR}(k) = k^2 [k \tilde{V}^{-1}(k) - \tilde{C}^{SR}(k)]^{-1} - k \tilde{V}(k) - \tilde{C}^{SR}(k) \quad (3.15)$$

donde los símbolos en negrita denotan matrices con componentes,

$$\tilde{\Gamma}_{\alpha\beta}^{SR} = \tilde{H}_{\alpha\beta}^{SR} - \tilde{C}_{\alpha\beta}^{SR} \quad (3.16)$$

$$\tilde{H}_{\alpha\beta}^{SR} = k \sqrt{\rho_{\alpha\rho\beta}} \tilde{h}_{\alpha\beta}^{SR} \quad (3.17)$$

$$\tilde{C}_{\alpha\beta}^{SR} = k \sqrt{\rho_{\alpha\rho\beta}} \tilde{c}_{\alpha\beta}^{SR} \quad (3.18)$$

y de forma similar en el espacio real,

$$\Gamma_{\alpha\beta}(r) = r \gamma_{\alpha\beta}(r) \quad (3.19)$$

$$H_{\alpha\beta}(r) = r h_{\alpha\beta}(r) \quad (3.20)$$

$$C_{\alpha\beta}(r) = r c_{\alpha\beta}(r) \quad (3.21)$$

De forma análoga se puede obtener una versión renormalizada de la relación de cierre,

$$c_{\alpha\beta}^{SR}(r) = \exp [-\beta u_{\alpha\beta}^{SR}(r) + \gamma_{\alpha\beta}^{SR}(r) + q_{\alpha\beta}(r) + B_{\alpha\beta}(r)] - \gamma_{\alpha\beta}^{SR}(r) - q_{\alpha\beta} - 1 \quad (3.22)$$

con lo que se obtiene un sistema de ecuaciones no lineales, que se puede resolver empleando métodos numéricos. El resultado de este sistema no tiene en cuenta las componentes de largo alcance de las diferentes funciones. En lo que se refiere a las propiedades estructurales, las funciones totales se recuperan mediante las expresiones (3.7) y (3.8). Una vez obtenidas éstas, se pueden calcular las propiedades termodinámicas, tales como, presión, energía interna, compresibilidad isoterma, ..., etc.

Antes de terminar esta sección conviene decir que las expresiones dadas más arriba son también válidas para un sistema neutro. En tal caso $v = \rho$ y βu^{SR} no es más que el potencial total, con lo que se recupera la ecuación Ornstein-Zernike en el espacio de Fourier para sistemas no cargados.

3.5 Métodos numéricos

Existen gran cantidad de métodos para resolver el sistema no lineal deducido en la sección anterior. Quizá el método más simple es el de Picard, bien conocido en el campo del análisis numérico [Ortega y Rheinboldt (1970)]. La utilidad de éste método se limita al régimen de baja densidad, siendo divergente en condiciones típicas del estado líquido. Este problema se remedia en parte con el método desarrollado por Broyles (1960), que permite resolver la ecuación integral en condiciones de alta densidad, siempre que la solución inicial sea adecuada. No obstante la desventaja del método reside en la relación de convergencia a la solución, que es muy lenta, en especial a altas densidades [Hansen y McDonald (1975)]. Sin duda la alternativa más utilizada en estos momentos es la desarrollada por Gillan (1979) a finales de los setenta. El tratamiento numérico de la ecuación integral requiere la discretización de las distancias, r , de manera que las funciones involucradas se tabulan en un conjunto de puntos equiespaciados tales que $r_i = i\delta r, i = 0, \dots, N$. Gillan considera la ecuación integral como un sistema de N ecuaciones algebraicas acopladas, sistema que se resuelve empleando el método de Newton-Raphson (NR) [Ortega y Rheinboldt (1970), Press y col. (1992)] con ciertas matizaciones. Consideremos la solución exacta para la función de correlación indirecta representada por el conjunto $\{\gamma_i^{exacto}\}$, y consideremos asimismo las perturbaciones a esta solución tales que, $\gamma_i = \gamma_i^{exacto} + \delta\gamma_i$. El problema de métodos como el de Picard, reside en que si la perturbación respecto al valor exacto es muy grande el método diverge. Gillan propuso descomponer la función γ en dos contribuciones, una que tendría en cuenta las perturbaciones más grandes a la función mediante un desarrollo en serie que emplea unas funciones base que denominaremos P , y otra parte correspondiente a perturbaciones pequeñas, es decir, $\gamma_i(r) = \sum_i a_i P_i(r) + \delta\gamma(r)$. En el trabajo original de Gillan los coeficientes a se determinan mediante el método de Newton-Raphson, y la segunda contribución mediante el método de Picard. Uno de los problemas del método es el cálculo del Jacobiano en cada iteración que es tremendamente costoso. Además las iteraciones de NR requieren el cálculo de transformadas de Fourier directas e inversas. Este problema fue resuelto en parte por Labík, Malijeviský y Vonka (1985) (LMV). La principal aportación de estos autores es el empleo de funciones seno para P_i en lugar de las funciones tipo "teja" utilizadas inicialmente por Gillan. El uso de funciones seno es más natural ya que en el método de solución de la ecuación OZ están implicadas transformadas de Fourier, y el proceso iterativo de NR se restringe al espacio de Fourier. Además el esquema LMV reduce el empleo del método de Newton-Raphson a unas cuantas vectores de onda ($i = 1 \dots 15$) en el espacio k , en concreto a los vectores de onda más pequeños, mientras que el cálculo del resto de la función correspondiente a distancias más largas se puede realizar mediante el método de Picard o el de Broyles. Una mejora adicional en lo que a velocidad de cálculo se refiere consiste en conservar el Jacobiano constante a lo largo de las iteraciones. Diferentes autores [Kinoshita y Harada (1988), Lomba (1989)] han demostrado que los elementos del jacobiano permanecen esencialmente inalterados en función de la densidad y/o temperatura. La combinación de todas estas mejoras conduce a un método muy eficiente para resolver la ecuación OZ y es el que describimos a continuación en mayor detalle.

La resolución de la ecuación OZ se lleva a cabo normalmente en el espacio de Fourier. Esto tiene indudables ventajas, principalmente en la evaluación de la convolución que apa-

rece en la ecuación OZ. Partimos de la ecuación OZ renormalizada (3.15). Si bien esta expresión es específica de sistemas con potenciales coulómicos queremos resaltar que la discusión del método es general, pues como ya hemos dicho esta ecuación se convierte en la OZ habitual cuando se trata de sistemas neutros.

El sistema no lineal de ecuaciones a resolver es el siguiente,

$$\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}(k_j) = \tilde{\Gamma}_{\alpha\beta}^{SR}(k_j) - k^2 [k\tilde{V}^{-1} - \tilde{C}^{SR}]_{\alpha\beta}^{-1}(k_j) + \tilde{C}_{\alpha\beta}^{SR}(k_j) + k\tilde{V}_{\alpha\beta}(k_j) = 0 \quad (3.23)$$

junto con la relación de cierre (3.22),

$$C_{\alpha\beta}^{SR}(r_i) = F[\Gamma_{\alpha\beta}^{SR}] \quad (3.24)$$

Como es habitual, los espacios r y k se han discretizado en la forma, $r_i = i\delta r$ y $k_i = i\delta k$, tal que $i = 1, \dots, N$. δr y δk verifican que, $\delta r \delta k = \pi/N$, requerimiento introducido por Lado (1971), para garantizar la ortogonalidad de las transformadas de Fourier directa e inversa. La descomposición del espacio no tiene porqué ser necesariamente lineal, también puede ser logarítmica [Rosky y Friedman (1980)]. Las transformadas de Fourier de las funciones se puede obtener mediante la relación,

$$\tilde{C}_{\alpha\beta}(k_j) = 4\pi\delta r \sqrt{\rho_{\alpha\beta}} \sum_{i=1}^{N-1} C_{\alpha\beta} \text{sen} \left(\frac{\pi}{N} ij \right), \quad (3.25)$$

tal que $j = 1, \dots, N - 1$. Esta transformada se puede realizar empleando el algoritmo propuesto por Lado (1986), basado en el uso de transformadas rápidas de Fourier. Valores típicos para las variables implicadas en la expresiones dadas más arriba son, $N = 2048$, $\delta r = 0.01 \text{ \AA}$ para el caso del modelo de fuerzas centrales del agua, o $N = 2048$ y $\delta r/\sigma = 0.01-0.02$ para potenciales asociativos Lennard-Jones o el Modelo Primitivo Restringido (RPM) de electrolitos. En estos casos σ representa el diámetro de las partículas.

Siguiendo el método LMV los primeros M componentes de la transformada de Fourier $\tilde{\Gamma}$ se resuelven mediante el método de NR. Consideremos la desarrollo de Taylor de primer orden de la función $F[\Gamma]$,

$$C_{\alpha\beta}(r_i) = C_{\alpha\beta}^0(r_i) + \phi_{\alpha\beta}^0(r_i)(\Gamma_{\alpha\beta}(r_i) - \Gamma_{\alpha\beta}^0(r_i)) \quad (3.26)$$

donde

$$C_{\alpha\beta}^0(r_i) = F[\Gamma_{\alpha\beta}^0(r_i)] \quad (3.27)$$

$$\phi^0(r_i) = \left(\frac{dF_{\alpha\beta}(r_i)}{d\Gamma_{\alpha\beta}(r_i)} \right) \quad (3.28)$$

El objetivo ahora es resolver $\tilde{\Phi}_{\alpha\beta} = \Gamma_{\alpha\beta} - \Gamma_{\alpha\beta}^0 = 0$, es decir la expresión (3.23), que como vemos es la transformada de Fourier del segundo término en la expresión (3.26). Para ello se precisa conocer el Jacobiano asociado que viene dado por,

$$J_{\alpha\beta,j;\gamma\delta,l} = \frac{d\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}(k_j)}{d\tilde{\Gamma}_{\gamma\delta}^{SR}(k_l)} = \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta}\delta_{jl} + (\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} - k^2[\Xi^{-1}]_{\alpha\gamma}[\Xi^{-1}]_{\delta\beta})\tilde{D}_{\gamma\delta;jl} \quad (3.29)$$

tal que,

$$\Xi = k\tilde{V}^{-1} - C^{SR} \quad (3.30)$$

$$\tilde{D}_{\gamma\delta;jl} = \frac{1}{N}[d_{\gamma\delta}(|l-j|) - d_{\gamma\delta}(l+j)] \quad (3.31)$$

$$d_{\gamma\delta}(l) = \sum_j \left(\frac{dC_{\gamma\delta}^{SR}}{d\Gamma_{\gamma\delta}^{SR}} \right)_{r=r_j} \cos\left(\frac{\pi}{N}jl\right) \quad (3.32)$$

La derivada $dC/d\Gamma$ se puede evaluar a través de la relación de cierre, que es igual a $h_{\delta\gamma}(r_j)$ en el caso de las teorías HNC y RHNC. Si la función puente, B , presenta alguna funcionalidad respecto a Γ , la expresión se complica, si bien en muchas situaciones se puede aproximar por su valor en la HNC. Una vez obtenido el jacobiano, se calcula el nuevo valor para Γ aplicando la iteración de NR,

$$\tilde{\Gamma}^{SR}(k_j)^n = \tilde{\Gamma}^{SR}(k_j)^a - \mathbf{J}^{-1}\tilde{\Phi}(k_j), \quad j = 1, \dots, M \quad (3.33)$$

donde los superíndices a y n denotan la función antigua y nueva respectivamente. La eficiencia del método radica en que el proceso descrito sólo se aplica a los primeros M componentes de la función $\tilde{\Gamma}$. El valor de M oscila de unos sistemas a otros. Desde $M = 25-30$ para sistemas modelados con un potencial Lennard-Jones asociativo, o el RPM, hasta $M = 70-80$ para el modelo de fuerzas centrales del agua. El resto de las ecuaciones, $i = M + 1, \dots, N$, se resuelven empleando el método de Broyles,

$$\Gamma_{\alpha\beta}^{SR}(r_i) = \alpha\Gamma_{\alpha\beta}^{SR,n}(r_i) + (1-\alpha)\Gamma_{\alpha\beta}^{SR,a}(r_i) \quad (3.34)$$

donde a y n tienen el mismo significado que en la expresión (3.33). El parámetro α puede adoptar diversos valores aunque por lo general se emplea 0.5. El proceso descrito anteriormente es iterativo y se repite hasta conseguir la convergencia de la solución nueva, según la condición,

$$\sqrt{\sum_{i=1}^N (\Gamma_{\alpha\beta}^{SR,n}(r_i) - \Gamma_{\alpha\beta}^{SR,a}(r_i))^2} < \delta \quad (3.35)$$

donde $\delta = 10^{-5}$. La solución inicial para comenzar el ciclo iterativo se puede obtener de alguna teoría analítica como la MSA o la Percus-Yevick, o bien emplear la solución final obtenida en otras condiciones de temperatura y/o densidad.

Aunque aquí se ha presentado un procedimiento basado en el método de NR, cabe decir que este no es el único posible para resolver la ecuación de OZ. Más recientemente se han desarrollado algoritmos también relacionados con el de NR, como el de Fries y Cosnard (1987), o métodos tipo Euler [Busigin y Phillips (1992)]. Asimismo cabe recordar el método propuesto por Ng (1979), que si bien no conduce a una convergencia cuadrática

como los del tipo NR, es bastante más eficiente que el método de Broyles y es extraordinariamente más simple desde el punto de vista de programación, que los algoritmos de NR, al obviar la construcción del jacobiano. En cualquier caso el empleo de estos métodos no aporta nada nuevo en la resolución de los sistemas asociativos o del potencial de fuerzas centrales del agua.

3.6 Tratamiento de la asociación química mediante la ecuación Ornstein-Zernike

El estudio de reacciones de asociación química mediante ecuaciones integrales no presenta una problemática especial. La posibilidad de que los componentes de un sistema puedan reaccionar para dar especies moleculares es una característica del hamiltoniano, como se ha explicado en la sección 2.2. Si el hamiltoniano es de fuerzas centrales, lo que significa que la interacción es en principio isotrópica ⁷, el problema es meramente atómico. Por consiguiente el problema de la asociación química se puede resolver empleando los métodos numéricos explicados en este capítulo.

Teniendo en cuenta las definiciones introducidas en la sección 2.2, el seguimiento de la reacción química se realiza mediante el cálculo del número medio de enlaces por partícula,

$$n_{\alpha\beta} = 4\pi\rho_b \int_0^{R_e} g(r)r^2 dr \quad (3.36)$$

donde R_e representan el límite máximo de integración definido en la sección 2.2. La definición de R_e está relacionada con el tipo de potencial. En particular consideramos hamiltonianos en los que las contribuciones asociativas y no asociativas están perfectamente diferenciadas, de forma que el valor de R_e se puede escoger de forma inequívoca. Un hamiltoniano tipo que cumple este requerimiento es,

$$u_{TOT}(r) = u_{asoc}(r)t(r) + u_{noasoc}(1 - t(r)) \quad (3.37)$$

donde u_{asoc} representa la contribución asociativa o intramolecular y u_{noasoc} es la contribución no asociativa al potencial total u . La función t determina para una distancia dada, que contribución, u_{asoc} o u_{noasoc} contribuye al potencial u ⁸. Empleando la notación introducida en la sección 2.2, D_e representa la profundidad del pozo asociativo, mientras que ϵ se refiere a la contribución no asociativa. La relación entre estas dos variables determina la extensión de la reacción de asociación. Así pues variando D_e , se puede alterar el equilibrio de la reacción sin modificar la contribución no asociativa del potencial ⁹. En esta sección se

⁷La interacción neta puede llegar a ser anisotrópica como consecuencia de la formación de especies moleculares. En el capítulo 10 se da un ejemplo de este hecho en el estudio de potenciales de fuerzas centrales para la descripción del agua.

⁸En el capítulo 5 se da una forma funcional adecuada para t .

⁹Hay otros factores que pueden desplazar el equilibrio de la reacción de asociación. En el caso de un potencial asociativo de tipo armónico la distancia de equilibrio, o la constante de fuerza son variables que tienen cierta incidencia sobre la reacción. Véase capítulo 5 para una discusión de este tema.

presenta un método que permite alterar este equilibrio para obtener el *límite de asociación completa*.

En el caso de hamiltonianos realistas como el de fuerza centrales del agua, el problema es de tipo numérico. Otros modelos asociativos más simples admiten solución analítica, como han demostrado Cummings y Stell [Cummings y Stell (1984)]. El procedimiento que aquí presentamos está basado en el método de Newton-Raphson. En primer lugar se define el vector $\Delta \mathbf{n}$, con componentes $\Delta n_i = n_i^c - n_i^t$, $i = 1, \dots, n_b$, donde n_b representa el número de enlaces a ajustar. Por ejemplo en una reacción del tipo $2H + O \rightarrow H_2O$, $n_b = 2$, $n_1 = n_{OH}$ y $n_2 = n_{HH}$. Para la reacción $A + A \rightarrow A_2$, $n_b = 1$, $n_1 = n_{AA}$. Por otro lado n^c es el número de enlaces calculado mediante la expresión (3.36), y n^t representa el valor teórico, es decir la condición de asociación completa. El vector $\Delta \mathbf{n}$ es nulo cuando todos los enlaces han sido ajustados. De forma similar se define el vector para la profundidad del pozo asociativo, \mathbf{D} y el jacobiano, \mathbf{J} , con componentes,

$$J_{ij} = \left(\frac{d\Delta n_i}{dD_j} \right) \delta_{ij} \quad (3.38)$$

El nuevo valor de D se obtiene empleando el método de NR,

$$\mathbf{D}^n = \mathbf{D}^a - \mathbf{J}^{-1} \Delta \mathbf{n}^a \quad (3.39)$$

donde n y a denotan la solución nueva y antigua. El proceso finaliza cuando se verifica $|\mathbf{D}^n - \mathbf{D}^a| < \delta$, donde δ varía entre $10^{-3} - 10^{-5}$. El procedimiento general para obtener el límite de asociación completa se resume en los siguientes puntos:

1. Generar solución inicial para Γ . Para este fin se puede emplear alguna solución analítica como la MSA o Percus-Yevick.
2. Aplicar la relación de cierre:

$$c_{\alpha\beta} = \exp\{-\beta u_{\alpha\beta} + \gamma_{\alpha\beta} + B_{\alpha\beta}\}$$
 De aquí se obtiene $h = \gamma + c$. Calcular \tilde{c} , \tilde{h} , $\tilde{\gamma}$.
3. Resolver ecuación OZ en el espacio de Fourier, empleando el método explicado en la sección 3.5. Se obtiene la nueva solución para γ (ecuaciones (3.33) y (3.34)).
4. Se aplica criterio de convergencia según expresión (3.35). Si no se verifica criterio de convergencia volver al punto 2.
5. Calcular número medio de enlaces por partícula:

$$n_{\alpha\beta} = \rho_\beta \int_0^{R_c} (h_{\alpha\beta}(r) + 1) dr.$$
 Construir vector $\Delta \mathbf{n}$.
6. Se obtiene nuevo valor para \mathbf{D} mediante el método de Newton-Raphson:

$$\mathbf{D}^n = \mathbf{D}^a + \mathbf{J}^{-1} \Delta \mathbf{n}^a.$$

7. Si $|\mathbf{D}^n - \mathbf{D}^a| < \delta$ termina el proceso. En caso contrario se comienza el proceso desde el punto 2.

El método descrito para obtener el límite de asociación completa (LAC) es general para cualquier número de especies, y su implementación es muy sencilla, como se aprecia en el esquema precedente. En cuanto al coste computacional, es proporcional al módulo y dimensión del vector $\Delta \mathbf{n}$. Si el número de enlaces por partícula difiere mucho de la condición de asociación completa se requerirá un mayor número de iteraciones. Una vez alcanzado este límite para un estado dado, la resolución de la ecuación integral en el LAC a lo largo de una isócara o un isóbara no es muy costoso, pues el valor de D experimenta pequeñas variaciones si el cambio de densidad o temperatura no es muy grande.

3.7 Equivalencia entre el límite de asociación completa y el tratamiento RISM

En el capítulo 2 se han discutido los modelos mecano-estadísticos útiles para el estudio de reacciones de asociación química. En este capítulo se ha presentado un método que habilita una ruta teórica para estudiar un límite de estas reacciones, el límite de asociación completa. En esta sección se muestra que en determinadas circunstancias el tratamiento asociativo y el basado en modelos de interacción centro-centro, es decir la aproximación RISM [Chandler y Andersen (1972)], son totalmente equivalentes. Hay que puntualizar que la aproximación RISM inicial consideraba un fluido molecular compuesto de agregados de esferas duras interpenetradas. Este hecho no modifica en absoluto la equivalencia entre los dos tratamientos, pues ésta se da a nivel de la ecuación Ornstein-Zernike.

El ingrediente fundamental de la aproximación RISM es una ecuación de Ornstein-Zernike que relaciona funciones de correlación centro-centro con las funciones de correlación directa. En la ecuación OZ atómica, la correlación total entre dos partículas 1 y 2 es el resultado de la suma de todas las posibles correlaciones directas e indirectas, estas últimas a través de otras partículas, 3, 4, En el caso de interacciones centro-centro es preciso incluir la posibilidad de que se transmitan las correlaciones a través de funciones de distribución intramoleculares, $s_{\alpha\beta}(r)$. La ecuación de Ornstein-Zernike para este caso, que denominamos de ahora en adelante RISM-OZ (también se denomina SSOZ *Site-Site Ornstein-Zernike*) se puede escribir como,

$$\tilde{h}(k) = \tilde{\omega}(k)\tilde{c}(k)[\mathbf{I} - \rho\tilde{\omega}(k)\tilde{c}(k)]^{-1}\tilde{\omega}(k) \quad (3.40)$$

donde \mathbf{I} es la matriz identidad, $\tilde{\omega}_{\alpha\beta}$ es la transformada de Fourier de la función $\omega_{\alpha\beta}(r) = \delta_{\alpha\beta} + s_{\alpha\beta}(r)$, siendo $\delta_{\alpha\beta}$ la delta de Kronecker. La función ω representa las correlaciones intramoleculares, mientras que c y h son funciones con significado exclusivamente intermolecular.

Para probar la equivalencia entre la ecuación (3.40) y el límite de asociación completa en reacciones de asociación, consideramos el siguiente equilibrio, $A + B \rightleftharpoons AB$, modelado mediante un hamiltoniano del tipo dado en la ecuación (2.39), es decir que verifica la condición de saturación estérica, y por lo tanto el LAC está caracterizado inequívocamente

por la existencia única y exclusivamente de dímeros AB. Reescribimos la ecuación OZ atómica en la forma,

$$(\mathbf{I} + \rho \tilde{\mathbf{h}}')(\mathbf{I} - \rho' \tilde{\mathbf{c}}') = \mathbf{I} \quad (3.41)$$

donde h' y c' representan en el contexto atómico las funciones de correlación completas, es decir, incluyendo la parte asociativa o intramolecular. ρ' es la densidad de las especies A y B. Aunque aquí se distingue con una prima representa una cantidad análoga a la ρ introducida en la expresión RISM-OZ, y no supone ninguna pérdida de generalidad en la discusión subsiguiente. Stell y col. [Stell y col. (1981), Cummings y Stell (1982), Stell (1996b)] han mostrado que existe un relación entre las funciones de correlación centro-centro y las funciones h' y c' . En particular h' se puede descomponer como,

$$\rho' h'_{\alpha\beta}(r) = \rho' h_{\alpha\beta}(r) + s_{\alpha\beta} \quad (3.42)$$

es decir, h es la contribución intermolecular a la función h' mientras que s es la contribución intramolecular. Empleando la relación dada más arriba $\tilde{\omega} = \mathbf{I} + \tilde{s}$ y teniendo en cuenta la transformada de Fourier de la expresión (3.42) se llega a,

$$\mathbf{I} + \rho' \tilde{\mathbf{h}}' = \tilde{\omega} + \rho' \tilde{\mathbf{h}} \quad (3.43)$$

En virtud del hamiltoniano considerado (ecuación (2.39)) se verifica que, $\omega_{\alpha\beta} = \delta$ para $\alpha = \beta$, es decir $s_{\alpha\beta} = 0$, y $\omega_{\alpha\beta} = s_{\alpha\beta}$ para $\alpha \neq \beta$. Asimismo se puede escribir una descomposición para c' análoga a la vista para h' ,

$$\mathbf{I} - \rho' \tilde{\mathbf{c}}' = \tilde{\omega}^{-1} + \rho' \tilde{\mathbf{c}} \quad (3.44)$$

y se verifica que, $\omega_{\alpha\beta} = \delta$ para $\alpha = \beta$. ω^{-1} representa la contribución intramolecular de $\mathbf{I} - \rho' \tilde{\mathbf{c}}'$, mientras que c es la contribución debida a átomos de diferentes moléculas. Sustituyendo las expresiones (3.43) y (3.44) en la ecuación (3.41) se obtiene,

$$\tilde{\mathbf{h}}(k) = \tilde{\omega}(k) \tilde{\mathbf{c}}(k) [\mathbf{I} - \rho' \tilde{\omega}(k) \tilde{\mathbf{c}}(k)]^{-1} \tilde{\omega}(k) \quad (3.45)$$

que coincide con la ecuación RISM-OZ (3.40). En el tratamiento RISM la función ω tiene la forma funcional,

$$\tilde{\omega}_{\alpha\beta} = \left(\frac{\text{sen}(kL_{\alpha\beta})}{kL_{\alpha\beta}} \right) \quad (3.46)$$

donde $L_{\alpha\beta}$ representa la separación intramolecular de los centros de especies $\alpha\beta$. En términos de los hamiltonianos asociativos la transformada (3.46), se corresponde con un pozo asociativo infinitamente estrecho, es decir una función delta. No obstante en el contexto de reacciones de asociación la forma funcional puede ser más compleja, con el fin de incluir la vibración de los átomos que forman la molécula. Si el movimiento de las átomos es armónico la función $\tilde{\omega}$ asociada sería una Gaussiana.

Empleando la definición de las funciones introducidas más arriba podemos enunciar el LAC de la siguiente manera (para el caso de la reacción de dimerización),

$$\rho' \int s_{\alpha\beta} dr = 1 \quad (3.47)$$

Conviene puntualizar que en el caso de hamiltonianos no estéricos, las reacciones no se detienen en la formación de dímeros, sino que el sistema es esencialmente polimérico. En tal caso la distinción entre contribuciones intra e intermoleculares empleada anteriormente no sería rigurosa, y la descomposición empleada para establecer la equivalencia entre el tratamiento RISM y el LAC no es válida.

Capítulo 4

Métodos de la Mecánica Estadística: Simulación

4.1 Introducción

Uno de los objetivos fundamentales de la mecánica estadística consiste en proporcionar una explicación microscópica, en términos de una descripción determinista detallada, del mundo macroscópico. Los métodos de simulación han demostrado ser un medio ideal para cumplir este objetivo. En primer lugar porque el hamiltoniano se trata de forma exacta, y en segundo por la cantidad y nivel de detalle de la información que se obtiene acerca de este hamiltoniano.

Métodos de simulación como el de Dinámica Molecular (MD) son la respuesta a una vieja ambición del hombre, como es la de describir el movimiento de un sistema compuesto de N partículas. El tratamiento de estos métodos es determinista y está basado en la mecánica Newtoniana o la de Lagrange. A finales del siglo XIX y principios de este siglo, no existía la posibilidad de abordar este problema, a menos que el sistema fuera adecuado, ya que los medios de solución eran puramente analíticos. Gibbs resolvió este inconveniente replanteando el enunciado del problema. Así en lugar de integrar un número enormemente grande de ecuaciones de movimiento, Gibbs demostró que las propiedades del sistema se podían obtener de forma equivalente realizando un promediado adecuado sobre estados microscópicos. Lo único que se necesita para obtener estas propiedades es el peso relativo de cada uno de los estados. Si el hamiltoniano se puede escribir en la forma $H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ es decir dependiente de las coordenadas y momentos, los pesos relativos vienen dictados por la ecuación de Liouville ¹. El método de Monte Carlo (MC) representa una traducción

¹La evolución temporal de la densidad de probabilidad del espacio de fases, $f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)$ está gobernada por la ecuación de Liouville. Si el espacio de fases es incompresible la ecuación de Liouville viene dada por,

$$\frac{df}{dt} = 0 \quad (4.1)$$

Para mayor información sobre el teorema de Liouville se remite al lector a las referencias [Allen y Tildesley (1987), Evans y Morris (1990), Hansen y McDonald (1991), Hoover (1991)].

directa de la idea introducida por Gibbs.

En sistemas fuera del equilibrio la teoría de la respuesta lineal representa una herramienta útil y bien establecida. Ésta se debe fundamentalmente a Green y Kubo, quienes consiguieron establecer la relación que existe entre los modelos macroscópicos de no equilibrio y la mecánica estadística de equilibrio de Gibbs. Al contrario que en los procesos de equilibrio para los que existen alternativas teóricas, el estudio de procesos de no equilibrio está basado fundamentalmente en métodos de simulación. En este capítulo se discuten los métodos de Monte Carlo y Dinámica Molecular así como métodos de Dinámica Molecular de No equilibrio (NEMD), que permiten medir la respuesta del sistema a un gradiente térmico. En este caso concreto se discute la utilidad de la NEMD en diferentes contextos, como es la obtención de propiedades de coexistencia.

4.2 Aspectos Generales

4.2.1 Condiciones de Contorno Periódicas

Los métodos de simulación de Monte Carlo y Dinámica molecular se aplican normalmente a sistemas que constan de varios cientos o miles de partículas. Debido a las interacciones de los átomos con las paredes del recipiente en el que estos están contenidos, las propiedades están dominadas por efectos de superficie. En un sistema denso modelado por esferas Lennard-Jones, el efecto de la pared se extiende más allá de 5 diámetros moleculares. Supongamos que estamos interesados en simular agua líquida a temperatura ambiente ($T=298$ K y $\rho = 0.997$ gr/cm³). Un sistema de 256 moléculas supone una caja de simulación de 19.73 Å. La perturbación inducida por la pared de la caja se puede extender en el seno del líquido hasta distancias del orden de 5 Å [Vossen y Forstmann (1994), Booth y col. (1994)]. Esto significa que las propiedades obtenidas de esta manera no serían representativas del líquido. En simulaciones en las que los efectos de superficie no son de interés, estos se pueden eliminar empleando *condiciones de contorno periódicas*². Consideremos una celda primaria en la que están contenidas N moléculas. Como se muestra en la figura 4.1 esta celda está rodeada de réplicas de sí misma, *imágenes*, de forma que las moléculas que se encuentren cerca de la pared de la caja interaccionan con otras moléculas, imágenes de las presentes en la celda primaria, y no con la pared de la caja. Si una molécula deja la celda central a través de una determinada cara de la caja de simulación, una imagen de la misma molécula la sustituye en la cara opuesta, con lo que el número de partículas totales se conserva. En definitiva el sistema infinito resultante de replicar la celda primaria es una representación macroscópica de la muestra de interés. Esta periodicidad se extiende a las posiciones y momentos de las imágenes y celdas imágenes.

Una cuestión importante es la referente a la posible incidencia que la introducción de condiciones de contorno periódicas, tiene sobre los resultados de simulación. En lo que respecta a propiedades termodinámicas y estructurales se ha demostrado [Pratt y Haan (1981)] que la influencia es muy pequeña. No obstante estos efectos cobran importancia al tratar

²Las simulaciones de no equilibrio frecuentemente requieren condiciones de contorno más sofisticadas que las que se estudian en esta sección. Véase por ejemplo sec. 4.5 en este capítulo.

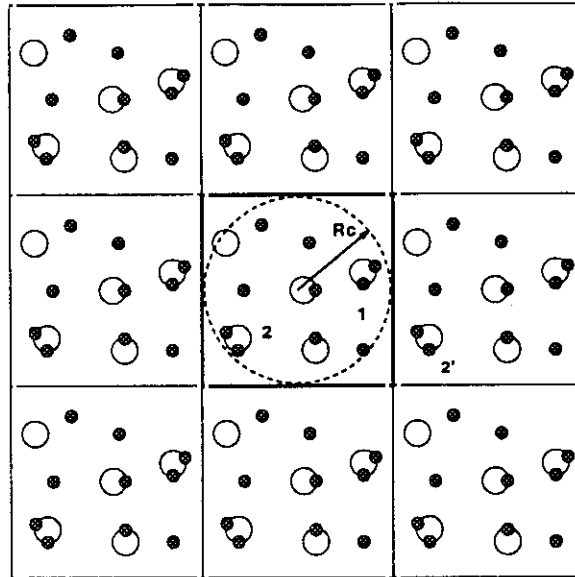


Figura 4.1: Ejemplo de condiciones de contorno periódicas en dos dimensiones. La celda central marcada en trazo grueso es la celda primaria, y el resto las celdas imágenes.

con propiedades dinámicas. Existe un tiempo, que llamaremos de correlación periódico, t_{cor} , que representa el tiempo que tarda una onda longitudinal (sónica) en recorrer la celda de simulación de longitud L . Este tiempo está relacionado con la velocidad sónica, v_s , mediante $t_{cor} = L/v_s$. Para el caso del agua considerado anteriormente, teniendo en cuenta una velocidad sónica de 1500 m/s [Wojcik y Clementi (1986)] se obtiene $t_{cor} = 1.32$ ps. Normalmente nuestro interés en las funciones de correlación, en concreto la de autocorrelación de velocidades, no va más allá del picosegundo, por lo que en un sistema suficientemente grande el t_{cor} no plantea un problema especial. No obstante en sistemas pequeños tiene efectos mensurables y da lugar a efectos espúreos en el comportamiento de las funciones de correlación temporales a tiempos largo [Berne y Harp (1970)].

Otra cuestión de interés se refiere a la influencia de las condiciones de contorno en los principios de conservación. Ya hemos visto que el número de partículas se conserva, ya que una partícula imagen sustituye a la partícula que abandona la caja central. La energía total se conserva también ya que posiciones y momentos no se ven afectados por las condiciones de contorno periódicas. Esta conservación del momento sin embargo da lugar a que en dinámica molecular no se simule un colectivo microcanónico real (energía total, E , constante), sino otro en el que E y el momento lineal son constantes. En rigor habría que tener en cuenta la pérdida de grados de libertad que supone la constancia del momento a la hora de calcular propiedades como la temperatura del sistema. No obstante para un número de moléculas suficientemente grande la corrección es despreciable (256/255). En cuanto al momento angular cabe decir que no se conserva cuando una partícula deja la

caja y es sustituida por su imagen, aunque en promedio el momento angular es cero ³.

4.2.2 Truncamiento del potencial de interacción. Correcciones de largo alcance

En la sección anterior hemos introducido el uso de las condiciones de contorno periódicas para eliminar el efecto de superficie. Es obvio que una partícula que se encuentre en la caja central puede interactuar consigo misma al hacerlo con una imagen de sí misma. Este efecto se puede evitar si el potencial de interacción tiene un rango menor que la mitad de la caja de simulación. Este generalmente no es el caso, así que se puede recurrir al criterio de la *imagen mínima* para resolver este problema. Según este criterio una partícula interactúa sólo con una de las infinitas imágenes de otra partícula, en concreto con la imagen que esté más cercana a la partícula original. Por ejemplo la partícula 1 de la figura 4.1, no interactuaría con la partícula 2 sino con la imagen de esta, la partícula 2'. En lugar de tener en cuenta todas las partículas del sistema para calcular la interacción, se puede recurrir al truncamiento esférico, que consiste en calcular las interacciones entre partículas cuya distancia, de acuerdo al criterio de la imagen mínima, sea $\leq nL$, siendo $n \leq 0.5$. Esa distancia máxima, en este caso nL se denomina *radio de corte*, R_c (ver figura 4.1). Puesto que imponer un radio de corte implica el truncamiento de las interacciones es preciso tener en cuenta la contribución a la energía de las interacciones correspondientes a distancias más allá de R_c . Para ello se recurre normalmente a la aproximación $g(r) = 1$ para $r > R_c$ [McDonald y Singer (1972)], con lo que la corrección de largo alcance viene dada por,

$$U^{LR} = \frac{1}{2} V \rho^2 \int_{R_c}^{\infty} 4\pi u(r) r^2 dr \quad (4.2)$$

En un fluido Lennard-Jones asociativo con un radio de corte $R_c = 2.8\sigma$ y densidad $\rho^* = N/V\sigma^3 = 1.0$, U^{LR} supone aproximadamente un 8 % de la energía potencial total. Esta contribución es especialmente importante en simulaciones en las que la densidad no es constante, como las simulaciones en el colectivo isotérmico-isobárico (NPT) o simulaciones Monte Carlo en el colectivo de Gibbs (GEMC). En tal caso la no inclusión de este término conduce por lo general a resultados erróneos, dado que se favorecen las configuraciones de menor densidad respecto a las de mayor densidad.

La imposición de un radio de corte tiene efectos especiales en el caso de simulaciones mediante Dinámica Molecular. En concreto la discontinuidad de la energía potencial en la distancia de corte se traduce en una discontinuidad de la fuerza. Normalmente este problema se resuelve modificando el potencial original, ya sea mediante funciones que alteran la energía potencial en todo el rango de distancias o bien otras funciones que se aplican sólo en el rango de distancias cercano a la discontinuidad [Allen y Tildesley (1987)]. En el caso de moléculas no esféricas hay que tener en cuenta además el efecto espúreo que puede aparecer al aplicar el criterio de la imagen mínima. Supongamos que estamos evaluando la interacción de la molécula que está situada en el centro de la celda primaria

³Para una mayor discusión sobre estos temas se emplaza al lector al capítulo II de la referencia [Haile (1992)].

con la molécula 2 de la misma celda (ver Fig. 4.1). Si la molécula 2 atraviesa la caja sin cambiar apreciablemente la orientación, la interacción 1-2 sería diferente de la 1-2'. Esta diferencia se puede traducir en el caso de simulaciones de MD en un calentamiento del sistema [Pangali y col. (1980)]. No obstante su efecto es en la mayoría de los casos despreciable.

4.2.3 Correcciones de largo alcance en sistemas cargados. Método de las sumas de Ewald.

La consideración de sistemas en los que están implicadas fuerzas electrostáticas, supone un problema adicional en el tratamiento de las correcciones de largo alcance. Esto se debe por una parte al largo alcance de los potenciales (rango infinito) y en segundo lugar al alto carácter energético asociado a este tipo de interacciones. Supongamos que se desea estudiar un modelo de una sal fundida, como el NaCl y se considera un sistema compuesto de 216 iones (108 cationes y 108 aniones). El valor del potencial de interacción para una radio de corte $R_c = L/2$ sería $\approx 7 Nk_B T$, que supera con mucho la energía cinética del sistema. Claramente las alternativas vistas anteriormente no son válidas en el caso particular de potenciales coulómicos y en el caso general de potenciales cuyo rango de interacción decrezca en la forma $1/r^n$ siendo $n \leq 3$ ($n=1$ para potenciales interiónicos, y 3 para potenciales dipolo-dipolo). El hecho de que el potencial tenga un rango infinito podría conducir a pensar que la energía no está definida. No obstante esta contradicción es tan solo aparente, pues la electroneutralidad da lugar a la cancelación de términos que de otra manera serían el origen de una divergencia. En el caso de sistemas dipolares la convergencia está relacionada con el hecho de que la interacción depende no solo de la distancia entre dipolos sino además del ángulo entre ellos. En potenciales que no presenten una dependencia angular un exponente $n=3$ daría lugar a divergencia, de forma que un potencial convergente requeriría un valor para n mayor que 3. La utilización de la imagen mínima es suficiente en el caso de sistemas iónicos poco concentrados, pero no en el caso de sales fundidas, o en el caso particular del agua. Se ha verificado en diferentes trabajos (ver [Hafskjold y Stell (1982)] y referencias ahí recogidas) que el empleo de la imagen mínima como único medio para calcular las interacciones coulombicas, conduce a la violación del límite mínimo de energía, establecido por Onsager (1938) hace más de cincuenta años.

Sin duda alguna uno de los métodos más extendidos para el tratamiento de potenciales de largo alcance es el propuesto por Ewald (1921), conocido como método de las sumas de Ewald. Este procedimiento fué extendida por Kornfeld (1924) para considerar sistemas dipolares. En lo que respecta a estos sistemas se han desarrollado otros métodos como el de campo de reacción [Barker y Watts (1973), Tironi y col. (1995)], que es menos costoso que el de Kornfeld. El método del campo de reacción está basado en el resultado obtenido por Onsager (1936) para la interacción de un dipolo con el medio dieléctrico que le rodea, siendo similar desde un punto de vista conceptual al método desarrollado por Born (1920) para tratar iones en un dieléctrico. En lo que sigue nos centraremos en el método de Ewald.

En el método de Ewald se considera el sistema rodeado por un número infinito de réplicas, o imágenes, que forman una distribución esférica. Ewald demostró que el potencial coulombico,

$$U(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_{ij}} = \frac{Z_i Z_j c}{r_{ij}} \quad (4.3)$$

se puede expresar como la suma de dos series, una en el espacio real y otra en el espacio recíproco,

$$\begin{aligned} U(r_{ij}) = & \frac{c}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N'} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij}) \\ & + \frac{2c\pi}{L_x L_y L_z} \sum_{|h| < h_{\max}} \frac{1}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) \sum_{i=1}^N Z_i \sum_{j=1}^{N'} Z_j \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \\ & - \frac{c\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N Z_i^2 + u_{\text{medio}} \end{aligned} \quad (4.4)$$

donde $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$ y $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$, donde $\operatorname{erf}(x)$ es la función error ⁴ y α es un parámetro que controla la importancia relativa de las dos contribuciones, real y recíproca, al potencial total. El signo prima del primer sumando en la expresión (4.4) indica que los términos $i = j$ no se incluyen en la suma, mientras que el signo prima del segundo sumando indica que el término $\mathbf{h} = 0$ se omite. \mathbf{h} es un vector tridimensional $\mathbf{h} = \{h_x, h_y, h_z\}$, donde h_ξ son enteros y toman los valores $h_\xi = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. El vector recíproco \mathbf{k} se define como, $k_\xi = 2\pi h_\xi / L_\xi$, siendo L_ξ es la longitud de la celda de simulación en la dirección ξ . El último término en la expresión (4.4) tiene en cuenta la interacción debida al medio de permitividad relativa ϵ_m , que rodea a la esfera. Normalmente se considera que $\epsilon_m = \infty$, o lo que es lo mismo que el sistema está rodeado por un conductor perfecto, con lo que u_{medio} desaparece. De Leeuw y Perram (1980) han mostrado que las propiedades termodinámicas del sistema son insensibles a la naturaleza del medio. La variación de ϵ_m tiene como efecto principal el cambio del factor g de Kirwood de forma que para evaluar la constante dieléctrica del sistema se ha de tener presente este hecho ⁵. Estos mismos autores [De Leeuw y Perram (1981)] han mostrado que las propiedades dinámicas locales son independientes de la naturaleza del medio. Sin embargo en el caso que la longitud de onda de las fluctuaciones sea comparable al tamaño del sistema, por ejemplo fluctuaciones de carga, la naturaleza del medio es determinante.

Si se desea emplear el método de Ewald en simulaciones de MD es preciso obtener una expresión explícita para el cálculo de las fuerzas. Teniendo en cuenta la expresión (4.4) se obtiene,

⁴ $\operatorname{erf}(x) = 2/\sqrt{\pi} \int_0^x \exp(-t^2) dt$.

⁵La fórmula general para calcular la constante dieléctrica viene dada por,

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon_m + 1)}{3(2\epsilon_m + \epsilon)} = \frac{4\pi}{9} \beta \rho \mu^2 g(\epsilon_m) \quad (4.5)$$

donde μ es el momento dipolar.

$$F_{\xi}(\mathbf{r}_i) = -Z_i c \left(\sum_{j=1}^{N'} \frac{Z_j}{r_{ij}^3} \left(\operatorname{erfc}(\alpha r_{ij}) + \frac{2\alpha r_{ij}}{\sqrt{\pi}} \exp(-\alpha^2 r_{ij}^2) \right) \right) \xi_{ij} - \frac{4Z_i c \pi}{L_x L_y L_z} \sum_{\mathbf{h}=-\infty}^{\infty} \frac{k_{\xi}}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) \sum_{j=1}^N Z_j \operatorname{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \quad (4.6)$$

donde una vez más el primer término se calcula en el espacio real y el segundo en el espacio recíproco.

La utilización del método de las sumas de Ewald requiere una elección juiciosa de los parámetros implicados, con el fin de obtener resultados lo más cercanos posibles a los reales y al menor coste. El parámetro α antes aludido tiene un efecto contrapuesto en la convergencia de la suma en el espacio real respecto a la contribución del espacio recíproco. Así, para un valor de α pequeño, la suma en el espacio real es dominante mientras que un valor grande de α hace que el término recíproco sea el más importante. Normalmente este parámetro se escoge de forma que la suma sobre el espacio real (primer término de la expresión (4.4)) sea despreciable para distancias mayores que $0.5 L$, donde L representa la longitud de la caja. Análogamente en el espacio recíproco se aplica un radio de corte h_{max}^2 al vector \mathbf{h} de forma que se trunca la serie infinita. Habiendo fijado α el valor óptimo de h_{max}^2 se obtiene a partir de una configuración representativa del sistema de interés. En la figura 4.2 se muestra un ejemplo de la variación de la energía coulombica en función del parámetro α para diversos valores de h_{max}^2 . Para el mayor valor de h_{max}^2 considerado, la convergencia de la energía coulombica es esencialmente independiente del valor de α , siempre que éste sea mayor que 4. El valor de la energía coulombica obtenido de esta manera es el que se ha empleado para calcular el error representado en la figura 4.2. Una elección adecuada de los parámetros, α y h_{max}^2 , es la que resulta en un error aceptable en la energía coulombica con un bajo coste computacional. Por ejemplo, para una caja cúbica una combinación de valores $\alpha L = 5.6$ y $h_{max}^2 = 27$ cumpliría este doble requerimiento. En el caso de celdas no cúbicas es preciso tener en cuenta este hecho considerando el número adecuado de vectores en cada dirección. En una caja elongada cuya longitud en la dirección x sea n veces la de las direcciones y, z , se habría de considerar el vector $\mathbf{h} = \{nh_y, h_x, h_z\}$. En cuanto al radio de corte para este vector, h_{max}^2 , este se puede obtener empleando el método comentado más arriba, o alternativamente utilizando la regla empírica $h_{max}^2 = (nh_y)^2 + 2$, válida para $\alpha L \approx 5.6$.

Una de la ventajas del método de Ewald es la pequeña dependencia que tienen los resultados con el tamaño de la muestra. Su mayor inconveniente, sin embargo, radica en su coste computacional, en especial cuando se consideran sistemas compuestos de miles de partículas. No es extraño pues que se hayan estudiado alternativas con el fin de hacer menos gravoso el uso de este método, conservando al mismo tiempo la exactitud en los resultados. La forma más simple de proceder es simplemente ignorar la parte recíproca. La contribución de ésta en disoluciones de electrolitos en la representación McMillan-Mayer es despreciable, y el posible error que surge de su no inclusión está dentro del error estadístico. Sin embargo, en sistemas más concentrados, como sales fundidas, disoluciones de electrolitos en agua explícita, y el agua misma, esta aproximación es más

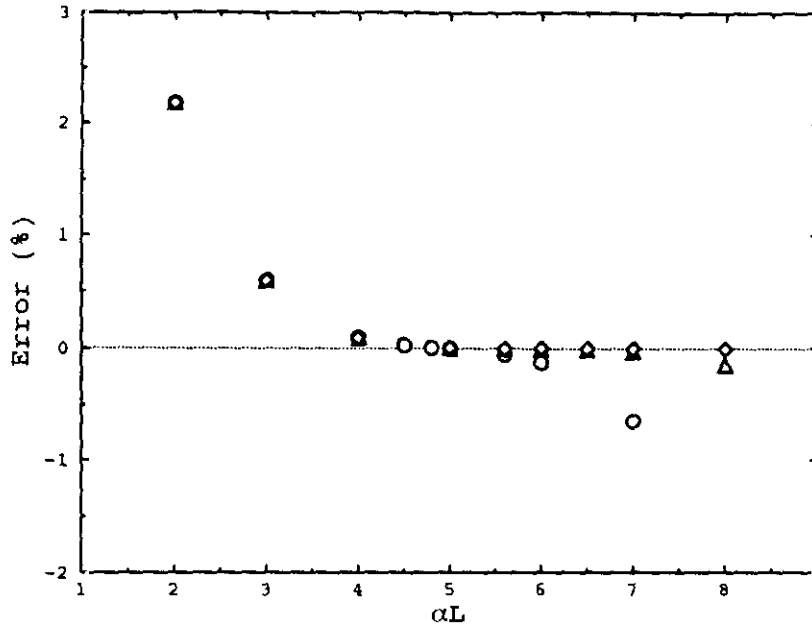


Figura 4.2: Convergencia de la contribución coulombiana a la energía potencial en función del parámetro de convergencia αL para un sal fundida en una caja de simulación cúbica. Círculos, $\mathbf{h} = \{3,3,3\}$, $h_{max}^2 = 15$, triángulos $\{5,5,5\}$, 27, rombos, $\{7,7,7\}$, 51.

cuestionable, problema que ya ha sido considerado por diferentes autores. Andersen y col. [Linse y Andersen (1986), Andrea y col. (1983)] han estudiado las consecuencias de eliminar esta contribución en el caso de disoluciones primitivas de electrolitos, sales fundidas y del modelo de fuerzas centrales del agua [Lemberg y Stillinger (1975)]. En general, este truncamiento de la suma de Ewald, conduce a resultados estructurales que están de acuerdo con la consideración de un potencial coulombiano. Otros autores comparan la influencia de distintos esquemas, campo de reacción, funciones de suavizado, ..., etc, sobre propiedades estructurales y dinámicas de modelos rígidos del agua y disoluciones en el límite de dilución infinita [Prevost y col. (1990), Perera y col. (1995)]. Las propiedades dinámicas, como el coeficiente de difusión, no cambian apreciablemente en función del potencial, siempre que se evite la discontinuidad asociada al radio de corte. El truncamiento del potencial sin tomar esta precaución da lugar a errores severos en propiedades estructurales y dinámicas. Clarke y col. (1986) demuestran que la utilización de un potencial efectivo de corto alcance es válida para representar las propiedades termodinámicas y estructurales de sales fundidas como el cloruro potásico. No obstante, para obtener la energía potencial total del sistema es preciso incluir de alguna manera la contribución de largo alcance. Esto se puede hacer empleando una idea fundamental en las teorías de perturbaciones, que consiste en descomponer el potencial en dos contribuciones,

$$u(r) = u_0(r) + \Delta u \quad (4.7)$$

donde el potencial U_0 total está dado por $U_0 = \sum_{i < j} u_0(r_{ij})$, y representa la contribución

del término que en el contexto de teoría de perturbaciones se denomina de referencia, y ΔU es la perturbación. En estas condiciones la energía libre de Helmholtz viene dada por [Zwanzig (1954)],

$$A = A_0 + A_1 + A_2 + A_3 + \dots \quad (4.8)$$

siendo A_0 la energía libre del sistema de referencia, y el resto de los términos viene dados por,

$$A_1 = \langle \Delta U \rangle_0 \quad (4.9)$$

$$A_2 = \frac{\langle \Delta U^2 \rangle_0 - \langle \Delta U \rangle_0^2}{2!} \quad (4.10)$$

$$A_3 = \frac{\langle \Delta U^3 \rangle_0 - 3\langle \Delta U \rangle_0 \langle \Delta U^2 \rangle_0 + 2\langle \Delta U \rangle_0^3}{3!} \quad (4.11)$$

Los subíndices 0 indican que los promedios se han de tomar sobre las configuraciones del sistema de referencia. Esta serie suele tener una convergencia bastante rápida, por lo que es lícito retener únicamente el primer término de la misma, A_1 . Así, en términos de un desarrollo de primer orden la energía y la presión se calculan empleando la expresión,

$$U = U_0 + \langle \Delta U \rangle_0 \quad (4.12)$$

$$P = P_0 + \left(\frac{d \langle \Delta U \rangle_0}{-dV} \right)_T \quad (4.13)$$

El tratamiento perturbativo que acabamos de ver toma una forma especialmente sencilla en el caso del método de las sumas de Ewald. Así U_0 se corresponde con la parte real de la suma de Ewald más los términos de potencial de corto alcance, mientras que la contribución proveniente del espacio recíproco se identificaría con ΔU . Este término se puede obtener calculando la perturbación cada cierto número de configuraciones, con lo que se ahorra tiempo de computación sin introducir por ello errores importantes en los resultados de propiedades termodinámicas.

De lo expuesto se podría concluir que en el método de las sumas de Ewald es suficiente con considerar únicamente la contribución debida a la suma en el espacio real. Esto en general es así, pero existen una serie de propiedades en las que un tratamiento de este tipo conduce a resultados discrepantes. Ya se ha introducido en parte este tema al discutir el término u_{medio} que aparecía en la expresión (4.4). Recientemente Bresme y col. (1996b) han estudiado la conducción de calor en sales fundidas en regímenes supercríticos. Estos autores demuestran que propiedades como la conductividad térmica son insensibles al rango del potencial, mientras que otras como el factor de difusión térmica presentan una dependencia muy acusada al mismo. En el caso de la conductividad térmica, el transporte está determinado casi exclusivamente por colisiones, luego depende en buena medida de la estructura local del fluido, que efectivamente es independiente del alcance del potencial. El factor de difusión térmica, por otra parte, mide el gradiente de concentración de una especie

de masa m respecto a otra de masa m' en respuesta a un gradiente térmico. Un gradiente de este tipo implica necesariamente una separación de especies. Sin embargo en un sistema cargado rodeado de un conductor perfecto (recuérdese que éstas son las condiciones habituales en el método de las sumas de Ewald) las fluctuaciones de carga, que representan en este caso la tendencia del sistema a polarizarse, tienden a desaparecer en el límite de longitudes de onda comparables al tamaño del sistema. Esto no es más que una manifestación de la condición de segundo momento enunciada por Stillinger y Lovett, e introducida en la sección 2.1. Por lo tanto, en este supuesto, un gradiente térmico no es capaz de inducir una separación de especies cargadas de masas diferentes ⁶. En la figura 4.3 se ejemplifica esta idea representando las frecuencias de los picos de las corrientes longitudinales correspondientes a las fluctuaciones densidad-densidad ($S_{NN}(k, \omega)$) y carga-carga ($S_{ZZ}(k, \omega)$) de dos potenciales. En uno de ellos se considera la suma de Ewald con el término recíproco y el otro éste se ha sido suprimido. Nótese que en este último caso la supresión de la contribución recíproca se traduce en una variación de la constante dieléctrica del medio ϵ_m . Como era en el límite $k \rightarrow 0$. En el caso de un potencial culómbico, los picos de esperar este cambio no tiene ningún efecto sobre la fluctuación densidad-densidad, mientras que

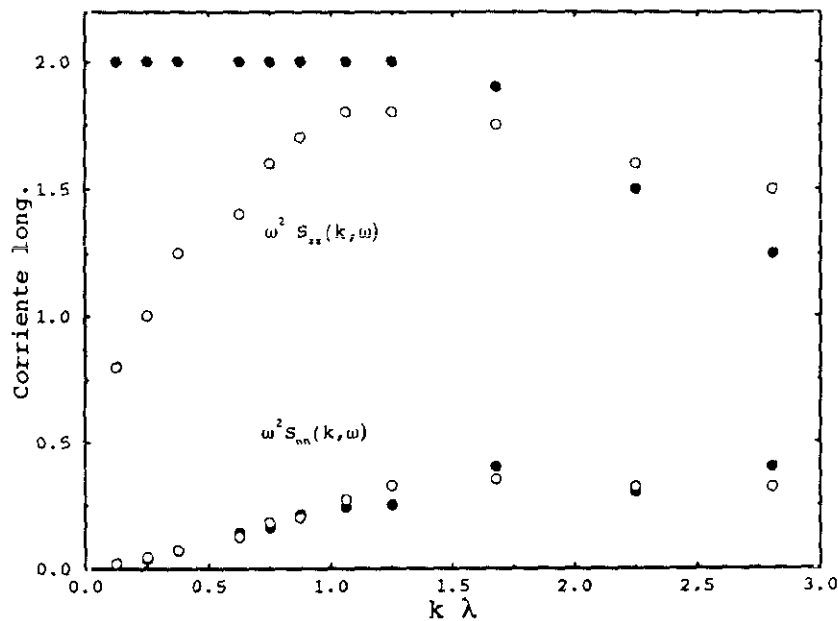


Figura 4.3: Posición de los picos de las corrientes longitudinales densidad-densidad ($S_{NN}(k, \omega)$) y carga-carga ($S_{ZZ}(k, \omega)$) para el potencial de Pauling, en función del vector de ondas $k\lambda$, donde λ representa el diámetro efectivo del potencial (véase referencia [Hansen y McDonald (1975)] para detalles en este sentido). Los círculos negros representan datos para el potencial que incluye la contribución recíproca de la suma de Ewald, y los blancos datos para el mismo potencial pero sin considerar la contribución recíproca.

⁶En realidad sí es posible polarizar la muestra, siempre que la carga esté suficientemente apantallada o el gradiente térmico sea lo suficientemente grande.

la fluctuación carga-carga presenta un comportamiento bien diferenciado tienen el carácter óptico de los cristales iónicos, dado que son no dispersivos para valores pequeños del vector de ondas k . Por el contrario, en el potencial de corto alcance no opera la condición de segundo momento y las fluctuaciones de carga no se suprimen necesariamente. Esto se traduce en un pico óptico que termina siendo dispersivo en el límite de $k \rightarrow 0$.

En definitiva, la no inclusión de la contribución recíproca en las sumas de Ewald, es equivalente a considerar un sistema inmerso en un medio de constante dieléctrica diferente a la de un medio conductor, por tanto el método sería conceptualmente el mismo que el del campo de reacción. Así el cálculo de propiedades estructurales (locales) y temporales (tiempos cortos) se puede hacer sin introducir la parte recíproca y teniendo en cuenta el tratamiento perturbativo mencionado anteriormente.

El método de Ewald ha servido de inspiración a otros autores para desarrollar métodos similares con el fin de tratar las interacciones de largo alcance [Ladd (1978), Heyes (1981), Cichoki y col. (1989)]. Es importante decir asimismo, que el método de las sumas de Ewald se ha extendido para tratar sistemas inhomogéneos [Hautman y Klein (1992), Lekner (1991)]. En lo que respecta a métodos con base diferente al de Ewald, cabe mencionar el método de la hiperesfera de Caillol (1992), que está menos difundido pero conduce a los mismo resultados que el de Ewald.

4.3 Método de Monte Carlo

4.3.1 Simulación Monte Carlo en el colectivo canónico

Gibbs sustituyó el problema mecánico de N -cuerpos, consistente en integrar las ecuaciones del movimiento, por la tarea más manejable en su época, de promediar sobre estados del espacio de fases. El método de Monte Carlo es una aplicación directa de la idea de Gibbs. En mecánica estadística clásica la función del espacio de fases correspondiente a un observable dado se ha de promediar sobre un número de microestados teniendo en cuenta la contribución relativa de éstos a la función de partición. Consideremos la propiedad X de un sistema compuesto de N partículas distribuidas en un volumen, V , y a la temperatura, T , tales que estas variables sean constantes, es decir vamos a centrarnos en el colectivo canónico. El valor promedio de X viene dado por,

$$\langle X \rangle = \int X(\mathbf{e})W(\mathbf{e})d\mathbf{e} \quad (4.14)$$

donde el vector \mathbf{e} representa las posibles coordenadas (posiciones y momentos) del sistema de interés, y W es la probabilidad de un microestado particular. En el caso del colectivo canónico la probabilidad está dada en términos del factor de Boltzmann $\exp(-U/k_B T)$ siendo U la energía interna. Por tanto,

$$W(\mathbf{e}) = \frac{\exp(-U(\mathbf{e})/k_B T)}{\int \exp(-U(\mathbf{e})/k_B T)d\mathbf{e}} \quad (4.15)$$

El medio más directo para obtener la propiedad $\langle X \rangle$ sería promediar sobre todos los estados posibles. En este método todas las configuraciones contribuyen por igual a la

integral de configuración total, y es desde un punto de vista práctico inviable, dado el número de estados que habría que considerar. Sin embargo, puesto que X es proporcional al factor de Boltzmann, este determina que en la práctica sólo algunas de las configuraciones contribuyan de forma significativa a la integral de configuración. Metropolis y col. (1953) inventaron en Los Alamos un método que permitía realizar este promediado de forma eficiente, y con el mismo obtuvieron la ecuación de estado de discos duros. El muestreo del espacio de fases en el colectivo canónico mediante el método de Metropolis se basa en generar un cadena de Markov ⁷. El desarrollo secuencial de la cadena está gobernado por la *matriz de probabilidades*, cuyos elementos p_{ij} representan la probabilidad condicional de que el estado $(i + 1)$ -ésimo del sistema sea uno concreto digamos b , dado que el estado i -ésimo es a . La matriz p es una matriz estocástica y verifica que,

$$\mathbf{Bp} = \mathbf{B} \quad (4.16)$$

donde \mathbf{B} representa la distribución canónica, es decir la distribución de Boltzmann. Un esquema que permite obtener una matriz p que verifica las condiciones de matriz estocástica y la dada por la relación (4.16), es el propuesto por Metropolis y col. (1953) ⁸,

$$p_{ab} \propto \begin{cases} 1 & (U_b - U_a) \leq 0 \\ \exp(-\beta(U_b - U_a)) & (U_b - U_a) > 0 \end{cases} \quad (4.17)$$

$$p_{aa} = 1 - \sum_{b \neq a} p_{ab} \quad (4.18)$$

Empleando la expresión (4.16) se puede comprobar que la matriz p satisface el principio de *reversibilidad microscópica* ⁹,

$$B_a p_{ab} = B_b p_{ba} \quad (4.19)$$

El empleo del método de Metropolis se puede resumir en los siguientes pasos:

1. Se genera una configuración inicial y se calcula la energía potencial de la misma U_a .
2. Se selecciona una partícula aleatoriamente, y se mueve desde la posición inicial a otra cuya dirección y distancia respecto a la primera se escogen también de forma aleatoria.

⁷En una cadena de Markov la probabilidad de ocurrencia de un estado en un punto particular en la secuencia de eventos está determinada únicamente por el estado inmediatamente anterior.

⁸Para discusión de esquemas diferentes al de Metropolis véase [Allen y Tildesley (1987), Nicholson y Parsonage (1982)].

⁹Tolman discutió el principio de reversibilidad microscópica en su libro *Principles of Statistical Mechanics*, publicado en 1938. Seguidamente reproducimos este principio en palabras del autor:

In a system at equilibrium any molecular process, and the reverse of that process, occur on the average at the same rate.

Otro principio relacionado con el anterior es el de *balance detallado*, descrito por Fowler en el clásico *Statistical Thermodynamics*:

In a system at equilibrium each collision has its exact counterpart in the reverse direction, so that at equilibrium the rate of every chemical process is exactly equal to the rate of the reverse process.

3. Se calcula la energía de la nueva configuración U_b y se acepta el movimiento según las probabilidades dadas por (4.17) y (4.18).
4. Si $U_b \leq U_a$ se acepta la nueva configuración. Si $U_b > U_a$ se acepta el movimiento con probabilidad proporcional al factor de Boltzmann, $f = \exp(-\beta(v_b - v_a))$. Para aceptar el movimiento con esta probabilidad se genera un número aleatorio en el intervalo (0,1). Si es menor que f se acepta el movimiento. El sistema permanece en el mismo estado de acuerdo con la probabilidad dada por la expresión (4.18). En este caso se cuenta la configuración antigua como un nuevo estado de la cadena de Markov.
5. Se vuelve al paso 1.

El proceso se repite durante varios millones de movimientos de forma que se puedan obtener promedios con una precisión estadística adecuada. En cuanto a los desplazamientos de las partículas, éstos se realizan normalmente en coordenadas cartesianas, de forma que, $\Delta\xi = m_\xi(1 - 2\chi)$, siendo χ un número aleatorio¹⁰ distribuido uniformemente en el intervalo (0,1). $\Delta\xi$ representa el desplazamiento de la partícula desde su posición original en la dirección ξ , y como vemos éste se da entre $-m_\xi$ y m_ξ . El valor m se suele ajustar de forma que la relación configuraciones aceptadas / configuraciones generadas sea de un 50 %, si bien este esquema puede variar, como veremos más adelante, en el caso de sistemas asociativos.

4.3.2 Simulación Monte Carlo en el colectivo de Gibbs

El conocimiento del diagrama de fases de cualquier sustancia real o modelo posee un interés científico intrínseco, aparte de la importancia en el ámbito tecnológico. De entre las posibles técnicas que provee la simulación para realizar esta tarea se puede decir que el método del colectivo de Gibbs (GEMC), desarrollado por Panagiotopoulos (1987) es de las que ha contado con mayor aceptación entre la comunidad científica. Parte del éxito del método GEMC, radica en la base intuitiva del mismo y en la facilidad de traducir esta idea en un programa de simulación¹¹. Son muchos los tipos de sistemas que se han estudiado mediante GEMC, desde fluidos simples y mezclas hasta fluidos asociativos y reacciones, pasando por líquidos polares tan importantes como el agua. Para una mayor información en este sentido se refiere al lector a [Panagiotopoulos (1995)]. En lo que sigue explicamos la base del método con el detalle necesario para discusiones posteriores.

El método de MC en el colectivo de Gibbs está diseñado para simular dos fases normalmente, líquido y vapor, en coexistencia, es decir misma presión, P , igual potencial químico, μ , y temperatura T . Se consideran dos cajas de simulación que contienen N_l y N_v partículas distribuidas en los volúmenes V_l y V_v , donde los subíndices l y v aluden a la fase líquida y

¹⁰Existen gran cantidad de métodos que permiten generar números aleatorios, véase por ejemplo [Press y col.(1992)]. Para una discusión sobre la posibilidad real de generar números aleatorios empleando una máquina véase [Knuth (1981)].

¹¹La simulación de interfaces empleando Dinámica Molecular del No Equilibrio cumple también estos requerimientos. Véase sección 4.6 en este capítulo para una discusión al respecto.

la de vapor respectivamente. Se verifica que el número total de partículas, N , y el volumen total, V , son constantes, esto es, $N_l + N_v = N$ y $V_l + V_v = V$. La simulación implica movimientos de tres tipos:

- Desplazamientos de las partículas: El método en este sentido es equivalente a la simulación MC en el colectivo canónico, de forma que las partículas presentes en las cajas l y v se desplazan siguiendo el método discutido en la sección anterior, y los movimientos se aceptan de acuerdo al criterio de Metrópolis.
- Cambio de volumen: Se considera que los sistemas pertenecen al colectivo isotérmico isobárico (NPT)¹². Un movimiento consiste en alterar el volumen digamos V_l una cierta cantidad ΔV , cuya magnitud se escoge de forma aleatoria. El volumen de la otra caja, V_v ha de variar de forma que se verifique $V_l + V_v = V$. Los movimientos se aceptan de acuerdo al siguiente criterio,

$$p_{f,ab}^{vol} = \exp[-\beta P \Delta V - \beta \Delta U_f + N_l \ln(V_l + \Delta V) - N_l \ln(V_l)] \quad (4.20)$$

donde f representa la fase líquida o de vapor y $\Delta U_f = U_{f,b} - U_{f,a}$, donde hemos empleado la notación introducida en la sección 4.3.1. La probabilidad global del cambio de volumen en las cajas l y v viene dada por $p_{ab}^{vol} = p_{ab}^l \times p_{ab}^v$,

$$p_{ab}^{vol} = \min \left\{ 1, \exp \left[-\beta \Delta U_l - \Delta U_v + N_l \ln \frac{V_l + \Delta V}{V_l} + N_v \ln \frac{V_v - \Delta V}{V_v} \right] \right\} \quad (4.21)$$

donde \min se refiere al mínimo. Siguiendo a Panagiotopoulos el muestreo se realiza tomando un número aleatorio, χ , de la distribución uniforme (0,1), tal que $\Delta V = \chi \times m_{vol} \times \min(V_l, V_v)$, donde m_{vol} es el máximo cambio de volumen permitido, y como en el caso del desplazamiento se ajusta para obtener una relación de aceptación de movimientos adecuada.

- Intercambio de partículas: Este tercer y último movimiento está destinado a cumplir el requerimiento de igualdad de potenciales químicos. La transferencia de partículas se acepta con probabilidad,

$$p_{ab}^{trans} = \min \left\{ 1, \frac{N_l N_v}{(N_l + 1) N_v} \exp[-\beta \Delta U_l - \beta \Delta U_v] \right\} \quad (4.22)$$

Para verificar el principio de reversibilidad microscópica la transferencia de partículas, que se traduce en intentos de creaciones y destrucciones de partículas, se ha de realizar con igual probabilidad en las fases l y v . En cuanto al número de transferencias éste se suele ajustar de modo que 1-3 % de estos movimientos sean aceptados. Un porcentaje mayor produce resultados erróneos debido a la imposibilidad de equilibrar convenientemente los sistemas. El intercambio de partículas se puede emplear para calcular el potencial químico siguiendo el método propuesto por Widom (1963),

¹²Véase [Allen y Tildesley (1987), Nicholson y Parsonage (1982)] para discusión de otros colectivos.

$$\mu_f^{ex} = -k_B T \ln \left\langle \exp \left(\frac{-U_f^1}{k_B T} \right) \right\rangle_{NVT} \quad (4.23)$$

donde μ^{ex} es el potencial químico de exceso, referido al gas ideal, y U_f^1 representa la energía de interacción de la partícula que ha sido transferida con el resto de las partículas de su nueva fase, f . Smit y Frenkel (1989) han propuesto otra expresión que tiene en cuenta la posibilidad de que existan sistemas en los que no hay partículas,

$$\mu_f^{ex} = -k_B T \ln \left\langle \frac{V_f}{N_f + 1} \exp \left(\frac{-U_f^1}{k_B T} \right) \right\rangle \quad (4.24)$$

En la práctica las expresiones (4.23) y (4.24) conducen a los mismo resultados, excepto en el caso de que haya muy pocas partículas en una de las dos regiones.

Las probabilidades expresadas en los puntos 1-3 son válidas para un sistema en el que N , V y T son constantes. Se pueden introducir cambios para contemplar cambio de identidad de las partículas, útil en el estudio de mezclas polidispersas, o para el estudio de la presión de vapor, donde se consideran N , P y T constantes. Para una mayor discusión se refiere al lector a [Panagiotopoulos (1995)].

En cuanto a la frecuencia con que se hacen los tres tipos de movimientos en una simulación, normalmente un *ciclo* se compone de N -desplazamientos, N_v cambios de volumen, normalmente 1, y $N_{trans} \approx N$ intentos de transferencia de partículas. Una simulación típica puede requerir 5000 ciclos de equilibrado y 10000 ciclos de producción, aunque estos valores cambian dependiendo de las características del hamiltoniano. Un aspecto importante en GEMC es la consideración de la correcciones de largo alcance. Como se ha comentado en la sección 4.2.2 el despreciar estas correcciones favorece la aceptación de configuraciones cuya densidad es menor que la real.

4.3.3 Simulación Monte Carlo en sistemas asociativos

El método de MC es especialmente adecuado para estudiar sistemas cuyo hamiltoniano está caracterizado por varios pozos de potencial, estando éstos separados por barreras térmicas. El carácter aleatorio del método permite transiciones entre estos pozos sin que se precise que la energía cinética sea suficientemente grande para posibilitar una transición entre mínimos. Los hamiltonianos de modelos asociativos son precisamente de este tipo (ver figura 2.2), por lo que el uso del método de MC es especialmente adecuado en la obtención de los resultados en el mínimo de energía libre ¹³. En otros casos donde no existen estas barreras pero en los que están implicados pozos de potencial muy profundos, como en sistemas iónicos, el método de MC es también preferible sobre el de Dinámica Molecular.

¹³Es importante resaltar que el método de Dinámica Molecular no permite obtener resultados en el mínimo de energía libre, debido a la baja probabilidad, a efectos prácticos nula, de que las partículas superen la barreras térmicas que separan las contribuciones asociativas y no asociativas.

En el caso de potenciales asociativos tipo centros localizados (figura 2.1-a) se requiere conocer la distancia entre partículas así como la orientación relativa de las contribuciones asociativas. En el caso de modelos de fuerzas centrales la contribución asociativa depende sólo de la distancia, con lo que el cálculo es menos costoso. Uno de los problemas asociados a la existencia de contribuciones asociativas es que el muestreo de las contribuciones no asociativas se realiza más detalladamente que el de las contribuciones asociativas. Las características propias del hamiltoniano imponen que se hayan de considerar dos desplazamientos característicos para las partículas, el primero es el habitual en un sistema atómico, mientras que el segundo debe ser lo suficientemente grande como para permitir la asociación y disociación de las partículas. Se podría emplear una sola distancia (la más grande) para tener en cuenta este hecho, pero esta elección redundaría en un muestreo pobre de las contribuciones no asociativas, aparte de la reducción drástica en el número de configuraciones aceptadas. El método de desplazamiento más eficiente depende de las características del potencial, aquí explicamos un método que es adecuado para potenciales de fuerzas centrales ¹⁴ y en especial en el régimen de alta densidad. En sistemas poco densos se emplea habitualmente la mitad de la caja de simulación como desplazamiento máximo m_ξ .

El esquema empleado para el desplazamiento ha de cumplir el principio de reversibilidad microscópica, que recordamos establecía que el estado b ha de ser accesible desde el a si el a es directamente accesible desde b . Esto se puede expresar de la forma,

$$a \in D(b) \text{ sí y sólo sí } b \in D(a) \quad (4.25)$$

donde $D(a)$ representa el dominio del estado a , es decir el espacio de probabilidad asociado a a que determina los estados accesibles desde este estado. Un método que verifica la condición (4.25) se basa en seleccionar dos distancias máximas de desplazamiento m_x , de forma que los movimientos realizados con una distancia o la otra sea de un 50 % ¹⁵. Valores típicos de m_ξ para un modelo Lennard-Jones asociativo son 0.15σ y 0.7σ . En simulaciones en el colectivo NVT estos valores conducen a aceptaciones en el rango 10-30 %, para medias-altas densidades. Estas relaciones de aceptación por lo general bajas, imponen simulaciones relativamente largas. Valores típicos para sistemas de $N = 216$ partículas son $2000-5000 \times N$ movimientos para la fase de equilibrado y $5000-10000 \times N$ movimientos para la de producción. En estos casos se puede emplear como criterio de equilibrado el número medio de enlaces calculado mediante la expresión (2.33). En la figura 4.4 se presenta un ejemplo de la evolución del número medio de enlaces durante el equilibrado de un sistema en condiciones de densidad y temperatura típicas. A pesar de que la configuración inicial (formada por moléculas diatómicas) difiere considerablemente de la de equilibrio se requieren tan sólo ≈ 300 ciclos para obtener un valor cercano al real. El método del doble desplazamiento máximo descrito anteriormente se puede extender para tener en cuenta más de dos distancias características, por ejemplo en el caso del modelo de fuerzas centrales del agua, que implica dos pozos asociativos, OH y HH.

Las simulaciones de modelos asociativos mediante GEMC no introduce una problemática

¹⁴Véase [Kolafa (1988), Walsh y Gubbins (1993), Kaliuzhnyi y col. (1994), Busch y col. (1996)] para diferentes esquemas de desplazamiento en sistemas asociativos.

¹⁵La probabilidad puede ser diferente de un 50 % siempre que se siga verificando que $D(a) = D(b)$.

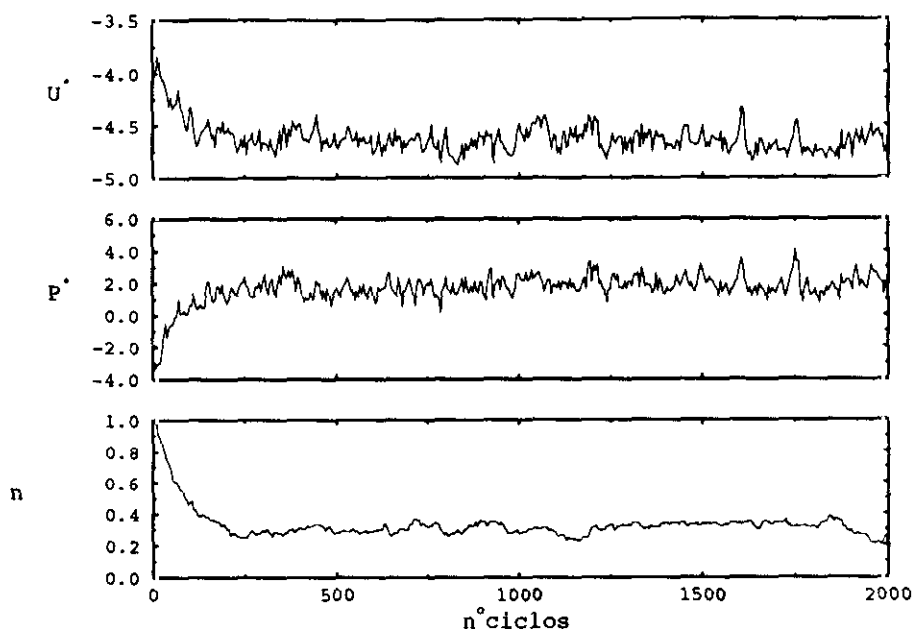


Figura 4.4: Evolución del número medio de enlaces, energía potencial y presión para un potencial LJ asociativo en las condiciones $T^* = 2.0$, $\rho^* = 0.75$. La configuración de partida consiste en moléculas diatómicas en una red cúbica centrada en las caras.

especial. Simplemente es preciso tener en cuenta lo dicho anteriormente en lo que se refiere al desplazamiento de las partículas. El equilibrado suele requerir unos 15000 ciclos, y su evolución se puede seguir a través de las propiedades termodinámicas y el número de enlaces.

4.4 Dinámica Molecular de Equilibrio

El método de la Dinámica Molecular (MD) y de Monte Carlo (MC) son equivalentes en lo que se refiere a la obtención de propiedades termodinámicas y estructurales, si bien la simulación MD posee la ventaja adicional de proporcionar información sobre el comportamiento dinámico del sistema¹⁶. A esto habría que añadir que la presencia del tiempo como variable permitir estimar la longitud que ha de tener una trayectoria, basándose para ello en datos de la relajación temporal del sistema en consideración. Esta información es más difícil de trasladar al contexto de simulaciones MC. Otra ventaja del método reside en su carácter determinista lo que unido al mayor número de restricciones existentes (principios de conservación), facilita la corrección de posibles errores durante la puesta a punto del método.

Los primeros cálculos de MD fueron realizados por Fermi, y Alder y Wainwright (véase por ejemplo [Hoover (1991), Alder y Wainwright (1959)]) en la década de los cincuenta. La

¹⁶Se han ideado algunos esquemas de MC que permiten deducir el comportamiento dinámico del sistema [Binder (1986)].

teoría había sido establecida por Newton casi tres siglos antes [Newton (1686)] para explicar las órbitas de los planetas, por lo que el problema era básicamente de tipo computacional. Así pues el método de MD surgió como una aplicación directa de las ideas de Newton a escala atómica. Los primeros cálculos que realizaron Alder y Wainwright (1959) empleando un sistema de discos y esferas duras, confirmaron la correspondencia entre la mecánica estadística de Gibbs y la dinámica Newtoniana ¹⁷.

4.4.1 Generación de la trayectoria

La mecánica de Newton proporciona una ecuación diferencial de segundo orden que es un buen punto de partida para describir el movimiento de una partícula,

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{f} + \mathbf{f}_{ext} \quad (4.26)$$

donde se ha incluido el caso general en el que existe una fuerza externa, que puede representar un termostato, un pistón o alguna fuerza relacionada con condiciones de contorno como las que aparecen en los algoritmos de no equilibrio. En lo que sigue asumimos que el sistema está aislado, es decir que no intercambia energía con el entorno, por tanto $\mathbf{f}_{ext} = 0$. En particular, consideramos el colectivo *microcanónico*, para el que N , V , E son constantes, siendo E la energía total. Para describir el comportamiento dinámico del sistema todo lo que se necesita es conocer las fuerzas, \mathbf{f} , que derivan del potencial,

$$\mathbf{f} = -\nabla U(\mathbf{r}) \quad (4.27)$$

El problema en definitiva consiste en resolver la ecuación diferencial (4.26) junto con (4.27) para el caso de N cuerpos. Un requisito para resolver cualquier ecuación diferencial es establecer las condiciones iniciales y las condiciones de contorno. Para establecer las condiciones iniciales es preciso definir $3N$ coordenadas y $3N$ momentos. Por otro lado las condiciones de contorno ya se introdujeron en la sección 4.2.1. La resolución de la ecuación diferencial se realiza entonces empleando algún método, que dado el tamaño del sistema lineal en consideración, ha de ser de tipo numérico. En el campo de la MD frecuentemente se recurre a algoritmos basados en los métodos de diferencia finita [Allen y Tildesley (1987)]. Uno de los más conocidos es el algoritmo de Verlet [Verlet (1967), Gear (1971)] que es una solución directa de la ecuación de segundo orden (4.26),

$$\mathbf{r}(t \pm \delta t) = \mathbf{r}(t) \pm \mathbf{v}\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2 \quad (4.28)$$

$$(4.29)$$

¹⁷La mecánica estadística de Gibbs y la dinámica Newtoniana están relacionadas por el teorema de Liouville. Este garantiza que para cualquier movimiento que experimente un sistema, en el caso que la dinámica del mismo esté descrita por las ecuaciones de hamilton, la función de densidad $f(p, q, t)$ que describe el espacio de fases es estacionaria, $f(p, q, t) = f(p, q)$. Sólo un colectivo estacionario como éste es válido para obtener las propiedades de equilibrio. En tal caso los promedios temporales y sobre estados son idénticos [Hoover (1991), Evans y Morris (1990)].

donde \mathbf{r} , \mathbf{v} y \mathbf{a} representan las posiciones, velocidades y aceleraciones respectivamente. La suma de las expresiones para $t + \delta t$ y $t - \delta t$ proporciona la ecuación que permite calcular las trayectorias,

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \delta\mathbf{a}(t)t^2 \quad (4.30)$$

La velocidad en el tiempo t se puede obtener mediante,

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (4.31)$$

El método conocido como *algoritmo de Verlet de velocidades* [Swope y col. (1982)], está basado en el de Verlet pero conlleva ciertas ventajas respecto a este. Por una parte, para generar la trayectoria emplea valores de \mathbf{r} , \mathbf{v} y \mathbf{a} correspondientes todos ellos al tiempo t . Otra ventaja es que reduce el error de redondeo asociado al truncamiento del desarrollo en serie, con lo que la estabilidad de la trayectoria es mayor. El método se puede resumir en los siguientes pasos,

1. Calcular las posiciones en el instante de tiempo $t + \delta t$ y las velocidades en $t + \delta t/2$

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2 \quad (4.32)$$

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t \quad (4.33)$$

2. Empleando las nuevas posiciones $\mathbf{r}(t + \delta t)$ calcular las aceleraciones $\mathbf{a}(t + \delta t)$.
3. Completar el cálculo de las velocidades en $t + \delta t$

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t + \delta t) \quad (4.34)$$

Este algoritmo es muy estable en función de la temperatura y el paso de tiempo δt (véase tabla 4.1 en la siguiente sección). Los pasos de tiempo típicos empleados con este algoritmo son 3.0×10^{-16} segundos, para el caso del potencial de fuerzas centrales del agua, o 2.0×10^{-15} para modelos rígidos de agua como el SPCE. En este último caso la versión del algoritmo que incorpora la conservación de la geometría molecular se denomina RATTLE [Andersen (1983)].

4.4.2 Método del Paso de Tiempo Múltiple

Por lo general las simulaciones en las que está implicado un gran número de partículas y/o simulaciones de sistemas cargados que empleen un método como las sumas de Ewald, suelen ser muy costosas en términos de tiempo de cálculo. Este problema se puede aliviar en parte aprovechando la insensibilidad de propiedades termodinámicas y estructurales al largo alcance del potencial. Pero incluso en estos casos la reducción de tiempo de

cálculo es insuficiente, debido a la longitud de la trayectoria que se ha de generar para obtener estadísticas apropiadas. Un ejemplo de ello es el cálculo de la constante dieléctrica, que implica en el caso del agua a temperatura ambiente del orden de $0.5 \cdot 2 \times 10^6$ pasos de simulación. Otros ejemplos son las simulaciones de disoluciones de electrolitos con agua explícita o las simulaciones de no equilibrio. El tiempo requerido para realizar simulaciones de estas características se puede reducir en gran medida, hasta en un factor de 3, empleando métodos como el del paso de tiempo de múltiple (MPTM) que explicamos seguidamente.

El MPTM [Street y col. (1978a), Street y col. (1978b)] se basa en que las interacciones entre partículas que se encuentran cerca varían mucho más rápidamente que las interacciones entre partículas alejadas. La esencia del método radica en utilizar esta idea para descomponer en dos contribuciones la fuerza instantánea sobre una partícula. Una de estas contribuciones se denomina *fuerza primaria*, f^p , y representa las interacciones con las partículas más cercanas a una dada. El segundo término es la *fuerza secundaria* f^s , y contempla las interacciones con el resto de las partículas del sistema. Siguiendo esta idea las partículas vecinas se clasifican como primarias o secundarias dependiendo de su distancia a una partícula dada. Para realizar esta clasificación se emplea un radio de corte R_{MPTM} similar al introducido en la sección 4.2.2. La eficiencia del método se debe a que las únicas fuerzas que se calculan explícitamente en cada paso de tiempo son las primarias, f^p , mientras que las fuerzas secundarias se estiman mediante un desarrollo en serie de Taylor. El MPTM se puede resumir en los siguientes puntos:

1. En el tiempo t_0 se calculan las fuerzas primarias f^p , las secundarias f^s , y las derivadas de esta última, $f^{s'}(t_0)$, $f^{s''}(t_0)$, ..., etc. Se genera asimismo la lista de vecinos primarios para cada partícula empleando como criterio el radio de corte R_{MPTM} .
2. A lo largo de los $n - 1$ pasos siguientes se recalculan las fuerzas primarias de la forma habitual, empleando la información de la lista de vecinos primarios generada anteriormente. Las fuerzas secundarias se estiman mediante un desarrollo en serie de Taylor,

$$f_i^s(t_0 + j\delta t) = f_i^s(t_0) + f_i^{s'}(t_0) \frac{j\delta t}{1!} + f_i^{s''}(t_0) \frac{(j\delta t)^2}{2!} + \dots \quad j = 1, 2, \dots, n - 1. \quad (4.35)$$

Como se desprende del punto 2, el MPTM emplea efectivamente dos pasos de tiempo, uno primario de longitud δt y otro secundario de longitud $\delta t \times n$. De aquí proviene el nombre que recibe el método. El desarrollo de Taylor expresado en (4.35) se trunca normalmente en el segundo orden. Emplear más términos harían del MPTM un algoritmo ineficiente dada la cantidad de derivadas de f^s a calcular y almacenar. La obtención de estas derivadas puede llegar a ser muy costosa si el potencial de interacción es complejo, por ejemplo el potencial de fuerzas centrales del agua. Una forma de eliminar la dependencia del MPTM y de la simulación MD con el tipo de hamiltoniano consiste en tabular éste, de forma que el valor del potencial o de una derivada del mismo se puede obtener mediante interpolación de los datos contenidos en la tabla. En el apéndice A se recogen las expresiones necesarias para calcular las derivadas de la expresión (4.35) de forma explícita y mediante interpolación.

Hasta ahora se ha dado una explicación general del MPTM, sin embargo la utilización del mismo depende en buena medida del método empleado para generar la trayectoria. Para introducir esta discusión es instructivo examinar la forma funcional de la expresión (4.35), en particular la correspondiente a $\mathbf{f}^{s'}$ y $\mathbf{f}^{s''}$, dada por las ecuaciones (A.6) y (A.8) respectivamente. La primera derivada depende de \mathbf{r} y \mathbf{r}' , mientras que la segunda derivada depende además de \mathbf{r}'' . Por construcción en el algoritmo de Verlet para un tiempo determinado t se conoce, $\mathbf{r}(t)$, $\mathbf{r}(t - \delta t)$ y $\mathbf{r}'(t)$. La obtención de $\mathbf{r}''(t)$ requiere conocer primero $\mathbf{r}(t + \delta t)$, lo que significa que no es posible determinar rigurosamente $\mathbf{f}^{s'}$ y $\mathbf{f}^{s''}$ en el momento de calcular las fuerzas. Este problema se reproduce en el algoritmo de Verlet de velocidades, si bien ahora para el tiempo t se conoce $\mathbf{r}(t)$, $\mathbf{r}''(t)$ y $\mathbf{r}'(t - \delta t/2)$. Este inconveniente se puede resolver recurriendo a la aproximación trivial,

$$\mathbf{r}'(t) = \mathbf{r}'(t - \delta t/2) \quad (4.36)$$

o emplear en su lugar

$$\mathbf{r}'(t) = \mathbf{r}'(t - \delta t/2) + \frac{\delta t}{2} \mathbf{r}''(t - \delta t) \quad (4.37)$$

que es equivalente a considerar que $\mathbf{r}''(t + \delta t) \approx \mathbf{r}''(t)$. La experiencia ha demostrado que una aproximación tan simple como (4.36) conduce a una trayectoria estable.

La eficacia del MPTM depende de una elección cuidadosa de los parámetros R_{MPTM} y n . Es pues necesario realizar un estudio preliminar del sistema de interés con el fin de encontrar un juego de parámetros óptimo, tales que permitan el mayor ahorro de tiempo posible sin que ello redunde en una mala conservación de la energía total. La tabla 4.1 ejemplifica un estudio de este tipo para el modelo de fuerzas centrales del agua propuesto por Stillinger y Rahman (1978).

Un valor de R_{MPTM} demasiado corto no es adecuado porque conduce a trayectorias que son inestables. Naturalmente cuanto mayor es el valor de R_{MPTM} mejor es la conservación de la energía total, aunque esto redunde en ahorro de tiempo relativamente modesto. Una solución intermedia, $R_{MPTM} = 5.0$ y $n = 10$ permite un ahorro de ≈ 2.4 veces sobre un método convencional y la conservación de energía se mantiene dentro de los límites permisibles.

El método de paso de tiempo múltiple está especialmente indicado en la simulación de potenciales de corto alcance, como el Lennard-Jones. Se puede emplear asimismo en el estudio de sistemas cargados en combinación con el método de las sumas de Ewald, pero en este caso conviene hacer ciertas consideraciones. La alternativa más sencilla para emplear simultáneamente el MPTM y el método de Ewald consiste en prescindir de la contribución del espacio recíproco. Ahora bien hay casos en los que no se puede despreciar esta contribución. La forma más rigurosa de hacer ésto es calcular la contribución recíproca en cada paso de tiempo. Forester y Smith (1994) han propuesto otras alternativas, como incorporar la contribución cada cierto número de pasos. Este método no es aceptable pues el efecto sobre el sistema es equivalente a introducir una fuerza que no corresponde con la dinámica real del mismo de forma que esta fuerza actúa en realidad más como una perturbación que como una corrección. Forester y Smith proponen una segunda alternativa que consiste en evaluar las interacciones primarias mediante la ley de Coulomb y las secundarias mediante

Tabla 4.1: Resultados de la Energía total, E , para el agua a temperatura ambiente y $\rho = 0.997$ gr/cm³. El tiempo total de las simulaciones es 2.0 ps, $\delta t = 3 \times 10^{-16}$ segundos, $R_c = 0.5 \times L$, con $L=19.73$ Å. La energía está dada en Kcal/mol, tiempo en ps, temperatura en K y distancias en Å. t_0/t_n es la relación entre los tiempos de ejecución de simulaciones empleando el método convencional y el MPTM.

R_{MPTM}	n	t_0/t_n	$\langle E \rangle$	σ_E	$d \langle E \rangle / dt$	$\langle T \rangle$	$\langle U \rangle$
	0	1.00	-140.740	0.001	0.001	298.10	-143.400
3.0	5	1.61	-140.726	0.012	0.025	298.1	-143.391
	10	2.78	-140.780	0.019	-0.041	298.5	-143.448
	15	3.59	-141.167	0.222	-0.512	279.6	-143.668
	20	4.21	-141.671	0.470	-1.083	250.8	-143.913
5.0	5	1.48	-140.739	0.002	0.000	297.9	-143.402
	10	2.36	-140.743	0.000	0.003	301.3	-143.437
	15	2.92	-140.771	0.010	-0.020	298.1	-143.437
	20	3.26	-140.809	0.024	-0.055	295.6	-143.452
7.0	5	1.37	-140.740	0.001	0.002	302.4	-143.445
	10	1.91	-140.736	0.006	0.013	299.2	-143.411
	15	2.10	-140.734	0.007	0.015	297.8	-143.396
	20	2.44	-140.722	0.010	0.024	301.1	-143.420

la suma de Ewald. Esta opción tiene la desventaja de presentar ciertas divergencias para pasos de tiempo secundario del orden $n = 10$. Por consiguiente consideramos que el cálculo de la contribución recíproca en cada paso de tiempo se muestra como la más adecuada. Cabe decir que una elección juiciosa de los parámetros conduce a ahorros en el tiempo de ejecución de dos a tres veces sobre programas convencionales.

4.5 Análisis de las configuraciones. Obtención de propiedades de equilibrio

4.5.1 Propiedades estructurales y termodinámicas

Las propiedades del sistema se pueden obtener promediando sobre las configuraciones obtenidas, ya sea a través del método de MC empleando la cadena de Markov, o de MD, mediante la trayectoria temporal. El promedio de una determinada propiedad X viene dado por,

$$\langle X \rangle = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M X_m \quad (4.38)$$

donde X_m representa el valor de la propiedad de una configuración concreta. En la expresión (4.38) se supone que $M \rightarrow \infty$ y que los valores de la propiedad X están distribuidos uniformemente a lo largo de la trayectoria. En un caso real la estimación de $\langle X \rangle$ se ha de realizar empleando un número limitado de configuraciones. Para ello se calcula $\langle X \rangle$ utilizando subpromedios, de forma que la trayectoria total se divide en un cierto número, n_{sub} , de subtrayectorias de M_{sub} configuraciones cada una, tales que $M = M_{sub} \times n_{sub}$, para las que se calcula el promedio que llamaremos $\langle X \rangle_n$. Para una variable estocástica que sigue una distribución normal obtenemos $\langle X \rangle$ mediante,

$$\langle X \rangle = \frac{1}{n_{sub}} \sum_{n=1}^{n_{sub}} \langle X \rangle_n \quad (4.39)$$

La varianza de $\langle X \rangle$ se obtiene mediante,

$$\sigma(X)^2 = \frac{1}{n_{sub}} \sum_{n=1}^{n_{sub}} (\langle X \rangle_n - \langle X \rangle)^2 \quad (4.40)$$

y la desviación estándar, $dstd = \sigma / \sqrt{n_{sub}}$. Esta cantidad se emplea para estimar el error asociado a la cantidad $\langle X \rangle$, $X = \langle X \rangle \pm dstd$. La varianza tiene un significado especial como fluctuación de las propiedades del sistema. Obviamente para este cálculo la varianza se ha de obtener sobre la trayectoria completa. En particular la fluctuación de energía interna $\sigma(U)^2$ en el colectivo canónico está relacionada con la capacidad calorífica a volumen constante, C_V . Análogamente esta propiedad se puede obtener en el colectivo microcanónico a través de la fluctuación de la energía cinética (véase [Allen y Tildesley (1987), Haile (1992)]). No obstante la convergencia de las fluctuaciones es bastante lenta, por lo que en muchos casos es preferible calcular las funciones de respuesta, como la capacidad calorífica antes citada u otras como la compresibilidad isoterma, el coeficiente de expansión térmica o la capacidad calorífica a presión constante, mediante derivación directa de resultados obtenidos de dos o más simulaciones en torno a las condiciones termodinámicas de interés.

Las propiedades termodinámicas del sistema, energía interna, temperatura y presión se pueden calcular mediante las expresiones,

$$U = \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N U(r_{ij}) \quad (4.41)$$

$$T = \frac{2U_k}{3(N-1)k_B} = \frac{1}{3(N-1)k_B} \sum_{i=1}^N \frac{|p_i^2|}{m_i} \quad (4.42)$$

$$PV = Nk_B T + \langle W \rangle = Nk_B T - \left\langle \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N W(r_{ij}) \right\rangle \quad (4.43)$$

donde $U(r_{ij})$ es potencial de interacción entre partículas i y j , U_k es la energía cinética del sistema, $p_i = m_i v_i$ el momento de la partícula i de masa m_i , y $W(r_{ij})$ es el virial,

que está relacionado con la energía potencial mediante, $W(r) = rdU(r)/dr$. En el caso de esferas duras la presión se calcula utilizando la expresión alternativa,

$$PV = Nk_B T + \frac{\langle U \rangle}{3} + \frac{2\pi}{3\rho} Nk_B T \sum_{\alpha, \beta} \rho_\alpha \rho_\beta g_{\alpha\beta}(\sigma_{\alpha\beta+}) \sigma_{\alpha\beta}^3 \quad (4.44)$$

donde σ es el diámetro de la esfera dura, $g(\sigma+)$ es el valor de la función de correlación par de “contacto” y se puede calcular extrapolando a partir de valores de g cercanos a σ . Un ajuste de segundo grado a los tres puntos más cercanos a σ permite estimar el valor de “contacto” con exactitud suficiente¹⁸. La función de correlación par se puede calcular a partir de las posiciones de las partículas. Concidas estas g se calcula contando el número de partículas, $\Delta n_{\alpha\beta}$, de la especie β que se encuentran en el intervalo $r + \Delta r$ de otra partícula de la especie α ,

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{V}{\text{Norm}} \frac{\Delta n_{\alpha\beta}}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (4.45)$$

La variable Norm, es la constante de normalización, Norm = N_β si $\alpha \neq \beta$ y Norm = $N_\alpha - 1$ si $\alpha = \beta$, siendo N_α el número de partículas de la especie α . Una función relacionada con g es la función de conectividad [Coniglio y col. (1977)], $p_{\alpha\beta}$. Esta función tiene en cuenta aquellas partículas que se encuentran a una determinada distancia de una dada y además están enlazadas con ésta ya sea directamente o a través de otras partículas que forman parte del mismo agregado. Para la construcción del agregado se define una distancia de enlace que determina qué partículas están asociadas. Esta función es interesante en el estudio de sistemas asociativos y poliméricos, pues suministra información microscópica acerca de la estructura interna de los agregados.

4.5.2 Propiedades dinámicas

Seguidamente nos ocupamos de un conjunto importante de propiedades que se pueden calcular mediante MD, las funciones de correlación temporales. Algunas funciones de correlación se pueden emplear para obtener propiedades de transporte, como el coeficiente de difusión, conductividad térmica o viscosidad empleando las relaciones de Green-Kubo [Green (1954), Kubo (1957)] o las relaciones de Einstein (véase por ejemplo [McQuarrie (1976)]).

La función de autocorrelación de una cierta variable del sistema, \mathbf{A} , se puede definir como,

$$C(t) = \lim_{t' \rightarrow \infty} \frac{1}{t'} \int_0^{t'} \mathbf{A}(\tau) \mathbf{A}(t + \tau) d\tau \quad (4.46)$$

$$C(t) = \langle \mathbf{A}(\tau) \mathbf{A}(\tau + t) \rangle \quad (4.47)$$

Esta función es independiente del origen de tiempo elegido en la medida, es por tanto una propiedad estacionaria. Esto significa que la función es invariante frente a una traslación

¹⁸En el caso de electrolitos a baja densidad y baja temperatura el empleo de la expresión (4.44) conduce a un valor de la presión erróneo. Para el uso de otras alternativas véase sección 6.5.

del origen de tiempo, es decir,

$$\langle \mathbf{A}(\tau)\mathbf{A}(\tau + t) \rangle = \langle \mathbf{A}(\tau + \delta)\mathbf{A}(\tau + \delta + t) \rangle \quad (4.48)$$

Cuando la traslación, δ , es negativa, la invariancia se verifica si la función es par, es decir si el hamiltoniano es insensible a una inversión espacial¹⁹. Los valores posibles de la función de autocorrelación oscilan entre $\langle \mathbf{A}^2 \rangle$ a tiempo t_0 y $\langle \mathbf{A} \rangle^2$ a $t \rightarrow \infty$, es decir el valor de \mathbf{A} en el tiempo t_0 está decorrelacionado con el valor de la propiedad a tiempo t .

La transformada de Fourier de la función de correlación $\tilde{C}(\nu)$ viene dada por,

$$\tilde{C}(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} C^*(t) \exp(-i2\pi\nu t) dt = 2 \int_0^{\infty} C^*(t) \cos(2\pi\nu t) dt \quad (4.49)$$

siendo ν la frecuencia, y $C^*(t) = C(t)/C(t_0)$. La función de autocorrelación de velocidades, $\mathbf{A} = \mathbf{v}$, es una de las más analizadas en simulaciones de MD. La transformada de Fourier de la misma permite obtener el espectro infrarrojo del sistema, así como el coeficiente de autodifusión, dado por $\tilde{C}(0)$. Este se puede calcular alternativamente mediante la fórmula de Einstein del desplazamiento cuadrático medio, que en el límite $t \rightarrow \infty$ está relacionada con la función de autocorrelación,

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (\mathbf{A}(t) - \mathbf{A}(0))^2 \rangle}{6t} = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{A}'(0)\mathbf{A}'(\tau) \rangle d\tau \quad (4.50)$$

siendo D el coeficiente de difusión y $\mathbf{A} = \mathbf{r}$. La eficiencia de la fórmula de Einstein o la de Green-Kubo es esencialmente la misma en la mayoría de los sistemas, si bien se prefiere la relación de Einstein en sistemas a bajas densidades. Asimismo, el uso de las relaciones de Einstein es preferible en el caso de potenciales tipo esferas duras. Otras propiedades dinámicas como la conductividad térmica o la viscosidad se pueden obtener mediante el formalismo de Green-Kubo o la ecuación de Einstein indistintamente. En este caso sin embargo la función \mathbf{A} es más compleja y presenta un carácter colectivo, es decir no es una propiedad individual de una partícula como la velocidad. Las expresiones necesarias para calcular estas propiedades se pueden encontrar en [Allen y Tildesley (1987), Hansen y McDonald (1991), Haile (1992)].

Las funciones de correlación presentan el mismo tipo de errores estadísticos que las propiedades estructurales. Existen diversos procedimientos para estimar la incertidumbre de los resultados. Por ejemplo, en el caso de la función de autocorrelación de velocidades se pueden evaluar las tres componentes cartesianas individualmente. Para una sustancia isotrópica las tres componentes deben ser iguales, con lo que las diferencias entre ellas son un indicativo de la incertidumbre asociada a las funciones de correlación. Otro procedimiento es el propuesto por Zwanzig y Ailawadi (1969), en el que se supone que la variable dinámica es una variable aleatoria que sigue una distribución gaussiana. La incertidumbre de la función de correlación se calcula como sigue,

$$\sigma(t) = \pm \sqrt{\frac{2t_r}{t}} (1 - C^*(t)) \quad (4.51)$$

¹⁹En el caso de modelos de esferas duras las derivadas temporales de C no están bien definidas y la función de correlación temporal puede ser par o impar.

donde t representa la longitud temporal de la trayectoria empleada para calcular la función de autocorrelación, y t_r es el tiempo de relajación [Allen y Tildesley (1987)],

$$t_r = 2 \int_0^{\infty} [C^*(t)]^2 dt \quad (4.52)$$

Supongamos una simulación del agua a temperatura ambiente. El tiempo de relajación de la función de autocorrelación para los oxígenos es de 0.045 ps, mientras que para los hidrógenos es 0.011 ps. En simulaciones típicas del agua se suelen emplear 2×10^5 pasos de tiempo, tomando un paso de tiempo de 3.5×10^{-4} ps se obtiene un tiempo total $t = 70$ ps. Por consiguiente $\sigma_O(\infty) = \pm 0.036$, $\sigma_H(\infty) = \pm 0.018$. Este error es en realidad más pequeño por un factor de $\sqrt{N_\alpha}$, dado que la función de autocorrelación de velocidades es el resultado de promediar sobre las N_α partículas de la especie α . Antes de finalizar con el apartado de funciones de correlación es conveniente recordar la cuestión del tiempo de correlación periódico, introducida en la sección 4.2.1 al discutir las condiciones periódicas de contorno. Cuando las correlaciones temporales superan este tiempo se suele observar una estructura artificial periódica que está impuesta por las condiciones de contorno. Este problema puede tener gran importancia en el cálculo de propiedades colectivas como las fluctuaciones densidad-densidad.

4.6 Dinámica Molecular de No Equilibrio

La descripción de los estados de No Equilibrio carece de una base como la desarrollada por Gibbs para el análisis de sistemas en equilibrio. El formalismo teórico para el estudio de fenómenos de transporte se basa fundamentalmente en la aplicación de la teoría cinética desarrollada por Boltzmann [Hirschfelder y col. (1954)]. Sin embargo la ecuación de Boltzmann es correcta sólo en el caso de gases, por lo que se precisa alguna alternativa para estudiar fluidos densos y sólidos. El modelo de Enskog permite corregir las predicciones del tratamiento de Boltzmann en el estudio de fenómenos de transporte en fluidos densos, si bien su principal desventaja radica en la inexistencia de una base que habilite un medio de mejora sistemática de la teoría. Se puede concluir que no existe una teoría analítica adecuada para describir los fenómenos de transporte en fases condensadas. La alternativa teórica más empleada para tratar estos temas es la simulación, a través de la solución formal de la teoría del transporte lineal obtenida por Green y Kubo [Green (1954), Kubo (1957)]. En pocas palabras el formalismo de Green-Kubo emplea información de equilibrio para predecir propiedades de no equilibrio. En cualquier caso estos tratamientos están restringidos a situaciones muy cercanas al equilibrio, por lo que la única alternativa posible a procesos de no equilibrio es la consideración explícita de estos, mediante métodos de simulación.

En comparación con las simulaciones MC y MD vistas anteriormente, el desarrollo de las técnicas de no equilibrio (NE), en particular Dinámica Molecular de No Equilibrio (NEMD), es relativamente reciente [Evans y Morris (1990), Hoover (1991), Hoover (1993)]. Esta alternativa ha demostrado ser de gran utilidad en el estudio de propiedades de transporte de diversa índole, viscosidad, conductividad térmica, conductividad eléctrica y difusividad entre otras (véase referencia [Cummings y Evans (1992)] para una revisión). Los métodos de no equilibrio son bastante intuitivos. En general se trata de establecer un campo y medir

la respuesta del sistema al mismo. El coeficiente de transporte viene dado normalmente como la relación campo/respuesta. En el caso de la ley de Fourier el campo externo sería equiparable al gradiente de temperatura, mientras que la respuesta sería el flujo de calor a lo largo del sistema. Ahora bien, también se podría operar de forma inversa, imponiendo un flujo de calor con lo que la respuesta sería un gradiente de temperatura cuya magnitud está determinada por la conductividad térmica de la muestra. La consideración de un campo externo en el sistema se puede hacer, bien introduciendo nuevas variables a través de las ecuaciones del movimiento ²⁰, que denominaremos tipo I, o bien mediante condiciones de contorno específicas del fenómeno de transporte que se desea estudiar, tipo II. Esta especificidad se traduce por un lado, en que la definición del sistema como colectivo haya de incorporar además de las propiedades habituales, T, P, N, V, \dots , el flujo o campo externo. En segundo lugar no es posible plantear una discusión general sobre métodos de NE. En esta sección nuestra discusión se centrará en el estudio de conducción de calor mediante NEMD.

Los procesos de no equilibrio tienen una incidencia directa sobre el cumplimiento del teorema de Liouville, que en general ya no se satisface. Esto es una consecuencia directa de la dinámica del sistema, que no deriva exclusivamente de un hamiltoniano como en el caso de equilibrio. No obstante hay determinados casos en los que la introducción de un campo externo no conlleva necesariamente un incumplimiento del teorema, por ejemplo el caso de campos que dependen solamente de las posiciones, como el campo gravitatorio.

4.6.1 El algoritmo de intercambio de calor

La Termodinámica de no equilibrio proporciona un formalismo para obtener coeficientes de transporte en términos de flujos y gradientes de las variables conjugadas. En la sección 2.3 se ha introducido una expresión (2.52), la ley de Fourier,

$$\mathbf{J}_q = -\lambda \nabla T \quad (4.53)$$

que permite obtener la conductividad térmica de un sistema conocido el gradiente de temperatura y el flujo de calor producido por éste, o viceversa. Se pueden proponer diversos algoritmos para emular la situación representada por la ley de Fourier. Seguidamente se va a explicar el propuesto por Hafskjold y colaboradores [Hafskjold y col. (1993), Ikeshoji y Hafskjold (1994), Bresme y col. (1996b)]. Este algoritmo es del tipo definido anteriormente como II, y consiste en imponer un flujo de calor \mathbf{J}_q al sistema. Como respuesta se obtiene un gradiente de temperatura ∇T , y la conductividad térmica resulta de aplicar (4.53) ²¹. El flujo de calor \mathbf{J}_q es una magnitud macroscópica, por lo que se precisa

²⁰Recuérdese que en la introducción de la ecuación del movimiento (4.26) se había incluido un término que representaba la fuerza externa.

²¹El empleo de campos externos en NEMD lleva inevitablemente a la cuestión de si la respuesta del sistema es o no lineal en el caso de campos suficientemente grandes. Esto determina en gran medida hasta que punto se pueden emplear las ecuaciones fenomenológicas en su versión linealizada. Se ha observado que incluso en condiciones extremas, por ejemplo gradientes de temperatura del orden de 10^9 K cm^{-1} la respuesta del sistema sigue siendo lineal. Cuando esto no sucede así es preciso hacer una extrapolación de la respuesta a campo cero.

algún medio que permita relacionar ésta con la información microscópica disponible a través de la simulación. La relación necesaria entre estas dos cantidades viene dada por la expresión (2.47). Para que esta sea operativa se requiere que en el estado estacionario no haya flujo de masa, con lo que se verifica que $J_q = J_U$, siendo J_U el flujo de energía interna [Evans y Morris (1990)],

$$\mathbf{J}_U = \mathbf{J}_{KIN.} + \mathbf{J}_{POT.} + \mathbf{J}_{COL.} \quad (4.54)$$

donde,

$$\mathbf{J}_{KIN.} = \frac{1}{V} \sum_{i \in CV} \frac{1}{2} m_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v})^2 (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \quad (4.55)$$

$$\mathbf{J}_{POT.} = \frac{1}{V} \sum_{i \in CV} U_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \quad (4.56)$$

$$\mathbf{J}_{COL.} = -\frac{1}{2V} \sum_{i \in CV} \sum_{j=1}^N ((\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \cdot \mathbf{F}_{ij}) \mathbf{r}_{ij} \quad (4.57)$$

En las ecuaciones (4.55)-(4.57), V representa el tamaño del volumen de control CV ²², m_i y \mathbf{v}_i son respectivamente la masa y velocidad de la partícula i , \mathbf{v} es la velocidad baricéntrica del sistema, U_i es la energía potencial de la partícula i con el resto de las partículas del sistema, \mathbf{f}_{ij} representa la fuerza sobre i debida a j , y N es el número total de partículas del sistema.

En la figura 4.5 se muestran unas condiciones de contorno adecuadas para el cálculo de la conductividad térmica mediante NEMD, y que tienen la ventaja de que el sistema es periódico en todas direcciones, incluida la del flujo de calor. Este hecho facilita el tratamiento de sistemas cargados mediante métodos como el de las sumas de Ewald [Bresme y col. (1996b)]. La caja de simulación es por lo general elongada, $L_x = nL_y = nL_z$, y el flujo de calor se impone a lo largo de la dirección de mayor longitud, x en este caso. La celda se divide en un cierto número de subceldas, n_c , y de estas dos, denominadas celdas frías, se emplean para eliminar en cada paso una cierta cantidad de energía cinética, ΔU_c , y otras dos, celdas calientes, para añadirla. En el estado estacionario los componentes del flujo de energía interna deben cumplir la condición de continuidad,

$$\mathbf{J}_U = \left\{ \pm \frac{\Delta U_c}{2\delta t S}, 0, 0 \right\} \quad (4.58)$$

donde S es el área de la sección perpendicular al flujo $L_y L_z$. La expresión (4.58) se emplea normalmente como test de consistencia, de forma que el flujo calculado de esta manera ha de coincidir con el dado por la expresión (4.54) en el estado estacionario, donde se verifica que $\text{div } \mathbf{J}_q = 0$.

La adición o sustracción de energía cinética se realiza escalando las velocidades del sistema, de forma que el momento total del mismo se conserve. El procedimiento se puede resumir en los siguientes pasos:

²²Nótese que estas expresiones tiene carácter local.

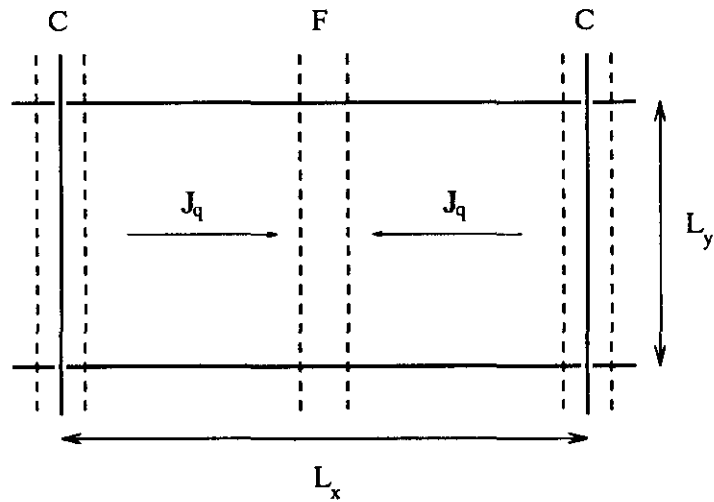


Figura 4.5: Condiciones de contorno empleadas en la simulación de NE utilizando el algoritmo de intercambio de calor. C y F se refieren a las celdas caliente y fría respectivamente, y se ha indicado la dirección del flujo de calor.

1. En cada paso de tiempo δt se clasifican las partículas de acuerdo a su pertenencia a las celdas calientes o frías.
2. Las velocidades de las partículas en la región caliente se reescalan de acuerdo con la energía cinética $+\Delta U_c$. Las de la región fría se reescalan de acuerdo a $-\Delta U_c$. El reescalado no debe afectar el momento total del sistema, por tanto las velocidades antes, v_a , y después del escalado, v_d , han de verificar,

$$\begin{aligned} v_d &= (1 + a)v_a + b \\ b &= -\frac{a\mathbf{P}}{M} \end{aligned} \quad (4.59)$$

donde \mathbf{P} y M son el momento y las masa totales correspondientes a las partículas presentes en las celdas caliente o fría.

3. El valor especificado de ΔU_c se utiliza para obtener la constante a y completar el reescalado de las velocidades según (4.59),

$$\pm \Delta U_c = a(2 + a) \left[U_c - \frac{\mathbf{P}\mathbf{P}}{2M} \right] \quad (4.60)$$

donde U_c es la energía cinética de las partículas en las celdas calientes o frías. El signo \pm se aplica a caliente (+) o fría (-).

$$\frac{d \ln T}{dx} + \frac{d \ln \rho}{dx} = \frac{d \ln P}{dx} = 0 \quad (4.61)$$

es decir la presión es constante a lo largo de la celda de simulación. Esto tiene consecuencias importantes ya que los pares de valores (T, ρ) a lo largo de la celda representan en realidad la ecuación de estado del sistema a lo largo de una isóbara. Asimismo en la figura 4.7 se ha representado el perfil de presión, que efectivamente muestra ser constante a lo largo de la celda, excepto en las celdas caliente y fría.

En la figura 4.7 se representan los gradientes de temperatura y densidad para un potencial del tipo Lennard-Jones, en concreto un modelo propuesto por Holian y Evans (1983) denominado Lennard-Jones/spline (LJ/s). donde se observan pequeñas desviaciones. La ecuación de estado generada por el método de NE se ha representado en la figura 4.8. Los resultados se comparan con datos procedentes de simulaciones MC realizadas en el colectivo isotérmico-isobárico [Allen y Tildesley (1987)] y con datos de la teoría HMSA [Zerah y Hansen (1986)], ambos a la misma presión que la simulación de NE. Vemos que efectivamente los gradientes de temperatura y densidad evolucionan verificando la ecuación de estado del sistema a presión constante, salvo por desviaciones en las proximidades de las celdas caliente y fría, debidas al comportamiento observado para la presión en estas regiones. El cumplimiento de la ecuación de estado respalda la hipótesis de equilibrio local, que recordamos es un punto de partida fundamental en la construcción del formalismo de la termodinámica de no equilibrio.

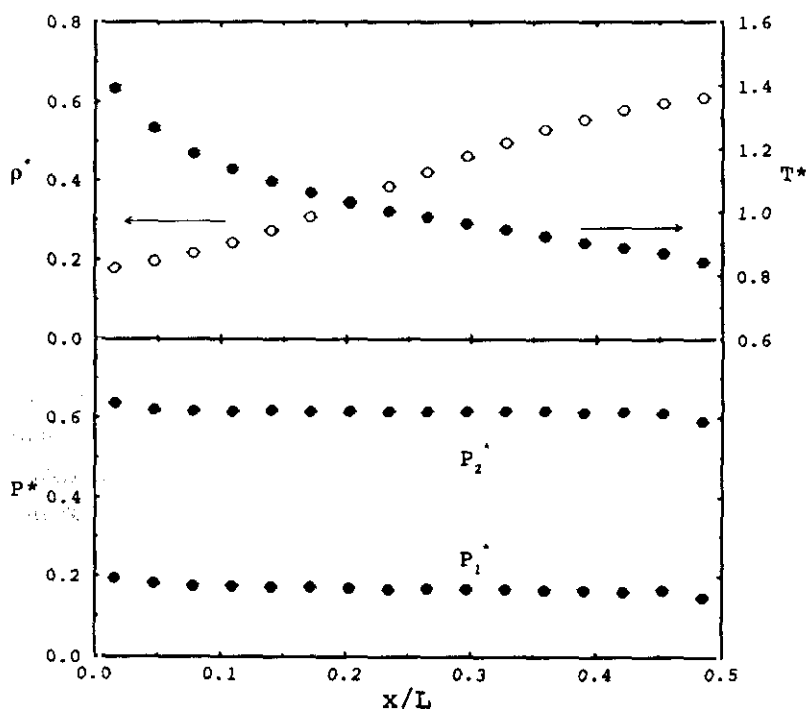


Figura 4.7: Perfiles de densidad, temperatura y presión a lo largo de la caja de simulación para un fluido LJ/s en la proximidad de su punto crítico. Datos tomados de la referencia [Bresme y col. (1996b)].

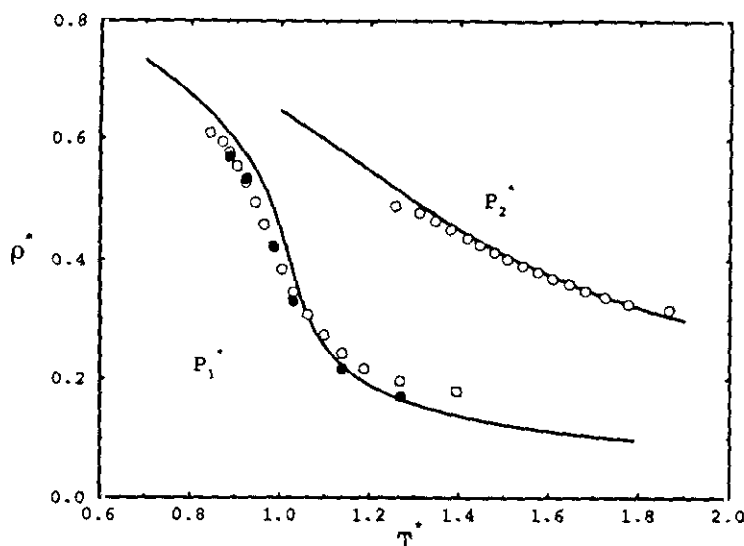


Figura 4.8: Ecuaciones de estado del potencial LJ/spline a dos presiones supercríticas. Los círculos blancos son resultados obtenidos de simulaciones NEMD, y los negros son resultados de simulaciones de MD en el colectivo NPT y las líneas resultados de la ecuación integral HMSA. Datos tomados de la referencia [Bresme y col. (1996b)].

4.6.3 Generación de Interfases. Diagrama de Fases

El equilibrio de fases de un sistema se puede evaluar de diferentes maneras. En la sección 4.3.2 se ha revisado una de las más extendidas, la simulación MC en el colectivo Gibbs. Este método sin embargo es inviable en el estudio de la coexistencia líquido-sólido, ya que en este caso la probabilidad de inserción en la fase sólida es a efectos prácticos nula. Han surgido no obstante métodos alternativos como el de Kofke (1993) que consiste básicamente en integrar la ecuación de Clausius-Clapeyron a lo largo de la línea de saturación. Una alternativa que no presenta problemas asociados al carácter de las fases implicadas es la simulación de la interfaz *in situ*. El único inconveniente de este método radica en la propia generación de la interfaz que no suele ser trivial, precisando generalmente varias simulaciones de equilibrio de las fases separadas. No obstante la interfaz se puede generar de un modo elegante a la par que intuitivo empleando el método de intercambio de calor. Consideremos el diagrama de fases $P - \rho$ representado en la figura 4.9-a que corresponde a la ecuación de Van der Waals. Dado que el método opera a presión constante y los gradientes de temperatura y densidad verifican la ecuación de estado, los valores de densidad vendrán dados por los puntos de corte de la línea de presión constante con las isoterms. Supongamos que el estado termodinámico del sistema antes de imponer el flujo de calor se encuentra en el interior de la curva de coexistencia, es decir, es un sistema inestable. La imposición del campo externo se traduce en la formación natural de una interfaz que

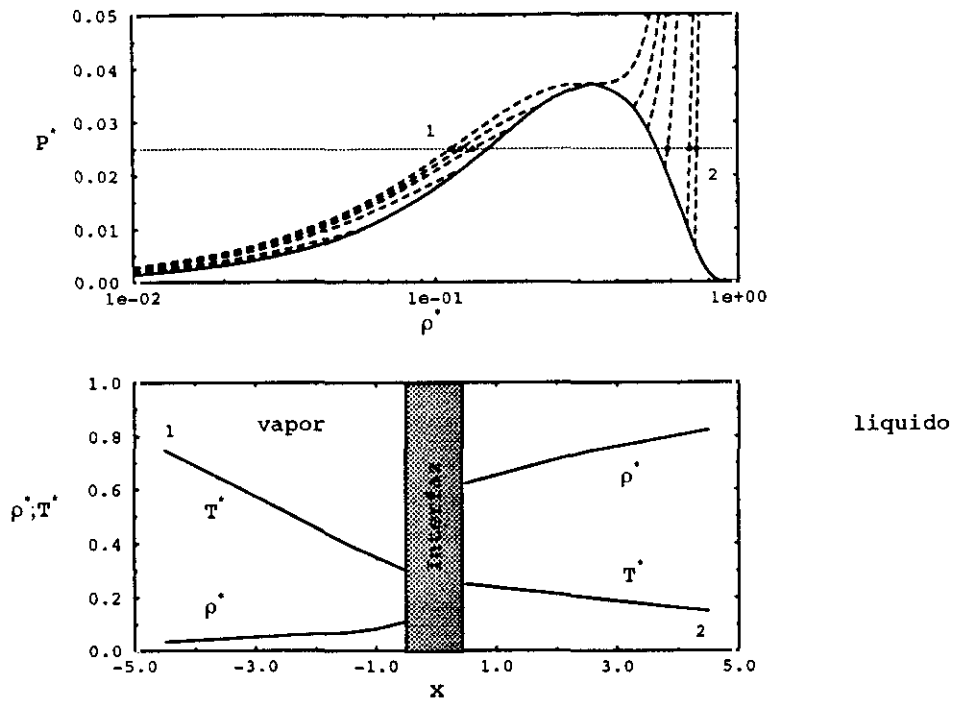


Figura 4.9* (a) Diagrama P/ρ correspondiente a la ecuación de Van der Waals. Se han representado con líneas discontinuas diversas isothermas. (b) Variación de la temperatura y densidad a lo largo de la celda de simulación en presencia de una interfaz líquido-vapor.

separa dos fases estables, en este caso líquido y vapor (véase figura 4.9-b) ²³. Puesto que el sistema está sujeto a un gradiente térmico, la obtención de las fases en equilibrio, es decir a T constante, requiere homogeneizar la temperatura en la celda de simulación. Esto se puede llevar a cabo reduciendo el flujo de calor de forma gradual hasta eliminarlo por completo. Al final del proceso se obtienen una interfaz que separa dos fases en equilibrio, cuyas densidades son las de coexistencia para la P y T escogidas.

Para terminar cabe decir que esta alternativa para la generación de interfaces ha sido empleada por el autor para el estudio de interfaces líquido-sólido en sistemas iónicos y por Hafskjold (1996) para evaluar el diagrama de fases completo de un potencial tipo Lennard-Jones. Asimismo la validez de la simulación directa de la interfaz como método para obtener diagramas de fase ha sido contrastada por algunos autores, en el caso concreto del agua SPC [Alejandre y col. (1995)], con resultados obtenidos mediante GEMC.

²³En el capítulo 9 se puede ver un ejemplo para el caso del modelo de fuerzas centrales del agua.

Capítulo 5

Asociación química en sistemas simples

5.1 Introducción

El estudio de sistemas que contemplan la posibilidad de que los componentes que los integran se asocien en estructuras más complejas posee un interés intrínseco además de ser relevante en diferentes áreas, como en tecnología de polímeros, coloides, gelificación, vulcanización o asociación química. Por consiguiente es importante disponer de modelos que incorporen esta característica de una forma simple. Como se ha discutido en el capítulo 2 la contribución asociativa al hamiltoniano puede ser altamente atractiva y anisotrópica, contituyendo lo que se denominan potenciales de centros deslocalizados. La dependencia orientacional se puede eliminar sin más que deslocalizar el pozo asociativo, se obtienen entonces los potenciales de fuerzas centrales. Este hecho no impide que se puedan modelar sistemas con fuertes interacciones anisotrópicas, como es el caso de líquidos que presentan cierto grado de enlace de hidrógeno. Sin embargo, en este caso la interacción anisotrópica surge de la combinación de interacciones isotrópicas.

Lo que diferencia a la familia de hamiltonianos asociativos basados en el modelo de fuerzas centrales de otras alternativas, es que el problema a tratar es puramente atómico. Quiere ésto decir que aproximaciones teóricas, como las ecuaciones integrales, se pueden aplicar a la resolución del problema sin necesidad de introducir modificaciones que contemplen de forma específica la naturaleza asociativa del problema¹. El potencial Lennard-Jones (LJ) juega un papel importante en la descripción de gran cantidad de sistemas, tanto atómicos como moleculares. Parece pues deseable disponer de un modelo similar a éste en el contexto de la asociación química. En este capítulo se aborda el estudio de la reacción de asociación para un modelo LJ asociativo, empleando simulación y teoría de ecuaciones integrales. Asimismo se analiza el límite de asociación completa, y la equivalencia entre el sistema resultante de esta reacción y un sistema molecular de diatómicas homonucleares representativo de N_2 y halógenos en la fase líquida.

¹La imposición del límite de asociación completa discutida en la sección 3.6 se ha de entender como un método para determinar los parámetros de un potencial que cumplen una cierta condición.

5.2 Modelado de la asociación química

En primer lugar se ha de definir un potencial que dé cuenta del enlace químico ², que posibilita finalmente la reacción de asociación. Una forma funcional adecuada es un modelo de oscilador armónico,

$$U_{asoc}(r) = \frac{1}{2}k(r - L)^2 + D_e \quad (5.1)$$

donde k , L y D_e representan la constante de fuerza, la distancia de enlace y la profundidad del pozo de potencial respectivamente. Elecciones alternativas como un potencial tipo Morse serían igualmente válidas, si bien esta funcionalidad incorpora los grados de libertad vibracionales de una manera más compleja. Además de esta interacción intramolecular o asociativa, se define una intermolecular o no asociativa, descrita por el potencial Lennard-Jones,

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (5.2)$$

donde σ y ϵ definen el diámetro de la partícula y la profundidad del pozo de potencial, respectivamente. Estos parámetros se pueden utilizar para representar las propiedades termodinámicas y parámetros de potencial que se recogen en la tabla 5.1.

Tabla 5.1: Propiedades termodinámicas y parámetros de potencial Lennard-Jones asociativo en términos de unidades reducidas.

Propiedad	Definición
Densidad	$\rho^* = (N/V)\sigma^3$
Temperatura	$T^* = k_B T/\epsilon$
Presión	$P^* = P\sigma^3/\epsilon$
Tiempo	$t^* = (t/\sigma)\sqrt{\epsilon/m}$
Energía	$U^* = U/\epsilon$
Constante de fuerza	$k^* = k\sigma^2/\epsilon$
Distancia de enlace	$L^* = L/\sigma$
Pozo asociativo	$D_e^* = D_e/\epsilon$

El potencial Lennard-Jones asociativo, $U_{LJ/asoc}$ es el resultado de las dos contribuciones (5.1) y (5.2). Con el fin de conseguir un potencial que sea continuo se precisa una expresión que permita una transición suave entre la contribución asociativa y la dispersiva. Una función que cumple este objetivo es la siguiente,

²Normalmente se entiende por enlace químico una interacción que es altamente energética. En este caso se emplea esta terminología en un sentido más amplio, incluyendo pozos asociativos cuya energía es comparable a $k_B T$.

$$t(r) = \frac{1}{2} \left[1 + \tanh \left(\frac{r - R}{w} \right) \right] \quad (5.3)$$

Los parámetros R y w regulan la localización y pendiente de la función $t(r)$. Cuanto más grande sea el parámetro w más suave resultará la transición de una contribución a otra. Un conjunto de valores adecuado para el potencial LJ/asoc es $R = 0.75\sigma$ y $w = 0.015\sigma$. Teniendo en cuenta las definiciones introducidas anteriormente, el potencial total se puede escribir como [Bresme y col. (1996a)],

$$U_{LJ/asoc}(r) = U_{asoc}(r) \times (1 - t(r)) + U_{LJ}(r) \times t(r) \quad (5.4)$$

Este potencial está caracterizado por la existencia de una barrera térmica que separa las contribuciones asociativa y no asociativa (ver figura 5.1). Esta barrera posee una altura finita, h , por lo que en principio podría influir sobre el equilibrio de la reacción de asociación. No obstante cabe esperar que la reacción sea insensible a este hecho para un valor de h suficientemente grande. Un valor razonable para la barrera es $h \geq 5k_B T$ [Cummings y Stell (1984), Cummings y Stell (1985)], para el que a todos los efectos se puede considerar que ésta es infinita. En el caso concreto del potencial LJ/asoc, para temperaturas en el rango $T^* = 1 - 4$ esto supone un valor de h de $5 - 20\epsilon$ que es mucho menor que el asociado a la definición del potencial $\approx 150\epsilon$ (ver figura 5.1). Por lo tanto el equilibrio de la reacción de asociación estará determinado por la profundidad relativa de los pozos asociativo (D_ϵ) y no asociativo (ϵ).

En la sección 2.2 se introdujo el concepto de *saturación estérica*. Un potencial que verifica la condición de saturación estérica garantiza que en la reacción de asociación tiene

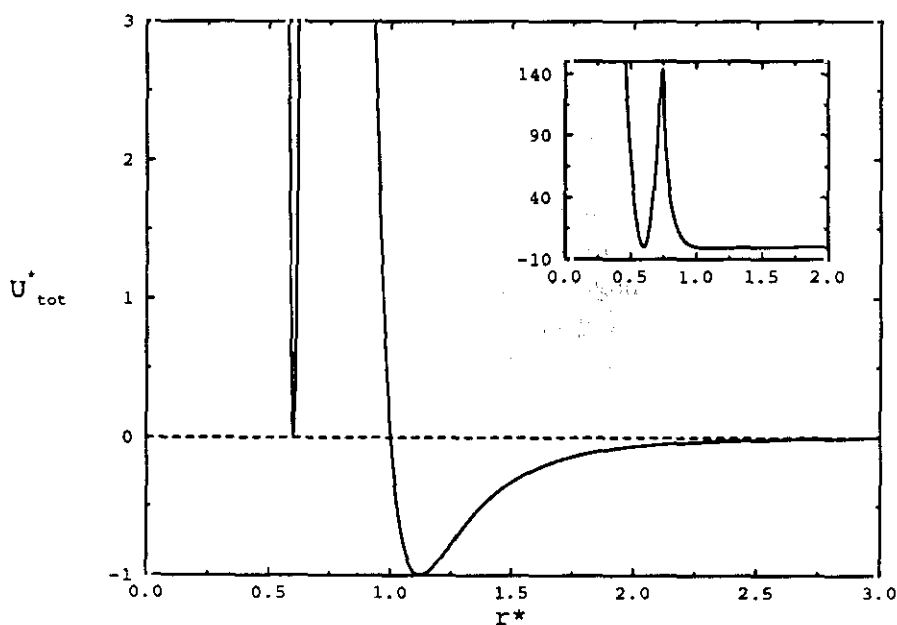


Figura 5.1: Ilustración del modelo de fuerza centrales LJ/asoc. $L^* = 0.6$, $D_\epsilon^* = 0.0$ y $k^* = 15000$.

lugar de forma que se obtiene una sola especie como producto. De esta manera el término saturación estérica alude a la incapacidad del producto para asociarse con otros productos o reactivos. Los potenciales asociativos de fuerzas centrales, al contrario que los de centros localizados, no cumplen por norma general la condición de saturación estérica. Éste es el caso del potencial definido en (5.4). No obstante es posible proponer un potencial de fuerzas centrales que sí verifique la condición de saturación estérica, aunque para ello hay que tratar necesariamente con una reacción heterogénea,

$$U_{AB} = \begin{cases} U_{LJ/asoc} & \text{si } \alpha \neq \beta \\ U_{LJ} & \text{si } \alpha = \beta \end{cases} \quad (5.5)$$

Existe una condición geométrica adicional que caracteriza inequívocamente al potencial (5.5) como estéricamente saturado; esta condición es $L^* < 0.5$. El hamiltoniano así definido presenta un interés teórico especial, pues en el límite de asociación completa la teoría OZ-atómica es equivalente a la teoría RISM-OZ, como se demostró en el capítulo 3. De forma más específica el modelo (5.5) conduce en el límite de saturación completa a un sistema formado exclusivamente por moléculas diatómicas homonucleares. Nótese que las interacciones intermoleculares AA y AB son idénticas.

5.3 Influencia de los parámetros del potencial en la reacción de asociación

La potencial asociativo U_{asoc} (5.1), involucra en su definición las variables, k , L y D_e . Las dos últimas tienen un significado especial en la definición del sistema, L , determina la distancia de enlace, mientras que D_e permite alterar el equilibrio de la reacción de asociación. Por otro lado k determina, dentro de una aproximación armónica, la constante de fuerza de dos partículas que se han asociado mediante el potencial (5.1). El problema fundamental consiste en asignar un valor a k . Puesto que la reacción heterogénea conduce a moléculas diatómicas como único producto parece que las constantes de fuerza de moléculas como N_2 puede ser un buen punto de partida. Los valores de k^* oscilan en este caso entre 5×10^5 para el N_2 y 9×10^3 para el Br_2 (ver tabla 5.6). El efecto de k sobre las propiedades del sistema y la reacción de asociación se ilustra en los resultados presentados en la figura 5.2, obtenidos mediante la teoría HNC. Se ha considerado para este ejemplo una reacción homogénea con los parámetros $L^* = 1/3$, $D_e^* = 0.0$ y dos valores para k^* , 5×10^5 y 1.5×10^4 .

La influencia de k^* varía de unas propiedades a otras. La energía interna muestra ser bastante insensible a esta variable, mientras que la presión presenta cambios significativos. En particular un valor de k^* menor (pozo armónico de mayor amplitud) conduce a una reducción de la presión. Los cambios experimentados por P^* se amplifican en el caso de la función respuesta correspondiente, la compresibilidad isoterma,

$$\frac{\chi_0}{\chi_T} = \left(\frac{\partial \beta P}{\partial \rho} \right)_T = \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha\beta} \rho_\alpha \rho_\beta \tilde{c}_{\alpha\beta}(0) \quad (5.6)$$

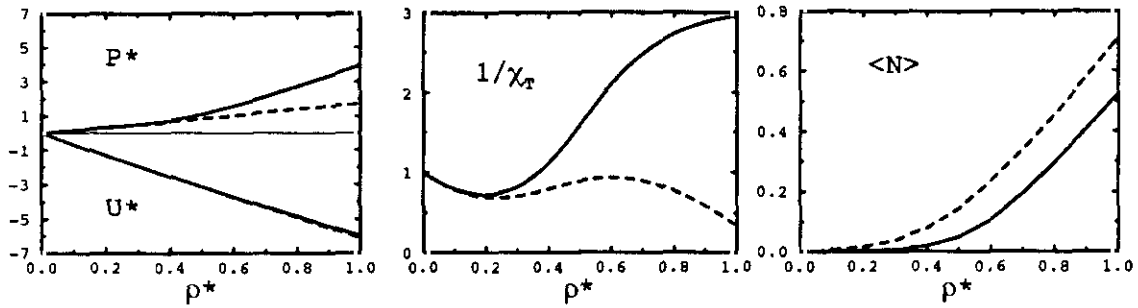


Figura 5.2: Predicciones de la teoría HNC para una reacción homogénea. Se presentan resultados para la energía interna, presión, inversa de la compresibilidad isoterma y el número medio de enlaces para la isoterma $T^* = 2.0$. Los parámetros del potencial asociativo son $D_e^* = 0.0$, $L^* = 1/3$, $k^* = 5 \times 10^5$ (línea continua) y $k^* = 1.5 \times 10^4$ (línea discontinua).

donde $\chi_0 = \beta/\rho$. El primer mínimo que presenta la función está relacionado con la divergencia de χ_T al aproximarse a una región crítica, que se corresponde en este caso particular con el punto crítico del potencial LJ. Sin embargo se observa una tendencia a la divergencia adicional en el régimen de alta densidad, que es más acusada en el caso $k^* = 1.5 \times 10^4$. Este comportamiento denota que en la región de altas densidades existe una zona de inestabilidad, cuyo origen quedará claro más adelante (ver capítulo 7). El efecto de la constante de fuerza sobre la reacción de asociación se resume en la figura 5.2, que representa el número medio de enlaces por partícula, $\langle N \rangle$, calculado de acuerdo a la expresión (2.33), utilizando $R_e = 0.75$. Este valor se emplea a lo largo de todo el capítulo. La asociación entre especies, caracterizada por el valor de $\langle N \rangle$, está menos favorecida en el caso de potenciales asociativos más estrechos (mayor valor de k^*). No obstante es interesante notar que a altas densidades los valores de $\langle N \rangle$ crecen paralelamente, síntoma indicativo de que en esta región la asociación es proporcional a la disminución del volumen del sistema, lo que implica un incremento en la probabilidad de encuentro entre partículas³. Si el cambio que induce k^* sobre $\langle N \rangle$ es la causa principal del comportamiento observado en propiedades como χ_T , cabe esperar que esta diferencia disminuya cuando el valor de $\langle N \rangle$ sea insensible a k^* . Es fácil ver que el límite de asociación completa (LAC) es un estado ideal para plantear esta cuestión. En la tabla 5.2 se recogen resultados de propiedades termodinámicas para un estado representativo $\rho^* = 1.0$ y $T^* = 4.0$ y diferentes distancias de enlace. Para obtener estos resultados se ha empleado el método introducido en la sección 3.6. Efectivamente, el LAC está caracterizado por una débil dependencia de las propiedades con el valor de k^* . Nótese que en el caso de la energía interna se han de

³El comportamiento lineal de $\langle N \rangle$ con ρ^* se puede explicar en el caso de un sistema ideal para el que se verifica,

$$\langle N \rangle = \frac{4}{3} \pi \rho R_e^3 \quad (5.7)$$

como el volumen $4/3 \pi R_e^3$ es constante se deduce que $\langle N \rangle \propto \rho$ es decir, crece linealmente con la densidad.

comparar los valores $\Delta U = U_{LJ/asoc} - U_{asoc}$ ya que diferentes valores de k^* dan lugar a D_e^* distintos. Es interesante observar que los resultados para k^* finitos son esencialmente los mismos que los correspondientes al límite $k^* \rightarrow \infty$. Por lo tanto un potencial que verifique la condición de saturación estérica se puede considerar en buena medida como un modelo de centros localizados, con lo que la equivalencia del tratamiento asociativo y la teoría RISM-OZ sería completa.

A modo de conclusión podemos decir que si bien la variable k^* tiene cierta incidencia sobre la asociación del sistema, ésta no altera la imagen física general correspondiente a la reacción de asociación. A la vista de esto decidimos emplear un único valor de k^* para realizar análisis posteriores, con lo que la asociación del sistema es función de L^* y D_e^* exclusivamente. En cuanto al valor concreto de k^* se ha escogido 1.5×10^4 . En comparación con k^* mayores, este valor presenta ciertas ventajas en la resolución del problema mediante ecuaciones integrales. Dado que la resolución numérica de la ecuación OZ implica la discretización del espacio (ver sección 3.5), el número de puntos de integración necesarios para contemplar el pozo asociativo es menor para valores de k^* pequeños.

Tabla 5.2: Dependencia de las propiedades termodinámicas con la constante de fuerza k en el límite de asociación completa. $\rho^* = 1.0$ y $T^* = 4.0$. n_p y δr representan respectivamente, el número de puntos y ancho del intervalo empleado en la resolución de la ecuación integral (véase capítulo 3).

L^*	$k^* 10^{-3}$	n_p	δr	U^*	ΔU^*	P^*	χ_T^{-1}	$-D_e^*$
1/3 ^a	15	2048	0.01	-7.901	-5.822	4.893	0.838	6.180
	125	8192	0.0025	-10.107	-5.824	4.871	0.836	10.577
	500	16384	0.00125	-11.520	-5.828	4.867	0.836	13.390
3/5 ^a	15	2048	0.01	-4.202	-4.934	10.126	4.502	0.532
	125	8192	0.0025	-6.320	-4.937	10.129	4.503	4.767
	500	16384	0.00125	-7.709	-4.940	10.132	4.504	7.537
1/3 ^b	15	2048	0.01	-18.715	-5.779	2.915	0.858	27.933
	125	8192	0.0025	-21.291	-5.787	2.795	0.806	32.999
	500	16384	0.00125	-22.757	-5.785	2.780	0.800	35.914

^a Reacción homogénea.

^b Reacción heterogénea.

5.4 La reacción de asociación en el caso $D_e^* = 0$

El número de especies que se forman como consecuencia de una reacción de asociación está determinado fundamentalmente por la magnitud del pozo asociativo D_e^* . No obstante,

intuitivamente es evidente que la distancia de enlace, L , determina la topología de las especies resultantes. Por ejemplo, el valor de L determina que un potencial verifique la condición de saturación estérica (ver sección 2.2). Se puede decir que mientras D_e establece el aspecto cuantitativo de la reacción de asociación, determinando la extensión de la misma, L incide esencialmente en el aspecto cualitativo, es decir, determina la conformación de las especies moleculares resultantes.

Quizá el caso más simple en el que se puede evaluar el efecto real que tiene L sobre la asociación química, es $D_e^* = 0$. En este caso la asociación a bajas densidades es esencialmente nula, por lo que el sistema es atómico. A altas densidades, sin embargo, la probabilidad de que dos partículas se asocien es muy alta, por lo que el sistema es molecular, ya sea monodisperso o polidisperso. Se puede esperar pues, que las propiedades del sistema cambien paulatinamente desde las típicas de un sistema atómico a las de uno molecular. Seguidamente analizamos la influencia de la distancia de enlace sobre las reacciones de asociación homogénea y heterogénea para el caso $D_e^* = 0$.

5.4.1 Análisis de la reacción homogénea

La reacción homogénea se define mediante el conjunto de equilibrios,



Para conocer la topología de los productos resultantes del equilibrio (5.8) es preciso por lo general recurrir a métodos de simulación, que permiten obtener configuraciones que se pueden analizar en detalle. Existe no obstante un caso en que se puede deducir esta información sin más que recurrir a argumentos geométricos. Para distancias de enlace $L^* < 0.5$ el agregado de mayor tamaño está compuesto de cuatro partículas en una configuración tetraédrica. En realidad en este caso las únicas especies posibles son números, tales que $n \leq 4$. El incremento de la distancia de enlace relaja los impedimentos estéricos con lo que el número y conformaciones de los agregados puede aumentar en gran medida. Todo esto se refleja en el número medio de enlaces por partícula, $\langle N \rangle$, variable que se puede emplear para evaluar la extensión de la reacción de asociación. En la figura 5.3 se muestra la dependencia de $\langle N \rangle$ con la densidad a lo largo de dos isotermas $T^* = 2.0$ y $T^* = 4.0$, para las distancias de enlace $L^* = 1/3$, $L^* = 1/2$ y $L^* = 3/5$ ⁴. Los datos de Monte Carlo muestran que la asociación, medida en términos de $\langle N \rangle$, aumenta con la densidad y con la distancia de enlace, tendencias que reproduce incluso cuantitativamente la teoría HNC. El primer efecto se debe al incremento de la probabilidad de encuentro de dos partículas a medida que disminuye el volumen disponible. El segundo refleja por otro lado la disminución del impedimento estérico entre monómeros y

⁴Los resultados numéricos de éstas y otras propiedades se recogen en el apéndice D.

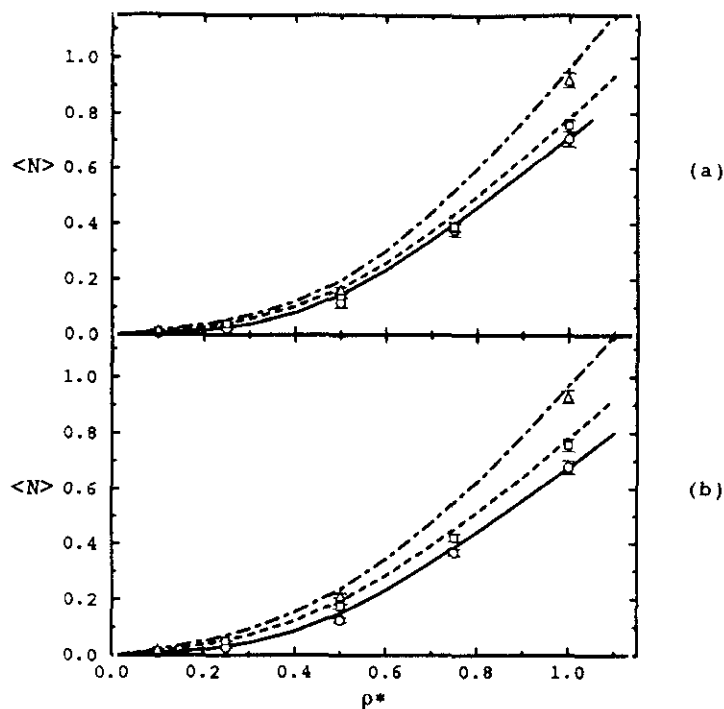


Figura 5.3: Número medio de enlaces por partícula, $\langle N \rangle$, para las isotermas (a) $T^* = 2.0$ y (b) $T^* = 4.0$. Las líneas representan los resultados de la teoría HNC para $L^* = 1/3$ (línea continua), $L^* = 1/2$ (línea discontinua) y $L^* = 3/5$ (líneas discontinuas y puntos). Los símbolos representan los resultados de MC, círculos ($L^* = 1/3$), cuadrados ($L^* = 1/2$) y triángulos ($L^* = 3/5$).

especies moleculares, lo que favorece la asociación en especies mayores que el dímero⁵. Una manera de comprobar que ésto es efectivamente así, es estudiando la población de agregados del sistema, es decir la fracción de productos que resultan de la reacción de asociación. Tomada una configuración representativa del sistema (obtenida mediante simulación MC) y definida una distancia de agregación -0.75σ en este caso— el procedimiento consiste en contar el número de agregados de diferentes tamaños. Este análisis extendido sobre un cierto número de configuraciones, por ejemplo 500-1000, da como resultado la población promedio de agregados en el sistema⁶. El análisis de los productos de la reacción (tabla 5.3) muestra efectivamente que el incremento de la distancia de enlace se traduce en una mayor asociación de las partículas en agregados de tamaño $n > 4$, en definitiva se trata de un sistema polimérico polidisperso. En el caso de la distancia de enlace más corta, $L^* = 1/3$, la población se distribuye casi exclusivamente en monómeros y dímeros recordando en este sentido el resultado de una reacción heterogénea. Estos dos extremos se ilustran en las gráficas 5.4 y 5.5, que muestran configuraciones representativas de los sistemas $L^* = 3/5$ y $L^* = 1/3$ a $T^* = 2.0$ y $\rho^* = 1.0$. Por último, el incremento de la temperatura ensancha aparentemente la función de distribución de agregados, formando n -meros $n > 3$ que resultan de la recombinación de agregados de menor tamaño. En cualquier caso las diferencias no son lo suficientemente importantes como para plantear una conclusión

⁵Cuando dos partículas se asocian la superficie disponible para establecer enlaces adicionales disminuye drásticamente, tanto más cuanto menor es L^* .

⁶Para una mayor información sobre el procedimiento empleado véase [Bresme y Abascal (1993)].

definitiva en este sentido.

Ha quedado claro que la distancia de enlace determina la topología de los productos de la reacción de asociación. Este hecho se ha de reflejar asimismo en la estructura promedio del sistema, representada por la función de correlación par, $g(r)$. En la figura 5.6 se recoge un ejemplo de la $g(r)$ para un estado termodinámico representativo, $T^* = 2.0$ y $\rho^* = 1.0$. El estudio de esta densidad es especialmente interesante, dado el alto nivel de asociación que presenta el sistema, $\langle N \rangle > 0.7$ para todas las distancias de enlace, por lo tanto se trata de estados cercanos al límite de asociación completa. La teoría HNC conduce a excelentes resultados para la función $g(r)$, y muestra que esta propiedad es muy sensible al cambio de la distancia de enlace, comportamiento muy similar al observado en sistemas compuestos de moléculas diatómicas. La naturaleza molecular del sistema asociativo se manifiesta en la existencia de máximos secundarios en $g(r)$, a distancias $r \approx L + \sigma$, como ocurre en el caso antes mencionado de las moléculas diatómicas. No obstante es importante recalcar que los máximos observados a $\approx L + \sigma$ se deben en parte a correlaciones intramoleculares, posibles para distancias de enlace $L^* \geq 0.5$, e inexistentes en un sistema molecular real. Estas correlaciones se pueden investigar mediante la función de conectividad par, $p(r)$, que es similar a $g(r)$ pero tiene en cuenta únicamente las partículas enlazadas directa o indirectamente a una dada [Bresme y Abascal (1993)]. En realidad da cuenta de la estructura de los agregados presentados en la tabla 5.3, por lo que para su definición se requiere igualmente la elección de una distancia de agregación, 0.75σ en este caso. Teniendo en cuenta los argumentos geométricos anteriores, se desprende que

Tabla 5.3: Población de agregados expresada como la probabilidad de que una partícula pertenezca a un agregado de tamaño n .

L^*	ρ^*	$T^* = 2$				$T^* = 4$			
		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$1 - \sum_{n=1}^3$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$1 - \sum_{n=1}^3$
1/3	0.10	0.994	0.006	—	—	0.993	0.007	0.000	—
	0.50	0.885	0.114	0.001	—	0.875	0.124	0.001	—
	1.00	0.349	0.596	0.055	—	0.373	0.575	0.052	0.000
	1.00 ^a	—	—	—	—	0.245	0.504	0.228	0.023
1/2	0.10	0.990	0.010	0.000	—	0.984	0.016	—	—
	0.50	0.863	0.134	0.003	0.000	0.828	0.166	0.006	0.000
	1.00	0.317	0.546	0.115	0.022	0.336	0.482	0.144	0.038
	0.50 ^a	—	—	—	—	0.329	0.347	0.238	0.086
	1.00 ^a	0.218	0.505	0.240	0.037	0.232	0.446	0.238	0.084
3/5	0.10	0.986	0.014	0.000	—	0.977	0.022	0.000	—
	0.50	0.845	0.138	0.015	0.002	0.797	0.175	0.024	0.004
	1.00	0.290	0.303	0.178	0.229	0.294	0.293	0.173	0.240
	0.50 ^a	—	—	—	—	0.337	0.249	0.160	0.254
	1.00 ^a	0.274	0.284	0.185	0.257	0.276	0.278	0.176	0.270

^a Límite de asociación completa.

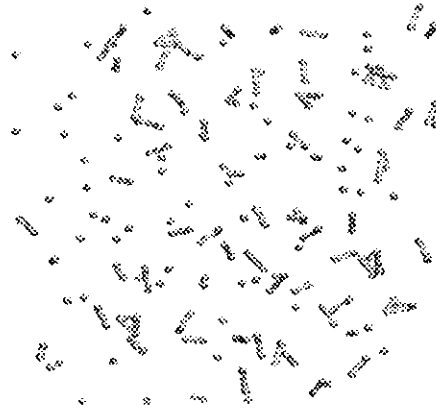


Figura 5.4: Ilustración de una configuración representativa de la reacción de asociación homogénea para $L^* = 1/3$, $T^* = 2.0$ y $\rho^* = 1.0$.

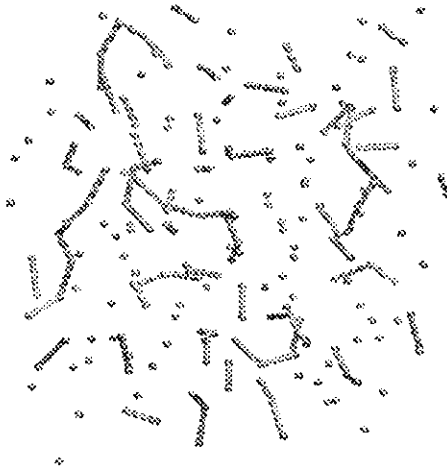


Figura 5.5: Igual que la figura 5.4 pero $L^* = 3/5$.

$p(r)$ es nula para distancias mayores que la de agregación en el caso $L^* < 0.5$. Quiere ésto decir que todas las características observadas en la función correspondiente a $L^* = 1/3$, como el “hombro” localizado en $\approx 1.3\sigma$, representan correlaciones intermoleculares. Sin embargo, en el caso $L^* \geq 0.5$, $p(r)$ puede presentar una estructura con un cierto largo alcance, como se muestra en la figura 5.7. En este caso la función de conectividad está caracterizada por un máximo en $\approx \sigma$, indicativo de la presencia de trímeros, lineales en el caso $L^* = 1/2$, y angulares para $L^* = 3/5$. En este último sistema la mayor distancia entre las partículas que conforman el agregado permite que éstas se dispongan a distancias compatibles con la posición del mínimo del potencial LJ, $2^{1/6}\sigma$. La presencia de máximos en $p(r)$ a distancias mayores, $\approx L + \sigma$, se debe a correlaciones intramoleculares entre elementos del agregado separados por al menos dos partículas. En definitiva, la topología de los agregados para $L^* > 0.5$ es básicamente lineal, mostrando algunas desviaciones del patrón general evidenciadas por las variaciones en amplitud y posición de los máximos observados en $p(r)$. El número de coordinación condicional permite obtener la fracción de partículas

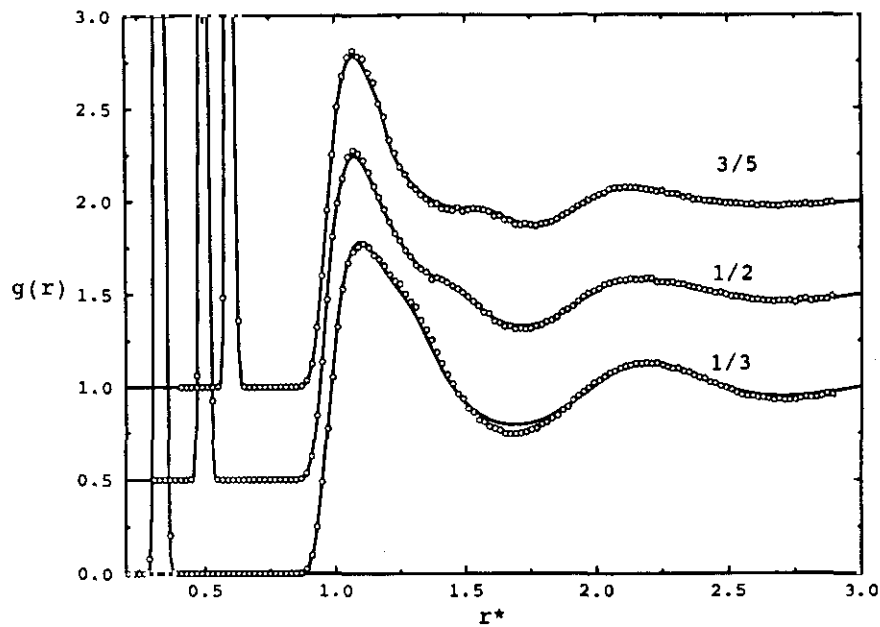


Figura 5.6: Dependencia de la función de correlación par con la distancia de enlace para el estado $\rho^* = 1.0$ y $T^* = 2.0$. Las líneas representan los resultados de la teoría HNC y los símbolos los datos de la simulación MC.

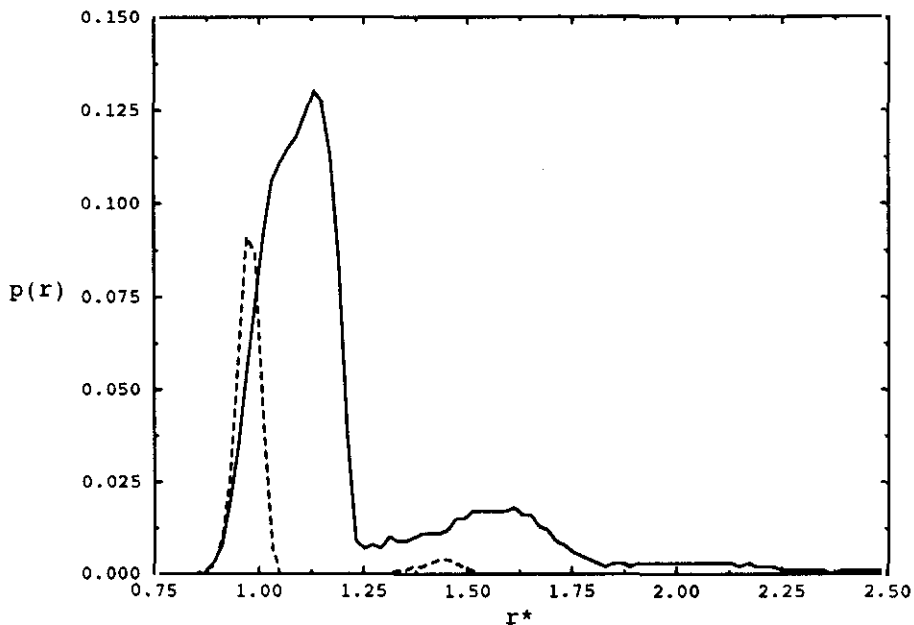


Figura 5.7: Función de conectividad par obtenida mediante simulación MC para los sistemas $L^* = 3/5$ (líneas sólidas) y $L^* = 1/2$ (líneas discontinuas). $T^* = 2.0$ y $\rho^* = 1.0$.

que a una distancia dada están unidas a una partícula central. La contribución real de las correlaciones intramoleculares al máximo $\approx 2L^*$ es muy pequeña, aproximadamente un 3 % para $L^* = 1/2$ y 6 % para $L^* = 3/5$, del número total de partículas presentes a esta

distancia.

Hemos mostrado que la distancia de enlace tiene un efecto muy importante sobre la estructura del sistema, y que la teoría HNC es muy precisa en la descripción de esta dependencia. Previsiblemente, la influencia de la asociación ha de ir más allá de aspectos puramente estructurales y reflejarse también en las propiedades termodinámicas del sistema. Sin duda, en este contexto, la presión es la propiedad de mayor interés. En una reacción de asociación la densidad efectiva del sistema experimenta una reducción importante. Puesto que la presión depende de la densidad, un efecto inmediato de la asociación es la disminución de la presión. A esto hay que añadir los cambios inducidos por el valor concreto de la distancia de enlace, que implican una presión del sistema menor a medida que decrece L^* . En la figura 5.8 se representan resultados de la presión para estados representativos de los sistemas $L^* = 1/3$ y $L^* = 1/2$ (véase apéndice para datos numéricos). Efectivamente la presión sigue las tendencias apuntadas más arriba: disminuye como consecuencia de la asociación química y de la distancia de enlace. Este efecto es más evidente al comparar la presión del sistema asociativo con el valor de esta propiedad para un sistema LJ, incluido asimismo en la figura. Siguiendo la línea ya apuntada en el análisis de los aspectos estructurales, la teoría HNC representa una alternativa excelente para el estudio de propiedades termodinámicas y estructurales de los sistemas asociativos considerados en esta sección. Todo esto contrasta con la inexactitud de esta teoría en la descripción de hamiltonianos relacionados como el LJ (véase figura 5.8). Esto recuerda en cierta forma el

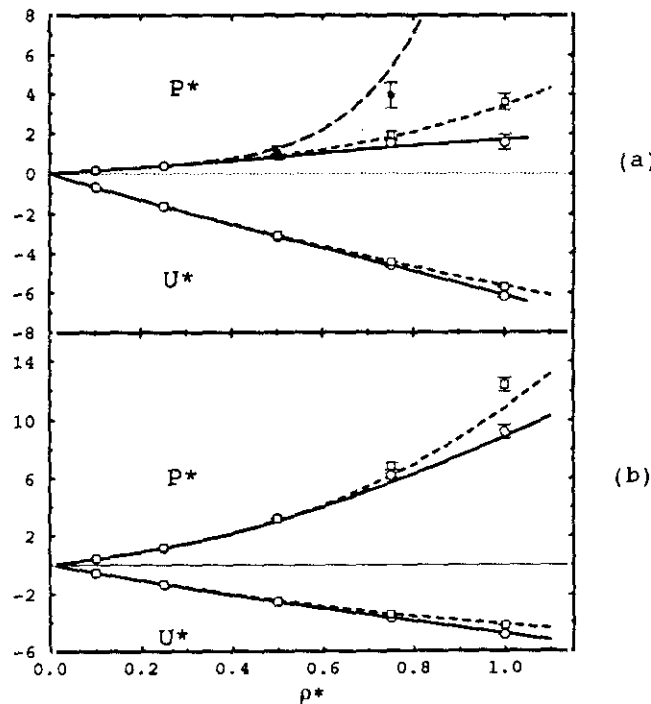


Figura 5.8: Energía interna y presión para isothermas (a) $T^* = 2.0$ y (b) $T^* = 4.0$ con $D_e^* = 0$. Las líneas representan los resultados de la ecuación integral HNC para $L^* = 1/3$ (sólida) y $L^* = 1/2$ (discontinua trazos cortos), LJ (discontinua trazos largos). Los símbolos representan simulaciones de MC para $L^* = 1/3$ (círculos blancos), $L^* = 1/2$ (cuadrados) y LJ (círculos negros).

comportamiento de la HNC en sistemas cargados, donde esta teoría representa una excelente aproximación. Hay que tener en cuenta no obstante que el efecto de la asociación se traduce en la disminución de la densidad efectiva del sistema, con lo que es previsible que en estas condiciones la teoría HNC sea más exacta, para una densidad dada, en el caso de sistemas asociativos que en potenciales no asociativos tipo LJ.

Antes de finalizar queremos puntualizar que el comportamiento de la presión observado a altas densidades para $L^* = 1/3$, y que indica la aparición de una inestabilidad en esta región (véase fig. 5.2), no es un artificio de la teoría, como lo demuestran los datos de simulación. Este hecho tiene interesantes consecuencias en el diagrama de fases de este sistema. No obstante la discusión de este aspecto se tratará en profundidad en el capítulo 7, que se dedica en su totalidad al estudio de las propiedades de coexistencia de sistemas asociativos.

5.4.2 Análisis de la reacción heterogénea

Quizá el caso más representativo y el de mayor interés de la reacción heterogénea es el correspondiente a $L^* < 0.5$. Esta condición garantiza la saturación estérica del potencial, de forma que los únicos productos resultantes de la reacción son dímeros. Por consiguiente consideramos el equilibrio,



modelado mediante el potencial (5.5). Un ejemplo de sistema real representativo de esta reacción es $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$. En esta sección se analizará un sistema equimolar de especies A y B, con una distancia de enlace $L^* = 1/3$. El análisis teórico del potencial (5.5) presenta un atractivo especial ya que es posible calcular la proporción de productos y por tanto la constante de equilibrio de la reacción. En el estudio de la reacción homogénea se demostró que la teoría HNC es bastante precisa en el contexto de reacciones de asociación. La figura 5.9-a demuestra que la buena concordancia entre teoría y simulación se reproduce en el caso de la reacción heterogénea. No obstante la presión presenta una diferencia importante a lo largo de la isoterma $T^* = 2.0$ para $\rho^* > 0.75$. Esta diferencia se debe en realidad a la existencia de una transición de fase líquido-líquido, que se manifiesta en la presión obtenida de la simulación en forma de un cambio de pendiente, o en otras palabras, en un aumento de la compresibilidad isoterma. Aunque esta cuestión se analizará en más detalle en el capítulo 7, se puede avanzar que la existencia de esta transición es un reflejo de un proceso importante, como es la variación de las propiedades del sistema desde aquéllas características de un fluido atómico a las propias de un sistema molecular, en este caso compuesto de moléculas diatómicas homonucleares.

El número medio de enlaces, $\langle N \rangle$, permite estudiar la extensión de la reacción de asociación. En este caso $\langle N \rangle$ es una medida directa del número de moléculas diatómicas, AB, presentes en el sistema, $\rho_{AB} = \rho_A \langle N \rangle$. La teoría HNC predice correctamente el número de moléculas diatómicas. Es interesante notar que la transición de fase comentada anteriormente no tiene ningún efecto en la evolución de $\langle N \rangle$ a lo largo de la isoterma. La funcionalidad de $\langle N \rangle$ a altas densidades se aparta del régimen lineal observado en las reacciones homogéneas y toma la forma de una sigmoide. En el caso de la reacción heterogénea no existe posibilidad de que una especie molecular se asocie con otra especie,

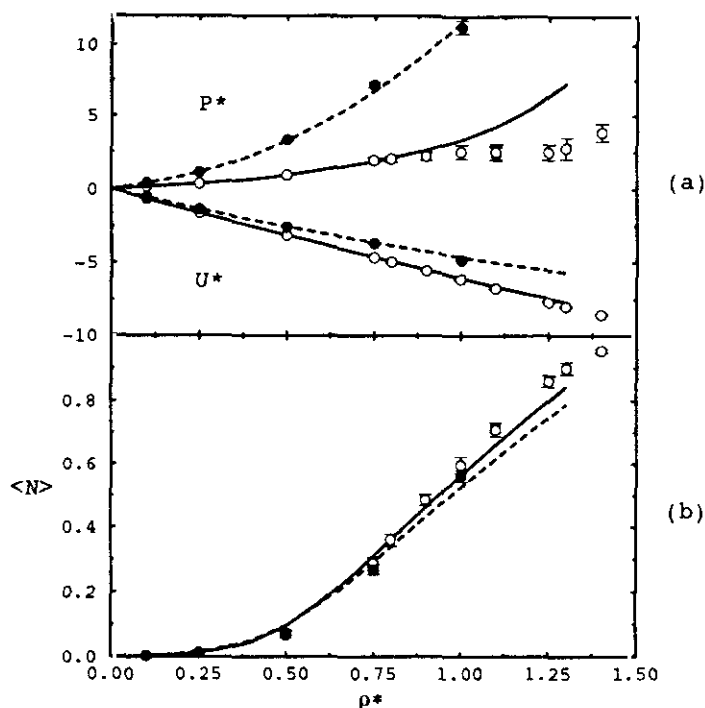


Figura 5.9: Resultados de (a) Energía interna y presión y (b) número medio de enlaces por partícula, para la reacción heterogénea con distancia de enlace $L^* = 1/3$ y temperaturas $T^* = 2.0$ (círculos blancos- líneas continuas) y $T^* = 4.0$ (círculos negros-líneas discontinuas).

ya sea un monómero u otra especie del mismo tipo. La baja proporción de monómeros en el régimen de alta densidad explica la débil dependencia de $\langle N \rangle$ con ρ , que se traduce finalmente en el hábito sigmoideo aludido anteriormente. Desde este punto de vista se ve que las reacciones homogénea y heterogénea son conceptualmente muy diferentes. La homogénea representa una reacción en la que no se agotan los centros de reacción⁷, y por lo tanto la reacción puede superar el límite de asociación completa, $\langle N \rangle = 1$, mientras que en la reacción heterogénea este límite es infranqueable. Por último decir que el incremento de temperatura se traduce en una disociación de las especies, que es el comportamiento esperado.

En la figura 5.10 se presentan las funciones de correlación $g_{AA} = g_{BB}$ y g_{AB} para el estado $\rho^* = 1.0$ y $T^* = 2.0$. Las funciones de correlación g_{AA} y g_{AB} han de ser idénticas para distancias mayores que la de enlace. Esta condición se verifica sólo en el caso $L^* < 0.5$, ya que para distancias de enlace mayores se pueden formar agregados del tipo -A-B-A-B-, lo que se reflejaría en que $g_{AB} \neq g_{AA}$. Las funciones de correlación no muestran apenas diferencias con las correspondientes a la reacción homogénea en las mismas condiciones de densidad y temperatura. La teoría HNC exhibe una buena concordancia con los datos de simulación, lo que demuestra su utilidad en el estudio de las reacciones heterogéneas. Sorprendentemente la teoría HNC no cumple la condición, $g_{AB} = g_{AA}$. Este efecto es apenas discernible en la escala de la figura, por lo que se ha ampliado la

⁷Esto es estrictamente cierto en el supuesto $L^* \geq 0.5$.

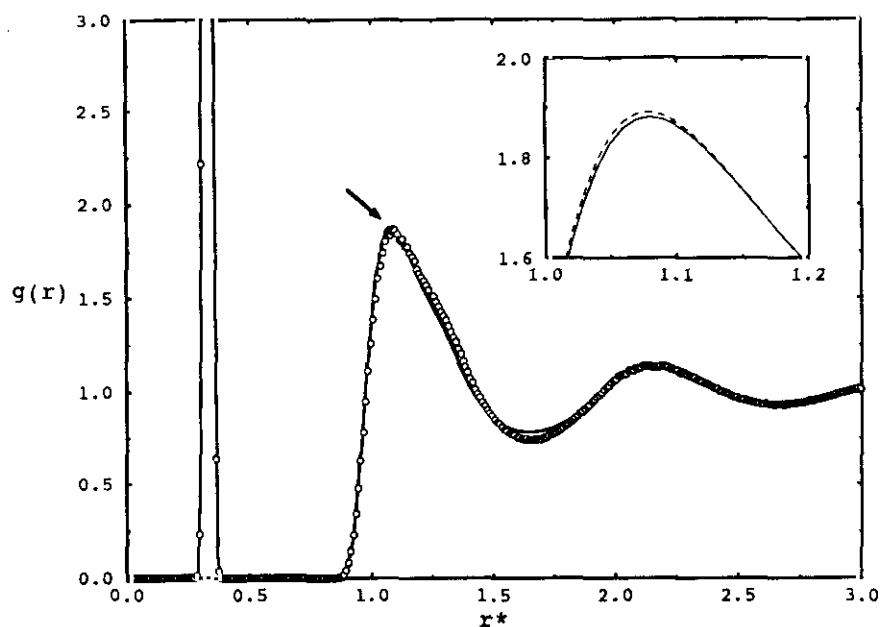


Figura 5.10: Función de correlación par para la reacción heterogénea, en las condiciones $T^* = 2.0$ y $\rho^* = 1.0$. Las líneas continuas y las líneas discontinuas representan las funciones g_{AB} y g_{AA} respectivamente, obtenidas mediante la teoría HNC y los símbolos datos procedentes de simulaciones MC (se ha representado sólo g_{AB} , ya que $g_{AA} = g_{AB}$ para $r > L^*$). La ampliación corresponde a la zona señalada por la flecha.

región de interés (véase figura 5.10). Esta inconsistencia se ha atribuido en algunos modelos analíticos [Cummings y Stell (1984), Kaliuzhnyi y col. (1994)] a la forma funcional de la función de correlación directa c que sería inadecuada en el límite de asociación completa (LAC). Aparentemente esta idea se puede trasladar a sistemas que no están en el LAC pero que presentan un alto grado de asociación. Kalyuzhnyi y col. (1994) han demostrado que la inconsistencia observada en las funciones g_{AA} y g_{AB} para distancias mayores que L^* , se puede resolver empleando la aproximación, $g = 0.5(g_{AA} + g_{AB})$. En lo sucesivo se empleará esta aproximación en el análisis de las propiedades estructurales de las reacciones heterogéneas.

5.5 La reacción de asociación en el límite de asociación completa

A lo largo de los capítulos 2 y 3 se ha discutido la importancia del límite de asociación completa (LAC) como estado en el que las propiedades del modelo son similares a las de un sistema molecular real. En la reacción heterogénea consideramos el LAC como el límite de la reacción en el que las únicas especies presentes son dímeros, es decir $\langle N \rangle = 1$. Por tanto la especie molecular de referencia en el LAC es una molécula diatómica homonuclear. En lo que respecta a la reacción homogénea el valor, $\langle N \rangle = 1$, no indica que el sistema

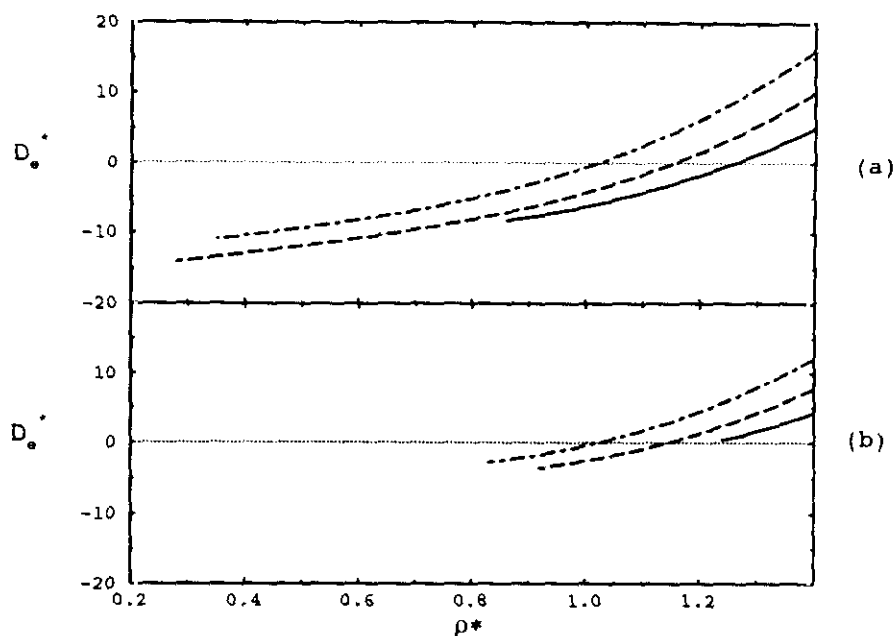


Figura 5.11: Evolución de la variable D_e^* con la densidad para las isotermas (a) $T^* = 4.0$ y (b) $T^* = 2.0$. Las líneas sólidas representan $L^* = 1/3$, discontinuas $L^* = 1/2$ y discontinuas y puntos $L^* = 3/5$.

está compuesto exclusivamente de dímeros y tiene un significado de promedio.

El equilibrio de la reacción de asociación se puede desplazar variando alguno de los parámetros implicados en el potencial LJ/asoc. La distancia de enlace, L^* , y la constante de fuerza, k^* , se pueden considerar constantes ya que definen características propias de la molécula. Queda pues la profundidad del pozo asociativo, D_e^* , como la variable a emplear para modificar el equilibrio de la reacción. Esto significa que se ha de resolver un hamiltoniano del tipo $U_{LJ,asoc}(r, D_e)$, tal que se verifique la condición $\langle N \rangle = 1$, para cualquier valor de la densidad y temperatura del sistema. $U_{LJ,asoc}$ es en realidad un potencial efectivo que depende del estado termodinámico a través de la variable D_e . En el capítulo 3 se introdujo un método que permite resolver el problema en el contexto de la ecuación OZ atómica, y es el que se ha empleado a lo largo de esta sección. En la figura 5.11 se ilustra la dependencia de los valores de D_e^* con la densidad para diferentes temperaturas y distancias de enlace en el caso de la reacción homogénea. El pozo del potencial asociativo puede tomar valores positivos o negativos, excepto que el potencial cumpla la condición de saturación estérica, en cuyo caso sólo pueden ser negativos. De acuerdo con la definición del potencial (5.1), cuanto más negativo sea D_e más atractiva es la contribución asociativa. Todas las isotermas presentadas en la figura 5.11 terminan en la línea de no solución de la teoría HNC. Las densidades que se pueden analizar mediante la teoría HNC corresponden a estados típicos de la fase líquida de moléculas como el N_2 o los halógenos.

La teoría HNC proporciona un método para determinar un potencial efectivo que verifica el LAC. En la tabla 5.4 se comparan resultados de las propiedades termodinámicas y número

medio de enlaces, obtenidos mediante la teoría HNC en el LAC y mediante simulación MC,

Tabla 5.4: Propiedades termodinámicas y número medio de enlaces por partícula en el límite de asociación completa. Los resultados se refieren a la reacción homogénea excepto que se indique otra cosa. Los subíndices representan el error asociado a la cantidad donde aparecen.

L^*	ρ^*	T^*	U^*		P^*		$\langle N \rangle$		D_e^*
			MC	HNC	MC	HNC	MC	HNC	
1/3	1.0	4.0	-8.03 ₁₅	-7.90	5.6 ₆	4.9	1.03 ₄	1.00	-6.18
	1.0 ^a	4.0	-18.57 ₁₈	-19.72	5.2 ₄	2.9	0.96 ₁	1.00	-27.93
	0.5	4.0	-7.54 ₂₄	-7.60	3.2 ₃	1.3	0.99 ₄	1.00	-11.86
1/2	1.0	4.0	-6.15 ₈	-6.17	11.0 ₆	7.8	0.98 ₃	1.00	-4.19
	1.0	2.0	-6.83 ₆	-6.86	2.4 ₅	1.6	0.98 ₃	1.00	-2.51
	0.5 ^a	4.0	-12.09 ₂₉	-12.23	5.3 ₄	0.8	1.00 ₂	1.00	-21.21
	1.0 ^a	4.0	-9.06 ₁₂	-9.14	12.4 ₆	7.3	0.98 ₂	1.00	-10.18
	1.0 ^a	2.0	-8.26 ₇	-8.41	3.5 ₅	1.3	0.95 ₂	1.00	-5.66
	0.5	4.0	-6.30 ₁₈	-6.40	3.4 ₂	1.3	0.98 ₄	1.00	-9.35
3/5	1.0	4.0	-4.24 ₇	-4.20	11.5 ₆	10.1	0.98 ₃	1.00	-0.53
	1.0	2.0	-5.72 ₅	-5.69	3.3 ₆	3.1	0.97 ₄	1.00	-0.38
	0.5 ^a	4.0	-8.90 ₂₂	-9.01	3.8 ₃	1.2	0.99 ₃	1.00	-14.52
	1.0 ^a	4.0	-6.23 ₉	-6.17	11.3 ₆	9.9	1.00 ₃	1.00	-4.45
	1.0 ^a	2.0	-6.68 ₆	-6.67	3.2 ₆	2.9	0.99 ₃	1.00	-2.36

^a Reacción heterogénea.

utilizando en este caso el valor de D_e^* dado por la teoría. Se deduce que ésta predice un valor para D_e^* próximo al real, como se desprende de los resultados de MC para $\langle N \rangle$. En lo referente a las propiedades termodinámicas, la energía interna se estima con gran exactitud, sin embargo la presión muestra diferencias significativas, más acusadas en el caso heterogéneo, con respecto a los datos de la simulación, que contrastan con los resultados teóricos obtenidos para esta propiedad fuera del LAC. En cualquier caso, la teoría predice a nivel cualitativo la dependencia con la densidad y la distancia de enlace, que es la misma que presentan los sistemas a $D_e^* = 0$.

La imposición del LAC tiene efectos importantes en los productos de la reacción homogénea (ver tabla 5.3). Por un lado favorece la formación de grandes agregados, lo que es una consecuencia lógica de la existencia de una pozo asociativo más atractivo. Simultáneamente se observa una disminución en la población de dímeros. Estos cambios son poco importantes, en especial en el régimen de alta densidad. En cualquier caso, en el límite de asociación completa estos sistemas están lejos de parecerse a un sistema molecular de diatómicas homonucleares, a pesar de que en ambos casos $\langle N \rangle = 1$. El efecto de la densidad es notable.

En concreto en el sistema $L^* = 1/2$ y $T^* = 4.0$, el número de trímeros y agregados de tamaño $n > 4$ es bastante insensible al aumento de la densidad. Por el contrario el número de monómeros y dímeros difiere. En particular el aumento de la densidad da lugar

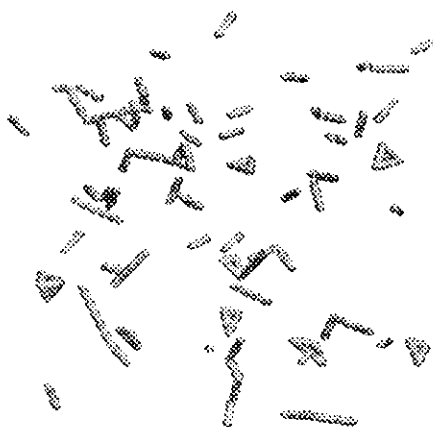


Figura 5.12: Configuración obtenida de una simulación MC del potencial LJ/asoc en las condiciones: $L^* = 1/2$, $\rho^* = 0.5$ y $T^* = 4.0$ en el LAC y para el caso homogéneo. Sólo se representan agregados de tamaño ≥ 2 .

a la formación de más especies diméricas que contribuyen a que el sistema alcance el LAC. Puesto que el número de estas especies es menor a baja densidad, el LAC se ha de alcanzar en estas condiciones a través de la formación de agregados cíclicos. Esta idea se ilustra en la figura 5.12, donde se muestra una configuración representativa del sistema $L^* = 1/2$, $\rho^* = 0.5$, y $T^* = 4.0$ en el LAC.

A la vista del carácter polidisperso de los sistemas en el LAC, se podría concluir que la descripción de la estructura de un sistema molecular real será bastante pobre. Para discutir apropiadamente esta cuestión es preciso disponer de resultados para el sistema molecular. Éste se puede generar fácilmente mediante una simulación del potencial LJ/asoc mediante dinámica molecular (MD) de equilibrio. Para ello se emplea como configuración inicial una compuesta de moléculas diatómicas. La probabilidad de que estas moléculas se disocien es a efectos prácticos nula, por lo que los resultados estructurales son representativos de un sistema molecular real. En la figura 5.13 se presentan las funciones de correlación par obtenidas mediante teoría HNC, simulación MC y simulación MD. Recordemos de nuevo que al contrario que las simulaciones MD, las simulaciones MC permiten estudiar la asociación y disociación de especies entre sí, y por tanto es posible analizar el sistema en el mínimo absoluto de energía libre. La excelente concordancia de las funciones MC y HNC muestra que la teoría conserva la capacidad predictiva ya vista en el caso $D_2^* = 0$. Las funciones presentan características propias del sistema molecular (datos de MD), si bien se observan diferencias significativas localizadas en $\approx 2^{1/6}\sigma$, y $\approx L + \sigma$. La función de conectividad par demuestra que estas discrepancias se deben en parte a la existencia de especies mayores que los dímeros, como trímeros y tetrámeros. Por consiguiente las discrepancias entre el sistema polidisperso y el molecular crecen de forma consistente con la distancia de enlace. Las diferencias observadas entre los sistemas asociativo y molecular en el régimen de alta densidad, aumentan a densidades menores como se muestra en la

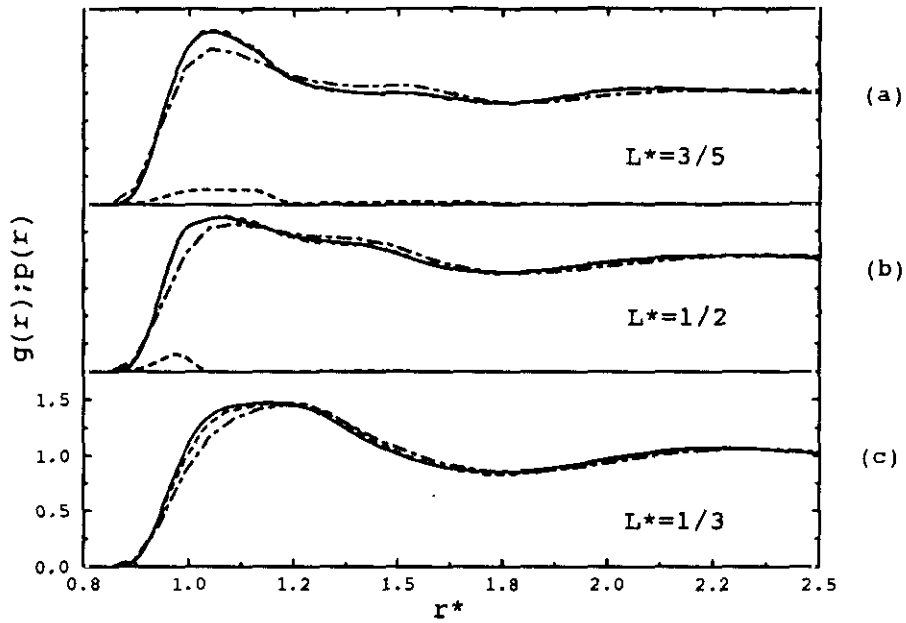


Figura 5.13: Funciones de correlación par y funciones de conectividad par, de sistemas en el límite de asociación completa, para la reacción homogénea. $T^* = 4.0$ y $\rho^* = 1.0$. Las líneas discontinuas representan resultados de MC; líneas continuas predicciones de la teoría HNC, y líneas discontinuas y puntos, simulaciones de MD.

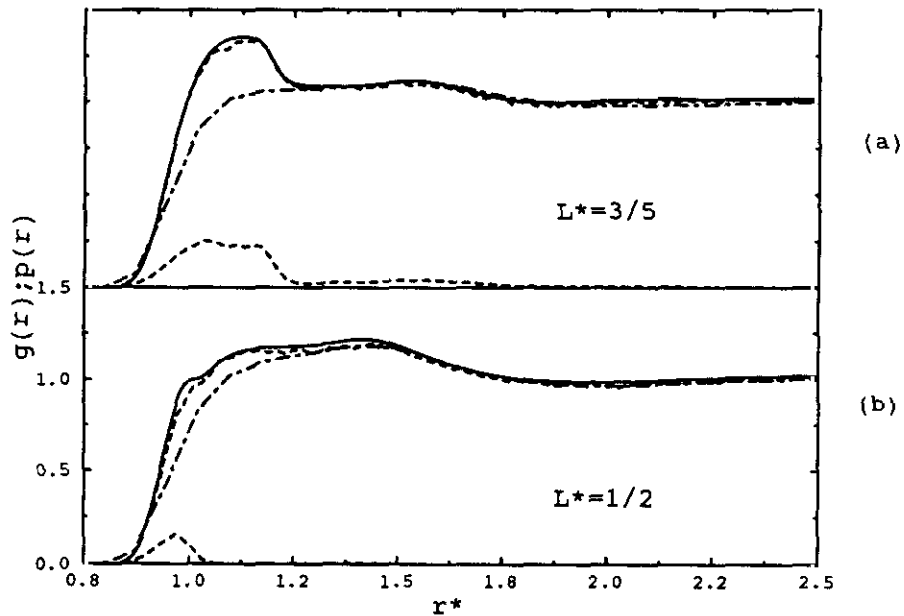


Figura 5.14: Funciones de correlación y de conectividad par en el límite de asociación completa, para la reacción homogénea. $T^* = 4.0$ y $\rho^* = 0.5$. Las líneas discontinuas representan resultados de MC; líneas continuas, predicciones de la teoría HNC, y discontinuas y puntos, simulaciones de MD.

figura 5.14. La función de conectividad par presenta un máximo en torno a $2^{1/6}\sigma$, reflejando la existencia de trímeros angulares, imagen que está de acuerdo con las configuraciones representadas en la figura 5.12. A estas densidades las diferencias respecto al sistema molecular están originadas casi en su totalidad por las correlaciones intraagregado.

El análisis presentado en esta sección se puede considerar como un caso extremo en la comparación de sistemas polidispersos y moleculares. Las densidades y temperaturas típicas de líquidos diatómicos homonucleares son respectivamente más altas y bajas. Quiere esto decir que el incremento de la asociación debida a la disminución de T^* y el incremento de impedimentos estéricos, son factores que favorecen la formación de especies diméricas. Para una discusión en detalle de estos sistemas se refiere al lector a la sección 5.7 en este capítulo.

5.6 Efecto de la polidispersidad en las propiedades termodinámicas del sistema

La ecuación de estado propuesta por Flory y Huggins [Flory (1941), Huggins (1941)] juega un papel importante en el campo de la mecánica estadística de sistemas poliméricos. Establece que para un valor concreto de la longitud media de la cadena polimérica ⁸ la ecuación de estado es insensible al grado de polidispersidad del sistema. Los sistemas asociativos se pueden considerar en buena medida sistemas poliméricos por lo que la idea desarrollada por Flory y Huggins debe poder trasladarse a este caso. Efectivamente Wertheim (1987) predice en el contexto de su teoría de sistemas asociativos, que las propiedades termodinámicas de una mezcla de cadenas en la que las esferas duras (tangentes) que las constituyen tienen el mismo tamaño, depende exclusivamente de la longitud media de la cadena. Este enunciado se puede resumir en la siguiente expresión propuesta por Chapman y col. (1988),

$$Z = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} - \frac{m - 1}{m} \frac{1 + \eta - \eta^3/2}{(1 - \eta)(1 - \eta/2)} \quad (5.11)$$

donde $\eta = \pi\rho^*/6$ y m representa la longitud media de la cadena. La idea contenida en la teoría de Wertheim se corresponde en realidad con el denominado *principio de congruencia*, empleado por Brønsted y Koefoed en el estudio de mezclas de alcanos [Rowlinson y Swinton (1982)]. Cabe preguntarse pues si estas ideas son aplicables a los sistemas estudiados en las secciones precedentes. En este caso el valor de $\langle N \rangle$ ha de jugar un papel similar al de la longitud media de la cadena. En realidad ambas propiedades están relacionadas a través de una expresión que se deduce en el contexto de la teoría de percolación [Coniglio y col. (1977)],

$$S = 1 + \rho \int p(r) dr \quad (5.12)$$

donde S representa el tamaño medio de los agregados, y p la función de conectividad par. Si $p(r)$ es nula para distancias mayores que L^* , como sucede en el caso $L^* < 0.5$, se verifica que el segundo término de la expresión (5.12) es justamente $\langle N \rangle$. Para el resto de los

⁸La longitud de la cadena se mide en términos del número de monómeros que la componen.

Tabla 5.5: Comparación entre la longitud media de la cadena, S , y la aproximación a esta cantidad dada por $1 + \langle N \rangle$. Ambos resultados se obtuvieron a partir de análisis de configuraciones generadas mediante simulación MC.

L^*	ρ^*	$1 + \langle N \rangle$	S
0.5	0.5	1.98	2.10
	1.0	1.98	2.21
0.6	0.5	1.98	2.77
	1.0	1.98	2.86

casos, $L^* \geq 0.5$, $p(r)$ es en general no nula para distancias $r > L^*$, si bien en los sistemas estudiados esta contribución es muy pequeña (véase sección 5.4) en comparación con la contribución $r < L^*$, por lo que la aproximación $\rho \int p(r) dr = \langle N \rangle$, está justificada. En la tabla 5.5 se comparan los valores MC del tamaño medio de los agregados obtenidos empleando la aproximación $1 + \langle N \rangle$, y el valor exacto, S , calculado a partir de análisis de agregados. A medida que aumenta la distancia de enlace la expresión $1 + \langle N \rangle$, se vuelve más inexacta, efecto relacionado con el incremento concomitante de agregados de mayor tamaño, cuyos componentes se encuentran respecto a una partícula dada, a distancias mayores que L^* . Por lo tanto, en el caso de distancias de enlace suficientemente grandes, $L^* > 0.5$, la condición $\langle N \rangle = 1$, conduce a la formación de agregados cuyo tamaño medio es en general superior al de una molécula diatómica.

En lo que sigue analizamos la influencia de la polidispersidad en las propiedades termodinámicas del sistemas para un tamaño medio de cadena 2, es decir $\langle N \rangle = 1$, que no es sino el límite de asociación completa estudiado en la sección anterior. Comenzamos nuestra discusión analizando la dependencia de la presión con el grado de polidispersidad. El caso más significativo es quizá $L^* = 1/3$, ya que para éste se pueden comparar un sistema monodisperso, resultado de la reacción heterogénea, con uno polidisperso, resultado de la reacción homogénea. Los datos de simulación MC representados en la figura 5.15-b muestra que efectivamente ambos sistemas presentan la misma presión, a pesar de que la distribución de agregados es muy diferente (véase tabla 5.3). La teoría HNC es sin embargo incapaz de reproducir este hecho para esta distancia de enlace. Para distancias de enlace mayores, $L^* > 0.5$, la teoría muestra que la presión es poco sensible a la polidispersidad del sistema, al igual que sucede con los resultados de MC. Por otro lado predice convergencia entre la presión de reacciones homogéneas y heterogéneas, es mayor conforme aumenta la distancia de enlace.

Es interesante analizar el cumplimiento del principio de congruencia en alguna de las funciones respuesta del sistema, como la compresibilidad isoterma. En la figura 5.16 se representan los resultados de la teoría para la inversa de esta cantidad, a lo largo de la isoterma $T^* = 4.0$. En contra de lo observado en la predicción de la teoría para la presión, la derivada de esta propiedad es insensible al grado de polidispersidad del sistema. Como se verá en el capítulo 7 este hecho tiene importantes repercusiones en la localización de la

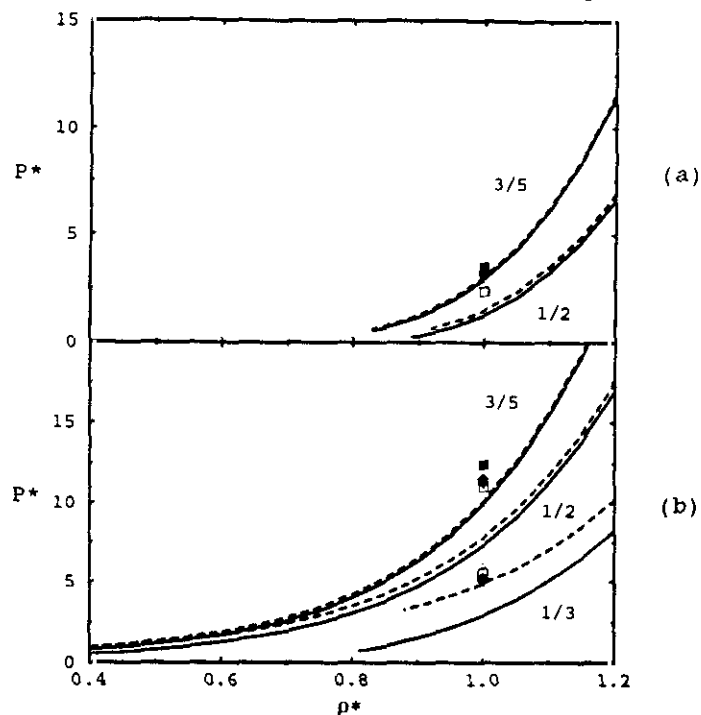


Figura 5.15: Variación de la presión con la densidad para dos isothermas (a) $T^* = 2.0$ y (b) 4.0 , en el límite de asociación completa para las reacciones homogénea (líneas discontinuas) y heterogénea (líneas continuas). Los símbolos negros representan datos de MC para la reacción heterogénea y los blancos datos de la reacción homogénea. $L^* = 1/3$ (círculos), $L^* = 1/2$ (cuadrados), $L^* = 3/5$ (rombos).

región de inestabilidad mecánica del sistema.

En lo que sigue se muestra que la energía interna satisface el principio de congruencia. En la figura 5.17-a se representa la evolución de la energía interna a lo largo de la isoterma $T^* = 4.0$, calculada mediante la teoría HNC. Aparentemente no existe ninguna correlación entre los diferentes sistemas, si bien hay que decir que esta energía incluye la contribución intramolecular. Si consideramos exclusivamente la contribución intermolecular (Fig. 5.17-b) se demuestra que efectivamente la energía interna se comporta de acuerdo al principio de congruencia.

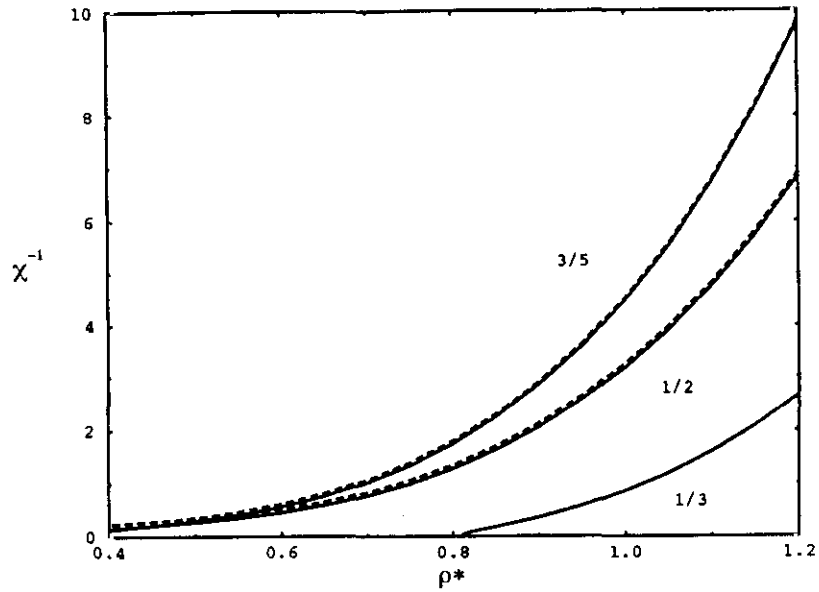


Figura 5.16: Evolución del inverso de la compresibilidad isoterma con la densidad para la isoterma $T^* = 4.0$. Las líneas tienen el mismo significado referido en la figura 5.15. La diferencia entre las curvas para $L^* = 1/3$ no se distingue en la escala de la figura.

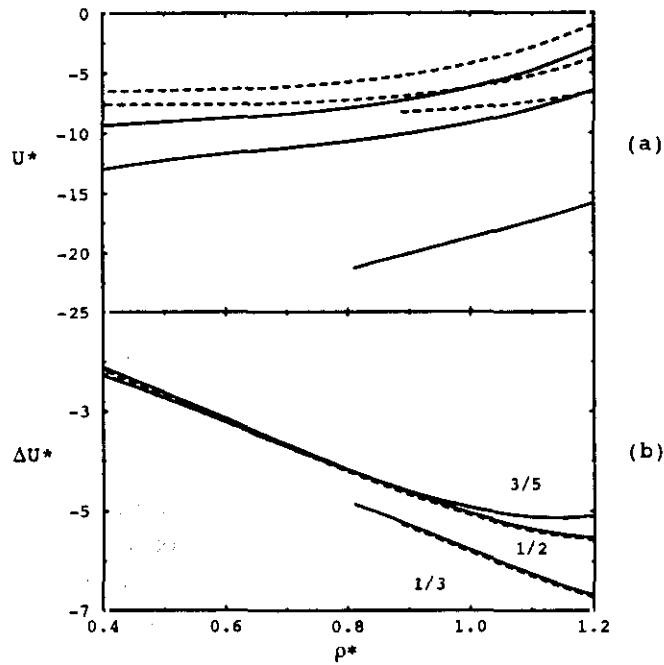


Figura 5.17: Energía interna en función de la densidad para la isoterma $T^* = 4.0$. (a) energía interna total (b) contribución no asociativa. Las líneas tiene el mismo significado que en la figura 5.15.

5.7 Comparación con sistemas moleculares reales

A lo largo de este capítulo se han analizado hamiltonianos asociativos válidos para modelar reacciones de asociación química. Un caso particular de la reacción de asociación es el límite de asociación completa, en el que el sistema presenta propiedades estructurales características de sistemas moleculares. Se ha visto asimismo que en general, las propiedades termodinámicas son insensibles a la polidispersidad, lo que está de acuerdo con el principio de congruencia. Todo esto parece indicar que el LAC representa un estado en el que las propiedades del modelo son similares a las de un sistema molecular real. Por otro lado se ha demostrado que en el caso particular de un potencial que cumpla la condición de saturación estérica, la ecuación OZ atómica se puede reescribir en términos de contribuciones intra e intermoleculares, y que la expresión resultante coincide con la ecuación RISM-OZ. Por todo ello parece razonable investigar las reacciones de asociación en el LAC, como alternativa al estudio de sistemas moleculares reales.

En la tabla 5.6 se recogen parámetros adecuados para describir moléculas diatómicas homonucleares tales como N_2 y halógenos. Se ha incluido la constante de fuerza, k , si bien se puede prescindir de esta variable, ya que en el LAC las propiedades del sistema son en buena medida insensibles al valor de k . (ver sección 5.3). Los estados termodinámicos que se consideran (ver tabla 5.7) están próximos a la rama líquida de la curva de coexistencia de los sistemas arriba mencionados. Las densidades y temperaturas implicadas son, res-

Tabla 5.6: Parámetros del potencial LJ/asoc correspondientes a moléculas diatómicas reales.

Molécula	$(\epsilon/k_B)/K$	$\sigma/\text{Å}$	L^*	k^*
N_2^a	37.3	3.310	0.329	487903
F_2^b	52.8	2.825	0.505	51744
Cl_2^b	173.5	3.353	0.608	15140
Br_2^b	257.2	3.538	0.630	8673

^a valores σ y ϵ tomados de la referencia [Cheung y Powles (1975)].

^b valores σ y ϵ tomados de la referencia [Singer y col. (1977-1980)].

Tabla 5.7: Estados termodinámicos de sistemas reales.

Molécula	T/K	T^*	$\rho/(gr/cm^3)$	ρ^*	D_e^*
N_2	66.4	1.780	0.8541	1.3319	2.30
N_2^a	66.4	1.780	0.8541	1.3319	5.90
N_2	77.0	2.064	0.8080	1.3300	0.72
Cl_2	200.0	1.153	1.6600	1.0631	0.64
Cl_2	290.0	1.671	1.4188	0.9086	-1.46

^a Resultados para un potencial que cumple la condición de saturación estérica.

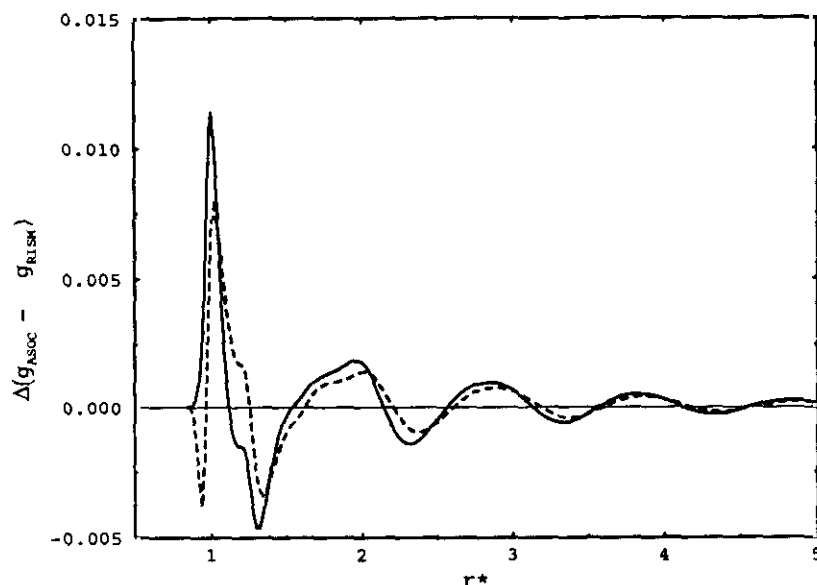


Figura 5.18: Diferencias entre las funciones de correlación par obtenidas empleando un tratamiento asociativo y la teoría RISM (datos tomados de la referencia [Martín y col. (1995)]), para N_2 líquido a la temperatura $T=66.4$ K y densidad $\rho = 0.8541 \text{ gr/cm}^3$. Las líneas continuas y discontinuas representan resultados de la teoría HNC para el potencial estérico (ec. 5.5) y no estérico (ec. 5.4).

pectivamente, mayores y menores que las consideradas previamente en este capítulo. Así, la combinación del mayor efecto asociativo con el también mayor efecto estérico, favorecen la formación de un mayor número de moléculas diatómicas, en comparación con los casos estudiados anteriormente. Es evidente que este factor afecta solamente a los potenciales que no cumplen la condición de saturación estérica. De ahora en adelante nos referimos a estos modelos como potenciales estéricos o no estéricos en función de que cumplan o no dicha condición. En la tabla 5.7 se han incluido los valores de D_*^* obtenidos mediante la teoría HNC, que verifican el límite de asociación completa. En el caso particular del N_2 se ha incluido asimismo el resultado obtenido para el potencial estérico. El estudio de la distancia de enlace $L^* < 0.5$, es decir la correspondiente al N_2 permite comparar tres aproximaciones teóricas. La primera corresponde a la solución de un hamiltoniano no estérico, en segundo lugar un potencial que verifica esta condición, y por último la de un modelo centro-centro, que se puede resolver empleando la ecuación integral RISM-OZ. El tratamiento asociativo conduce a unas funciones de correlación que son prácticamente indistinguibles de los resultados de una teoría molecular como la RISM. Sólo una representación como la de la figura 5.18, en la que se comparan los resultados estructurales de los sistemas asociativos referidos a los datos de la teoría RISM-OZ, permite observar las pequeñas diferencias entre los dos tratamientos. Recordamos que la teoría HNC conduce a la inconsistencia $g_{AA} \neq g_{AB}$, en el supuesto del potencial estérico, por lo que se ha empleado la aproximación $g = 0.5(g_{AA} + g_{AB})$ en este caso. Quizá lo más sorprendente es la coincidencia entre los resultados del potencial estérico y el no estérico, que muestran la

misma desviación, salvo detalles, respecto a la teoría RISM. La diferencia representada en la figura 5.18 podría estar representando la incertidumbre numérica en la obtención de las funciones de correlación. En tal caso las funciones RISM y asociativas serían idénticas.

La equivalencia del tratamiento RISM y el atómico en el LAC se reproduce en otras condiciones de temperatura y densidad, e incluso para distancias de enlace correspondientes al Cl_2 . Estos resultados se comparan en la figuras 5.19 y 5.20 con simulaciones de MD del potencial LJ/asoc, que como se ha dicho en secciones precedentes son representativas de un sistema molecular real. De hecho las funciones de correlación así calculadas son idénticas a las obtenidas por otros autores mediante simulaciones MC de modelos centro-centro [Martín y col. (1995)]. En el caso de potenciales no estéricos se puede recurrir al carácter polidisperso del sistema, como explicación de las discrepancias observadas con las simulaciones de MD. La población de agregados recogida en la tabla 5.8 muestra que el modelo no estérico conduce en el caso del N_2 a un sistema compuesto casi exclusivamente por dímeros, mientras que para el Cl_2 el sistema difiere significativamente de uno compuesto exclusivamente de moléculas diatómicas. Por tanto, la función de correlación par es muy poco sensible a la polidispersidad del sistema, lo que está de acuerdo con el cumplimiento del principio de congruencia estudiado en la sección anterior.

En resumen, la ecuación OZ atómica, junto con el concepto de límite de asociación completa, representa una alternativa interesante para el estudio teórico de la estructura de sistemas moleculares en el estado líquido. En lo que a moléculas diatómicas homonucleares se refiere, esta aproximación es similar a tratamientos que consideran explícitamente la especie molecular, como la teoría RISM. En este sentido los sistemas asociativos pueden ser útiles para avanzar en el entendimiento de la problemática asociada a la teorías tipo RISM. Una cuestión importante es hasta qué punto una aproximación como la estudiada aquí es válida en el tratamiento de sistemas moleculares cuyo potencial de interacción presenta una cierta dependencia angular. En el capítulo 10 veremos que la aproximación es igualmente válida en sistemas con interacciones fuertemente anisotrópicas, tales como la interacción de enlace de hidrógeno.

Tabla 5.8: Población de agregados para los estados termodinámicos considerados en la tabla 5.7.

Molécula	T/K	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$1 - \sum_{n=1}^3$
N_2	66.4	0.113	0.779	0.108	-
N_2	77.0	0.154	0.679	0.159	0.008
Cl_2	200.0	0.282	0.279	0.163	0.276
Cl_2	290.0	0.295	0.268	0.158	0.279

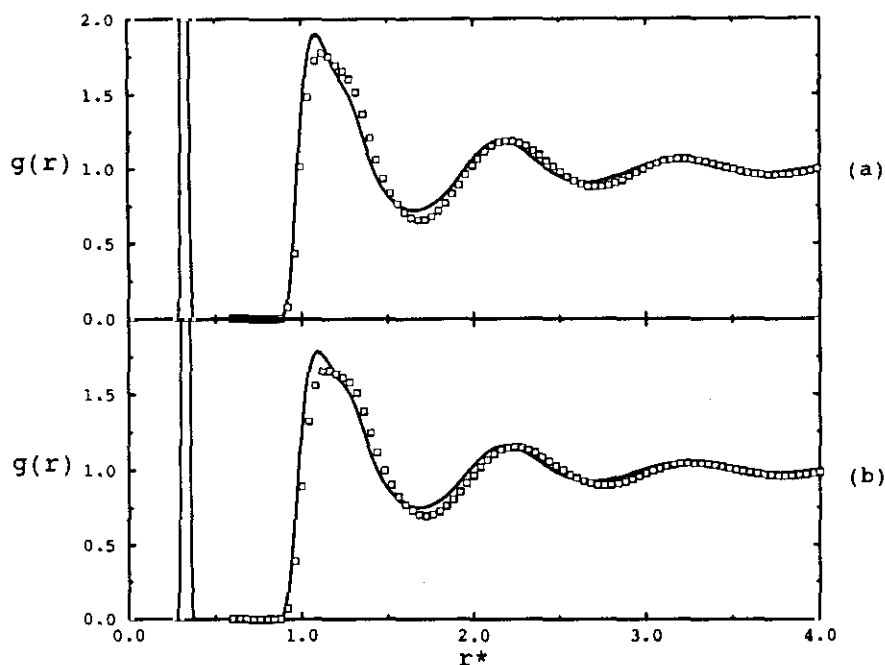


Figura 5.19: Función de correlación para N_2 líquido en la vecindad de la rama líquida de la curva de coexistencia líquido-vapor. (a) $T=66.4$ K, $\rho = 0.8541$ gr/cm³; y (b) $T=70$ K, $\rho = 0.8080$ gr/cm³. Las líneas continuas representan resultados para el modelo LJ/asoc no estérico. Cuadrados y líneas discontinuas representan respectivamente resultados de MD y RISM-HNC, estos últimos tomados de la referencia [Martín y col. (1995)]. En esta escala los resultados correspondientes al potencial asociativo son indistinguibles de los de la teoría RISM-HNC.

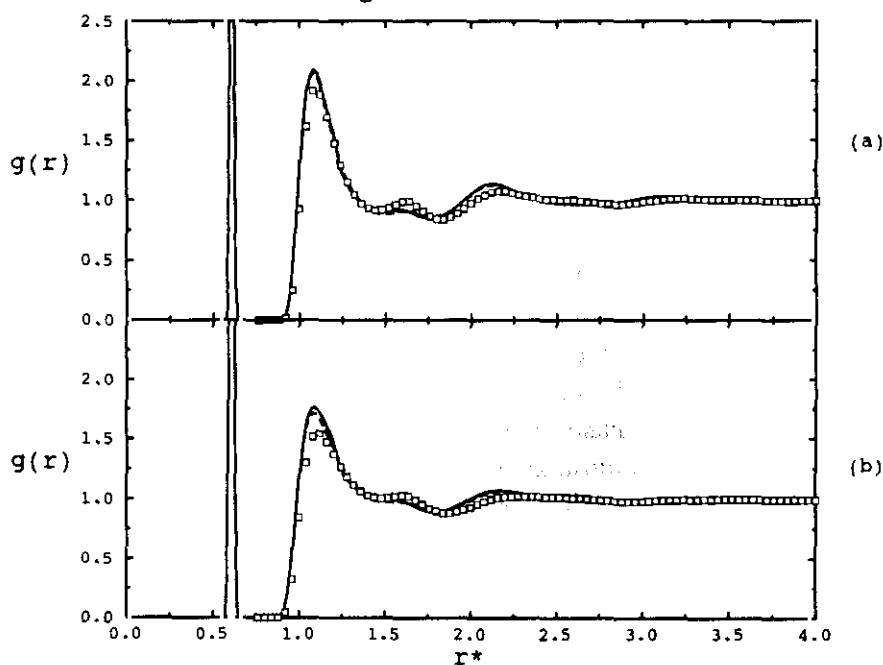


Figura 5.20: La misma representación que en la figura 5.19, pero para el Cl_2 a (a) $T^* = 200$ K, $\rho = 1.66$ gr/cm³; y (b) $T^* = 290$ K, $\rho = 1.4188$ gr/cm³.

Capítulo 6

Un caso especial de asociación química. El modelo primitivo restringido en las proximidades de la región crítica.

6.1 Introducción

El modelo primitivo de electrolitos ha jugado un papel esencial en el estudio de sistemas iónicos, siendo una extensión natural del modelo de esferas duras. A pesar de su sencillez, este modelo ha sido empleado en gran número de trabajos para analizar las propiedades termodinámicas y estructurales de sales iónicas ¹. La mayor parte de los trabajos de simulación se han centrado en el régimen de sal fundida [Hafskjold y Stell (1982), Card y Valteau (1970), Larsen (1976), Rasajiah y col. (1972)]. Paralelamente se han desarrollado una cantidad considerable de tratamientos teóricos basados en la ecuación integral Ornstein-Zernike [Waisman y Lebowitz (1972)], o en tratamientos perturbativos, para los que el modelo primitivo es especialmente adecuado [Hafskjold y Stell (1982)]. Un caso particular del modelo primitivo es el *modelo primitivo restringido* (RPM), en el que se suponen iones del mismo tamaño y la misma carga en valor absoluto. Este modelo ha sido analizado en profundidad, incluso se ha obtenido el diagrama de coexistencia líquido-vapor y fluido-sólido. Los primeros indicios de las posibles fases implicadas en el equilibrio de fases del RPM, se deben a Stillinger y Lovett (1968b), quienes basándose en argumentos heurísticos, propusieron por vez primera un diagrama de coexistencia que incluía las fases que presumiblemente aparecerían en el equilibrio fluido-sólido. Poco después Stell y col. (1976) confirmaron mediante teoría y datos de simulación MC la existencia de equilibrio líquido-vapor en el RPM, resultado avanzado un año antes por Vorontsov-Vel'yaminov y Chasovskikh (1975) a partir de simulaciones MC. Simulaciones recientes mediante el método de MC en el colectivo Gibbs [Orkoulas y Panagiotopoulos (1994), Caillol (1994)], han demostrado que las teorías predecían tan solo a un nivel cualitativo el equilibrio líquido-vapor. Estos cálculos han permitido estimar el punto crítico del sistema en torno a $T_c^* = 0.057$

¹Para un estudio sobre la validez del modelo primitivo restringido en la descripción de sales de haluros alcalinos se refiere al lector a [Larsen (1976)].

y $\rho_c^* = 0.030$ ². En lo que se refiere al equilibrio líquido-sólido cabe citar el trabajo de Barrat (1987) empleando la teoría del funcional de la densidad, que desempeñan en cierto sentido el mismo papel de descripción cualitativa que jugaron los estudios iniciales de Stell y colaboradores. Recientemente se ha calculado la coexistencia líquido-sólido mediante simulación [Smit y col. (1996), Vega, C. y col. (1996)] y teoría de celda [Vega, C. y col. (1996)]. Esta última es hasta el momento la alternativa teórica más precisa en la descripción de esta zona del diagrama de fases.

El estudio de la criticalidad de los sistemas iónicos ha sido un tema de creciente interés en los últimos años [Levelt-Sengers y Given (1993), Fisher (1994), Stell (1995), Pitzer (1995), Caillol y col. (1996)]. El modelo primitivo restringido es probablemente el más simple en el que se pueden llevar a cabo este tipo de estudios. Buena parte del interés se ha centrado en la fase de vapor del RPM. Esta es una región donde la mayoría de las alternativas teóricas fallan, por lo que se han llevado a cabo gran número de estudios [Valleau y col. (1980), Gillan (1983), Bresme y col. (1995), Caillol y Weis (1995)] tratando de encontrar la razón que hace de este modelo en esas condiciones termodinámicas un sistema tan peculiar. Estos trabajos han demostrado que un rasgo característico del sistema es la existencia de asociación química, caracterizada por la formación de agregados. Es previsible que el carácter asociativo conlleve la aparición de efectos que son específicos de este tipo de sistemas. Recientemente se han propuesto teorías basadas en las ideas de Debye-Hückel y Bjerrum, destinadas a considerar la asociación iónica [Fisher y Levin (1993)]. En lo que respecta a teorías basadas en la ecuación integral OZ, la relación de cierre por excelencia en sistemas cargados, HNC, carece de solución real para la mayor parte de la fase de vapor del RPM [Høye y col. (1992)]. La exploración de diferentes relaciones de cierre como la aproximación MSA [Medina Noyola (1984), González Tovar y col. (1991)], *crossover*, o la MSA híbrida (HMSA), conducen a resultados bastante inciertos en la región crítica.

En este capítulo se presenta un estudio detallado del modelo primitivo restringido en las cercanías del punto crítico. La simulación MC permite dar una imagen microscópica del sistema, bien promediada mediante las funciones de correlación par, o más detallada mediante los análisis de agregados. Asimismo es posible emplear la información MC para calcular las funciones puente del modelo, y de esta manera justificar la inexactitud de ciertas teorías y a la vez servir de punto de partida para proponer aproximaciones más adecuadas. Los estudios actuales de ecuaciones integrales no pretenden describir exactamente las propiedades del modelo, sino más bien explorar las peculiaridades esenciales que hacen del RPM un modelo singular en muchos sentidos.

6.2 Diagrama de Fases del Modelo Primitivo Restringido

Antes de comenzar la discusión del RPM en la región crítica conviene conocer la importancia de ésta en el diagrama de fases. En la figura 6.1 se representa el diagrama de fases completo del RPM³ adaptado de un trabajo reciente de Vega, Bresme y Abas-

²Véase sección 6.3 para la definición de estas propiedades.

³Para la definición de las variables reducidas T^* y ρ^* se refiere al lector a la sección 6.3.

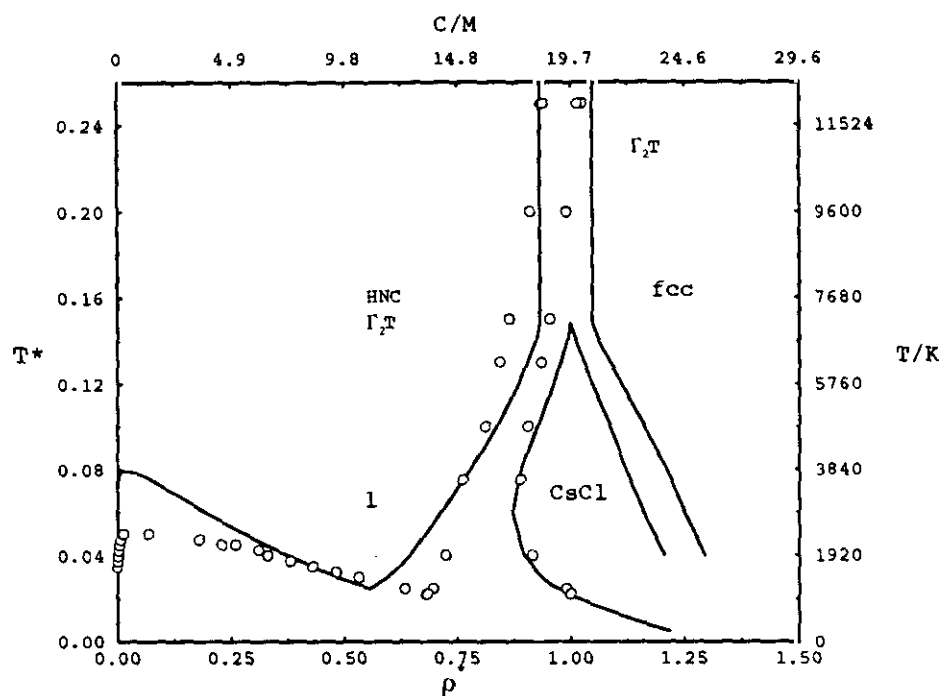


Figura 6.1: Diagrama de fases del RPM. Las líneas representan el equilibrio de acuerdo con la teoría Γ_2T para el equilibrio líquido-vapor y la combinación de esta teoría (fase fluida) con la teoría de celda (fase sólida) para el equilibrio fluido-sólido. Los círculos representan resultados de simulación tomados de diversas fuentes: simulaciones MC en el colectivo de Gibbs [Orkoulas y Panagiotopoulos (1994)], y en el colectivo canónico [Vega, C. y col. (1996)] (equilibrio líquido-vapor), y simulaciones MC en el colectivo canónico [Smit y col. (1996), Vega, C. y col. (1996)] (equilibrio fluido-sólido). Se han indicado asimismo las diferentes fases en coexistencia, líquido (l), sólida tipo CsCl, y red cúbica centrada en las caras (fcc). La escala en grados Kelvin y concentración molar corresponde a una sustancia real, en particular se ha escogido el CsCl.

cal [Vega, C. y col. (1996)]. Quizá una de las características más importantes del diagrama de fases es la gran asimetría de la curva de coexistencia líquido-vapor. En particular la relación densidad en el punto triple / densidad en el punto crítico es del orden de 27, mucho mayor que la observada en el modelo Lennard-Jones, ≈ 2.8 . Este comportamiento implica que el cambio de densidad a lo largo de la línea ortobárica es muy grande, hecho conocido experimentalmente, y que ha despertado una gran controversia sobre la clase de universalidad que presentan los sistemas iónicos [Pitzer (1995), Fisher (1996), Stell (1996a)]. Otro rasgo característico del diagrama de fases es la relación temperatura en el punto triple / temperatura en el punto crítico, $T_t/T_c \approx 0.4$, en comparación con ≈ 0.53 en un modelo Lennard-Jones. Algunas de las diferencias observadas, como la mencionada relación de temperaturas T_t/T_c , se pueden explicar teniendo en cuenta la fuerte atracción entre iones de carga opuesta debida a la interacción culómbica. La asimetría de la curva de coexistencia es un tema controvertido que ha sido el origen de diversas polémicas. Como veremos en el capítulo 7, esta asimetría se puede explicar sin necesidad de recurrir al carácter culómbico de las interacciones. En el diagrama de coexistencia representado en la figura 6.1, se han

indicado con abreviaturas las aproximaciones teóricas que predicen más exactamente las propiedades del RPM. Así por ejemplo en el régimen de sal fundida las aproximaciones más exactas son la aproximación $\Gamma 2T$ [Hafskjold y Stell (1982)] y la teoría HNC, si bien esta última es menos adecuada que la primera a temperaturas cercanas al punto triple. Teorías más sofisticadas, como la HMSA o la denominada "crossover" conducen en general a peores resultados que las dos anteriores. En lo que respecta a las fases sólidas, a alta temperatura la teoría $\Gamma 2T$ supone una buena aproximación, mientras que a bajas temperaturas la teoría de celda [Barker (1963)] demuestra ser la alternativa teórica más apropiada en el tratamiento de sólidos iónicos.

La situación en lo que se refiere a la fase de vapor no está tan clara. A la vista de la curva de coexistencia 6.1 es obligado preguntarse porqué ocuparse de una región que representa una contribución apenas discernible en el diagrama de fases total. Sin embargo esta región presenta una fenomenología muy rica, motivada principalmente por la capacidad que tienen los iones de asociarse químicamente en especies que, como veremos, van más allá de la imagen habitual del par iónico. En la figura 6.2 se presenta en detalle el equilibrio líquido-vapor. Al igual que en el caso anterior se han indicado las diferentes aproximaciones teóricas adecuadas para describir el comportamiento del RPM en función de la densidad y la temperatura. Como se sabe en el límite $\rho^* \rightarrow 0$ y alta temperatura se verifica la ley límite de Debye-Hückel [Robinson y Stokes (1959)]. En el límite de altas temperatura, $1/T^* \rightarrow 0$, y densidades finitas las teorías MSA y HNC conducen a los mismos resultados. A temperaturas más bajas la teoría HNC es superior, y en la región $1/T^* \approx 7.0$ ⁴ $\rho^* \approx 0.01$ ésta es superada únicamente por teorías más sofisticadas como la INV, que se discuten en la sección 6.8. La teoría de Debye-Hückel (DH) ha experimentado a lo largo de los años numerosas modificaciones, motivadas fundamentalmente por hechos experimentales como el mínimo de conductividad que aparece en disoluciones de electrolitos cuando el disolvente posee una constante dieléctrica baja ⁵. Bjerrum [Robinson y Stokes (1959), Bockris y Reddy (1970)] fue uno de los primeros en introducir refinamientos en la teoría de DH. La aportación fundamental de este autor es el concepto de *asociación iónica*, representada por una entidad, el par iónico. La teoría de Bjerrum, al igual que la de DH, sirvió de base para desarrollos posteriores entre los que cabe destacar el tratamiento de Fuoss y Kraus [Robinson y Stokes (1959)], que contempla la formación de trímeros en disolventes de baja constante dieléctrica. Recientemente Fisher y col. [Fisher y Levin (1993)] han empleado una teoría basada en la idea de Bjerrum que representa la aproximación teórica más exacta al equilibrio líquido-vapor del RPM.

En este capítulo se explora la región que hemos designado como *Asoc.* en el diagrama representado en la figura 6.2. Esta se caracteriza por una mayor densidad y menor temperatura que las regiones contempladas por la teoría tipo Bjerrum, por lo que previsiblemente los efectos originados por la asociación química se verán incrementados. Este hecho hace especialmente atractivo un análisis mediante simulación, el cual permite obtener una imagen microscópica detallada de la estructura del sistema [Abascal y Turq (1991), Bresme y Abascal (1993), Abascal y col. (1994)]. Es además una región desconocida en lo que

⁴Un valor típico para un electrolito 2:2 disuelto en agua y a temperatura ambiente es $1/T^* \approx 7$.

⁵Un ejemplo clásico en el que se observa un mínimo de conductividad es el nitrato de tetraisoamilamonio disuelto en una mezcla dioxano/agua, de constante dieléctrica $\epsilon = 2.56$.

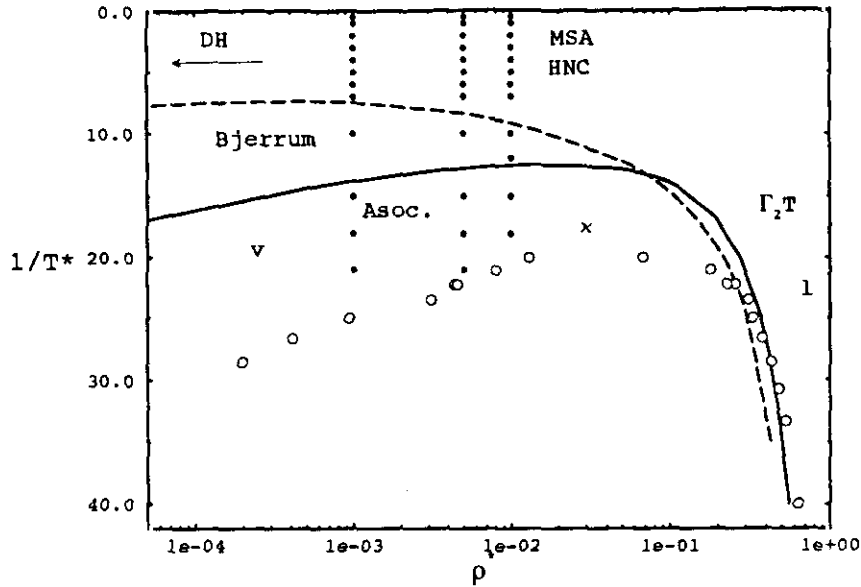


Figura 6.2: Equilibrio líquido vapor del RPM. Los círculos blancos tienen el mismo significado dado en la figura 6.1, y la cruz indica la posición del punto crítico. Las líneas continuas representan la curva de coexistencia según la teoría Γ_2T , y las líneas discontinuas delimitan la región de no solución de la teoría HNC. El significado del resto de símbolos se aclara en el texto.

se refiere a tratamientos basados en la ecuación integral OZ. Este hecho se debe en parte a la incapacidad de teorías como la HNC para producir soluciones en esta región. El resto del capítulo se dedica al estudio del RPM en condiciones de densidad y temperatura cercanas al punto crítico.

6.3 Simulación MC del RPM en la región crítica

Consideremos un sistema compuesto de N partículas, $N/2$ cationes e igual número de aniones, contenidos en un volumen V . El potencial de interacción RPM para este sistema viene dado por,

$$u_{\alpha\beta} = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r} & \text{si } r \geq \sigma \end{cases} \quad (6.1)$$

La interacción entre especies $\alpha\beta$ se compone de dos términos, un potencial de esferas duras, y una contribución de largo alcance definida por el potencial coulombico. La variable ϵ representa la constante dieléctrica del medio, Z_α la carga de los iones pertenecientes a la especie α , y σ el diámetro de la esfera dura. Empleando argumentos utilizados en la deducción de la ley de estados correspondientes para sistemas iónicos [Reiss y col (1961)], se puede definir una temperatura y una densidad reducidas en términos de las variables implicadas en el potencial (6.1),

$$\beta^* = \frac{1}{T^*} = \frac{|Z_\alpha Z_\beta| e^2}{4\pi\epsilon_0 k_B T \epsilon \sigma} \quad (6.2)$$

$$\rho^* = \rho \sigma^3 \quad (6.3)$$

donde $\rho = N/V$ representa la densidad total del sistema.

En la figura 6.2 se han representado los estados termodinámicos considerados en este estudio, $\rho^* = 0.001 - 0.01$ y $\beta^* = 0 - 21$. Las simulaciones se realizaron empleando el método de MC en el colectivo canónico (NVT). La simulación del RPM en el régimen de baja temperatura y baja densidad no es fácil debido a la tendencia de los iones a asociarse en dímeros y agregados de mayor tamaño. Este hecho puede hacer que el método de Metropolis sea ineficiente, y que el sistema pueda converger a mínimos locales de energía. Este problema de ergodicidad se manifiesta normalmente en la ausencia de convergencia en la energía interna. Algunos autores han empleado métodos más o menos sofisticados en los que se recurre a movimientos de agregados completos [Orkoulas y Panagiotopoulos (1994), Caillol (1995)], que implican traslaciones y rotaciones de estos, junto con los movimientos de las partículas individuales. En trabajos previos hemos comprobado que el movimiento individual de las partículas es suficiente para obtener resultados representativos del sistema. El número de ciclos necesarios para obtener una estadística adecuada en las funciones de correlación par suele ser bastante grande, del orden de 20000-50000 movimientos por partícula. Esto permite que haya una difusión suficiente de los iones, con lo que en la práctica el problema de la ergodicidad no se manifiesta [Bresme y col. (1995), Caillol y Weis (1995)]. Así los desplazamientos máximos de los iones oscilan entre $m_\xi = 2\sigma - 4\sigma$ para los sistemas a alta temperatura ($\beta^* = 0 - 12$) y $0.2\sigma - 0.4\sigma$ para las bajas temperaturas ($\beta^* = 12 - 21$). Con estos desplazamientos el número de configuraciones aceptadas sobre las totales oscila en el rango 30 % - 50 %. Un esquema como el indicado conduce a una energía potencial estable, como se muestra en la figura 6.3 para dos temperaturas $\beta^* = 7$ y $\beta^* = 18$. Este último caso se puede considerar como un test riguroso, ya que en estas condiciones el sistema presenta una alta tendencia a la agregación. En el caso de temperaturas más altas $\beta^* = 0 - 4$ se puede emplear la mitad de la caja de simulación como desplazamiento máximo de la partícula. No obstante esto incide negativamente en la estadística con que se obtienen las funciones de distribución, y especialmente en el valor de contacto de estas, que es fundamental para calcular la presión a través de la expresión (4.44).

En cuanto al tratamiento de las interacciones culómbicas, se puede emplear el método de Ewald descrito en el capítulo 4. No obstante en sistemas a baja densidad, como los considerados aquí, es factible recurrir a métodos alternativos como la imagen mínima, o bien prescindir de la contribución del espacio recíproco en el empleo de las sumas de Ewald (ver sección 4.2.3). Estos procedimientos conducen a los mismos resultados, dentro del error estadístico, que el método de Ewald, con la ventaja adicional del ahorro en tiempo de computación con respecto a este último. El cálculo de las propiedades termodinámicas como la energía interna así como las propiedades estructurales se hace de la forma habitual promediando sobre la cadena de Markov (ver sección 4.5). Como hemos comentado con anterioridad, dado que el potencial es del tipo esferas duras, la presión (o factor de compresibilidad), Z , se ha de obtener a partir del valor de contacto de la función de correlación

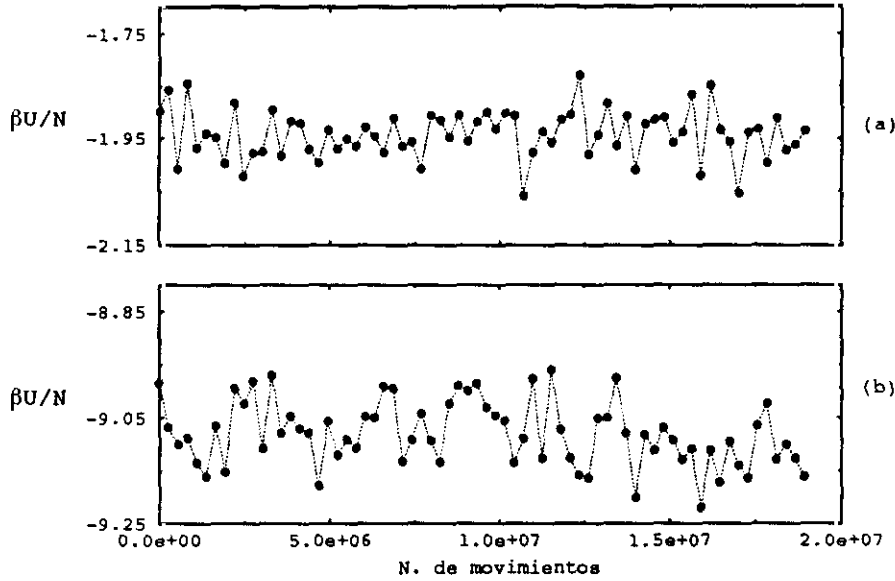


Figura 6.3: Energía interna en función del número de movimientos para las temperaturas reducidas $\beta^* = 7$ y 18 a densidad $\rho^* = 0.005$.

par mediante la expresión (4.44). Sin embargo esta alternativa no es válida a temperaturas bajas, $\beta^* > 12$. La presión en estas condiciones es esencialmente cero, y resulta de la cancelación de dos contribuciones, energía interna y volumen excluido, mucho mayores que el valor al que dan lugar. Por otro lado la función de correlación par g_{+-} alcanza valores del orden de 2000-3000 en el rango de distancias próximo a σ , por lo que la extrapolación de esta función en el contacto conlleva gran incertidumbre. Existe un procedimiento alternativo para calcular la presión basado en la tendencia de los iones a asociarse en especies de diferente tamaño. Esta alternativa se discute en secciones posteriores donde se analiza en detalle la agregación del sistema. Otras propiedades termodinámicas como la energía libre se puede obtener integrando la energía interna a lo largo de una isócara,

$$\frac{\beta F}{N}(\rho^*, \beta^*) = \frac{\beta F^{id}}{N}(\rho^*, \beta^*) + \frac{\beta F_{HS}^{exc}}{N}(\rho^*) + \int_0^{\beta^*} \frac{\beta U}{N}(\rho^*, \beta^*) \frac{d\beta^{*'}}{\beta^{*'}} \quad (6.4)$$

donde la contribuciones ideal, $\beta F^{id}/N$ y la energía libre de exceso de esferas duras, $\beta F_{HS}^{exc}/N$, vienen dadas por,

$$\frac{\beta F^{id}}{N} = \ln\left(\frac{\rho^*}{2}\right) - 1 + \ln\left(\frac{\Lambda^3}{\sigma^3}\right) \quad (6.5)$$

$$\frac{\beta F_{HS}^{exc}}{N} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \quad (6.6)$$

siendo Λ la longitud de onda térmica de Broglie ⁶, y $\eta = \pi\rho^*/6$. La expresión (6.6) resulta de la integración de la ecuación de estado de Carnahan-Starling. El tercer término que aparece en (6.4) se puede calcular integrando a lo largo de una isócora, o bien ajustando la energía interna a una forma funcional conocida y obtener así la energía libre integrando esta expresión. Una forma funcional adecuada para este propósito es la propuesta por Larsen [Larsen (1976)],

$$\frac{\beta U}{N} = -\beta^{*3/2} \frac{c_1 + c_2\beta^{*1/2} + c_3\beta^*}{c_4 + \beta^{*3/2}} \quad (6.7)$$

donde los coeficientes c_1, \dots, c_4 se pueden obtener mediante regresión no lineal. La energía libre viene dada por,

$$\begin{aligned} \frac{\beta F^{exc}}{N} = & \frac{2}{3}c_1 \ln \left(\frac{c_4}{c_4 + \beta^{*3/2}} \right) - 2c_2\beta^{*1/2} - c_3\beta^* + \left(\frac{c_2 - c_3e}{3} \right) \ln \left[\frac{(e + \beta^{*1/2})^2}{e^2 - e\beta^{*1/2} + \beta^*} \right] \\ & + \frac{2\sqrt{3}}{3}e(c_2 + c_3e) \left[\arctan \left(\frac{2\beta^{*1/2} - e}{\sqrt{3}e} \right) + \frac{\pi}{6} \right] \end{aligned} \quad (6.8)$$

siendo $e = c_4^{1/3}$, y $\beta F^{exc}/N = \beta F/N - \beta F^{id}/N$. Hemos empleado las expresiones (6.7) y (6.8) para obtener la energía libre a lo largo de las isócoras $\rho^* = 0.005$ y 0.01 . A densidades más bajas, 0.001 , la expresión (6.7) es inadecuada, con lo que se ha de recurrir al método habitual de integrar la energía interna directamente. Una vez conocida la energía libre se puede obtener el potencial químico total empleando,

$$\beta\mu = \frac{\beta F}{N} + Z \quad (6.9)$$

El coeficiente de actividad está relacionado con la expresión (6.9) mediante,

$$\ln \gamma_{+-} = \frac{\beta F^{exc}}{N} + \phi - 1 \quad (6.10)$$

donde se ha empleado para Z el símbolo ϕ , más habitual en este contexto. La discusión de las propiedades termodinámicas se da en la sección 6.8, junto con los resultados obtenidos mediante ecuaciones integrales. En lo que sigue nos ocupamos del análisis de la estructura del RPM en el régimen de baja densidad.

6.4 La estructura del RPM en la fase de vapor

El modelo primitivo restringido es un sistema que presenta importantes cambios estructurales en función de la temperatura. En las figuras 6.4 y 6.5 se representan las funciones de correlación par entre iones de la misma carga, $g_{++} = g_{--}$, y carga opuesta, g_{+-} , para la isócora $\rho^* = 0.01$. Esta densidad representa aproximadamente $1/3$ de la densidad crítica predicha por Orkoulas y Panagiotopoulos empleando simulaciones GEMC [Orkoulas y Panagiotopoulos (1994)]. Las funciones g_{+-} presentan en el régimen de

⁶ $\Lambda^2 = \beta h^2 / (2\pi m)$, siendo h la constante de Planck y m representa la masa.

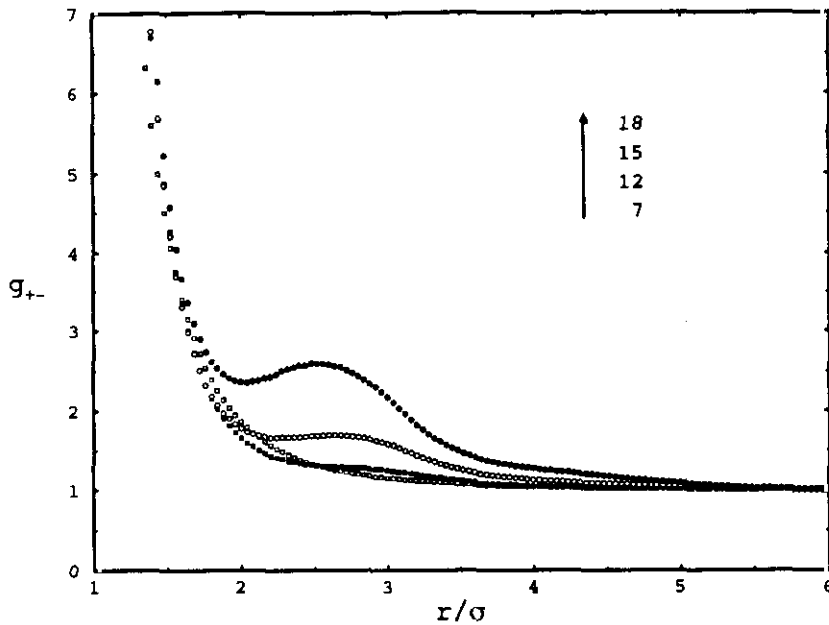


Figura 6.4: Función de correlación par para iones de carga opuesta para la isócara $\rho^* = 0.01$.

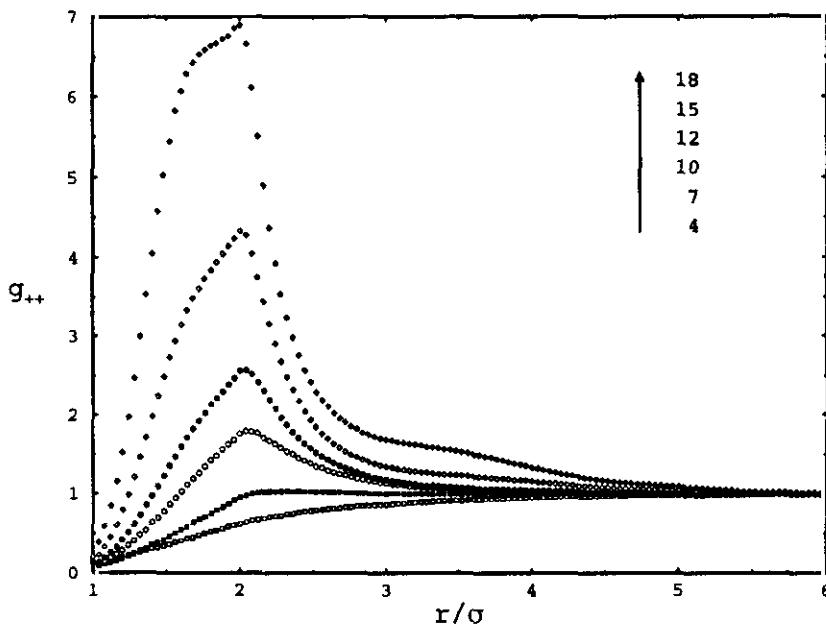


Figura 6.5: Variación con la temperatura de la función de distribución par para iones del mismo signo $g_{++} = 0.5(g_{++} + g_{--})$. Resultados para la isócara $\rho^* = 0.01$.

baja temperatura valores de contacto muy grandes, que aumentan al disminuir la densidad. Por ejemplo para la isoterma $\beta^* = 18$, $g_{+-}(\sigma+) \approx 226, 475, 2310$, para las densidades 0.01, 0.005 y 0.001. Este comportamiento se puede considerar como un ejemplo de enlace

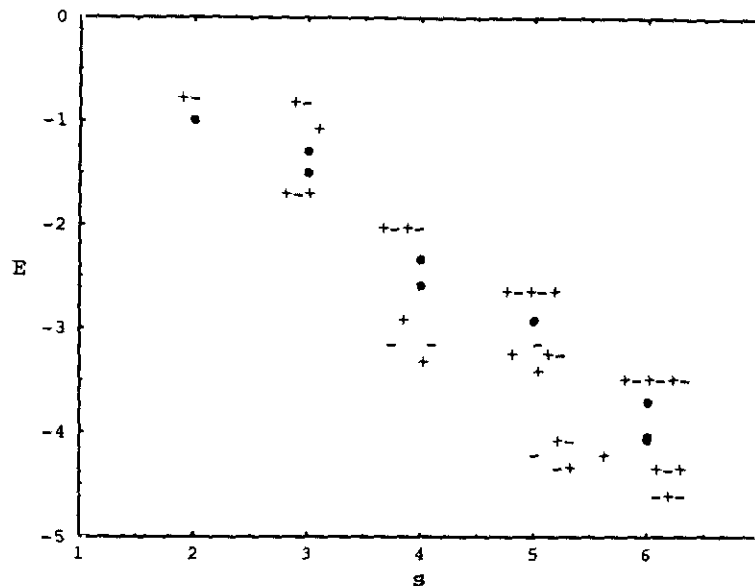


Figura 6.6: Energía electrostática relativa de diferentes agregados iónicos. Los valores están referidos a la energía de dos iones del mismo signo en contacto.

químico motivado por la fuerte tendencia de los iones de carga opuesta a asociarse entre sí. La asociación no se detiene al nivel del dímero, sino que se forman estructuras complejas que están más favorecidas a menores temperaturas. Este hecho se ilustra claramente en las funciones de correlación presentadas en las figuras 6.4 y 6.5, caracterizadas por el máximo en g_{++} a la distancia $\approx 2\sigma$ y el máximo en g_{+-} localizado en $\approx 2.5 - 3\sigma$. Estos máximos son bastante anchos, lo que indica la variedad de conformaciones que pueden adoptar los agregados. El segundo máximo de la función g_{+-} se desplaza a menores distancias conforme disminuye la temperatura. Todo esto conduce a la conclusión que la agregación está favorecida a bajas temperaturas, y que los agregados presentan en estas condiciones una gran variedad de conformaciones. Este efecto de la temperatura se reproduce en todo el rango de densidades estudiado. Buena parte de los cambios observados se pueden explicar considerando la estabilidad energética debida a la formación de agregados de diferentes tamaño. La figura 6.6 ilustra la estabilidad relativa de los agregados, basada en cálculos publicados por Valleau y col. (1980). Estos resultados muestran que la formación de agregados de tamaño mayor que cuatro está favorecida energéticamente, y que la energía depende en pequeña medida de la topología del agregado. Teniendo esto en cuenta es razonable pensar que los agregados presenten una entropía conformacional significativa, por lo que es esperable una gran variedad de agregados de diferentes tamaños. Esta imagen está de acuerdo con la forma y evolución de las funciones de distribución par, presentadas anteriormente. En las figuras 6.7-6.9 se recogen instantáneas de configuraciones representativas del RPM a lo largo de la isócora $\rho^* = 0.005$. Un análisis visual permite anticipar que el número de iones libres está sujeto a una dramática reducción con la disminución de la temperatura. Esto

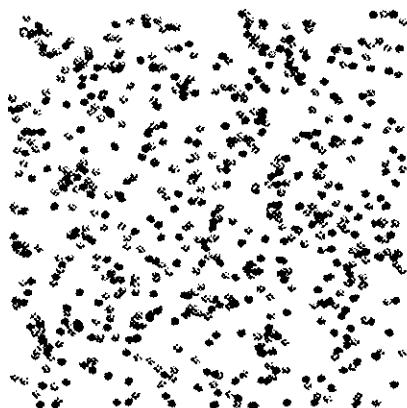


Figura 6.7: Configuración correspondiente al estado $\rho^* = 0.005$ y $\beta^* = 7$.

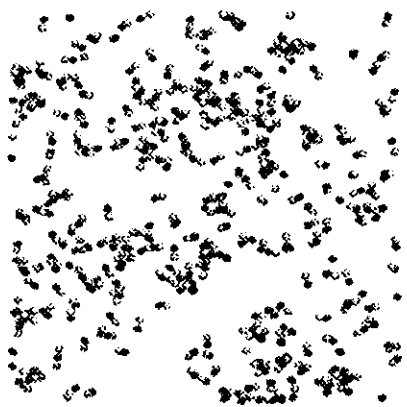


Figura 6.8: $\rho^* = 0.005$, $\beta^* = 15$.



Figura 6.9: $\rho^* = 0.005$, $\beta^* = 21$.

podría hacer pensar en la posibilidad de una transición conductor-no conductor, análoga a las transiciones metal-aislante observadas en metales líquidos. Caillol [Caillol (1995)] ha investigado la posibilidad de una transición conductor-no conductor, lo que supondría la violación de la condición de segundo momento de Stillinger-Lovett (ver sección 2.1). Caillol concluye que esta condición efectivamente se viola para los tamaños de muestras considerados en las simulaciones MC, pero que a valores suficientemente bajos del vector de ondas $k \rightarrow 0$, la constante dieléctrica se ajusta a una expresión del tipo Debye-Hückel. Esta expresión permite extrapolar en el límite $k \rightarrow 0$, y el autor concluye que $\epsilon^{-1}(k) \rightarrow 0$, es decir el sistema es conductor. Las instantáneas 6.7-6.9 confirman la conclusión apuntada anteriormente sobre las conformaciones de los agregados. En particular la figura correspondiente a $\beta^* = 21$ muestra que los iones se asocian en grandes agregados, separados entre sí por grandes distancias. A modo de comparación digamos que las configuraciones 6.7-6.9 corresponderían a disoluciones de electrolitos 2:2 a temperatura ambiente, con un disolvente cuya constante dieléctrica estaría en el rango 78 ($\beta^* = 7$)- 26 ($\beta^* = 21$). Estas constantes dieléctricas son representativas de disolventes como el agua y el etanol.

Los resultados presentados anteriormente describen a un nivel cualitativo las características esenciales del RPM cerca de la región crítica. No obstante es interesante disponer de información cuantitativa sobre los diferentes tipos de entidades presentes en el sistema y su evolución con la temperatura y densidad. Estos resultados se presentan a continuación.

6.5 Análisis de la agregación del RPM en la fase de vapor

El fenómeno de asociación iónica ya fue considerado por Bjerrum en la década de los 20 [Robinson y Stokes (1959)]. Bjerrum introdujo un criterio que le permitía identificar la proporción de pares iónicos presentes y de esta manera la proporción de monómeros. Esta teoría supuso un gran avance en la explicación de ciertas variaciones en la conductividad, observadas en disoluciones de iones altamente cargados (electrolitos 2:2). En nuestros días se admite que la imagen microscópica proporcionada por el RPM, caracterizada por una agregación que va mucho más allá del dímero es la adecuada [Bresme y col. (1995), Pitzer (1995), Caillol y Weis (1995), Stell (1996a)]. No obstante la idea de Bjerrum es un motivo recurrente en teorías recientes del RPM [Fisher y Levin (1993)], que proporcionan una visión correcta de la curva de coexistencia líquido-vapor, a pesar de tener una base cuestionable [Yeh y col. (1996), Guillot y Guissani (1996)]. El conocimiento exacto de las entidades presentes en el sistema es esencial para desarrollar teorías que tengan en cuenta las nuevas interacciones que aparecen como consecuencia de la existencia de estas especies. Un ejemplo simple de esta idea es la interacción ion-dipolo que surge al asociarse los iones en pares neutros, y que sin duda juega un papel importante en la configuración de las propiedades finales presentadas por el RPM [Stell (1996a), Shelley y Patey (1995)].

Las técnicas de simulación se revelan como herramientas poderosas para emprender análisis microscópicos detallados de diferentes sistemas. En particular la obtención de la población de agregados consiste simplemente en "contar" el número de especies diferentes presentes en el sistema. Las especies o agregados se construyen de acuerdo a un cierto

criterio, de forma que tomados dos iones se considera que estos están asociados si la distancia entre ellos es menor que un cierto valor, la distancia de agregación. En el capítulo 5 se realizó un análisis de las especies moleculares resultantes de la reacción de asociación, modelada mediante el potencial LJ/asoc. En este caso las contribuciones asociativas y no asociativas están perfectamente diferenciadas, lo que permite proponer una distancia de agregación que define inequívocamente cuando dos partículas están asociadas. En el caso del RPM no es posible hacer esta distinción, por lo que la agregación se estudia empleando un cierto número de distancias de agregación. Para una explicación más detallada de este método se remite al lector a la referencia [Bresme y Abascal (1993)]. En este tipo de estudio se requieren del orden de 250 configuraciones, si bien es posible obtener una imagen correcta de la agregación empleando un número relativamente modesto de configuraciones [Bresme y col. (1995)].

En la figura 6.10 se presentan resultados de la población de agregados para la isócara $\rho^* = 0.005$, considerando dos distancias de agregación, 1.5σ y 2.5σ (para consulta de datos numéricos véase apéndice C). Esta representación se puede considerar una imagen cuantitativa de la imagen cualitativa obtenida de las configuraciones presentadas en las figuras 6.7-6.8. El empleo de una distancia de agregación mayor se traduce en una ligera disminución de monómeros y un pequeño aumento de grandes agregados, pero es importante recalcar que el comportamiento cualitativo observado en función de la temperatura, no varía. El efecto de la temperatura es particularmente evidente en la población de monóme-

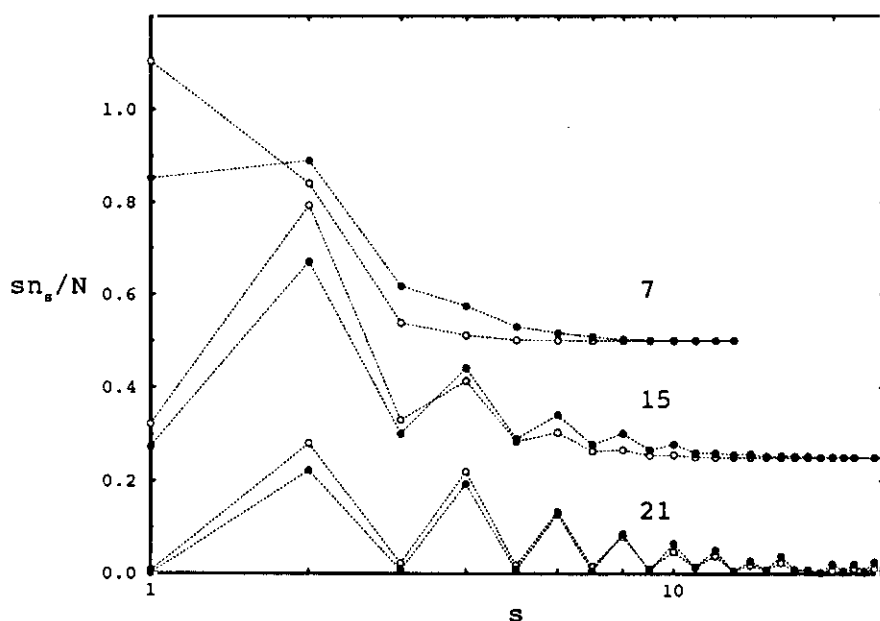


Figura 6.10: Distribución de agregados expresada como la probabilidad de que una partícula forme parte de un agregado de tamaño s , es decir sn_s/N , donde n_s es el número de agregados de un tamaño dado. Los números representan las temperaturas en unidades de β^* , y los símbolos indican las distancias de agregación, 1.5σ (círculos blancos) y 2.5σ (círculos negros). Los datos correspondientes a $\beta^* = 7.0$ y $\beta^* = 15$ se han desplazado a lo largo del eje y, 0.5 y 0.25 unidades respectivamente.

ros, que a $\beta^* = 21$ es muy próxima a cero (ver apéndice C), lo que está de acuerdo con las conclusiones apuntadas en la sección anterior. Quizá el resultado más interesante es que a temperaturas suficientemente bajas la población de agregados cargados es mucho menor (prácticamente cero) que la de agregados neutros, como lo demuestra la forma peculiar en dientes de sierra de la función de distribución de agregados. Los dímeros son la especie neutra dominante, si bien a temperaturas del orden de $\beta^* = 21$ la probabilidad de los tetrámeros y dímeros es aproximadamente la misma. En realidad hay una razón de peso que favorece la formación de especies neutras a medida que el sistema se acerca a la región de coexistencia. Como se sabe la aproximación a la región crítica está caracterizada por la divergencia de la longitud de correlación (véase por ejemplo [Thompson (1988)]). En un sistema neutro no hay impedimento alguno para que existan fluctuaciones de densidad de extensión infinita. Por el contrario en un sistema iónico, como el RPM, la condición de electroneutralidad local impone restricciones a estas fluctuaciones ⁷, con lo que la formación de agregados neutros sería un posible mecanismo que permite grandes fluctuaciones de densidad sin violar la condición de electroneutralidad. Como han señalado algunos autores [Medina Noyola y col. (1978), González Tovar y col. (1991)], la existencia de grandes fluctuaciones de densidad es posible, siempre que se preserve la electroneutralidad dentro de un volumen $V \propto \kappa_D^{-3}$, donde κ_D^{-1} representa la longitud de Debye. Aunque de lo dicho anteriormente se podría concluir que el sistema podría experimentar una transición conductor-aislante concomitante con la transición líquido-vapor, hay que puntualizar que desde un punto de vista formal, la condición de segundo momento de Stillinger-Lovett se verifica siempre en el RPM, por lo que el sistema seguiría siendo conductor incluso en la fase de vapor. Desgraciadamente esta cuestión no se puede investigar mediante simulaciones, ya que la aparición del comportamiento predicho por Stillinger y Lovett puede estar relegado en estos sistemas a vectores de ondas, k , muy pequeños. Esto explicaría las observaciones de Caillol (1994) referidas más arriba. El análisis de la agregación en función de la densidad conduce a conclusiones similares a las expuestas en el párrafo precedente. A altas temperaturas (figura 6.11-a), el incremento de densidad se traduce en una disminución de los monómeros en favor de dímeros y agregados de mayor tamaño. Por el contrario, a bajas temperaturas (figura 6.11-b), la población de pares iónicos crece a medida que disminuye la densidad, si bien este efecto se debe a la tendencia de los sistemas de mayor densidad a formar agregados complejos que involucran más de dos iones.

⁷Como se discutió en la sección 4.2.3 las fluctuaciones de carga tienden a ser apantalladas en un sistema iónico, de forma que propiedades como el factor de difusión térmico puede ser nulos en sistemas cargados mientras que es distinto de cero en sistemas neutros.

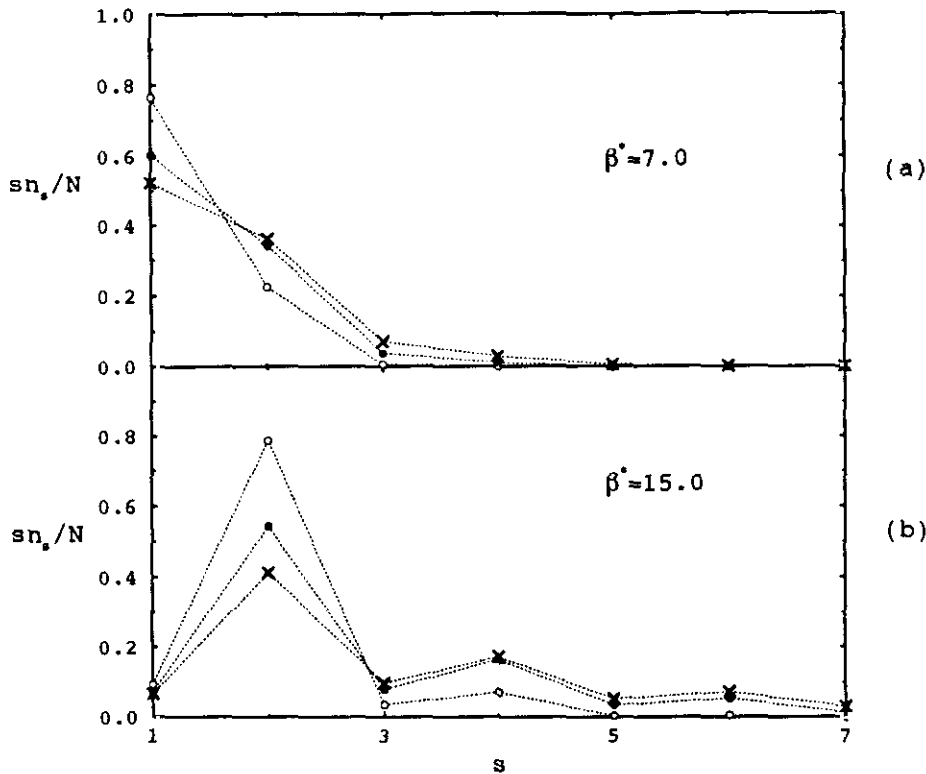


Figura 6.11: Distribución de agregados, sn_s/N , para las isothermas $\beta^* = 7.0$ y $\beta^* = 15.0$ y distancia de agregación 1.5σ . Los símbolos representan diferentes densidades; círculos blancos, $\rho^* = 0.001$; círculos negros, $\rho^* = 0.005$, y cruces, $\rho^* = 0.01$.

El reconocimiento de la agregación como característica fundamental en la descripción de las propiedades del sistema, ha desempeñado un papel crucial en el desarrollo de diferentes teorías destinadas al cálculo de la energía libre en la fase de vapor [Gillan (1983), Tani y Henderson (1983), Laria y col. (1990), Given (1992), Given y Stell (1992)]. Siguiendo a Tani y Henderson [Tani y Henderson (1983)], las propiedades del fluido se pueden escribir en términos de la población de agregados del sistema. Básicamente el vapor se trata como un gas ideal de agregados y se contruye una expresión para la energía libre que es un funcional de las densidades de estos agregados. Para una descripción detallada del formalismo se remite al lector al artículo original. La teoría más simple de este tipo es el *modelo de agregado independiente* (MAI) de Gillan (1983), donde se considera que las interacciones entre agregados se pueden despreciar en una primera aproximación. Teniendo en cuenta las densidades que nos ocupan, 0.001-0.01, esto supone una simplificación bastante razonable. La energía libre viene dada por,

$$\frac{\beta F^{MAI}}{N} = - \sum_{c,a} \frac{\rho_{c,a}^*}{\rho^*} + \ln \rho_1^* \quad (6.11)$$

donde $\rho_{c,a}^* = N_{c,a}\sigma^3/V$ es la densidad de agregados de tamaño $s = c + a$, siendo c el número de cationes y a el de aniones, y ρ_1^* representa el número de monómeros o iones libres. Esta

última magnitud está relacionada con el potencial químico μ ⁸,

$$\beta\mu = \ln \rho_1^* \quad (6.15)$$

relacionado a su vez con la energía libre a través de la expresión (6.9) En el contexto de la aproximación MAI el factor de compresibilidad viene dado por,

$$Z^{MAI} = \sum_{c,a} \frac{\rho_{c,a}^*}{\rho^*} \quad (6.16)$$

Así pues, conocido $\rho_{a,c}^*$ se puede evaluar el potencial químico y la presión del RPM empleando las expresiones (6.15) y (6.16). Ya se ha dicho anteriormente que el cálculo de la presión en el régimen de baja temperatura y baja densidad se complica dada la incertidumbre introducida por los elevados valores de contacto que exhiben las funciones g_{+-} . La aproximación (6.16) presenta cierto grado de incertidumbre, dado que la distribución $\rho_{c,a}^*$ no es única, sino que como hemos dicho antes, depende de la distancia de agregación, r_a . En la figura 6.12 se presenta la evolución de Z en función de esta distancia para diferentes estados termodinámicos. En general Z no presenta un valor constante como sería deseable. No obstante para las temperaturas más bajas, $\beta^* \geq 15$, la dependencia con la distancia de agregación disminuye en gran medida. En estos casos se han tomado los valores en torno a $R_a = 2\sigma$ como una aproximación a los valores de Z . Se estima que el error asociado a la presión obtenida de esta manera es del orden de 0.02. Una manera de obtener una convergencia mayor de Z en función de r_a consiste en recurrir a aproximaciones más complejas que involucran la energía de interacción intra e interagregado [Pitzer y Schreiber (1987)]. No obstante consideramos que la aproximación MAI es suficiente para predecir el valor de Z con una exactitud razonable.

⁸Esta expresión ha sido obtenida en un contexto diferente por Høye y Olaussen (1980). Estos autores consideran una reacción química del tipo $A + B \rightleftharpoons C$, cuya constante de equilibrio, K , viene dada por, $K = \int f(r)dr$ siendo f en una primera aproximación la función de Mayer. La densidad total de partículas de una especie $\alpha = A$ o B es simplemente, $\rho'_\alpha = \rho_\alpha + K\rho_A\rho_B$, donde las densidades sin el signo prima representan las densidades de partículas libres. La energía interna configuracional tiene la forma habitual,

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \rho'_\alpha \rho'_\beta \int g_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta} dr \quad (6.12)$$

siendo $u_{\alpha\beta}$ el potencial par. La derivada de la energía libre de Helmholtz respecto a la temperatura conduce a la expresión (6.12), por lo que,

$$\beta F = - \sum_{\alpha}^2 (\rho_\alpha - \rho'_\alpha \ln \rho_\alpha) + K\rho_A\rho_B \quad (6.13)$$

donde se han empleado las expresiones dadas más arriba para K y ρ' . Diferenciando la expresión (6.13) respecto a ρ' se obtiene el potencial químico,

$$\beta\mu_\alpha = \ln \rho_\alpha \quad (6.14)$$

que es la misma expresión que se obtiene en un gas ideal excepto que la densidad total ρ' se ha reemplazado por la densidad efectiva ρ , que representa en este caso la densidad de partículas no asociadas, o densidad de monómeros.

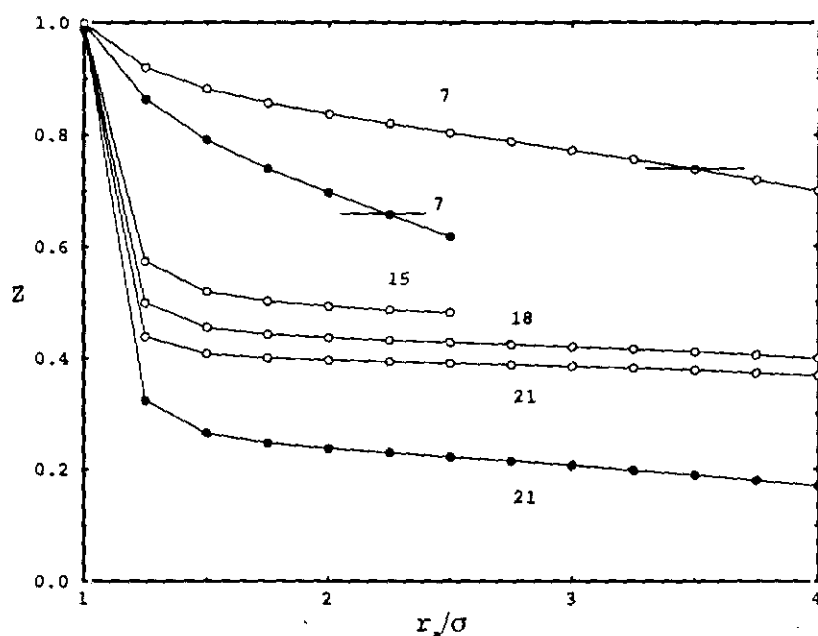


Figura 6.12: Variación de Z con la distancia de agregación, r_a , según la expresión (6.16). $\rho^* = 0.001$ (círculos blancos), $\rho^* = 0.005$ (círculos negros). Los números representan valores de β^* . Las líneas horizontales son los valores de presión calculados mediante la expresión del virial (ec. (4.44)).

El número de monómeros es una propiedad especialmente interesante dada su relación con la conductividad eléctrica de la muestra. Por ejemplo, en la teoría de Bjerrum, ésta es directamente proporcional a la concentración de especies individuales. La expresión (6.15) suministra un medio de calcular esta propiedad, y su aplicabilidad se centra en especial en teorías como las de ecuaciones integrales, que permiten calcular el potencial químico. Utilizando las simulaciones de MC es posible comprobar la validez de la expresión (6.15). En la tabla 6.1 se compara el potencial químico obtenido mediante la aproximación MAI con los resultados dados por la expresión (6.9). El potencial químico presenta una dependencia importante con la distancia de agregación lo que indica que la aproximación MAI no es del todo adecuada. Los valores para el potencial químico son entre un 5 - 10 % más altos que los obtenidos mediante la expresión (6.15), por tanto el número de monómeros será también más alto en comparación con el real. Por consiguiente un cálculo más exacto de $\beta\mu$ requeriría la introducción de contribuciones que tengan en cuenta las interacciones electrostáticas y efectos de volumen excluido de los agregados [Pitzer y Schreiber (1987)]. En cualquier caso la aproximación MAI es una alternativa interesante para obtener, al menos de forma de cualitativa, información sobre la población de monómeros.

Una de las consecuencias de la asociación iónica es la observación experimental de un mínimo en la conductividad de diferentes sistemas, como por ejemplo el nitrato de tetraisoamilamonio en la mezcla dioxano/agua [Bockris y Reddy (1970)]. La información obtenida de la población de agregados permite estimar el comportamiento cualitativo de la conductividad. Ésta se puede relacionar con la población de agregados cargados mediante

Tabla 6.1: Datos de simulación para $\ln \rho_1^*$ en función de la distancia de agregación para las isócoras $\rho^* = 0.001$, $\rho^* = 0.005$ y $\rho^* = 0.01$. Se hace uso de la aproximación MAI en la comparación con el potencial químico total obtenido mediante $\beta\mu = \beta F/N + Z$.

ρ^*	β^*	$\ln \rho_1^*$				μ
		$R_c = 1.5$	$R_c = 2.0$	$R_c = 3.0$	$R_c = 4.0$	
0.001	7.0	-7.18	-7.29	-7.46	-7.67	-8.56
	15.0	-9.28	-9.73			-11.45
	18.0	-10.44	-11.06	-11.30	-11.42	-12.88 ^a
	21.0	-11.76	-12.86	-13.30	-13.41	-14.38 ^a
0.005	7.0	-5.80	-6.08			-7.57
	10.0	-6.40	-6.83	-7.40	-8.04	-8.69
	15.0	-7.93	-8.66	-9.33	-9.91	-10.93 ^a
	21.0	-10.31	-11.73	-12.83	-13.32	-14.09 ^a
0.01	7.0	-5.25	-5.67			-7.21
	10.0	-5.88	-6.50			-8.44
	15.0	-7.30	-8.17			-10.75
	18.0	-9.12	-10.41			-12.35

^a Calculado empleando la expresión (6.16) para Z.

Tabla 6.2: Densidad de agregados cargados para las isotermas $\beta^* = 7.0$ y $\beta^* = 15.0$. La distancia de agregación es 2.0σ .

β^*	ρ^*	ρ_1^*/ρ^*	ρ_3^*/ρ^*	ρ_5^*/ρ^*	$\rho_{>5}^*/\rho^*$	ρ_{tot}^*
7.0	0.001	0.682	$6.05 \cdot 10^{-3}$	$5.98 \cdot 10^{-5}$		0.688
	0.005	0.456	$2.80 \cdot 10^{-2}$	$2.15 \cdot 10^{-3}$	$2.30 \cdot 10^{-4}$	0.486
	0.01	0.347	$4.10 \cdot 10^{-2}$	$6.86 \cdot 10^{-3}$	$5.83 \cdot 10^{-6}$	0.395
15.0	0.001	$5.97 \cdot 10^{-2}$	$1.20 \cdot 10^{-2}$	$1.38 \cdot 10^{-3}$	$1.78 \cdot 10^{-4}$	$7.32 \cdot 10^{-2}$
	0.005	$3.46 \cdot 10^{-2}$	$2.00 \cdot 10^{-2}$	$8.03 \cdot 10^{-3}$	$5.46 \cdot 10^{-3}$	$6.81 \cdot 10^{-2}$
	0.01	$2.83 \cdot 10^{-2}$	$2.10 \cdot 10^{-2}$	$1.03 \cdot 10^{-2}$	$1.20 \cdot 10^{-2}$	$7.16 \cdot 10^{-2}$

la siguiente expresión,

$$\Lambda/\Lambda_0 \propto \sum \rho_{c,a}^*/\rho^* \quad (6.17)$$

que representa la relación entre la conductividad observada y la conductividad en el límite de dilución infinita. La expresión (6.17) supone que todas las especies cargadas contribuyen con el mismo peso a la conductividad total [Pitzer y Schreiber (1987)]. En la tabla 6.2 se

recogen las densidades de monómeros, trímeros y agregados cargados de mayor tamaño, referidas a la densidad total de la muestra para dos isoterms, $\beta^* = 7.0$ y $\beta^* = 15.0$. Esta última isoterma presenta un mínimo que según la expresión (6.17) indicaría la existencia de un mínimo de conductividad. Para observar el mínimo no es suficiente con considerar solamente la población de monómeros. Como se muestra en la tabla, otras especies cargadas como los trímeros, contribuyen al valor total con un 15-30 %, pero es la consideración de todos los agregados la que determina la existencia final del mínimo. Como comparación digamos que la teoría de Fuoss y Kraus [Bockris y Reddy (1970), Robinson y Stokes (1959)] predice un mínimo de conductividad en las condiciones $\rho^* \approx 0.005$ y $\beta^* \approx 10$.

6.6 Funciones puente del RPM en el régimen de baja densidad

La descripción teórica de sistemas iónicos en el régimen de baja densidad y baja temperatura continúa siendo en nuestros días un reto. Se puede afirmar que no existe ninguna aproximación basada en el formalismo de la ecuación integral OZ que describa adecuadamente esta región del diagrama de fases. A esto hay que unir la incapacidad de teorías como la HNC, que recordemos es la más exacta globalmente, de proporcionar soluciones para temperaturas y densidades cercanas a la región crítica. En cuanto a las razones que motivan este comportamiento cabe mencionar por un lado el carácter aproximado de las teorías, y en segundo lugar los problemas que conlleva una solución numérica en la que están implicadas funciones de correlación que tienen una fuerte tendencia a diverger en las proximidades de la zona crítica.

Al introducir la ecuación de OZ en el capítulo 3 se comentó que ésta puede proporcionar resultados exactos para el modelo, si la relación de cierre con la que se acopla para su resolución es exacta. En la teoría HNC se desprecia un conjunto importante de integrales denominadas funciones puente, $B_{\alpha\beta}$. En la mayoría de los casos esto representa una buena aproximación, pero no en el régimen de densidad y temperatura considerados aquí. Rossky y col. (1980) demostraron que en condiciones de baja densidad y alta carga existen una serie de correlaciones que juegan un papel fundamental en la estructura del fluido iónico. Estas correlaciones surgen cuando cuatro iones, dos de signo positivo y otros dos de signo negativo, se encuentran a distancias cercanas. Las funciones puente contemplan la repulsión entre iones de la misma carga, mientras que la teoría HNC no, lo que da lugar a un comportamiento incorrecto en las funciones de correlación, $g_{++} = g_{--}$. Por consiguiente, demostrada la necesidad de incluir la función puente en la teoría, parece deseable conocer la forma exacta de ésta, con el fin de facilitar desarrollos teóricos futuros. Para ello se puede emplear información exacta de las funciones de correlación par obtenidas mediante métodos de simulación.

La relación de cierre (3.2) acoplada con la ecuación OZ permite obtener directamente por sustitución la función puente sin más que conocer la función de correlación total h , siendo éste un resultado de la simulación MC. No obstante este procedimiento es en general inadecuado, dado que la función h no alcanza su valor asintótico para el rango de distancias estudiado habitualmente en las simulaciones. Incluso con funciones h de muy

largo alcance, 23σ , como es el caso de alguno de los sistemas estudiados aquí, los pequeños errores estadísticos en las funciones de correlación que se observan a largas distancias, dan lugar a inestabilidades de tipo numérico que impiden un cálculo exacto de la transformada de Fourier \tilde{h} a $k \rightarrow 0$. Así pues, es más adecuado utilizar para cortas distancias, que es la región de mayor interés, la funcionalidad exacta de h proporcionada por la simulación, y suponer que a largas distancias la función de correlación sigue el comportamiento asintótico predicho teóricamente [Hansen y McDonald (1991)]. El procedimiento numérico para obtener B consiste en resolver la ecuación OZ acoplada con la siguiente relación de cierre [Verlet (1968), Duh y Haymet (1992), Bresme y col. (1995)],

$$h_{\alpha\beta}^{SR}(r) = h_{\alpha\beta,MC}^{SR}(r) \text{ si } r \leq r_c \quad (6.18)$$

$$c_{\alpha\beta}^{SR}(r) = -\beta u_{\alpha\beta}^{SR}(r) \text{ si } r > r_c \quad (6.19)$$

donde r_c representa un radio de corte, que determina el rango de distancias en que se emplea la función $h_{\alpha\beta}(r)$ exacta. El método para obtener B es iterativo y el criterio de convergencia que determina la solución final de este proceso está dado por la expresión (3.35). Los resultados dependen directamente del radio de corte empleado, que ha de escogerse de forma que garantice la continuidad de la función de correlación par a través del radio de corte. Una manera de comprobar la calidad del ajuste consiste en comparar los resultados de simulación con las propiedades termodinámicas obtenidas a partir de la ecuación integral OZ, incluyendo en la relación de cierre la función puente obtenida a través del procedimiento anterior. En la tabla 6.3 se recogen resultados para un caso representativo del RPM para la isócora $\rho^* = 0.01$, y en la gráfica (6.13) se representan las funciones puente correspondientes. Las funciones puente $B_{++} = B_{--}$ son siempre negativas, mientras que las B_{+-} son siempre positivas. Teniendo en cuenta el papel de la función puente en la relación de cierre esto significa que el potencial de fuerza media es más atractivo en el caso de interacciones $+-$ que el potencial par, representado por el modelo RPM, mientras que es más repulsivo en lo que se refiere a las interacciones $--$. Este hecho está de acuerdo con las ideas presentadas en los trabajos de Rossky y col. (1980), y además pone de manifiesto el carácter no universal de la función puente. Carácter que por otro lado se ha empleado para justificar teorías como la RHNC⁹. En cuanto a la forma funcional de las funciones puente el hecho más destacable es el rango de las mismas, que para las temperaturas más bajas se extiende a distancias superiores a 5σ . Esto supone una distancia bastante grande, pero es compatible con la estructura de este sistema estudiada a lo largo de las secciones 6.4 y 6.5, que muestra que la presencia de agregados de gran tamaño no es de ninguna manera despreciable. Otra característica interesante de esta función es la singularidad a 2σ que aparece en la función B_{++} . Esta surge como consecuencia de la forma funcional de g_{+-} en la región de contacto que se puede considerar en buena medida como una función delta de Dirac. Si tenemos en cuenta la ecuación de OZ (3.1) se puede comprobar que,

$$\gamma_{++}(r_{12}) = \rho_- \int h_{+-}(r_{13})h_{-+}(r_{32})dr_3 + \dots \quad (6.20)$$

⁹Una formulación más reciente del principio de universalidad [Rosenfeld (1996)], introduce ésta en la funcional de la función puente y no sobre la propia función puente.

Tabla 6.3: Comparación de los resultados termodinámicos del RPM obtenidos mediante simulación MC y mediante la ecuación OZ acoplada con una relación de cierre que incluye la función puente. $\rho^* = 0.01$.

β^*	r_c/σ	OZ+B		MC	
		$\beta U/N$	$\beta P/\rho$	$\beta U/N$	$\beta P/\rho$
7.0	4.5	-2.220	0.608	-2.219	0.60
10.0	5.0	-3.917	0.439	-3.918	0.43
12.0	7.0	-5.213	0.395	-5.191	0.40
15.0	7.0	-7.283	0.310	-7.226	0.32
18.0	9.0	-9.496	0.205	-9.405	0.23

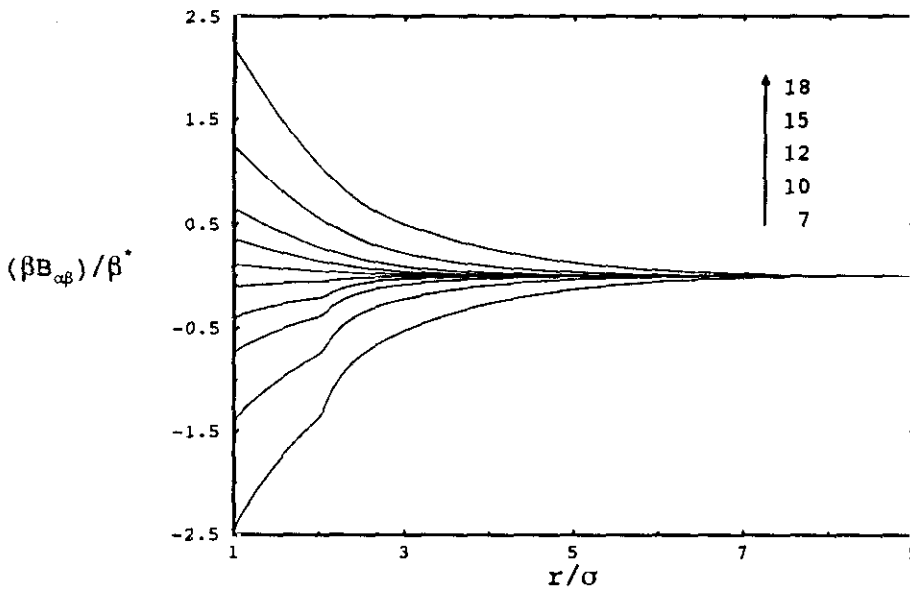


Figura 6.13: Evolución de las funciones puente, $\beta B/\beta^*$, con el inverso de la temperatura, β^* , para $\rho^* = 0.01$. Los valores positivos corresponden a interacciones +- y los negativos a interacciones ++, --.

La convolución de dos funciones delta, $\delta(r - \sigma)$, da lugar a una función “paso” con una discontinuidad en 2σ , $H(r - 2\sigma)$. Puesto que h no diverge realmente en σ la discontinuidad se manifiesta en una singularidad que presenta la función de correlación indirecta $\gamma_{++} = \gamma_{--}$ y también la función puente.

En cuanto al efecto de la temperatura es importante destacar que si bien la magnitud de las funciones aumenta con la misma, ésta no altera la forma funcional de B . La representación en términos de $\beta B/\beta^*$ indica que aparentemente es posible proponer una funcionalidad única para B , pero ésta no escala de una forma simple con la temperatura. En el resto del capítulo se estudian diferentes aproximaciones a las funciones puente que

se han presentado en esta sección.

6.7 Teoría de ecuaciones integrales para el RPM

Una de las líneas más fructíferas en lo que al estudio de sistemas cargados se refiere es la iniciada por Debye y Hückel en 1923 (véase [Robinson y Stokes (1959)]). Esta aproximación ha servido de base a otras teorías como DHX o DH3, que han tratado de corregir ciertas deficiencias presentes en la versión original, por ejemplo incorporando la simetría correcta de las funciones de correlación g_{+-} y g_{++} respecto a la unidad. Otros desarrollos debidos fundamentalmente a Kirwood (1934), inciden sobre las limitaciones de la ecuación de Poisson-Boltzmann, base de la teoría de Debye-Hückel. Esta nueva aproximación denominada Poisson-Boltzmann modificada, muestra un éxito relativo en la predicción de propiedades termodinámicas. A bajas concentraciones reproduce cualitativamente las funciones de correlación, si bien no es capaz de reproducir correctamente el comportamiento de corto alcance de las funciones g_{++} ¹⁰. Una alternativa diferente es la basada en el conocimiento de las funciones de correlación del sistema, lo que permite deducir el comportamiento termodinámico del modelo primitivo de electrolitos a través de la formulación de McMillan-Mayer [McMillan y Mayer (1945), Friedman (1971)]. Algunas de estas teorías están basadas en las ecuaciones de Bogoliubov-Born-Green e Yvon (BBGY) [Hansen y McDonald (1991)] o las de Kirwood (1935), pero sin duda la más empleada es la ecuación de Ornstein-Zernike.

La teoría más sencilla en el contexto de la ecuación integral OZ es la que se conoce como MSA (*Mean spherical approximation*) [Waisman y Lebowitz (1972)] (véase apéndice B). El gran mérito de esta aproximación es que se puede resolver analíticamente. Debido a la naturaleza de la teoría MSA las funciones de correlación para interacciones ++ y +- son simétricas respecto a la función de correlación de esferas duras. Este es un comportamiento reminiscente de la teoría de Debye-Hückel, donde el desarrollo en serie de la exponencial de Boltzmann da lugar a un comportamiento simétrico de las funciones de correlación, pero en este caso en torno a la unidad. El efecto principal de la simetría en la teoría MSA es la predicción de funciones de correlación ++ que son negativas a cortas distancias. Este comportamiento no impide sin embargo que esta aproximación prediga resultados estructurales a un nivel cualitativo.

Una de las teorías de ecuaciones integrales más utilizada en el campo de sistemas cargados es la teoría de la cadena hiperreticulada (HNC). Se puede considerar de hecho como la teoría más exacta en la descripción de propiedades estructurales y termodinámicas en un amplio rango de condiciones de densidad y temperatura. La exactitud de esta teoría se extiende a electrolitos altamente cargados, si bien en el caso de baja densidad y baja temperatura (temperatura ambiente y baja constante dieléctrica, o temperatura ambiente y alta carga), la descripción empeora notablemente. Teniendo en cuenta el análisis presentado en la sección anterior, es evidente que la teoría HNC es una aproximación bastante burda dado que las funciones puente no son de ninguna manera despreciables en esta región del diagrama de fases. Dejando a un lado la línea propuesta por

¹⁰Para una discusión sobre el tratamiento teórico de sistemas iónicos se remite al lector a las referencias [Friedman (1971), Valleau y col. (1980)].

Rosky y col. [Rosky y col. (1980), Bacquet y Rosky (1983)] para incluir la función puente, la alternativa más común es aproximar esta función mediante un funcional local ¹¹ que depende normalmente de la función de correlación indirecta, γ . De acuerdo a los trabajos de diferentes autores [Duh y Haymet (1992), Llano Restrepo y Chapman (1994)] es posible encontrar un funcional "universal" tal que permita representar la función puente en términos de γ . Un ejemplo de este tipo es la aproximación Percus-Yevick renormalizada [Percus y Yevick (1958)] propuesta por Allnat (1964)(PYA),

$$B_{\alpha\beta}^{PYA} = \ln(1 + \gamma_{\alpha\beta}^{SR}) - \gamma_{\alpha\beta}^{SR} \text{ si } \gamma_{\alpha\beta}^{SR} > -1 \quad (6.21)$$

Recientemente Duh y Haymet (1992) han propuesto una funcionalidad para B , basada en un análisis de resultados de simulación, e inspirada en la aproximación de Livshits-Martynov (1989). Esta aproximación recibe el nombre de INV,

$$B_{\alpha\beta}^{INV} = \sqrt{1 + 2\gamma_{\alpha\beta}^{SR}} - \gamma_{\alpha\beta}^{SR} - 1 \text{ si } \gamma_{\alpha\beta}^{SR} \geq 0 \quad (6.22)$$

$$B_{\alpha\beta}^{INV} = \gamma_{\alpha\beta} \exp(-\sqrt{-\gamma_{\alpha\beta}^{SR}}) - \gamma_{\alpha\beta}^{SR} \text{ si } \gamma_{\alpha\beta}^{SR} < 0 \quad (6.23)$$

En el caso de sistemas cargados la forma funcional de B depende del esquema de descomposición empleado para renormalizar la ecuación OZ, a través de la función γ^{SR} . Allnat fue el primero en abordar esta cuestión y para resolver su aproximación, PYA, empleó un potencial culómbico. Esta es justamente la descomposición que se ha utilizado en la renormalización de la ecuación OZ presentada en la sección 3.4. Empleando terminología típica de teoría de perturbaciones, el potencial considerado por Allnat consiste en un término de referencia U^{SR} , que es de corto alcance y está representado por el potencial de esferas duras, U^{HS} , más una segunda contribución, U^{LR} , la perturbación, debida a la interacción culómbica. Podemos escribir entonces,

$$u_{\alpha\beta}^{SR} = u_{\alpha\beta}^{HS} \quad (6.24)$$

$$u_{\alpha\beta}^{LR} = \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{\epsilon r} \quad (6.25)$$

que es la descomposición empleada en la sección 3.4. Siguiendo lo explicado en esa sección, se descompone la función de correlación directa, c , en en dos contribuciones. Si el término de largo alcance, ϕ , correspondiente a la función c es del tipo culómbico, entonces el término de largo alcance, q , de la función de correlación total, h , no es más que el potencial de fuerza media de Debye-Hückel (DH). De ahora en adelante nos referiremos a esta descomposición como *culómbica*. En el caso de potenciales duros Andersen y Chandler [Andersen y Chandler (1972), Friedman (1971)] han demostrado que la elección más conveniente es aquella que considera, $q = 0$ para $r < \sigma$ (véase apéndice B), esto es, en q se incorpora el tamaño finito de las partículas. Esta es la teoría conocida como ORPA (*Optimized Random Phase Approximation*). El resultado final de esta elección es la consideración de un potencial de fuerza media del tipo MSA en lugar del tipo DH comentado

¹¹En la formulación de Rosenfeld los funcionales no son locales.

más arriba. El potencial renormalizado y el de largo alcance están relacionados por una expresión similar a la ecuación OZ [Duh y Haymet (1992)],

$$\tilde{q} = \tilde{\phi} + \tilde{\phi} \rho \tilde{q} \quad (6.26)$$

que acoplado con la relación de cierre del tipo MSA,

$$q_{\alpha\beta}(r) = 0 \text{ si } r < \sigma \quad (6.27)$$

$$\phi_{\alpha\beta}(r) = -\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{\epsilon r} \text{ si } r > \sigma \quad (6.28)$$

permite obtener el potencial q óptimo para el modelo primitivo restringido de electrolitos. En lo que sigue nos referiremos al esquema representado por las ecuaciones (6.26) y (6.27), como descomposición *optimizada*. En la figura 6.14 se comparan las funciones q obtenidas empleando los dos esquemas de descomposición para un estado representativo del RPM, $\rho^* = 0.01$ y $\beta^* = 7.0$. A largas distancias, $r \geq 3$, el potencial renormalizado, q , es independiente del esquema de descomposición. Por el contrario a cortas distancias la alternativa culómbica se traduce en una función divergente, mientras que la descomposición optimizada conduce a una q finita en todo el rango de distancias. También es interesante observar que, en lo que respecta a este último esquema, el potencial de largo alcance renormalizado, q , es cero a distancias $r < \sigma$, lo que se puede interpretar como que el potencial de largo alcance no perturba la función de correlación total para distancias menores que σ .

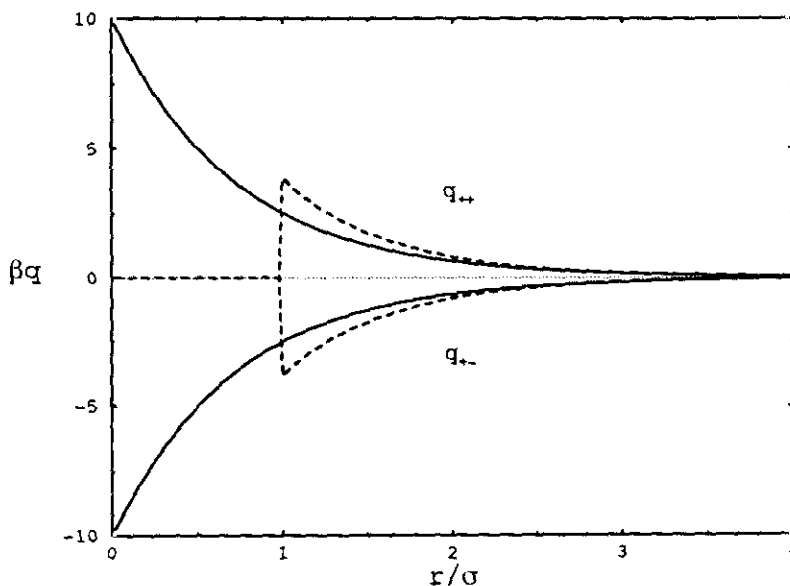


Figura 6.14: Potencial renormalizado, q , para $\rho^* = 0.01$ y $\beta^* = 7.0$ en sus versiones culómbica (líneas discontinuas) y optimizada (líneas continuas).

Los primeros trabajos que tienen en cuenta la utilización de un potencial optimizado en lugar del culómbico se deben a Rogde y Hafskjold (1981, 1983), que lo emplearon para resolver la teoría PY renormalizada para el RPM, en el rango de densidades $\rho^* = 10^{-5} - 0.3$ y temperatura $\beta^* \approx 7$. En estas condiciones de temperatura y baja densidad la teoría HNC presenta ciertas discrepancias en lo que se refiere a la función g_{++} , que han sido objeto de estudio durante largo tiempo. Trabajos posteriores [Ichiye y Haymet (1990), Duh y Haymet (1992), Babu e Ichiye (1994), Bresme y col. (1995)] empleando el modelo RPM o modelos similares a éste, muestran que la combinación de un potencial optimizado junto con una función puente adecuada permiten corregir algunos de los problemas que presenta la teoría HNC. No obstante la mayor parte de estos estudios se restringen a condiciones lejanas al punto crítico por lo que no se conoce, en primer lugar, el rango de solución de estas teorías, y en segundo lugar la conveniencia de emplear una descomposición optimizada frente a una culómbica en condiciones de alta asociación iónica. En la siguiente sección se estudia en profundidad este tema analizando diversas teorías y empleando los dos esquemas de descomposición mencionados.

6.8 Resultados teóricos del RPM cerca de la región crítica

Seguidamente se analiza la capacidad predictiva de diferentes teorías en la descripción de las propiedades termodinámicas y estructurales del RPM en las proximidades de la región crítica. Como se mostrará la teoría MSA es la más inexacta de las aproximaciones estudiadas, pero tiene el indudable atractivo de ser soluble en todo el rango de densidades y temperaturas. Las teorías más exactas tienen la desventaja de no presentar soluciones reales a bajas densidades, excepto en el rango de altas temperaturas. Veremos que la incorporación de las funciones puente palia en parte este problema, permitiendo por un lado obtener soluciones en estados termodinámicos muy cercanos al punto crítico, y en segundo lugar mejorando la descripción teórica de las propiedades termodinámicas y estructurales de electrolitos altamente cargados en condiciones de temperatura ambiente.

6.8.1 Funciones de correlación par y funciones puente.

A lo largo de este capítulo se ha tenido ocasión de comprobar que el RPM muestra una estructura muy compleja en la región crítica, lo que invalida aproximaciones simples como la MSA, o la HNC. En lo que se refiere a esta última, este hecho ha quedado especialmente claro en el estudio de las funciones puente presentado en secciones anteriores. En cuanto a las aproximaciones posibles a las funciones puente se han presentado alguna de ellas, como la PYA, o la INV, que estudiaremos seguidamente. En función del esquema de descomposición empleado nos referiremos a estas aproximaciones como PYA, INVC, para la opción culómbica y PYO, INV, para la optimizada.

En la figura 6.15 se recogen las predicciones de diferentes teorías para las funciones puente del RPM a la densidad $\rho^* = 0.01$. Globalmente la mejor aproximación es la INV, en particular es notable el comportamiento de esta teoría a $\beta^* = 7.0$. Parte de este éxito se

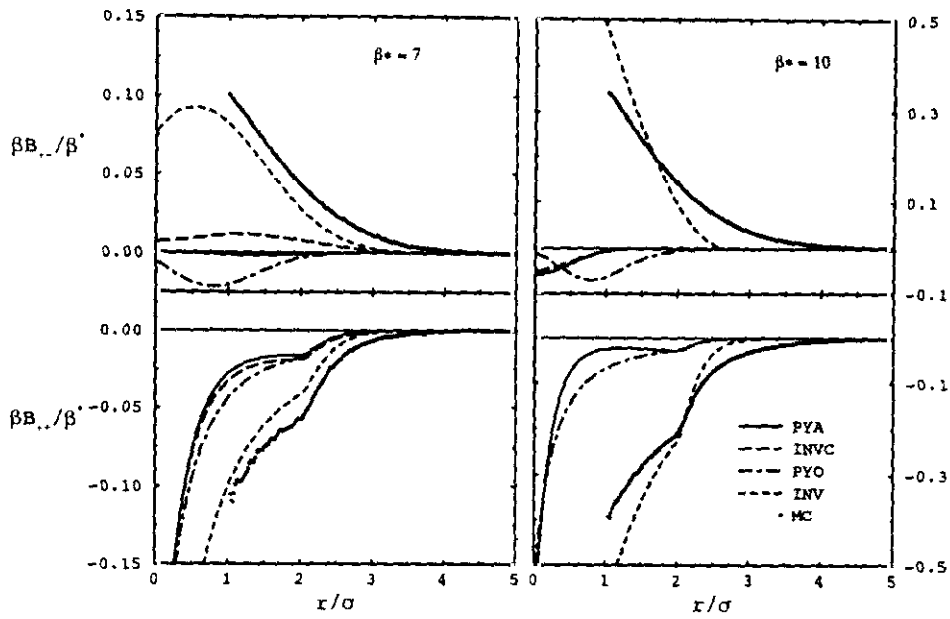


Figura 6.15: Funciones puente obtenidas mediante simulación MC junto con resultados obtenidos de diversa teorías, PYA, INVC, PYO e INV.

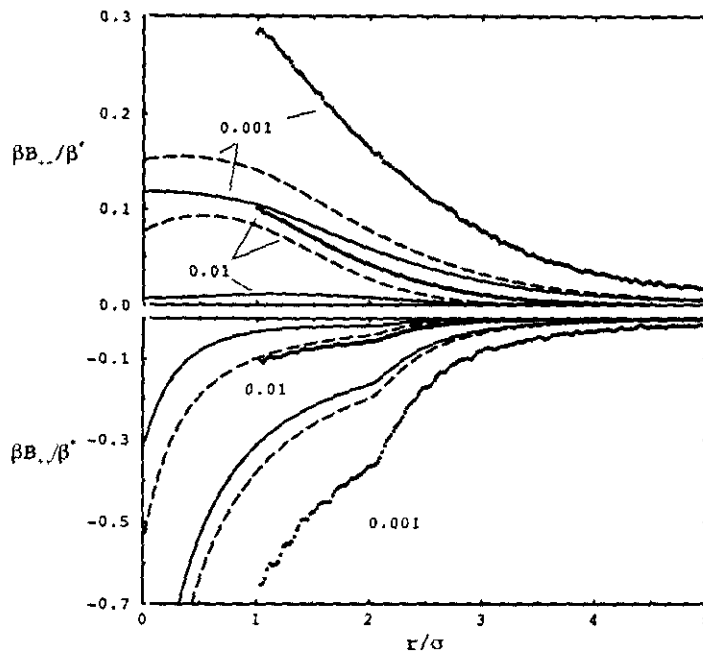


Figura 6.16: Funciones puente del RPM* para la isoterma $\beta^* = 7.0$. Los círculos representan resultados de simulación MC, y las líneas predicciones obtenidas de las teorías, INVC (líneas continuas) e INV (líneas discontinuas). Los números 0.01 y 0.001 hacen referencia a las densidades consideradas.

debe a su origen semiempírico [Duh y Haymet (1992)]. A temperaturas más bajas, $\beta^* = 10$, la teoría INV sobreestima las funciones puente mientras que el resto de las aproximaciones son incapaces si quiera de predecir correctamente el signo de las mismas. En cuanto al efecto de la densidad, éste se ilustra en la figura 6.16 para un estado representativo, $\beta^* = 7.0$. La disminución de la densidad impone un drástico incremento en la magnitud de las funciones puente, que da origen a un problema de carácter numérico en la extracción de estas funciones mediante el método referido en la sección 6.6. Así para $\rho^* = 0.001$ y temperaturas bajas, no se obtienen soluciones convergentes. La teoría INV demuestra ser una vez más la más exacta en la descripción de las funciones puente, si bien hay que hacer notar que las diferencias entre ésta y la INVC son menores en regímenes de densidad del orden de $\rho^* = 0.001$. Por lo tanto en lo que respecta a las aproximaciones INV e INVC, queda claro que en el régimen de alta densidad la descripción adecuada de las funciones puente requiere un esquema optimizado, mientras que a bajas densidades ambos esquemas, optimizado y culómbico, son equivalentes. Esto resulta comprensible ya que los efectos de tamaño finito de las partículas son menores a densidades más bajas. Las funciones puente teóricas son por lo general de más corto alcance que las B de simulación. Este efecto se ilustra claramente en el caso, $\beta^* = 7$, $\rho^* = 0.001$ (Fig. 6.16), donde además se aprecia que las teorías INV e INVC convergen entre sí a distancias mayores que 4σ , lo que está de acuerdo con el comportamiento apuntado anteriormente para el potencial renormalizado q (véase figura 6.14).

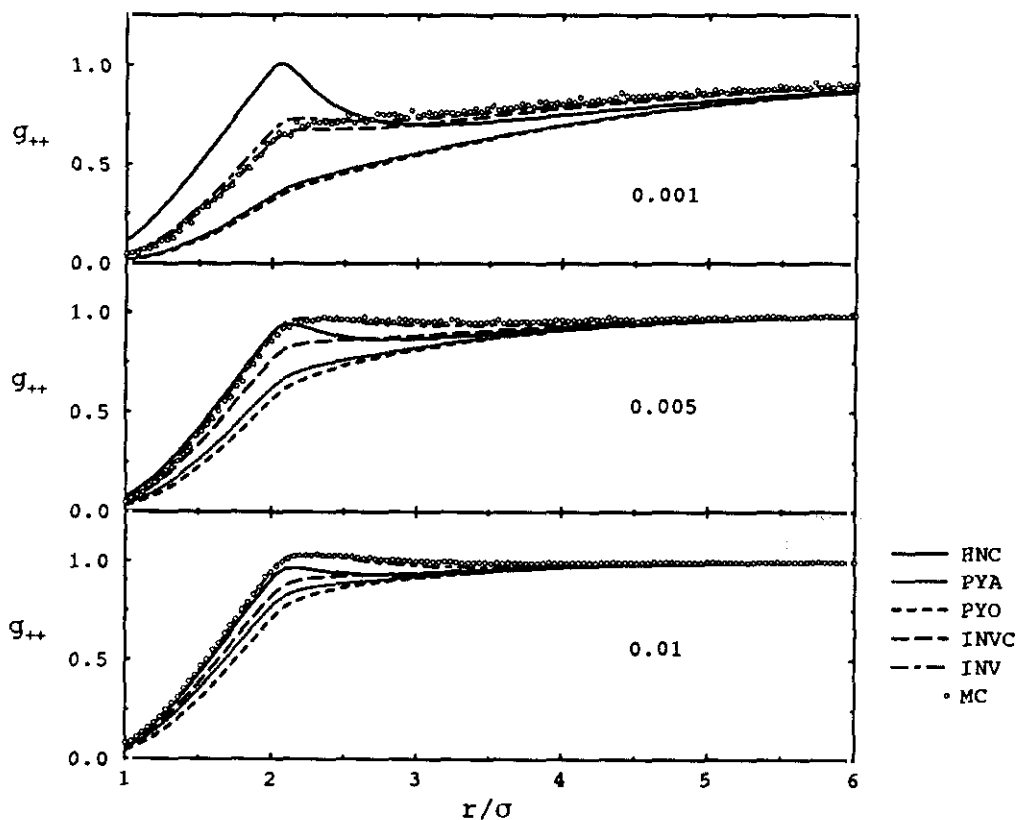


Figura 6.17: Funciones de correlación par para la isoterma $\beta^* = 7.0$ y densidades 0.01-0.001. Se incluyen datos de MC y predicciones de las teorías HNC, PYA, PYO, INV e INVC.

En cuanto a la estructura del sistema representada por la función de correlación par, se puede adelantar que los resultados seguirán un patrón similar al visto en el caso de las funciones puente. En la figura 6.17 se recogen los resultados de las funciones de correlación par g_{++} del RPM para la isoterma $\beta^* = 7.0$. De acuerdo con la figura 6.15 la teoría INV es la más exacta en todo el rango de densidades estudiado. A densidades bajas es especialmente evidente la inexactitud de la teoría HNC, que predice un máximo g_{++} en $r = 2\sigma$. Este comportamiento no es más que una sobreestimación de la existencia de trímeros, y como se desprende de los resultados se puede eliminar empleando funciones puente bastante inexactas. De acuerdo con lo apuntado anteriormente, a bajas densidades las teorías se tornan independientes del esquema de descomposición.

La disminución de la temperatura se traduce en que la mayoría de las teorías son incapaces de proporcionar soluciones. Sólo las aproximaciones PYA e INVC permiten llegar hasta $\beta^* = 18$ para densidades del orden de 0.01. En cualquier caso hay que decir que independientemente de la funcionalidad de B y del esquema de descomposición empleado, las funciones de correlación teóricas muestran grandes diferencias respecto a las obtenidas mediante simulación MC (ver Fig 6.18). No obstante la forma funcional es muy similar a la correspondiente a los resultados de simulación. Este hecho se ilustra en la figura 6.18-b, que corresponde a la temperatura $\beta^* = 15$, donde se ha incluido como ejemplo la función de distribución par resultado de la teoría INVC, pero a la temperatura $\beta^* = 23$. A la vista de este resultado parece interesante examinar la forma funcional de la función puente en este estado (figura 6.19). La función puente teórica sólo contiene información cualitativa

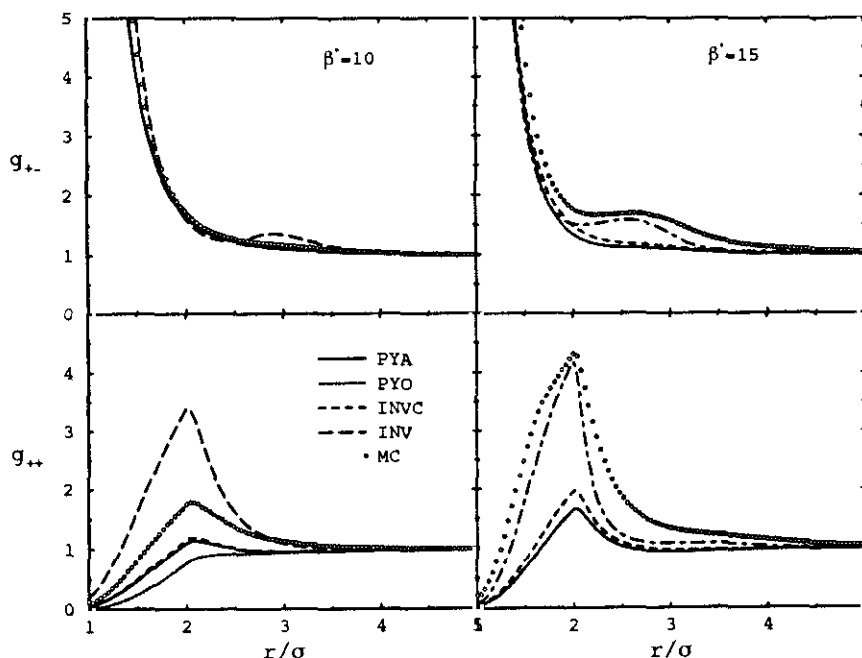


Figura 6.18: Funciones de correlación par para la isócara $\rho^* = 0.01$. Se incluyen datos de simulaciones MC y resultados de las teorías PYA , PYO , INVC e INV. Las líneas discontinuas y puntos corresponde a resultados de la teoría INVC a la temperatura $\beta^* = 23$.

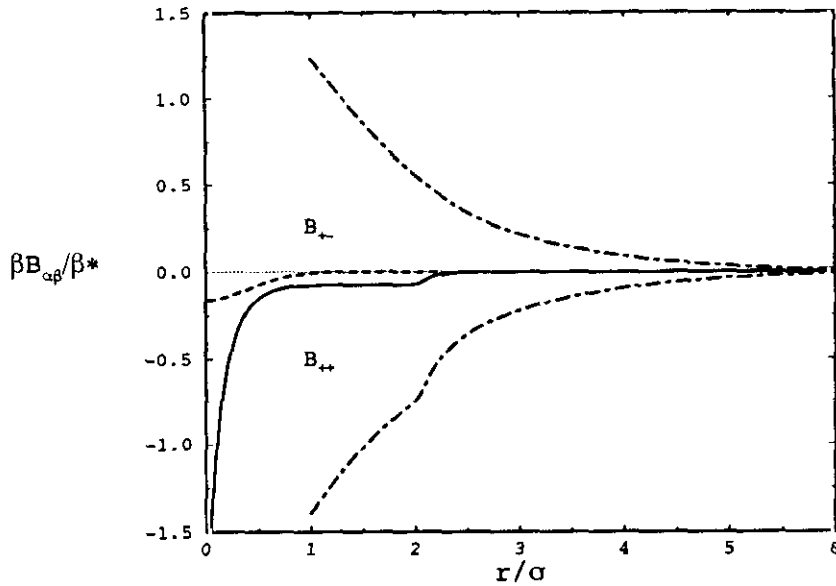


Figura 6.19: Función puente según la teoría INV para $\rho^* = 0.01$ y $\beta^* = 23$ (líneas) comparada con datos de simulación MC a $\beta^* = 15$ (líneas discontinuas y puntos).

de la función real, como se desprende de la comparación con los datos de simulación. En cierta manera se puede decir que su papel principal es estabilizar la solución de la ecuación integral en la región de baja temperatura. En este sentido y dada la magnitud de B teórica, se puede considerar que este resultado es representativo de teorías como la HNC que como se ha comentado anteriormente consideran que B es nula.

6.8.2 Energía interna, factor de compresibilidad y coeficiente de actividad.

En esta sección se discuten las propiedades termodinámicas del modelo primitivo restringido empleando las ecuaciones integrales estudiadas en la sección anterior, y la teoría MSA. Puesto que las propiedades termodinámicas derivan de las funciones de correlación par, es evidente que los resultados se corresponderán en buena medida con las tendencias observadas anteriormente para sus homólogos estructurales.

La energía de exceso se puede calcular a partir de las funciones de correlación empleando la expresión (2.8). Los datos para esta propiedad se presentan en la figura 6.20 y los resultados numéricos se recogen en el apéndice B. A temperaturas intermedias, $\beta^* \approx 7$, la teoría más precisa es la INV (ver tablas apéndice B), lo que está de acuerdo con los resultados presentados en la sección anterior. Sin embargo la disminución de la temperatura incrementa las diferencias con los datos de simulación, comportamiento observado por el resto de las teorías, PYO, INVC y HNC. No se han incluido los resultados PYA ya que a bajas densidades coinciden con los de la aproximación PYO, y a altas densidades

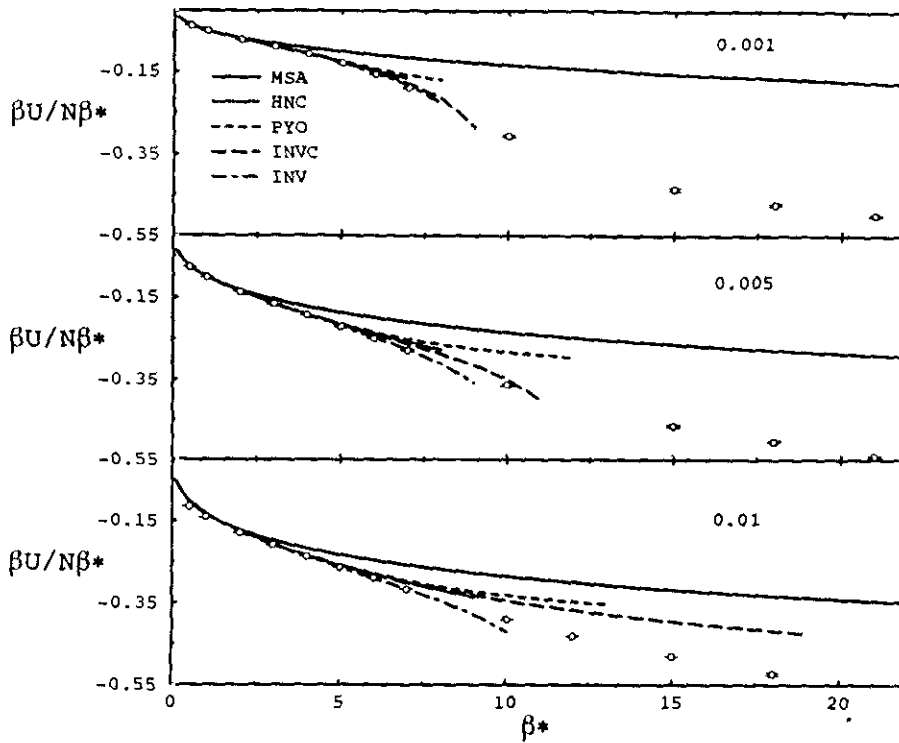


Figura 6.20: Energía configuracional reducida del RPM para las isócoras $\rho^* = 0.001, 0.005$ y 0.01 . Se comparan los resultados de las simulaciones MC (círculos) con los obtenidos mediante diversas teorías MSA, HNC, PYO, INVC, INV.

son similares a los de la ecuación integral INVC. Todas estas teorías suponen una mejora importante respecto a la aproximación MSA, que predice en todos los casos energías demasiado altas. Algunas de las teorías arriba mencionadas, INV e INVC, también se muestran superiores a la MSA en la reproducción del hábito de las curvas, que a baja densidad es de tipo sigmoideo, mientras que altas densidades y altas temperaturas es esencialmente lineal. Con respecto al esquema de descomposición, éste conduce a resultados diferentes a alta densidad, mientras que a bajas densidades la energía interna es insensible al esquema empleado (ver apéndice B). En cuanto al factor de compresibilidad, Z , las predicciones teóricas presentan un comportamiento similar al de la energía interna, y como norma general conducen a valores más bajos que los de simulación, como se desprende de la figura 6.21. Las predicciones teóricas para la energía interna y la presión van en sentido opuesto en lo que respecta a los datos de simulación. Este hecho conduce al resultado recogido en la figura 6.22, que muestra que el coeficiente de actividad, $\ln \gamma_{+-}$, se predice cuantitativamente. Véase en concreto los resultados de la teoría INVC para la isócara 0.01. Teniendo en cuenta la relación de la energía interna y el coeficiente osmótico con el coeficiente de actividad (ecuación 6.10), es obvio que los resultados presentados para γ_{+-} son la consecuencia de una cancelación afortunada de errores, de la que se beneficia también, aunque en menor medida, la teoría MSA. Los resultados del coeficiente de actividad se podrían emplear en principio para obtener una propiedad importante como es la densidad de monómeros. No

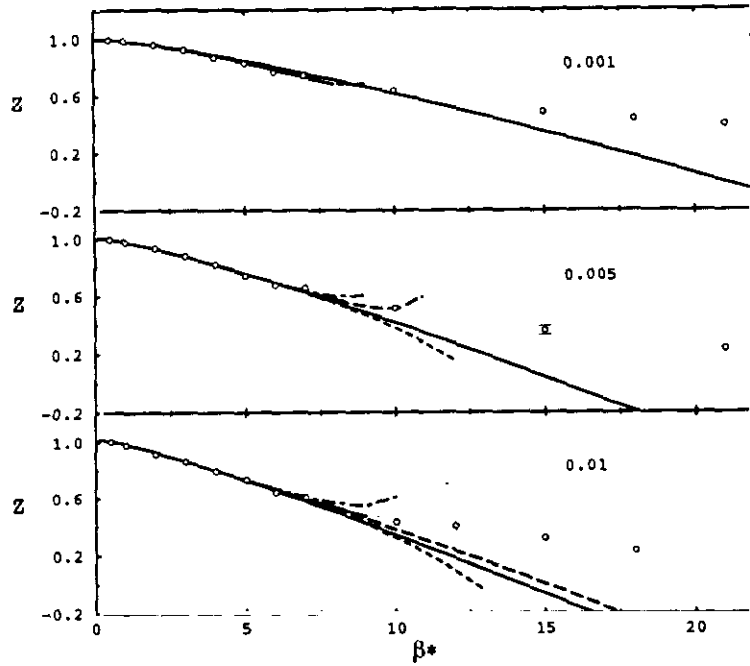


Figura 6.21: Factor de Compresibilidad del RPM para las isócoras $\rho^* = 0.001, 0.005$ y 0.01 . Las líneas tienen el mismo significado en la figura 6.20.

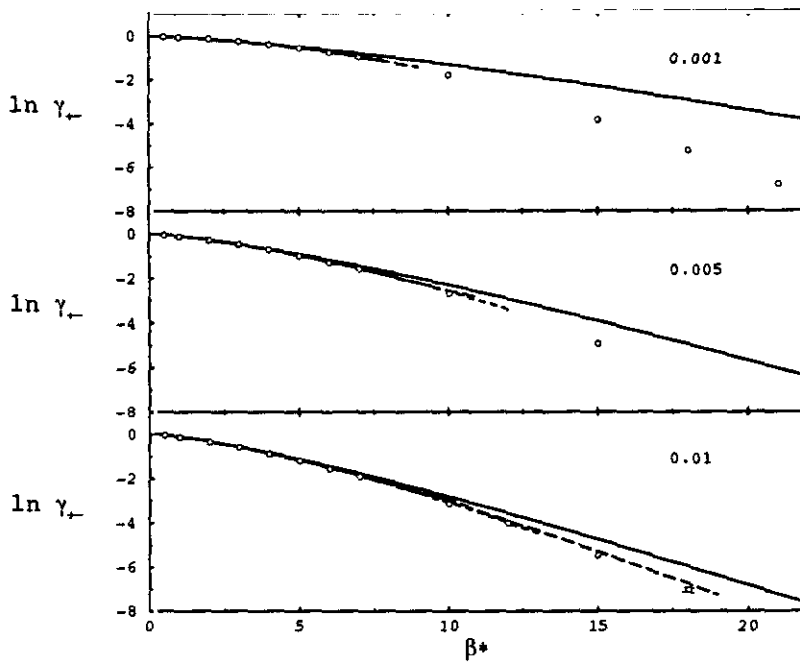


Figura 6.22: Coeficiente de actividad del RPM para las isócoras $\rho^* = 0.001, 0.005$ y 0.01 . Los símbolos y líneas tienen el mismo significado que en la figura 6.20.

obstante como se ha mostrado en la sección 6.5, la aproximación MAI sobreestima el valor del potencial químico y por tanto el número de monómeros, de forma que se precisaría una alternativa teórica más rigurosa que incluyera interacciones inter e intra-agregado, que previsiblemente son importantes en este contexto.

En resumen, se puede concluir que ciertas teorías como la INV, predicen correctamente las propiedades estructurales y termodinámicas de sistemas cargados en condiciones de baja densidad pero lejos de la región crítica. En realidad la utilidad de estas aproximaciones se restringe a un pequeño rango de temperaturas y densidades. Las únicas teorías, no siendo la MSA, que permiten obtener soluciones en la región crítica son la PYA y la INVC. Sin embargo los resultados presentan importantes deficiencias en comparación con los datos de simulación. Curiosamente estas teorías son muy exactas en la descripción del coeficiente de actividad, aunque este hecho está motivado por una cancelación de errores. En definitiva, se puede concluir que la descripción teórica de las propiedades estructurales y termodinámicas de sistemas cargados en las proximidades del punto crítico es un tema abierto. En este sentido teorías como la de Ebeling-Grigo [Ebeling y Grigo (1982), Yeh y col. (1996)] basadas en la teoría MSA y que incorpora elementos de asociación química mediante teorías como la de Bjerrum, pueden servir de base para aproximaciones futuras.

Capítulo 7

Influencia de la asociación en el equilibrio líquido-vapor de sistemas simples

7.1 Introducción

El estudio del comportamiento crítico de diversos sistemas, en especial de sistemas iónicos, ha sido un tema reciente de discusión [Levelt-Sengers y Given (1993), Pitzer (1995)]. Normalmente se considera que los sistemas iónicos pertenecen a la clase de universalidad del tipo clásico¹, si bien existe una considerable controversia en el sentido de si cerca del punto crítico se recupera el comportamiento Ising, que es por otra parte el observado en la mayoría de las sustancias simples, como el argón. Este cambio de clase de universalidad es lo que se denomina en la bibliografía *crossover*, y se ha observado experimentalmente en diferentes sistemas [Chieux y Sienko (1970), Narayanan y Pitzer (1994a), Narayanan y Pitzer (1994b)]. Una de las características que distingue a los sistemas cargados de los no cargados, es el bajo empaquetamiento que presentan los primeros en el punto crítico. Asimismo el cambio de la densidad a lo largo de la línea de coexistencia es muy grande. La relación de densidades en el punto triple y en el punto crítico es del orden de ocho para el KCl [Kirshenbaum y col. (1962)], mientras que es sólo del orden de tres para sustancias no cargadas como el argón. Este hecho se traduce en una desviación de la ley de estados correspondientes que no es exclusiva de los sistemas iónicos, sino que se ha observado experimentalmente en sistemas aparentemente poco relacionados, como metales líquidos [Hensel (1990)] o sistemas poliméricos [Johanny (1978)]. Otros sistemas que presentan un comportamiento interesante en lo que se refiere a las propiedades de coexistencia son los coloides. En concreto, el cambio de la fuerza iónica del medio puede hacer que la fase líquida se vuelva inestable y que el sistema presente finalmente una transición directa fluido-sólido [Gast y col. (1983), Lekkerkerker y col. (1992), Leal Calderón y col. (1993), Pusey y col. (1994)]. Recientemente se han realizado diversos análisis mediante teoría y simulación utilizando modelos de potencial tales como Yukawa, Stockmayer o Lennard-Jones. Estos estudios han permitido concluir

¹Véase sección 7.4 para una mayor discusión sobre el tema de criticalidad.

que para un rango de interacción del potencial suficientemente corto [Leeuwen y Smit (1993), Weis y Levesque (1993), Hagen y col. (1993), Lomba y Almarza (1994), Hagen y Frenkel (1994)] el fluido experimenta una transición directa hacia el sólido, es decir, no existe fase líquida estable.

A lo largo de los capítulos 5 y 6 se han presentado diversos ejemplos de sistemas asociativos, es decir, sistemas en los que sus constituyentes se pueden asociar químicamente. Este hecho es el origen de importantes cambios en las propiedades termodinámicas así como en la estructura del sistema. En el caso de modelos cargados también da origen a la disminución de la conductividad eléctrica, y eventualmente a la aparición de un mínimo en esta propiedad. A pesar de la rica fenomenología que presentan los sistemas asociativos, el estudio del equilibrio líquido-vapor de los mismos ha recibido poca atención en comparación con modelos no asociativos. Cabe destacar no obstante algunos trabajos [Chapman y col. (1988), Johnson y Gubbins (1992), Sear y Jackson (1995)] que han analizado esta cuestión empleando modelos asociativos del tipo centros localizados, o modelos de fuerzas centrales [Bresme y col. (1997a)].

En este capítulo se estudian las propiedades de coexistencia de un sistema asociativo modelado mediante el potencial de fuerza central Lennard-Jones asociativo (LJ/asoc) introducido en el capítulo 5. Allí se observó que en determinadas circunstancias aparecen indicios de inestabilidad en el sistema que aparentemente están relacionados con el carácter asociativo del mismo. Seguidamente profundizaremos en esta cuestión con el objetivo de evaluar la influencia de la asociación en el equilibrio líquido-vapor de sistemas simples. Veremos que esta información es útil para interpretar el comportamiento observado experimentalmente en sistemas cargados y metales líquidos.

7.2 Análisis de la estabilidad de sistemas asociativos

En lo que sigue consideramos la estabilidad de un sistema modelado mediante el hamiltoniano LJ/asoc, que recordamos, está definido por la expresión,

$$U_{LJ/asoc} = \left[\frac{1}{2}k(r-L)^2 - D_e \right] (1-t(r)) + U_{LJ}(r)t(r) \quad (7.1)$$

En el capítulo 5 se han introducido las variables que conforman el modelo y discutido su influencia sobre las propiedades termodinámicas y la asociación del sistema, por lo que se refiere al lector a ése capítulo para cualquier discusión en este sentido.

La línea espinodal marca la frontera a partir de la cual el sistema pierde la estabilidad mecánica. Matemáticamente, la línea espinodal está definida por el conjunto de puntos que verifican,

$$\frac{\chi_0}{\chi_T} = \left(\frac{\partial \beta P}{\partial \rho} \right)_T = \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha\beta} \rho_\alpha \rho_\beta \tilde{c}_{\alpha\beta}(0) = 0 \quad (7.2)$$

por lo que es fácil de determinar si se dispone de un medio para calcular la función de correlación directa del sistema, por ejemplo mediante una teoría de ecuaciones integrales

como la HNC. En el capítulo 5 se ha demostrado que ésta es una aproximación que predice correctamente aspectos estructurales y termodinámicos de modelos asociativos como el LJ/asoc. Sin embargo, diferentes autores han apuntado que la teoría HNC no presenta una línea espinodal real [Watts (1969), Kinoshita y Harada (1988), Kinoshita y col. (1990), Brey y Santos (1996)] en el caso de potenciales del tipo LJ. Recientemente Belloni (1993) ha extendido este estudio a diversos sistemas, Yukawa, RPM, ..., etc, y concluye que lo que normalmente se toma como línea espinodal está caracterizado en la HNC por una cuasi-divergencia en la compresibilidad isoterma que es finita, y por la presencia de una doble solución de la ecuación integral que limita la región de soluciones complejas. Asimismo las funciones de correlación son de corto-medio alcance. Estas observaciones han sido confirmadas en trabajos posteriores [Rull (1996)]. Sin embargo a efectos prácticos la diferencia entre la línea espinodal real y esta otra, que llamaremos pseudoespinodal, es pequeña, por lo que se puede tomar como indicativa de la presencia de una inestabilidad en el sistema.

7.2.1 Influencia de la distancia de enlace

La distancia de enlace determina en buena medida la geometría de los agregados moleculares que se pueden formar como resultado de una reacción de asociación. Por consiguiente se puede esperar que esta variable tenga una influencia significativa en la estabilidad del sistema. En la figura 7.1 se presentan las líneas pseudoespinodales del potencial LJ/asoc para $k^* = 1.5 \times 10^4$, $D_e = 0^2$ y diferentes valores de la distancia de enlace L^* . El análisis se ha realizado tanto para la reacción homogénea como para la heterogénea. Recordamos que en el caso particular $L^* < 0.5$ la reacción heterogénea conduce exclusivamente a moléculas diatómicas. Para distancias de enlace mayores que ésta se pueden formar otras especies pero en cualquier caso, el número y conformaciones de las mismas es menor que en la reacción homogénea. Antes de continuar hay que puntualizar que en el régimen de baja densidad no es posible obtener la línea pseudoespinodal de la teoría HNC ya que antes de llegar a ella se alcanza la línea de no solución. Por lo tanto las líneas de la figura 7.1 en la zona de baja densidad representan la línea de no solución y no la línea pseudoespinodal ³.

En la región de baja densidad el grado de asociación es pequeño (véase capítulo 5), de forma que las diferencias entre los sistemas asociativos y no asociativos (representado por el potencial Lennard-Jones) han de ser pequeñas. En efecto, las curvas de no solución de los diferentes sistemas convergen a un valor único a medida que disminuye la densidad. Sólo para densidades relativamente altas, $\rho^* \approx 0.15$, se observa una diferencia significativa. El incremento de la densidad favorece la asociación entre partículas y las diferencias entre los distintos sistemas se hacen más patentes. En primer lugar, la asociación da lugar a regiones de estabilidad más asimétricas. Si éstas se relacionan con la región de estabilidad termodinámica se podría concluir que la asociación impone un marcado carácter asimétrico

²Para una discusión sobre la elección de estos valores véase capítulo 5.

³La distinción es no obstante un tanto sutil. Para densidades típicas del líquido es posible obtener la línea pseudoespinodal que verifica que $\chi_T^{-1} = 0$. Sin embargo en la región de baja densidad la ecuación integral no permite alcanzar esta condición. Aunque conceptualmente la línea de no solución y la pseudoespinodal son similares, ya que ambas están caracterizadas por valores de la susceptibilidad muy elevados, en este trabajo preferimos mantener la diferenciación entre los dos casos.

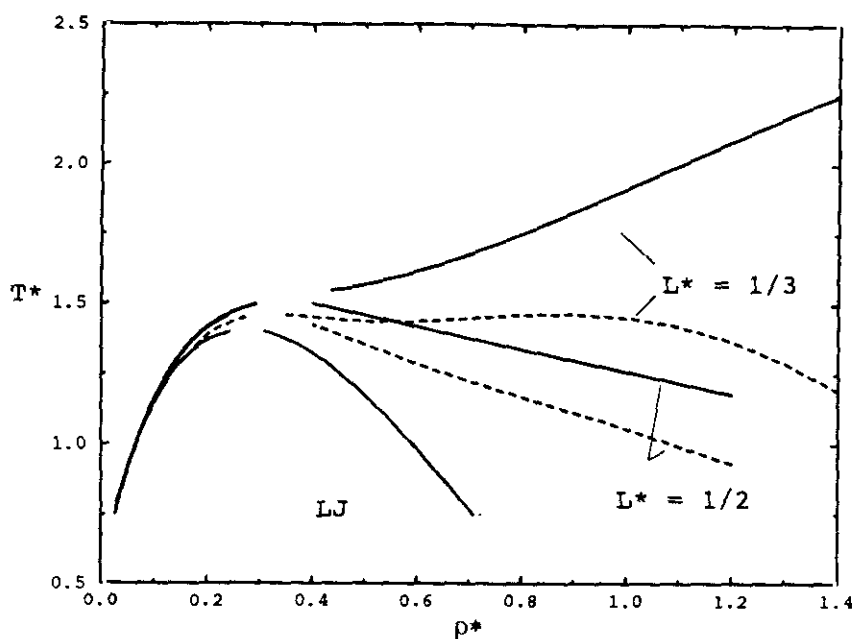


Figura 7.1: Líneas pseudoespinales (alta densidad) y líneas de no solución (baja densidad) para el potencial LJ/asoc con distancias de enlace $L^* = 1/3$ y $L^* = 1/2$ según la teoría HNC. Las líneas continuas representan resultados para la reacción homogénea y las líneas discontinuas para la reacción heterogénea. Ambas se obtuvieron para $D_2^* = 0$ y $k^* = 15000$. Se incluyen como comparación las líneas correspondientes al potencial Lennard-Jones.

a las curvas de coexistencia.

Otro punto a destacar es que, en el caso de la reacción homogénea no existe aparentemente fase líquida para el sistema $L^* = 1/3$, mientras que para esa misma distancia de enlace, la reacción heterogénea sí la presentaría. Por otro lado, la forma de la curva pseudoespinal de esta última, sugiere la existencia de dos puntos críticos. La diferencia fundamental entre las reacciones heterogéneas y homogéneas, en el caso $L^* < 0.5$, consiste en que las primeras sólo pueden dar lugar a moléculas diatómicas, mientras que las últimas permiten una asociación mayor, hasta agregados tetraédricos. Por consiguiente, la reducción de la densidad efectiva del sistema, y por tanto de la presión, es mucho mayor en la reacción homogénea que en la heterogénea, y cabe esperar que este efecto impida estabilizar la fase líquida. Esta idea es consistente con los resultados obtenidos para distancias de enlace mayores, $L^* = 0.5$, donde la reacción heterogénea incrementa la zona de estabilidad de la fase líquida respecto a la reacción homogénea.

En resumen, la asociación la densidad efectiva de partículas en el sistema, que conlleva una reducción de la presión. El acortamiento de la distancia de enlace apunta en el mismo sentido, pues al restringir la geometría de los posibles agregados, modifica el volumen excluido de los mismos y por tanto la presión. Esto último está de acuerdo con el hecho de que a pesar que las reacciones homogéneas para $L^* = 1/3$ y $L^* = 1/2$ conducen a valores muy similares del número medio de enlaces por partícula, las regiones de estabilidad de sus fases líquidas son muy diferentes. Trabajos teóricos recientes han tratado de explicar la desaparición de la fase líquida que se observa en sistemas compuestos de esferas duras

dipolares [Weis y Levesque (1993), Leeuwen y Smit (1993)]. La formación de la fase líquida conlleva una reducción del volumen libre respecto al vapor, que se ha de compensar por una reducción de la energía interna para conseguir una fase líquida estable. Los sistemas dipolares tienen tendencia a formar cadenas, lo que podría impedir la existencia de estructuras más compactas, que permiten una disminución mayor de la energía interna. En tal caso la fase líquida terminaría siendo inestable [Sear (1996), Roij (1996)].

7.2.2 Dependencia con la profundidad del pozo asociativo

La profundidad del pozo asociativo, D_e , regula la extensión de la reacción de asociación, es decir determina la cantidad de especies moleculares que se forman en función de la densidad, por lo que es previsible que tenga una gran influencia sobre la región de estabilidad del sistema. La figura 7.2 ilustra este hecho para una distancia de enlace intermedia, $L^* = 0.5$. La región de inestabilidad se desplaza a mayores temperaturas conforme aumenta D_e . Un incremento de la profundidad del pozo asociativo se traduce en un aumento de la asociación (véase variación de $\langle N \rangle$ en figura 7.2) es decir en un aumento del tamaño medio de las cadenas (recuérdese la relación entre este tamaño y $\langle N \rangle$ dada en el capítulo 5). El desplazamiento de la región de estabilidad a mayores temperaturas recuerda en cierta forma a lo observado en fluidos compuestos de cadenas lineales, donde el aumento del tamaño de la cadena se traduce en un desplazamiento de las curvas de coexistencia a temperaturas más altas [Chapman y col. (1988)]. Al incremento del tamaño medio de la cadena hay que añadir la disminución de la densidad efectiva del sistema. En virtud de los resultados presentados en la sección precedente, es lícito suponer que es éste último factor el que tiene mayor influencia en el comportamiento observado.

En el caso distancias de enlace $L^* < 0.5$ aparecen efectos interesantes, como la posible existencia de dos puntos críticos. Aunque se puede presuponer que este comportamiento es independiente del carácter de la reacción, homogénea o heterogénea, su explicación es particularmente evidente en este último caso. El modelo de interacción para la reacción heterogénea verifica la condición de saturación estérica, por lo tanto las únicas especies moleculares que se pueden formar son dímeros. A medida que aumenta la densidad aumenta la proporción de dímeros y es razonable suponer que las propiedades del fluido, incluidas las de coexistencia, se acercan a las del fluido diatómico. En la figura 7.3-a se han representado las líneas de no solución y pseudoespinales para el caso de la reacción heterogénea con una distancia de enlace $L^* = 1/3$. Por otro lado la figura 7.3-b muestra resultados de la presión para la isoterma $T^* = 2.0$, calculada mediante simulación MC en el colectivo canónico. A altas densidades $\rho^* > 1.2$ el sistema está dimerizado completamente por lo que se puede esperar la existencia de una transición fluido-sólido. Esta idea está apoyada por el comportamiento de la presión (fig. 7.3-b) y por datos de la transición fluido-sólido en moléculas diatómicas duras [Vega, C. y col. (1992)], que aparece en esta región. La presión (ver Fig. 7.3-b) muestra un interesante comportamiento en la región, $\rho^* = 1.0 - 1.1$, relacionado con un incremento de la compresibilidad isoterma, indicativo de la proximidad de una región crítica. Esta idea está apoyada por la línea de no solución de este sistema, representada en la figura 7.3-a, y que sugiere la existencia de un punto crítico en esta región, junto con otro punto crítico que aparecería bajas densidades. El punto crítico que aparece

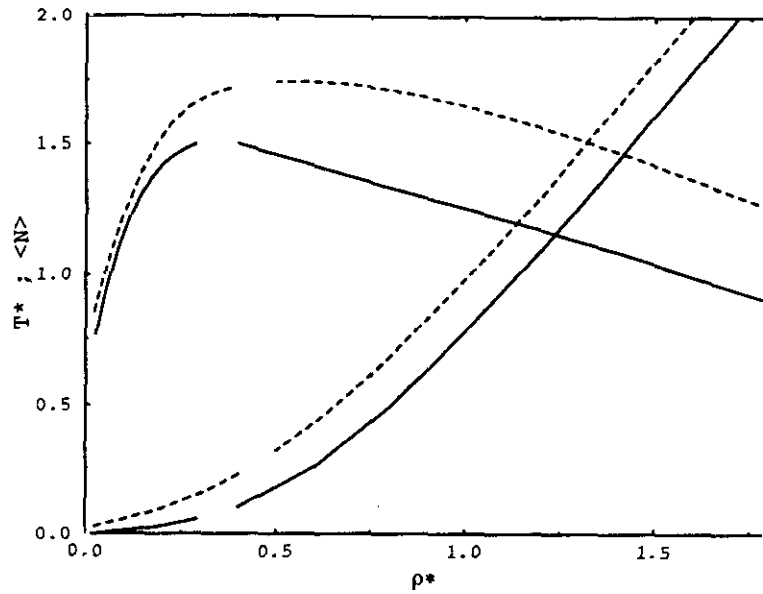


Figura 7.2: Influencia de la profundidad del pozo asociativo, $D_e^* = 0$ (líneas continuas) y $D_e^* = 2$ (líneas discontinuas) en la región de estabilidad del sistema asociativo, $L^* = 1/2$, en el caso de la reacción homogénea.

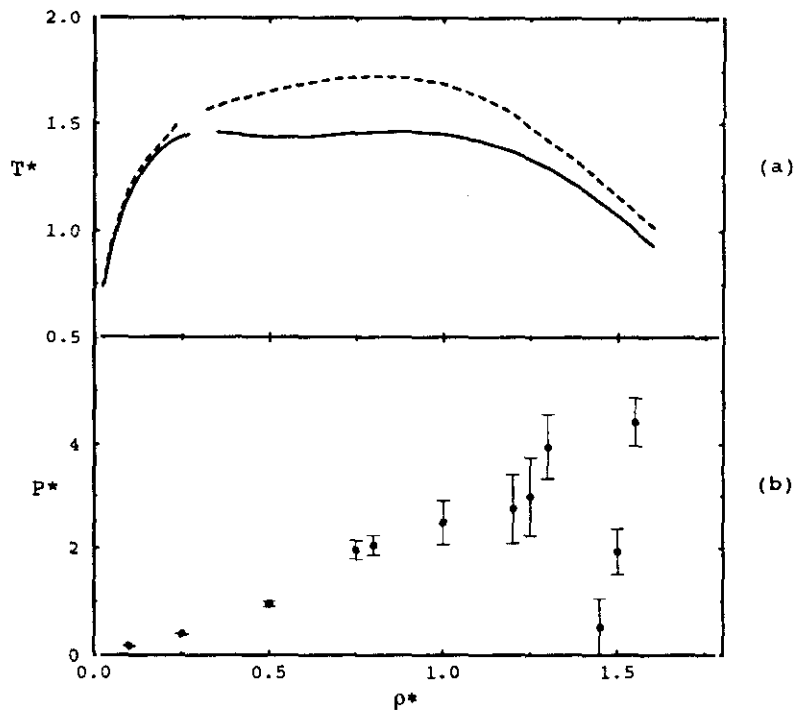
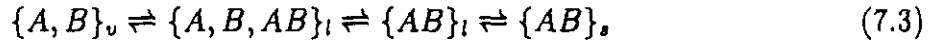


Figura 7.3: (a) Influencia de la profundidad del pozo asociativo, $D_e^* = 0$ (líneas continuas) y $D_e^* = 2$ (líneas discontinuas), en la región de estabilidad del sistema para la reacción heterogénea con $L^* = 1/3$. (b) Datos de presión obtenidos mediante simulación MC a lo largo de la isoterma $T^* = 2.0$.

a alta densidad, debe corresponder a una transición líquido-líquido entre una fase, a baja densidad, compuesta de monómeros y especies diméricas y un líquido, a alta densidad, que consiste fundamentalmente en moléculas diatómicas. El comportamiento que hemos descrito más arriba se puede resumir en el siguiente equilibrio,



Este equilibrio es bastante lábil y se puede modificar alterando la profundidad del pozo asociativo, D_e , que como se aprecia en la figura 7.3-a, puede inducir la separación del equilibrio líquido-líquido. La reacción homogénea presenta bastantes similitudes con la heterogénea, si bien la posibilidad de que las partículas se puedan asociar en mayor grado, determina una reducción de la densidad efectiva del sistema muy notable. El sistema que aparece a altas densidades ya no será en este caso uno compuesto de moléculas diatómicas, sino otro que determinará de igual manera que en el caso de la reacción heterogénea, la localización y evolución de la línea pseudoespínodal. La región de estabilidad depende directamente del grado de asociación. La figura 7.4 muestra que alterando el valor de D_e^* , es posible inducir la aparición o desaparición de una fase líquida.

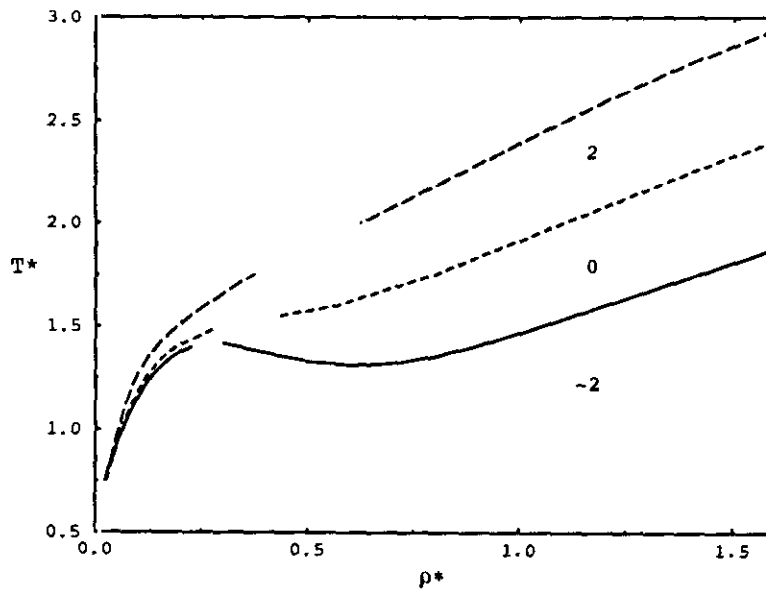


Figura 7.4: Influencia de la profundidad del pozo asociativo, D_e^* , sobre la región de estabilidad del sistema, para la reacción homogénea con $L^* = 1/3$.

7.3 Estabilidad del sistema en el límite de asociación completa

El límite de asociación completa (LAC) representa un estado en el que la estructura del sistema es muy similar a la de un sistema molecular. En lo que sigue consideraremos que el sistema molecular está constituido de moléculas diatómicas homonucleares. Una característica importante asociada al LAC es que se cumple aproximadamente el principio de congruencia, es decir, las propiedades termodinámicas del sistema son poco sensibles al grado de polidispersidad del sistema. De entre las propiedades termodinámicas que verifican este principio, la más relevante para la presente discusión es la compresibilidad isoterma, propiedad que determina la localización de la línea pseudoespínodal.

En la figura 7.5, se representan las curvas pseudoespínodales correspondientes al LAC, obtenidas mediante la teoría HNC. Para una discusión del tratamiento del LAC mediante teoría de ecuaciones integrales se refiere al lector a la sección 3.6. En la misma figura se han incluido como referencia las líneas pseudoespínodales correspondientes al caso $D_c^* = 0$. La imposición del LAC conduce a un aumento de la estabilidad de la fase líquida. Estos cambios son especialmente significativos para la distancia de enlace $L^* = 1/3$. Un efecto relevante es que el principio de congruencia se verifica también en lo que se refiere a las curvas pseudoespínodales, en concordancia con el hecho que la compresibilidad isoterma sea insensible a la polidispersidad del sistema. Una consecuencia de la imposición del LAC, en este caso de tipo numérico, es que la línea de no solución se extiende a temperaturas muy altas en el régimen de baja densidad lo que imposibilita un análisis de esa región. Este

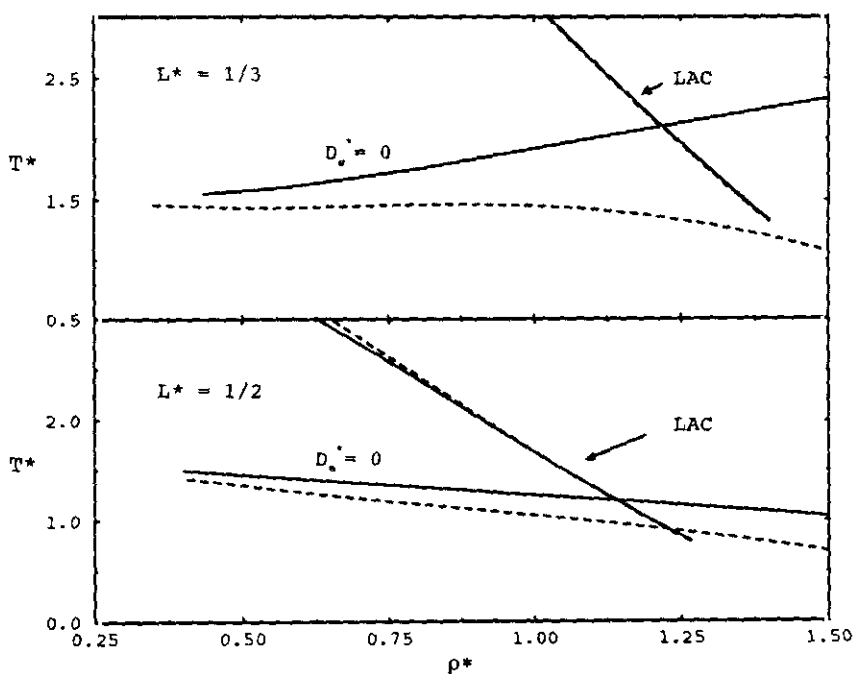


Figura 7.5: Curvas pseudoespínodales para las reacciones homogénea (líneas continuas) y heterogénea (líneas discontinuas) en el límite de asociación completa, y $D_c^* = 0$.

problema recuerda al observado en la resolución de la teoría HNC, en el caso del RPM. Al igual que en ése caso, la combinación baja densidad-alta atracción son factores que se conjugan para impedir la solución de la ecuación integral.

La ecuación integral HNC en el límite de asociación completa es una alternativa teórica que permite estudiar la estructura de un sistema molecular real. Como se ha demostrado en el capítulo 5, los resultados obtenidos de esta manera son prácticamente indistinguibles de los proporcionados por una teoría molecular como la RISM-HNC. Es interesante analizar si la concordancia entre el sistema asociativo y el molecular, en lo que se refiere a los aspectos estructurales, se puede extender a las propiedades de coexistencia. En la figura 7.6 se representan las líneas pseudoespinales para parámetros de potencial (5.6), adecuados para representar las propiedades de sistemas moleculares como el N_2 y halógenos. En la figura 7.6 se han incluido resultados experimentales de la rama líquida de estos sistemas [Singer y col. (1977-1980)]. La coincidencia entre las líneas pseudoespinales y la línea ortobárica es altamente significativa, en especial teniendo en cuenta que las reacciones homogéneas conducen a sistemas que difieren de una manera importante de los moleculares. Estos resultados apoyan el significado físico de la curva pseudoespinal como indicador de la región de estabilidad del sistema, y muestran que la combinación de una teoría como la HNC con la idea de límite de asociación completa, permiten predecir con bastante exactitud la región de coexistencia de sistemas moleculares compuestos de moléculas diatómicas homonucleares.

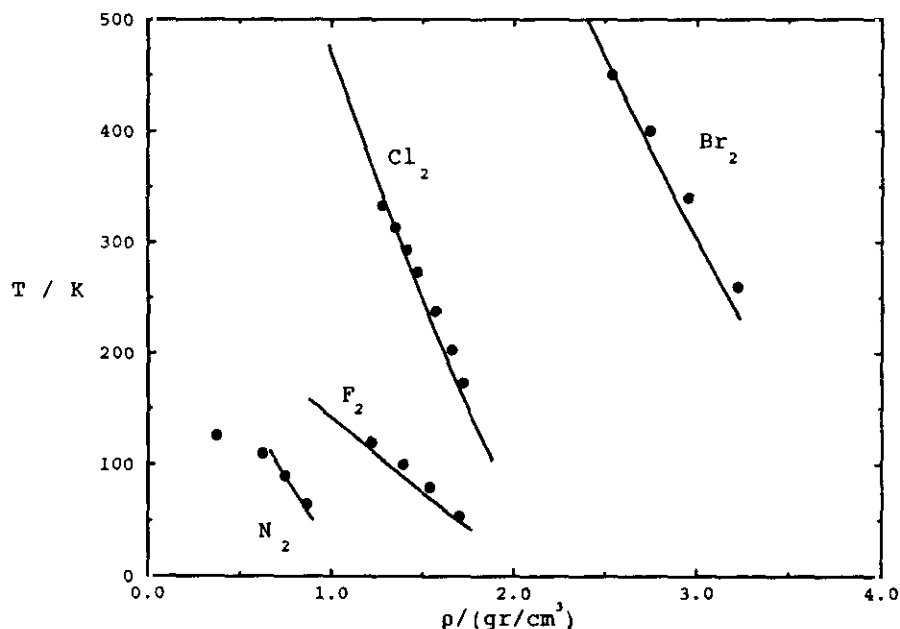


Figura 7.6: Curvas pseudoespinales obtenidas mediante la teoría HNC para el potencial LJ/asoc en el límite de asociación completa (líneas), comparadas con resultados experimentales [Singer y col. (1977-1980)] de la rama líquida de la curva de coexistencia líquido-vapor, de varias moléculas diatómicas homonucleares (círculos).

7.4 Obtención de la coexistencia líquido-vapor mediante simulación MC en el colectivo Gibbs

El análisis de las líneas pseudoespinodales y de no solución permite describir cualitativamente la dependencia de las propiedades de coexistencia con los parámetros del modelo. Sin embargo una discusión cuantitativa y la comparación con sistemas reales, precisa un conocimiento más preciso del diagrama de fases. La técnica de MC en el colectivo Gibbs (GEMC), representa una alternativa adecuada para alcanzar este objetivo. En cuanto a las especificidades de la simulación que surgen principalmente por el carácter asociativo del hamiltoniano, nos remitimos a la discusión que en este sentido se presentó en el apartado sección 4.3.3.

El análisis de las líneas pseudoespinodales sugiere que la asociación química induce una alta asimetría de la región de estabilidad del sistema. Parece pues interesante comprobar si efectivamente la característica de la asimetría aparece también en el diagrama de fases del modelo. Para este estudio se ha escogido un caso representativo del modelo LJ/asoc, la reacción homogénea para $D_e^* = 0$. La elección está basada en las conclusiones alcanzadas en secciones previas de este capítulo, donde se ha demostrado que D_e modifica aspectos cuantitativos asociados al modelo pero no altera la física esencial del problema.

En la figura 7.7 se representa la evolución de la densidad en una simulación GEMC típica de un sistemas asociativo. En estas simulaciones se han empleado muestras de 300-500 partículas. En el apéndice E se recogen resultados numéricos de las densidades de

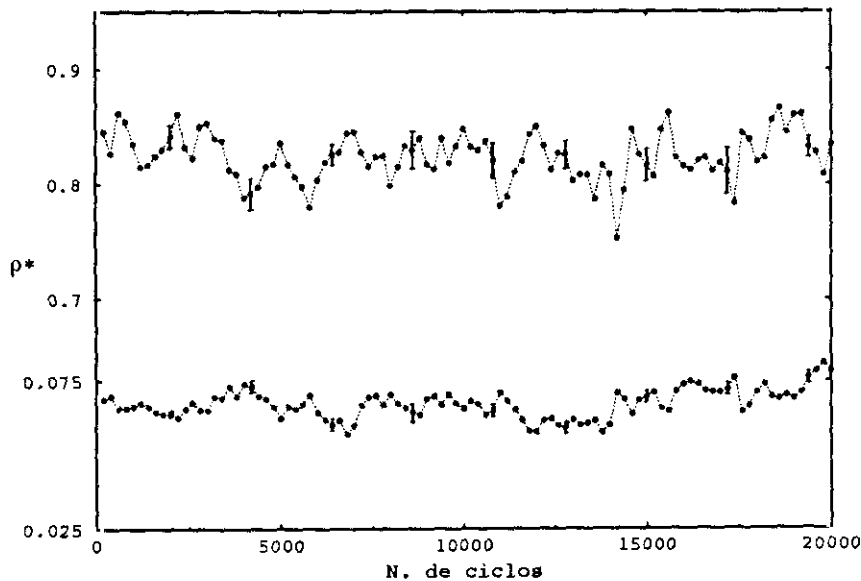


Figura 7.7: Evolución de las densidades del líquido y del vapor para la distancia de enlace $L^* = 0.7$ y reacción homogénea, a la temperatura $T^* = 1.10$. Cada punto representa un subpromedio sobre 200 ciclos y las barras de error la desviación estándar asociada al subpromedio en que aparecen.

coexistencia, así como de otras propiedades. La figura 7.8 muestra los resultados de la curva de coexistencia para distintas distancias de enlace. Se han incluido como referencia las líneas pseudoespinales y de no solución predichas por la teoría HNC. Los datos de simulación confirman la tendencia apuntada en la sección anterior por los resultados teóricos. El acortamiento de la distancia de enlace conduce a una disminución de la zona de estabilidad de la fase líquida. Aparentemente la línea pseudoespinal da una buena descripción de la rama líquida de algunos sistemas como el $L^* = 0.7$. No obstante este resultado se ha de interpretar más como una coincidencia que como una virtud de la teoría. Nótese por ejemplo como la curva pseudoespinal se encuentra por encima de la curva de coexistencia para $L^* = 0.45$ mientras que está por debajo en el caso del sistema LJ. Hay que resaltar en cualquier caso que la curva pseudoespinal reproduce a un nivel cualitativo todas las tendencias observadas en las curvas de coexistencia, como el cambio de pendiente observado en la rama líquida del sistema $L^* = 0.7$ para temperaturas menores que $T^* = 1.1$.

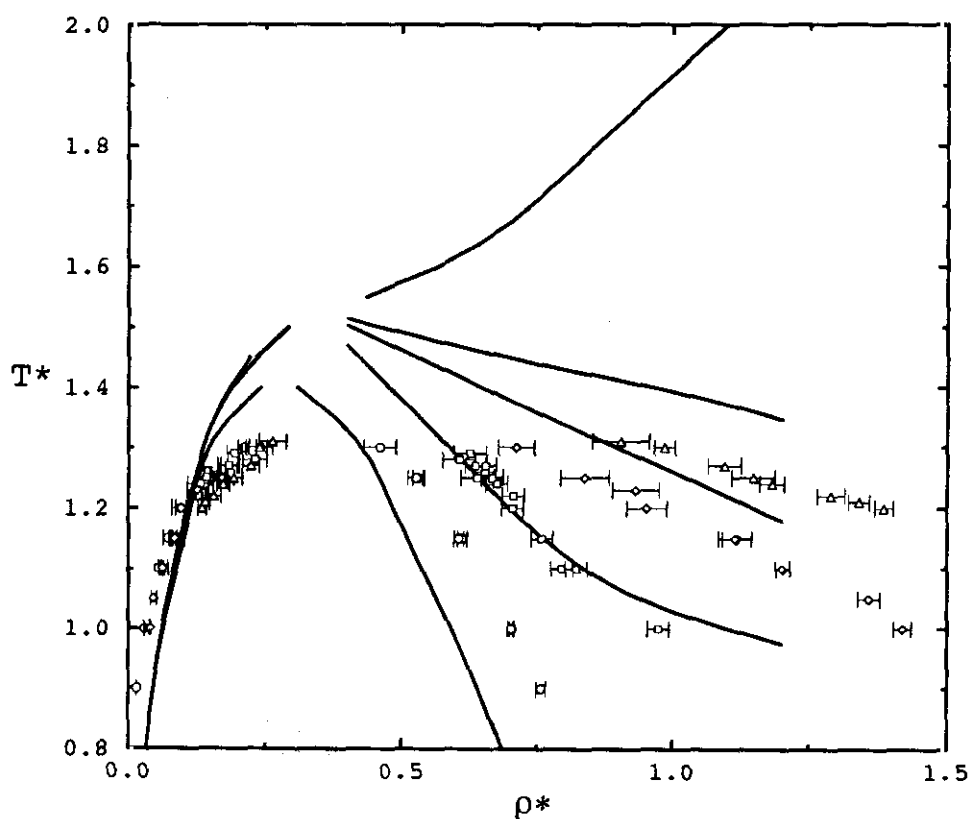


Figura 7.8: Curvas de coexistencia líquido-vapor en función de la distancia de enlace, L^* , para la reacción homogénea y $D_e^* = 0$. Los símbolos representan resultados de simulación GEMC; círculos, modelo Lennard-Jones; cuadrados, $L^* = 0.7$; diamantes, $L^* = 0.5$ y triángulos, $L^* = 0.45$. Las líneas representan las curvas pseudoespinales y de no solución predichas por la teoría HNC para el sistema Lennard-Jones, y sistemas con distancias de enlace, $L^* = 0.7$, $L^* = 0.5$, $L^* = 0.45$ y $L^* = 1/3$.

La simulación GEMC de sistemas con distancias de enlace $L^* = 1/3$ está caracterizado por la ausencia de convergencia en las densidades, que se manifiesta en un crecimiento y decrecimiento continuado de las fases densa y de vapor. El análisis conjunto de los datos de simulación y teóricos permite concluir que muy probablemente este sistema no presenta fase líquida estable en el rango de densidades aquí estudiado. No se puede descartar la existencia de una fase líquida a una densidad muy elevada, $\rho^* > 1.6$, que estaría constituida fundamentalmente por moléculas (trímeros y tetrámeros) de forma que la inestabilidad apuntada por la curva pseudoespínodal sería indicativa de una transición a ése líquido molecular. Este idea parece bastante razonable teniendo en cuenta el comportamiento observado en la reacción heterogénea, donde se produciría una transición líquido-líquido, siendo el líquido de alta densidad un sistema molecular.

7.4.1 Leyes de escala

El comportamiento crítico se puede expresar matemáticamente en términos de un desarrollo en serie cuyos exponentes determinan la clase de universalidad a la que pertenecen los sistemas. Una expresión que relaciona la diferencia de las densidades de coexistencia, $\Delta\rho_r = (\rho_l - \rho_v)/\rho_c$ con la distancia de la temperatura a su valor crítico, $\Delta T_r = (T - T_c)/T_c$ es la propuesta por Wegner (1972),

$$\Delta\rho_r = C_0|\Delta T_r|^\beta(1 + C_1|\Delta T_r|^\Delta + C_2|\Delta T_r|^{2\Delta} + \dots) \quad (7.4)$$

donde l y v hacen referencia a la fase líquida y a la fase de vapor, y el subíndice c denota las propiedades en el punto crítico. El exponente crítico β adopta los valores 0.5 y 0.325 para las clases de universalidad, clásica e Ising respectivamente. Posteriormente se emplearán estos valores para el ajuste de las curvas de coexistencia mediante las leyes de escala. El estudio de la región crítica mediante GEMC es bastante difícil, así que el análisis se ha de restringir a una zona relativamente alejada de la crítica. Sin embargo, en estas condiciones la serie de Wegner es divergente [Pitzer (1995)], por lo que normalmente ésta se trunca en el primer término. En tal caso β no representa el exponente crítico verdadero, si bien la expresión resultante es útil para describir diferentes sistemas simples (véase por ejemplo [Johnson y Gubbins (1992), Vega, L. y col. (1992), Green y col. (1994)]). Así pues las ecuaciones a emplear se reducen a la conocida ley del diámetro rectilíneo [Rowlinson y Swinton (1982)],

$$\frac{\rho_l^* + \rho_v^*}{2} = A + BT^* \quad (7.5)$$

y a la ley de escala para la densidad [Rowlinson y Widom (1982)],

$$(\rho_l^* - \rho_v^*)^{\frac{1}{\beta}} = C - DT^* \quad (7.6)$$

donde $T_c^* = C/D$. La figura 7.9 muestra la ley de escala de la densidad (ecuación 7.6) obtenida empleando los datos de coexistencia de la simulación GEMC. Se han utilizado los exponentes $\beta = 0.5$, correspondiente a la clase de universalidad tipo clásica o de campo medio, y $\beta = 0.325$ para la del tipo Ising [Pitzer (1995)]. Los coeficientes, A, B, C y D,

obtenidos de los ajustes de los resultados de GEMC a las ecuaciones (7.5) y (7.6), se recogen en la tabla 7.1. En lo que respecta a distancias de enlace cortas, $L^* = 0.45-0.5$, el exponente tipo Ising da lugar a un hábito para la ley de escala que claramente se aparta del lineal. Por el contrario la aplicación de la ley de escala con un exponente clásico muestra que los datos de simulación siguen el comportamiento lineal esperado. Como comparación digamos que el potencial LJ cumple la ley de escala (7.6) para el exponente $\beta = 0.325$ y no para el $\beta = 0.5$. En lo que respecta a la distancia de enlace más grande, $L^* = 0.7$, ambos exponentes dan lugar a un comportamiento lineal. El punto a temperatura $T^* = 1.0$, se desvía significativamente del hábito rectilíneo y se ha ignorado en la regresión. Esta desviación está relacionada con el cambio de pendiente que presenta el sistema en la rama líquida y parece indicar que existe un cambio importante en las propiedades de coexistencia a bajas temperaturas. La conclusión general es que un exponente clásico es adecuado en la descripción de la curva de coexistencia para distancias de enlace cortas, si bien a mayores L^* , ambos exponentes describen adecuadamente la curva de coexistencia. Hay que tener en cuenta que la definición de las leyes de escala está basada en un desarrollo en serie que es correcto estrictamente en las proximidades del punto crítico. Los exponentes aquí obtenidos no representan los exponentes críticos reales, para cuya obtención sería preciso examinar la curva de coexistencia en la vecindad inmediata del punto crítico, análisis que no es posible desde un punto de vista práctico empleando la técnica GEMC. En cualquier caso los exponentes empleados más arriba dan información sobre la asimetría de la curva de coexistencia, y en este sentido muestran ser muy útiles.

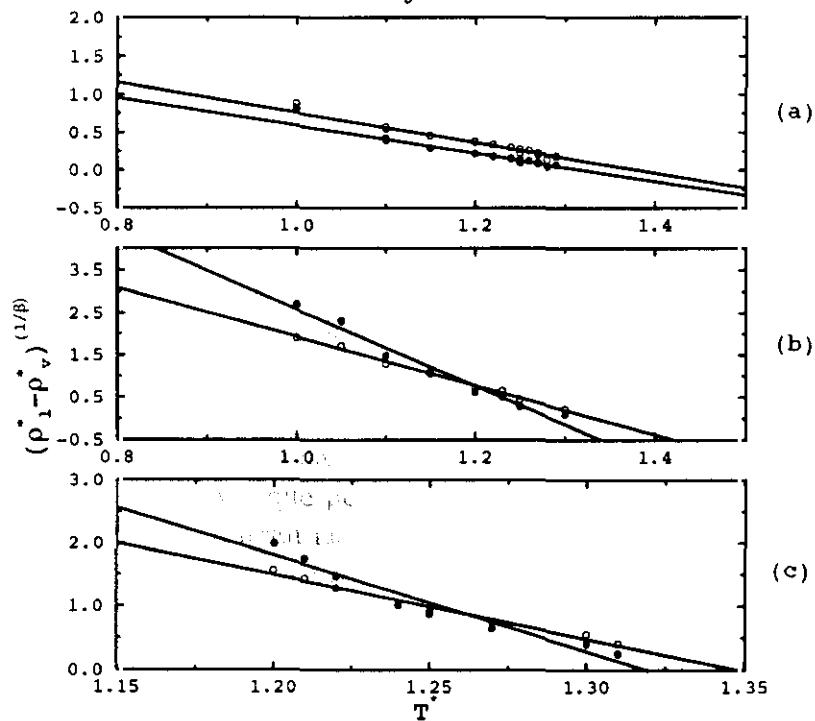


Figura 7.9: Ajuste de los datos de simulación a la ley de escala 7.6 para las distancias de enlace (a) $L^* = 0.7$, (b) $L^* = 0.5$ y (c) $L^* = 0.45$. Los círculos blancos representan el ajuste con $\beta = 1/2$ y los negros $\beta = 0.325$.

Tabla 7.1: Valores de las constantes de la ley de diámetro rectilíneo (7.5) y la ley de escala (7.6), obtenidos a partir de las simulaciones GEMC de los sistemas representados en la figura 7.8.

L^*	A	B	$\beta = 0.5$				$\beta = 0.325$			
			C	D	T_c^*	ρ_c^*	C	D	T_c^*	ρ_c^*
LJ	0.51	-0.14	-	-	-	-	1.26	0.97	1.30	0.33
0.7	0.58	-0.14	2.74	1.98	1.38	0.39	2.42	1.83	1.32	0.40
0.5	1.63	-0.90	7.71	5.78	1.33	0.43	11.63	9.05	1.29	0.47
0.45	2.54	-1.49	13.60	10.09	1.35	0.53	20.00	15.15	1.32	0.57

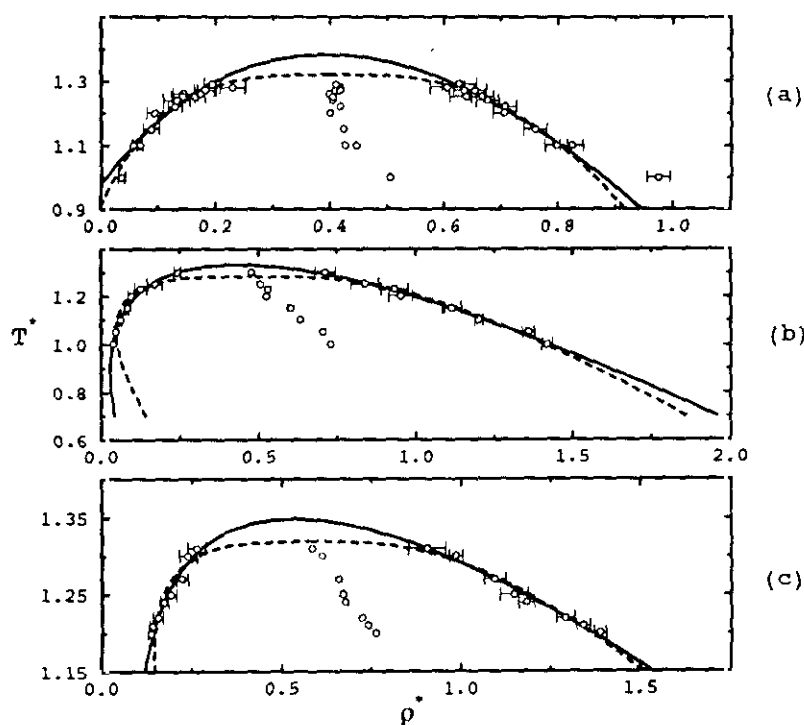


Figura 7.10: Datos de coexistencia líquido-vapor obtenidos mediante GEMC y curvas de coexistencia calculadas empleando las expresiones (7.5) y (7.4) y los coeficientes de la tabla 7.1. Se consideran los exponentes $\beta^* = 0.325$ (líneas discontinuas), $\beta = 0.5$ (líneas continuas) y las distancias de enlace (a) $L^* = 0.7$, (b) $L^* = 0.5$, (c) $L^* = 0.45$.

Teniendo en cuentas las leyes de escala 7.5 y 7.6 y los valores de las constantes obtenidos a partir de los datos de GEMC, se han representado en la figura 7.10 las curvas de coexistencia de los diferentes sistemas. En esta gráfica aparece más claramente la dependencia de la curva ortobárica con el exponente β . Como era de esperar, para distancias de enlace cortas, $L^* = 0.45$ y 0.5 , el exponente $1/2$ reproduce correctamente los resultados de simulación, mientras que un exponente tipo Ising da lugar a diferencias significativas. Esta misma representación para el sistema $L^* = 0.7$ muestra que ambos exponentes reproducen

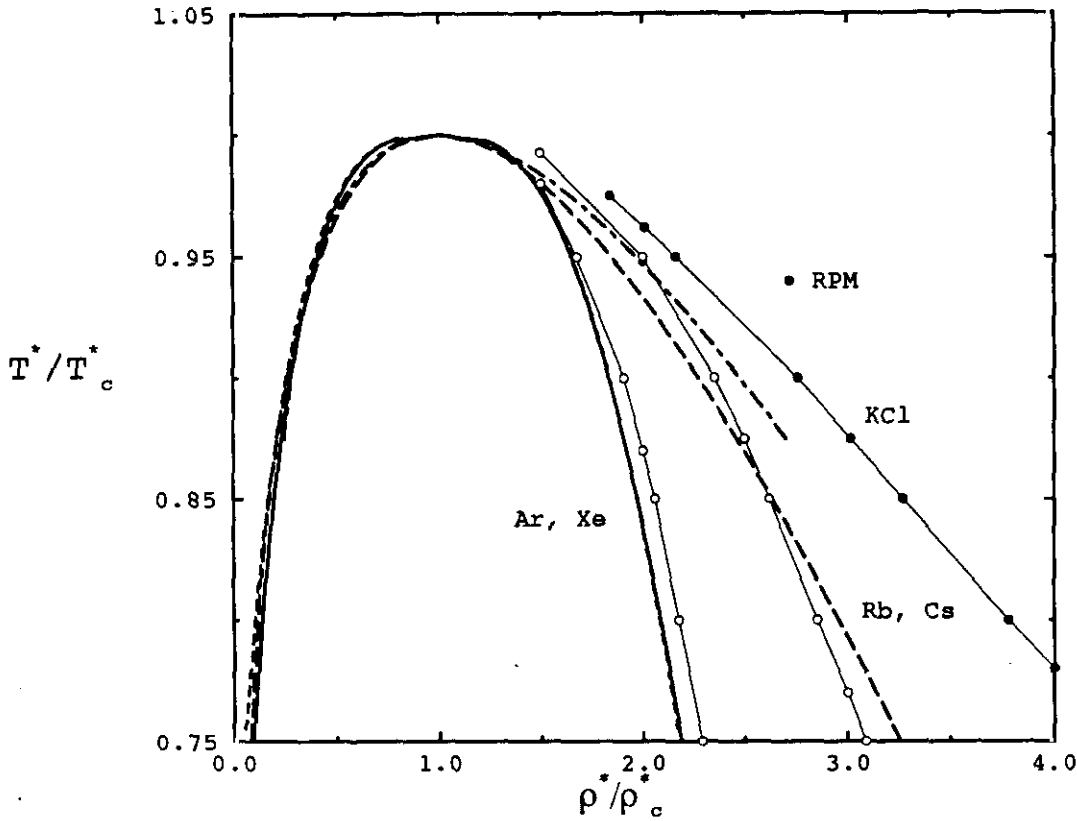


Figura 7.11: Temperatura reducida T^*/T_c^* en función de la densidad reducida ρ^*/ρ_c^* . Las líneas continuas representan el sistema LJ ($\beta = 0.325$), trazos cortos $L^* = 0.7$ ($\beta = 0.325$), trazos largos $L^* = 0.5$ ($\beta = 0.5$) y trazos-puntos $L^* = 0.45$ ($\beta = 0.5$).

correctamente la curva de coexistencia. En lo que respecta a las propiedades críticas, a la vista de la tabla 7.1 se puede concluir que el aumento de L^* conduce a una disminución de la densidad crítica. Sin embargo, el efecto más importante de la variación de L^* , está relacionado con la asimetría de la curva de coexistencia, tanto mayor cuanto menor es L^* .

Conocidos los valores de la temperatura y densidad críticas se pueden representar las curvas de coexistencia de una forma alternativa, que pone de relieve las diferencias entre los distintos sistemas. En la figura 7.11 se muestran las líneas ortobáricas de los modelos, LJ y LJ/asoc. Para el modelo LJ y el caso $L^* = 0.7$ del LJ/asoc, se ha empleado un exponente Ising, mientras que para $L^* = 0.45$ y 0.5 , se ha utilizado el exponente clásico. Se han incluido asimismo las curvas de coexistencia de diferentes sistemas reales; gases nobles Ar, Xe; metales líquidos, Rb, Cs y sistemas iónicos, KCl. Se ha representado también un punto de la curva de coexistencia del RPM [Orkoulas y Panagiotopoulos (1994)]. El potencial LJ/asoc conduce a curvas de coexistencia similares a las de sistemas tan dispares como los mostrados en la figura 7.11. El hecho que una de las características esenciales de metales líquidos y sistemas iónicos, sea la importancia de los efectos asociativos incita a pensar que la asimetría de las curvas de coexistencia está relacionada con el carácter asociativo de los

sistemas. Recientemente Tarazona y col. [Tarazona y col. (1996)] han estudiado el diagrama de fases del Cs. Estos autores concluyen que la asimetría se debe al carácter no aditivo de las interacciones consideradas en el sistema. En nuestro caso obtenemos un comportamiento similar al del Cs, pero empleando un potencial par aditivo. No se puede despreciar sin embargo la importancia de los efectos aditivos en metales líquidos, que efectivamente están presentes. Sin embargo como reconocen estos mismos autores los efectos de agregación son más importantes en metales líquidos que en sistemas simples, hecho que sí contempla el potencial LJ/asoc propuesto en este trabajo.

La violación de la ley de los estados correspondientes es un fenómeno bien conocido en el campo de los metales líquidos [Hensel (1990)]. Hensel ha observado que en el caso de sistemas como el Cs o el Rb, que presentan un alto grado de dimerización en la fase de vapor, las curvas de coexistencia presentan una gran asimetría respecto a sistemas simples (véase figura 7.11). En el caso de otros metales líquidos como el Hg en el que la agregación es poco importante la curva es mucho más simétrica.

En definitiva el modelo LJ/asoc es un potencial sencillo, que permite estudiar la influencia de la asociación en el equilibrio líquido-vapor de sistemas simples. Nuestros resultados muestran que la incorporación de un término asociativo conduce a una fenomenología muy rica. Desde diagramas de fase típicos de sistemas atómicos y moleculares, hasta diagramas de fase con dos puntos críticos, pasando por curvas de coexistencia que presentan similitudes notables con las observadas en metales líquidos y sistemas iónicos.

Capítulo 8

El agua

8.1 Introducción

Probablemente de todas las sustancias puras, el agua ha sido el sistema más estudiado dada su importancia y su carácter indispensable como medio en el que se desarrolla la vida. Lógicamente este carácter de medio vital se debe a su abundancia, presente en la Tierra en sus tres estados, vapor, líquido y sólido. La enorme abundancia del agua ha hecho de la misma un objeto central de la filosofía del hombre a lo largo de los siglos. Los Pitagóricos definieron los “elementos” constituyentes de la materia en términos de cinco sólidos regulares, el agua se identificó con uno de estos sólidos. Por otro lado en el contexto de las religiones naturales ha sido objeto frecuente de culto. Entre los babilonios se consideraba que el agua era la representación del dios Enki.

El agua ha sido y es relevante en diferentes áreas científicas como por ejemplo, química, geología o física por citar algunas. Es por tanto un sistema ideal para ser analizado desde un punto de vista pluridisciplinar. La investigación del agua se ha prestado en ocasiones a anécdotas curiosas como la existencia del poliagua propuesta por el científico soviético Deryaguin. Este llamémoslo descubrimiento motivó una enorme cantidad de teorías que explicaban unos resultados experimentales que a la postre resultaron ser erróneos ¹. Desde la primera interpretación de este líquido dada por Bernal y Fowler hace seis décadas [Bernal y Fowler (1933)], su estudio se ha visto enormemente enriquecido tras el desarrollo de las técnicas de simulación, en especial la Dinámica Molecular. Otras alternativas como las teorías de celda o de red, o modelos de percolación han sido muy útiles en la explicación de propiedades que son únicas del agua, si bien su mayor debilidad reside en que cada modelo resalta sólo algunos de los múltiples aspectos presentes en el agua. A lo largo de estos años se ha generado una enorme cantidad de información sobre al agua. Los trabajos más representativos se recogen en referencias clásicas como *The structure and properties of water* de Eisenberg y Kauzmann (1969), la monografía *Water a Comprehensive Treatise* [Franks (1972)], o monografías más recientes [Neilson y Enderby (1985), Franks (1985), Dore (1991), Ohmine y Tanaka (1993)]. Para en-

¹En la edición de 1970 del excelente libro *Modern Electrochemistry* de Bockris y Reddy se puede encontrar una nota (pág. 76, Vol.I) que hace referencia a la existencia de un tipo de agua que tendría un punto de ebullición más alto y un punto de fusión más bajo que el agua normal.

tender realmente el enorme esfuerzo que se ha dedicado y que aún se habrá de dedicar a este sistema, conviene en este punto hacer balance acerca de las propiedades que hacen del agua un sistema singular en muchos sentidos.

8.2 El agua, un líquido anómalo

En este apartado damos cuenta de algunas de las propiedades que hacen del agua un líquido único.

- **Numerosas formas polimorfas de hielo.** [Eisenberg y Kauzmann (1969), Ross (1985)] La congelación del agua a presión atmosférica da lugar a la fase de hielo conocida como hielo exagonal (Ih). La condensación del vapor a bajas temperaturas conduce a la fase cúbica (Ic) un polimorfo muy similar al exagonal, que presenta esencialmente la misma densidad que éste. El incremento de la presión resulta en un gran número de polimorfos que se denominan hielo II, III, V, VI, VII, VIII y IX. La variedad de hielo IV fue encontrada por Bridgeman en el caso del D₂O, pero no ha sido confirmada posteriormente.

Quizá la característica más importante de todas estas variedades de hielo es el bajo empaquetamiento en el que se organizan las moléculas. Como ha apuntado Stillinger [Stillinger (1975)] no sería raro que se encontraran otras fases bajo presiones extremadamente grandes. El gran número de fases de hielo sugiere que las interacciones implicadas en el agua deben ser bastante complicadas en comparación con las correspondientes a sistemas simples como el argón.

- **Temperatura de fusión, ebullición y temperaturas críticas.** El agua presenta valores anormalmente altos de éstas propiedades, en comparación con otras sustancias de peso molecular similar tales como, nitrógeno, dióxido de carbono, metano, ..., etc. Asimismo en términos de las fuerzas de dispersión el punto de ebullición del agua sería del orden de -75 ° C, en comparación con el observado experimentalmente 100 ° C [Luck (1991)]. Buena parte de este comportamiento anómalo se debe a la interacción de enlace de hidrógeno cuya contribución a la energía de vaporización es del orden de 7.4 Kcal/mol, es decir 2/3 de la energía total. A esto hay que añadir el pequeño tamaño de la molécula de agua que se traduce en un alto contenido energético por unidad de volumen.
- **Contracción del líquido respecto al sólido durante la fusión y máximo de densidad del agua.** En condiciones de presión atmosférica el sólido experimenta durante la fusión una contracción de $\approx 1.64 \text{ cm}^3$ al pasar de hielo a agua líquida. Esta propiedad es poco corriente aunque se ha observado en otras sustancias como el germanio, bismuto y en ⁴He para una temperatura próxima a 0 K. La contracción observada al fundir el hielo se sigue experimentando en el líquido hasta una temperatura de 4.0 °C [Lide (1990)], al que sigue un incremento del volumen molar. La temperatura a la que se observa el máximo de densidad decrece por efecto de la presión. Por ejemplo a 190 bares aparece a 0 °C. Otro factor que influye es la sustitución

isotópica. Para el D_2O el máximo se observa a $11.19\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que para el T_2O aparece a $13.40\text{ }^\circ\text{C}$. La sustitución isotópica conlleva un fortalecimiento del enlace de hidrógeno que da lugar a temperaturas de fusión ligeramente más altas [Luck (1991)].

- **Variación de la viscosidad bajo presión.** Por debajo de $30\text{ }^\circ\text{C}$ el efecto inicial de la compresión es incrementar la fluidez del líquido, lo que se refleja en una mayor conductividad electrolítica, comportamiento que está en contra de lo observado en la mayoría de los disolventes.
- **Mínimo en la compresibilidad isoterma.** Ante un aumento de la temperatura un líquido normalmente se vuelve más compresible. Sin embargo a presión atmosférica el agua presenta un mínimo en la compresibilidad isoterma aproximadamente a $46\text{ }^\circ\text{C}$. A alta presión este fenómeno desaparece.
- **Alta capacidad calorífica.** El agua presenta calores específicos más altos que la mayoría de las sustancias de su tamaño. Por ejemplo a $20\text{ }^\circ\text{C}$ $C_p = 4.18\text{ J/g}$ para el agua en comparación con 2.39 del metanol. Como ha indicado Luck (1991) los mamíferos somos termostatos eficientes gracias a una combinación adecuada de una alto calor de evaporación y alta C_p .
- **Alta constante dieléctrica, $\epsilon = 78.3$.** [Robinson y Stokes (1959)]. Este valor resulta de la tendencia de las moléculas a alinear sus momentos dipolares, y de efectos de polarización entre moléculas vecinas. Es importante destacar que la constante dieléctrica confiere al agua muchas de las características importantes que posee como disolvente. No obstante hay que tener en cuenta que existen otras sustancias que presentan constantes dieléctricas similares pero una estructura química muy diferente. Ejemplos de tales disolventes son la formamida (109.5), N-metilacetamida (165.5) o cianuro de hidrógeno (118.3) [Robinson y Stokes (1959)].

8.3 Propiedades de la molécula de agua

La molécula de agua es angular y presenta la simetría C_{2v} . Los tres núcleos se encuentran en los vértices de un triángulo isósceles con una distancia entre el O y el H de 0.9576 \AA y un ángulo \widehat{HOH} de 104.48 ° [Buckingham (1985)]. La proximidad de este valor al ángulo tetraédrico, 109.47 ° , es fundamental en la constitución de la red tridimensional de enlaces de hidrógeno que es característica del agua. El centro de masas de la molécula está desplazado 0.06563 \AA en la dirección de la bisectriz del ángulo \widehat{HOH} . La distribución de cargas en la molécula viene dictada por el teorema de Hellmann-Feynman [Atkins (1989)]. Esto se traduce en que la carga se distribuye a lo largo de los enlaces OH y en el interior del triángulo isósceles. El momento dipolar del agua en fase de vapor es $\mu = 1.8546 \pm 0.0004$ Debyes [Dyke y Muentner (1973), Clough y col. (1973)], y apunta en la dirección de la bisectriz del ángulo \widehat{HOH} .

Dado que el agua es una molécula triatómica no lineal, ésta presenta tres modos normales de vibración. Dos de estos modos son simétricos, de tensión (Fig. 8.1-b) y flexión (Fig. 8.1-a), y alteran el ángulo y distancias de enlace, pero conservando la simetría C_{2v} de

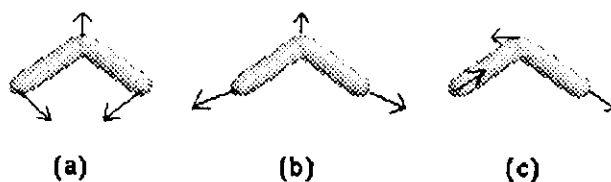


Figura 8.1: Ilustración de los tres modos normales de vibración de la molécula de agua. (a) Flexión simétrica (1594.6 cm^{-1}), (b) Tensión simétrica (3656.65 cm^{-1}) y (c) Tensión asimétrica (3755.79 cm^{-1}) [Benedict y col. (1956)].

la molécula. El tercer modo normal, tensión asimétrica (Fig. 8.1-c), implica movimientos a lo largo de las direcciones de enlace OH, si bien estos se dan fuera de fase. El incremento de la masa del isótopo de hidrógeno tiene el efecto de disminuir la frecuencia de vibración y la sustitución incompleta, HDO, elimina el carácter simétrico de los modos.

La superficie de energía potencial que da lugar a las vibraciones se puede expresar dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, en función de los cambios de las coordenadas normales, representadas por el ángulo de enlace ($\Delta\beta$) y las distancias de enlace ($\Delta r_1, \Delta r_2$). Teniendo en cuenta que el desplazamiento respecto a la posición de equilibrio es pequeño, es lícito proceder a un desarrollo en serie de la energía potencial,

$$U = \frac{1}{2}f_r[(\Delta r_1)^2 + (\Delta r_2)^2] + \frac{1}{2}f_\beta(r_e\Delta\beta)^2 + f_{rr}\Delta r_1\Delta r_2 + f_{r\beta}(r_e\Delta\beta)[\Delta r_1 + \Delta r_2] + \dots \quad (8.1)$$

siendo r_e la distancia de equilibrio OH, 0.9576 \AA . Los valores de las cuatro constantes armónicas son los siguientes (en mdinas/ \AA) [Meister y Cleveand (1946)],

$$\begin{aligned} f_r &= 8.428 \\ f_\beta &= 0.768 \\ f_{rr} &= -0.105 \\ f_{r\beta} &= 0.252 \end{aligned}$$

En la expresión (8.1) no se han considerado las contribuciones anarmónicas. Sin embargo dada la pequeña masa de los isótopos de hidrógeno no se puede despreciar esta contribución si se requiere un tratamiento exacto. En el capítulo 9 consideraremos la inclusión del término anarmónico,

$$\frac{f_{rrr}}{r_e}(\Delta r_1^3 + \Delta r_2^3) \quad (8.2)$$

con el valor $f_{rrr} = -9.977 \text{ mdinas/\AA}^2$ (ver por ejemplo [Jancsó y Bopp (1983)]). Una cuestión interesante es la referente al estado de vibración en que se encuentran las moléculas de

agua a temperatura ambiente. La energía correspondiente a esta temperatura es del orden de 207 cm^{-1} que es mucho menor que las frecuencias de vibración de la molécula de agua (ver Figura 8.1). Esto significa que las moléculas permanecen en el estado fundamental a temperaturas del orden de 25° C . En lo que se refiere a los modos rotacionales se puede considerar que a temperatura ambiente la molécula rota libremente.

8.4 El enlace de hidrógeno

El estudio del dímero (H_2O)₂ es especialmente relevante ya que presenta una de las características que explican muchas de las propiedades referidas en la sección 8.2, el *enlace de hidrógeno*. La estructura del dímero ha sido analizada experimentalmente por diferentes autores [Bolander y col. (1969), Gebbie y col. (1969), Odutola y Dyke (1980), Fillery-travis y col (1983)]. Los cálculos *ab initio* [Stillinger (1975), Kim y col. (1992)] coinciden con las observaciones experimentales en la existencia de un enlace de hidrógeno prácticamente lineal con pequeña distorsión de la geometría molecular. En la figura 8.2 se muestra la configuración de equilibrio de mínima energía del dímero de agua. Los protones de la molécula aceptora se encuentra en un plano perpendicular al plano de simetría del dímero con un ángulo $\theta \approx 57^\circ$, y $\alpha \approx 6^\circ$.

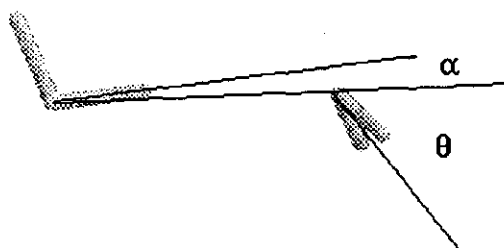


Figura 8.2: Configuración de mínima energía del dímero (H_2O)₂.

La energía de interacción del dímero en la configuración óptima es del orden de 5.5-7 Kcal/mol que es bastante alta si tenemos en cuenta que la energía de vaporización del líquido es del orden de 9.9 Kcal/mol. Una de las características más importante de la interacción de enlace de hidrógeno es su fuerte carácter anisotrópico. Precisamente este carácter hace que la configuración representada en la figura 8.2 no sea la única que da origen a un dímero estable [Luck (1991)].

Hasta ahora hemos visto que una propiedad tan importante en el agua como es el enlace de hidrógeno surge al nivel del dímero. Sin embargo el estudio cuantitativo de las fases condensadas del agua requiere la consideración de efectos no aditivos. Basándose en datos de difracción de rayos-X, Narten [Narten (1972)] propuso el modelo que se ilustra en

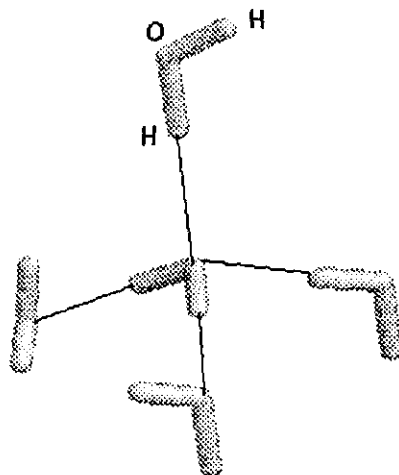


Figura 8.3: Ilustración de la estructura tetraédrica existente en el agua.

la figura 8.3. Las moléculas se disponen en una estructura tetraédrica, en la que cuatro moléculas ocupan los vértices del tetraedro y forman enlaces de hidrógeno con una molécula adicional situada en el centro del mismo. Las moléculas que se encuentran en los vértices pueden formar enlaces de hidrógeno adicionales, participando todas ellas de cuatro enlaces de hidrógeno en la misma forma que la molécula central. De esta manera se forma una estructura tridimensional interconectada mediante enlaces de hidrógeno. Se ha comprobado que la introducción de una interacción de tres cuerpos (no aditiva en pares) estabiliza la estructura de enlaces de hidrógeno. De hecho esta interacción da cuenta del fortalecimiento de subsiguientes enlaces de hidrógeno una vez que el primero ha sido formado. Esto es lo que frecuentemente se denomina *efecto cooperativo*, que fue introducido por Frank y Wen [Frank y Wen (1957), Frank (1958)]. En cualquier caso la descripción de la estructura del dímero y del trímero de agua se puede hacer de forma bastante fidedigna empleando potenciales pares efectivos, como han demostrado Lemberg y Stillinger (1975), resultado bastante alentador si se pretende modelar el líquido utilizando exclusivamente potenciales de este tipo. En las siguientes secciones se propone un potencial par aditivo que sigue esta filosofía.

8.5 Modelado mecano-estadístico del agua

Uno de los primeros estudios de la estructura del agua se debe a Bernal y Fowler (1933). Estos autores propusieron un modelo del agua basándose en información experimental obtenida mediante difracción de rayos-X. El modelo de Bernal y Fowler considera que todas las moléculas forman parte de la red de enlaces de hidrógeno. Diferentes autores introdujeron

mejoras sobre este modelo [Morgan y Warren (1938)] pero conservando el aspecto esencial de la existencia de una red de enlaces de hidrógeno extendida a todo el sistema. En cierta forma estos trabajos son los precursores de los denominados modelos continuos que estudiaría en detalle Pople (1951). Frank y Wen (1957) sentaron las bases de los modelos de mezcla, que consideran el agua como una mezcla de monómeros y unidades moleculares en cuya constitución intervienen enlaces de hidrógeno. El equilibrio entre estas dos especies depende del estado termodinámico, es decir, de la presión y temperatura. Frank y Wen postularon que la formación de los enlaces de hidrógeno es un proceso de tipo cooperativo. Así, cuando un enlace se rompe, el agregado del que formaba parte ése enlace se disgrega. La presencia de solutos ya sean cargados o neutros, alteran la estructura y por tanto favorecen o desfavorecen la formación de enlaces. De esta idea proviene la clasificación de los iones en promotores o destructores de la estructura. La idea propuesta por Frank y Wen fue desarrollada por Nemethy y Scheraga (1962) quienes la emplearon para calcular propiedades termodinámicas del líquido. Otros trabajos relacionados se deben a Pauling (1959) quien puso de relieve la importancia de los clatratos en la estructura del agua.

Otras aproximaciones que se han aplicado al estudio del agua son las basadas en las teorías de red. Las moléculas pueden tomar una serie discreta de orientaciones y posiciones que determinan la interacción considerada en la teoría. La teoría fue diseñada en principio para el estudio de transiciones de fase de moléculas esféricas o altamente simétricas [Lee y Yang (1952)]. En estas últimas, la esfericidad surge como consecuencia de la rotación de las moléculas. Entre los formalismos basados en la teoría de red cabe mencionar las aproximaciones de Fleming-Gibbs (1974a,1974b), Bell (1972) junto con aplicaciones más recientes [Sastry y col. (1993), Besseling y Sheutkens (1994)]. En muchas de estas aproximaciones la característica que se trata de reproducir es la ilustrada en la figura 8.3, dando cuenta de esta forma del enlace de hidrógeno. Sin lugar a dudas el mérito de estas teorías reside no tanto es su capacidad de predicción cuantitativa como en la posibilidad de aislar fácilmente los efectos que dan origen al comportamiento anómalo del agua. Por ejemplo la teoría de Bell, que introduce interacciones de tres cuerpos en su formulación, permite proponer desde un punto de vista termodinámico un mecanismo que explica porqué fases como la del hielo VII están relegadas a condiciones de alta presión. Asimismo reproduce cualitativamente el máximo de densidad y el mínimo de compresibilidad del agua.

Las teorías de celda permiten avanzar en la descripción teórica del líquido y obtener una representación que se aproxima al continuo. Estos modelos intentan contemplar la rápida variación que experimentan los potenciales intermoleculares cuando las moléculas se mueven fuera de las posiciones de red. Una ventaja asociada a estos tratamientos es la posibilidad que ofrecen de investigar el carácter dinámico del sistema, en especial el referente a tiempos cortos. Normalmente estas teorías describen las interacciones moleculares de forma detallada. Un ejemplo de ello es la teoría de Weres-Rice (1972) que emplea el potencial par efectivo BNS (ver por ejemplo [Stillinger y Rahman (1974)]). Esta aproximación reproduce la evolución con la temperatura de la energía libre de Gibbs, así como de la entalpía y entropía, en algunos casos incluso a un nivel cuantitativo.

Stanley y Teixeira (1980) han propuesto una alternativa diferente, basada en la teoría de percolación, que permite estudiar la conectividad de la red de enlaces de hidrógeno. Con esta teoría se han podido reproducir varias anomalías del líquido además de servir de base

para explicar ciertos aspectos dinámicos que dependen en gran medida de la coordinación de la molécula de agua en el líquido. No obstante algunos autores han notado que este modelo no contempla las correlaciones de largo alcance asociadas a la red de enlaces de hidrógeno. Estas correlaciones juegan un papel esencial en el agua, en el régimen de bajas temperaturas [Angell (1983), Angell (1988), Walrafen y Chu (1992)].

El estudio mecano-estadístico del agua cambió drásticamente a partir de la primera simulación que realizaron Rahman y Stillinger (1971), empleando Dinámica Molecular. En este trabajo se demostró que buena parte de las propiedades del agua se pueden reproducir empleando un potencial simple par aditivo. Así mismo se demostró que el agua no está compuesta de diferentes especies moleculares sino que la mayoría de las moléculas de agua están conectadas entre sí mediante enlaces de hidrógeno. Existen otras aproximaciones que han sido menos exploradas, fundamentalmente por la dificultad de tratar un hamiltoniano como el que conlleva la descripción del agua. Estamos hablando de las técnicas de ecuaciones integrales. En el capítulo 10 se muestra una alternativa teórica basada en la ecuación OZ que puede ser útil en el estudio del agua mediante estas técnicas.

Antes de terminar esta sección conviene decir que las simulaciones *ab initio*, iniciadas por Car y Parrinello (1985), representan la alternativa más rigurosa para analizar el problema del agua. Tienen la ventaja de proporcionar propiedades electrónicas [Laasonen y col. (1993)] aparte de las que se obtienen mediante una simulación de dinámica molecular convencional. Aunque estas técnicas están cada vez más extendidas, son todavía muy costosas en comparación con simulaciones clásicas empleando potenciales efectivos.

8.6 Modelos efectivos de interacción para el agua

Las aproximaciones más utilizadas en el estudio del agua líquida se basan en potenciales pares efectivos. Desde el potencial BNS que se empleó en los primeros estudio del agua mediante Dinámica Molecular [Rahman y Stillinger (1971)], se han propuesto gran cantidad de modelos. Los más representativos son los modelos rígidos, ST2 [Stillinger y Rahman (1974)], TIPS [Jorgensen (1981)], SPC [Berendsen y col. (1981)], SPCE [Berendsen y col. (1987)]. La mayoría de estos modelos se parametrizaron para dar una descripción adecuada de las propiedades termodinámicas del agua a temperatura ambiente y 1 atmósfera de presión. Un ejemplo es el TIP4P [Jorgensen y col. (1983)] que junto con el SPCE se considera actualmente como uno de los más exactos en la descripción de las propiedades del agua, no sólo en las condiciones de presión y temperatura referidas más arriba, sino también en un amplio intervalo de estas variables [Levesque y Weis (1995)]. Los métodos *ab initio* permiten calcular un potencial par empleando una base rigurosa. Sin embargo en esta aproximación se acusa de manera especial la no inclusión de correlaciones de más de dos cuerpos, que en el agua líquida juegan un papel importante. Debido a este hecho los modelos *ab initio* conducen normalmente a una descripción bastante pobre del líquido. No obstante se han publicado potenciales *ab initio* que incorporan efectos de tres y cuatro cuerpos [Wojcik y Clementi (1986)], que permiten mejorar la descripción del líquido si bien su empleo en simulación es bastante costoso. Se han estudiado otros modelos que incorporan una característica importante del agua como es la polarización [Stillinger y David (1978), Sprik y Klein (1988), Halley y col. (1993),

Wallqvist y Berne (1993), Dang (1992), Rick y col. (1994)] En algunos de estos modelos se emplean cargas que son variables, de forma que es posible la transferencia de carga de una molécula a otras.

La mayoría de los modelos de agua se construyen de forma que la geometría de la molécula es rígida, con lo que no se contempla un área importante de estudio como es el espectro vibracional del líquido y los posibles cambios que éste experimenta en función del medio, es decir, por efecto de solutos, adsorción, ..., etc. Se han propuesto diferentes modelos que incorporan la flexibilidad conservando en muchos casos la distribución de cargas de modelos rígidos. Ejemplos de éstos son los basados en el modelo SPC o SPCE [Toukan y Rahman (1985), Alejandre y col. (1995)] o el MCY [Lie y Clementi (1986)]. Algunos autores [Barrat y McDonald (1990), Wallqvist y Teleman (1991)] han comprobado que la flexibilidad conduce a una energía de vaporización más negativa, asimismo disminuye la presión, se produce una mayor localización de las moléculas, disminuye el coeficiente de difusión y aumenta el tiempo de correlación orientacional. Por otro lado el momento dipolar en el líquido se incrementa respecto al valor de la molécula aislada. No obstante en lo que se refiere a propiedades como el coeficiente de difusión se pueden encontrar resultados contradictorios [Smith y Haymet (1992)], es decir, la difusividad aumenta con la flexibilidad. En lo que se refiere a propiedades dieléctricas, la flexibilidad conduce a constantes dieléctricas más bajas y a tiempos de relajación de Debye más cortos [Smith y Haymet (1992)]. En cualquier caso estos resultados han de tomarse con ciertas reservas, ya que son muy sensibles a las peculiaridades del potencial.

Una alternativa diferente a las expuestas más arriba es la propuesta por Lemberg y Stillinger (1975). Ninguno de los modelos estadísticos, teorías de celda, modelos de red, y los potenciales efectivos empleados en Dinámica Molecular, permiten la disociación de la molécula, es decir el pH es infinito. Es bien sabido que a temperatura ambiente el agua está débilmente ionizada según el equilibrio $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$, siendo el pH = 7. Lemberg y Stillinger consideran un modelo de electrolitos para el agua, en el que las especies H y O son entidades individuales que pueden asociarse químicamente de forma espontánea dando lugar a moléculas de agua. Asimismo el proceso de disociación está permitido, de hecho es un proceso favorecido de forma natural desde un punto de vista térmico. El interés de este modelo no reside únicamente en la capacidad de disociación de la molécula, sino que tiene ventajas muy importantes basadas en la naturaleza atómica del problema. Los grados de libertad vibracionales de la molécula se pueden incluir a través de la curvatura de los potenciales efectivos OH y HH. La molécula, puesto que es flexible, puede responder de forma natural a los cambios inducidos por el entorno en que se encuentra. Por otro lado se contempla a un bajo nivel efectos de n-cuerpos, como la polarización. Las correcciones cuánticas [Stillinger (1975)] se pueden considerar de una forma mucho más simple, dado que la interacción es del tipo de fuerzas centrales². El hecho de tratar únicamente con potenciales de fuerzas centrales permite aplicar teorías convencionales del estado líquido, como la ecuación integral de Ornstein-Zernike. En este caso el problema a resolver es el de una mezcla binaria 2:1, en el que las especies pueden asociarse para dar moléculas. Éste es un problema del mismo tipo que los estudiados en los capítulos 5- 7, por lo que se puede

²La introducción de correcciones cuánticas en teorías que tratan con moléculas rígidas es más complicada [Kurharski y Rossky (1985)].

emplear el método descrito en la sección 3.6 en conjunción con la ecuación OZ.

En definitiva, los modelos de fuerzas centrales representan una alternativa interesante para tratar problemas de asociación en general y, en particular, sistemas moleculares como el agua. En la siguiente sección presentamos un modelo de fuerzas centrales diseñado para describir las propiedades del agua líquida.

8.7 Potencial de Fuerzas centrales para el agua.

Todos los modelos de fuerzas centrales que se han propuesto hasta el momento se han inspirado en el artículo original de Lemberg y Stillinger (1975). Entre estos modelos cabe destacar el propuesto por Stillinger y Rahman (1978) (CFMSR) que es una reparametrización de un modelo anterior [Rahman y col. (1975)] diseñado para corregir algunas deficiencias observadas en este último. El potencial CFMSR describe correctamente la energía de vaporización del líquido a temperatura ambiente y densidad 1.0 gr/cm^3 . No obstante Andrea y col. (1983) demostraron que este modelo conduce a una presión demasiado alta, 3.4 Kbar, en comparación con 0.001 Kbar del experimento. Una propiedad que se reproduce de forma particularmente exacta es la constante dieléctrica, 77 ± 14 [Smith y Haymet (1992)], frente al valor experimental 78.3 [Bertolini y col. (1982)]. El coeficiente de difusión es demasiado bajo, 1.44 cm/s^2 [Smith y Haymet (1992)] comparado con 2.3 cm/s^2 [Krynicky y col. (1978)] obtenido experimentalmente. Otras propiedades como el tiempo de relajación de Debye, que mide la correlación orientacional colectiva, es del orden de 18 ps [Smith y Haymet (1992)], mientras que en el agua éste vale 8.27 ps [Kaatze y Uhlenhof (1981)]. El modelo CFMSR describe correctamente la estructura del líquido, si bien hay que destacar que sobreestima ligeramente la estructura tetraédrica y debido a la funcionalidad del potencial HH el primer máximo intermolecular g_{OH} presenta una desviación importante respecto a datos obtenidos de difracción de neutrones. En lo que se refiere al espectro de vibración, el modo de flexión simétrico se reproduce correctamente, mientras que los de tensión simétrica y asimétrica aparecen a frecuencias demasiado altas. Este es un problema inherente al modelo de fuerzas centrales, en el que se dispone de sólo dos constantes de fuerza, para ajustar tres modos vibracionales. Bopp y colaboradores (1983) resolvieron este problema empleando un potencial intramolecular de tres cuerpos. Sin embargo con esta alternativa se pierden las ventajas asociadas al tratamiento de fuerzas centrales, en especial en lo que se refiere al tratamiento mediante ecuaciones integrales. Entre las modificaciones más recientes del CFMSR cabe mencionar el trabajo de Duh y col. (1995) que proponen una pequeña modificación en los parámetros del potencial destinada a mejorar la predicción de la presión. Aunque obtienen una mejor representación de esta propiedad, 0.12 Kbares, la utilidad de esta versión es un tanto limitada, pues sigue manteniendo la mayoría de las deficiencias que presentaba el potencial CFMSR. Recientemente David (1996) ha modificado el modelo de Stillinger y Rahman incluyendo un término que permite la transferencia de carga y de esta forma se trata de forma rigurosa la disociación. Conviene recordar que si bien el modelo contempla la posibilidad de disociación, las especies resultantes de la misma, $\text{OH}^{2\delta-}$ y $\text{H}^{\delta+}$, no presentan las cargas correctas, -2 y +1 respectivamente.

A pesar de las mejoras del potencial, introducidas por diferentes autores, se puede

asegurar que no existe un potencial de fuerzas centrales comparable a modelos rígidos como el SPCE o el TIP4P. Además la forma funcional del CFMSR no es del todo adecuada para un tratamiento mediante métodos de ecuaciones integrales como los presentados en la sección 3.6. Así pues, parece deseable disponer de un modelo que permita por un lado beneficiarse de las ventajas de un tratamiento de fuerzas centrales, y en segundo lugar que resuelva las deficiencias de los modelos vistos más arriba. A continuación se describe un potencial que cumple este objetivo.

8.7.1 Descripción de la molécula

Consideramos que la molécula se compone de tres cargas puntuales, situadas en el centro de masas de los átomos de hidrógeno y oxígeno. La carga parcial sobre cada una de las partículas constituyentes, se ajusta de forma que el momento dipolar, μ , coincida con el de la molécula en el estado de vapor. Teniendo en cuenta que $\mu = 1.86$ Debyes, $r_{OH} = 0.9586$ Å y el ángulo de enlace \widehat{HOH} $\beta = 104.45^\circ$ ³ se obtiene,

$$Z_H = \frac{\mu}{2r_{OH} \cos(\beta/2)} = 0.32983e \quad (8.3)$$

Puesto que la molécula es eléctricamente neutra se sigue que $Z_O = -2Z_H$.

Una vez definida la geometría y momento dipolar de la molécula es preciso dar expresiones para las interacciones intramoleculares OH y HH. Una de las razones que han motivado la elección de un modelo de fuerzas centrales (CFM) para el estudio del agua, es la posibilidad de resolver éste mediante teoría de ecuaciones integrales. Para este fin conviene que la contribución intramolecular sea "adecuada". Con "adecuado", queremos decir que las contribuciones intramoleculares e intermoleculares han de estar bien diferenciadas. El potencial intramolecular para las interacciones OH y HH se compone de dos partes, una coulombica y otra del tipo oscilador armónico, destinada a contemplar los grados de libertad vibracionales de la molécula,

$$U_{intra}(r) = \frac{1}{2}k_e(r - r_e)^2 - D_e + \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (8.4)$$

expresión similar a la componente asociativa del potencial LJ/asoc introducido en el capítulo 5. Como en ése caso, k_e , r_e y D_e representan la constante de fuerza, posición del mínimo y profundidad del potencial armónico. El valor de D_e no juega ningún papel en el caso de simulaciones de Dinámica Molecular. Sin embargo, en el caso de simulaciones Monte Carlo o ecuaciones integrales, el problema a tratar se convierte en el de una reacción química, y en este contexto D_e determina la proporción de las especies resultantes de la reacción de asociación⁴. Las constantes k_e y r_e se pueden calcular considerando las siguientes relaciones,

³En lo que se refiere a la geometría molecular y al momento dipolar en la fase de vapor, se han escogido los valores empleados por Lemberg y Stillinger (1975).

⁴Véase capítulo 5 para una mayor extensión de este tema.

$$k_e = k'_e - 2 \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0(r'_e)^3} \quad (8.5)$$

$$r_e = r'_e - \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0(r'_e)^2} \quad (8.6)$$

donde k'_e y r'_e representan la constante de fuerza y la distancia de equilibrio de la molécula de agua aislada. Los valores de r'_e están definidos por la geometría molecular, $r'_{e,OH} = 0.9584 \text{ \AA}$ y $r'_{e,HH} = 1.5151 \text{ \AA}$. Para definir k'_e se puede emplear información experimental, pero es necesario recurrir a alguna aproximación. Como se ha comentado anteriormente, el agua presenta tres modos normales de vibración. Sin embargo en el modelo de fuerzas centrales se dispone solamente de dos pozos intramoleculares, OH y HH. Puesto que el modo de tensión asimétrico depende exclusivamente de la curvatura del potencial OH en el mínimo, r'_e , la constante $k'_{e,OH}$ se puede obtener a partir de la constante armónica experimental, f_r , definida en la sección 8.3. Queda pues un solo pozo intramolecular para definir los dos modos de vibración simétricos. Lemberg y Stillinger (1975) llegaron a una solución de compromiso para $k'_{e,HH}$, de forma que el error en la frecuencias es de aproximadamente un 14 % para cada modo normal. En la tabla 8.1 se recogen las frecuencias de vibración según el modelo de fuerzas centrales [Rahman y col. (1975)], para las constantes de fuerza, $k'_{e,OH} = 7.973$ y $k'_{e,HH} = 1.7872$ mdinas/ \AA .

Tabla 8.1: Modos normales de vibración de la molécula de agua según el potencial de fuerzas centrales comparado con datos experimentales.

Modo	H_2O		D_2O	
	CFM	Experimento	CFM	Experimento
Tensión Asimétrica	3805.10	3755.79	2788.05	2788.05
Tensión simétrica	4266.01	3656.65	3057.09	2671.46
Flexión simétrica	1369.33	1594.59	1008.20	1178.33

Teniendo en cuenta la aproximación introducida para ajustar $k'_{e,HH}$ se puede avanzar que las frecuencias de vibración en el líquido no coincidirán con las experimentales. Como se mostrará en el capítulo 9, las frecuencias de vibración se pueden corregir en buena medida introduciendo constantes anarmónicas.

En este apartado se ha definido un potencial intramolecular que, en primer lugar, conserva la geometría de la molécula de agua, y en segundo lugar, contempla los modos normales de vibración, con las limitaciones introducidas por las aproximaciones ya comentadas. Seguidamente se completa la definición del potencial de fuerzas centrales, introduciendo la contribución intermolecular.

8.7.2 Contribución intermolecular

La elección de una forma funcional que contemple la interacción intermolecular, no es tan directa como en el caso intramolecular. En este último caso las posibilidades están limitadas por diferentes factores, la geometría y cargas de la molécula, así como las frecuencias de vibración de la misma. En el caso de la contribución intermolecular se puede emplear como punto de partida la interacción del dímero (H_2O)₂ disponible a partir de cálculos *ab initio*. Sin embargo esta información por si sola no es suficiente ya que desprecia contribuciones importantes, que provienen del carácter cooperativo del enlace de hidrógeno. Por consiguiente, es más adecuado emplear información del líquido, ya sea de carácter estructural o termodinámico. Este es el procedimiento que se ha empleado para obtener potenciales efectivos como el TIP4P, SPC o SPCE. En una primera instancia parece razonable escoger un potencial Lennard-Jones para describir la interacción OO. Sin embargo esta elección no es muy afortunada en el caso del modelo de fuerzas centrales. La causa de ello reside en que la carga parcial del hidrógeno es demasiado pequeña, lo que impide describir adecuadamente la estructura tetraédrica típica del agua ⁵. Este efecto se observa en potenciales del tipo TIPS y SPC. En el caso que nos ocupa es preciso incluir una contribución dispersiva que contemple el fuerte componente tetraédrico de la estructura del agua. Con este fin hemos optado por una serie de contribuciones intermoleculares basadas en las propuestas por Stillinger y Rahman [Stillinger y Rahman (1978)],

$$U_{inter,OO}(r) = \frac{A_{OO}}{r^{8.8591}} - 0.25 \exp(-4(r - 3.4)^2) - B_{OO} \exp(-1.5(r - 4.5)^2) + \frac{Z_O Z_O e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (8.7)$$

$$U_{inter,OH}(r) = \frac{-4}{1 + \exp[5.49305(r - 2.2)]} + \frac{Z_O Z_H e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (8.8)$$

$$U_{inter,HH}(r) = \frac{Z_H Z_H e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (8.9)$$

Nótese que la interacción OH incluye una componente atractiva, destinada a contemplar adecuadamente la interacción de enlace de hidrógeno. En modelos de potencial como el SPCE, donde la carga Z_H es mayor que en el CFM, el enlace de hidrógeno se reproduce adecuadamente sin necesidad de tener en cuenta interacciones como la mencionada. El potencial total es el resultado de la combinación de las contribuciones intra e intermoleculares,

$$U_{TOT,\alpha\beta}(r) = U_{intra,\alpha\beta}(r)[1 - t(r)] + U_{inter,\alpha\beta}t(r) \quad (8.10)$$

siendo $t(r)$ la función que determina la transición entre las dos contribuciones y presenta la misma funcionalidad que en el modelo LJ/asoc,

$$t_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{2} \left[1 + \tanh \left(\frac{r - R_{\alpha\beta}}{w_{\alpha\beta}} \right) \right] \quad (8.11)$$

⁵La estructura tetraédrica en el agua se manifiesta en la función de distribución OO en un máximo localizado ≈ 4.5 Å. Véase capítulo 9 para una mayor extensión de este tema.

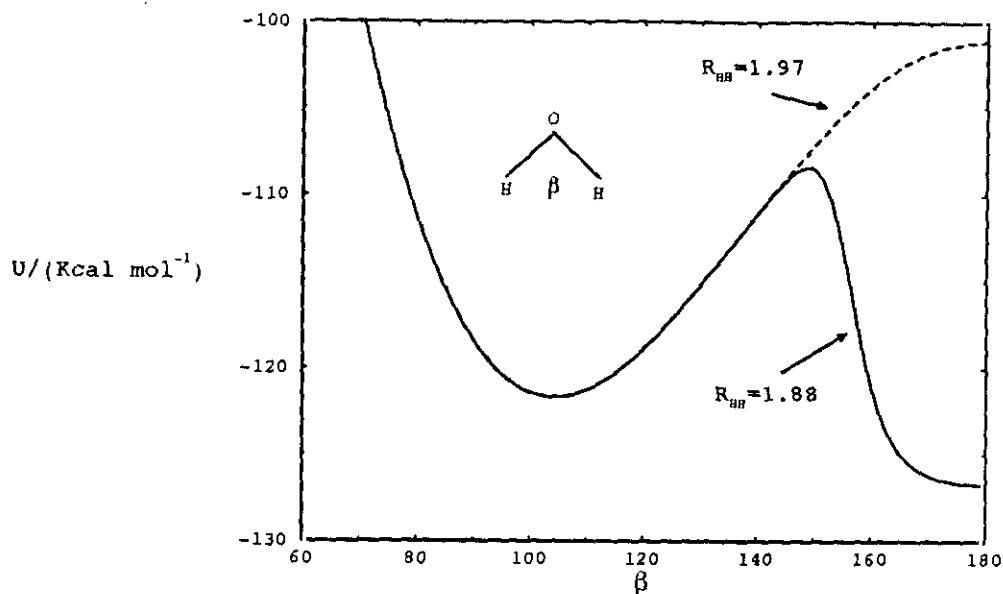


Figura 8.4: Potencial intramolecular del modelo de fuerzas centrales. Se ilustra la estabilidad relativa de las configuraciones lineal y angular de la molécula de agua en función del parámetro R_{HH} implicado en la función t (ec. (8.11)).

donde R y w fijan la posición y pendiente de la función t .

El potencial de fuerzas centrales garantiza la existencia de la configuración angular de la molécula de agua. No obstante pueden estar permitidas otras conformaciones, como la lineal. En la figura 8.4 se representa la energía de una molécula de agua en función del ángulo $\text{H}\ddot{\text{O}}\text{H}$, para dos valores distintos de la variable R_{HH} introducida en la expresión (8.11). La variable R_{HH} determina la posición de la barrera que separa las contribuciones intra e intermoleculares, correspondientes a la interacción HH. Se observa que en determinadas circunstancias la conformación lineal puede estar más favorecida energéticamente que la angular. En el caso de simulaciones de Dinámica Molecular este hecho no supone un problema en absoluto, pues la posibilidad de que una molécula angular adopte la configuración lineal es esencialmente nula, dada la barrera térmica entre ambas. No obstante en simulaciones MC o en teorías de ecuaciones integrales la profundidad relativa de los pozos de potencial determina la población de moléculas que adoptan una u otra conformación. Así pues, en este caso concreto se ha de garantizar que la configuración más favorable es la angular. En cualquier caso prescindiremos de esta cuestión hasta el capítulo 10, donde se estudia el CFM mediante ecuaciones integrales.

En la figura 8.5 se representa el potencial de fuerzas centrales del agua propuesto en este capítulo empleando los parámetros dados en la tabla 8.2. A distancias cortas el potencial coulombico OH crece más rápidamente que el potencial armónico lo que conduce a una divergencia en el límite $r \rightarrow 0$. Este problema se ha resuelto imponiendo un potencial de esferas duras a distancias $r < 0.5 \text{ \AA}$. Los parámetros A_{00} y B_{00} son ajustables y se

Tabla 8.2: Valores de las constantes utilizadas en el potencial de fuerzas centrales del agua. Energía en Kcal/mol y distancias en Å.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
A_{OO}	23700	$D_{e,OH}$	0.0
B_{OO}	0.20	$D_{e,HH}$	0.0
k_{OH}	1311.77	R_{OH}	1.45
k_{HH}	236.52	R_{HH}	1.88
$r_{e,OH}$	1.01837	w_{OH}	0.02
$r_{e,HH}$	1.44856	w_{HH}	0.02

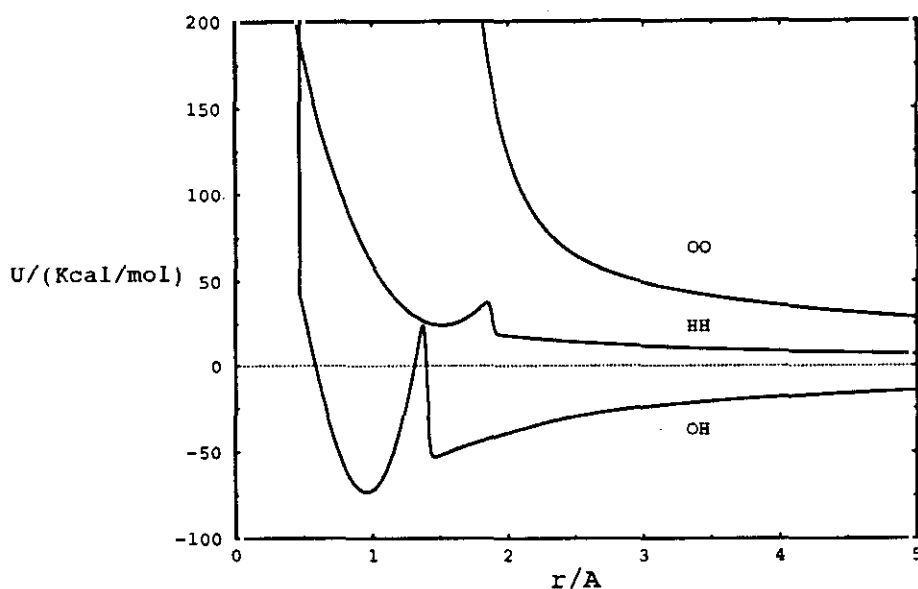


Figura 8.5: Ilustración del modelo de fuerzas centrales para el agua.

han optimizado de forma que la descripción de la energía de vaporización y de la presión del agua líquida a temperatura ambiente, sea lo más exacta posible.

El análisis del dímero (H_2O)₂ es relevante ya que proporciona información sobre la interacción del enlace de hidrógeno. Dado que el CFM se ha ajustado para reproducir las propiedades del líquido, es interesante investigar la validez del potencial en la descripción del dímero. En la siguiente sección se analiza esta cuestión en detalle.

8.7.3 Análisis del dímero $(H_2O)_2$

En esta sección se aborda un problema de tipo numérico, como es encontrar la configuración óptima, es decir la que conduce al mínimo de energía, del dímero $(H_2O)_2$. Es bien sabido en el contexto del modelado molecular, que la obtención del mínimo de energía y lo que es más importante, la garantía que éste es el mínimo absoluto, representa un problema cuya solución está dificultada por la existencia de numerosos extremos locales que difieren poco, en términos energéticos, del mínimo absoluto. La mayoría de los métodos de minimización están basados en algoritmos del tipo Newton-Raphson, como por ejemplo el *método de los gradientes conjugados* [Press y col.(1992), Grant y Richards (1995)]. Estos algoritmos son de naturaleza iterativa y la obtención de la configuración óptima requiere varios pasos de minimización, donde un paso representa un cierto movimiento de los componentes de la estructura a minimizar. EL método de los gradientes conjugados representa una alternativa elegante de minimización, que presenta ventajas sobre métodos relacionados como el del *descenso más rápido*. En concreto emplea la información de pasos anteriores de la minimización para modificar los movimientos en pasos subsiguientes. Lo que hace del método de los gradientes conjugados un método idóneo de minimización es que reduce las posibilidades de maximizar en lugar de minimizar, problema frecuente en los algoritmos del tipo Newton-Raphson. Por consiguientes hemos empleado el método de los gradientes conjugados para obtener las configuraciones óptimas de diferentes modelos de potencial del agua. En concreto hemos investigado el modelo de fuerzas centrales presentado en este capítulo, así como el modelo rígido SPC, y el modelo de fuerzas centrales de Stillinger y Rahman (1978). Estos resultados, junto con los correspondientes a otros modelos y datos experimentales se recogen en la tabla 8.3.

Los potenciales de fuerzas centrales tienden en general a dar configuraciones cercanas a la experimental, aunque presentan algunas diferencias significativas. El ángulo θ es menor que el experimental, y el ángulo β es negativo, una característica que comparten modelos tan populares como el SPC. La distancia oxígeno-oxígeno, r_{12} , en los modelos efectivos es menor que la obtenida mediante cálculos *ab initio* o con potenciales efectivos ajustados para reproducir las propiedades del dímero (caso 4 de la tabla 8.3). En cuanto a la energía del enlace de hidrógeno, los modelos efectivos tienden a sobreestimar el valor real, mientras que los cálculos *ab initio* la infraestiman. En cualquier caso las desviaciones de unos y otros son del mismo orden.

En la tabla 8.3, hemos incluido resultados para el potencial CFM, pero considerando que la geometría de la molécula no se altera por efecto de una segunda molécula. Es decir, consideramos moléculas rígidas (caso 2b tabla 8.3). La relajación de los grados de libertad intramoleculares, que se manifiesta en variaciones del ángulo \widehat{HOH} y distancia de enlace OH respecto a los valores de equilibrio, conduce a una estabilización mayor del dímero, ≈ 0.2 Kcal/mol, con respecto a una molécula rígida (casos 2a y 2b). Los mayores cambios estructurales en lo que se refiere a la geometría intramolecular se dan en la molécula 1, que juega aquí el papel de donante, frente a la molécula 2, aceptora. En conjunto, se puede considerar que la geometría predicha por los potenciales efectivos es satisfactoria, en especial teniendo en cuenta que estos se ajustaron en condiciones bastante diferentes de las que implican dos moléculas aisladas.

Tabla 8.3: Configuraciones óptimas para el dímero (H_2O)₂, obtenidas empleando diferentes modelo de interacción para el agua, comparadas con resultados experimentales. Las distancias se dan en Å, ángulos en grados sexagesimales y energía en Kcal/mol. Los ángulos θ y α se definen de acuerdo a la figura 8.2. El ángulo β representa el ángulo intramolecular $\widehat{\text{HOH}}$ y r_{12} la distancia oxígeno-oxígeno.

r_{12}	θ	α	β_1	β_2	r_{OH}		U_{Hb}
					Mol_1	Mol_2	
2.82 ¹	27.07	-3.953	101.82	103.47	0.9714	0.9610	-5.69
					0.9605		
2.79 ^{2a}	26.74	-2.709	101.91	103.32	0.9719	0.9614	-6.03
					0.9600		
2.79 ^{2b}	23.01	-3.467	104.45	104.45	0.9584	0.9584	-5.88
					0.9584		
2.763 ³	24.85	-1.816	109.47	109.47	1.0	1.0	-6.20
					1.0		
2.868 ⁴	62.3	1.67	102.28	103.8	0.9601	0.9603	-6.73
					0.9711		
2.958 ⁵	58	4	104.37	104.86	0.9668	0.9613	-4.99
					0.9591		
2.98 ⁶	57±10	1±10					-5.45

¹ Modelo de fuerzas centrales de Stillinger y Rahman (CFMSR).

^{2a} Modelo de fuerzas centrales presentado en este trabajo.

^{2b} Modelo de fuerzas centrales presentado en este trabajo, pero considerandi moléculas rígidas.

³ Modelo SPC.

⁴ CFM del agua ajustado para reproducir las propiedades del dímero [Lemberg y Stillinger (1975)].

⁵ Resultados *ab initio* [Kim y col. (1992)].

⁶ Experimental [Odutola y Dyke (1980)].

En la figura 8.6 se ilustra el potencial de interacción $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ para la configuración de mínima energía de los modelos SPC y de fuerzas centrales. En este último caso se considera que las moléculas no se distorsionan por efecto de la interacción (caso 2b de la tabla 8.3). Las diferencias más importante entre los dos potenciales se observan a distancias ≈ 3.5 Å, siendo el potencial SPC ligeramente más atractivo que el de fuerzas centrales. La dependencia con el ángulo α' , que representa aquí el ángulo entre el vector momento dipolar y el vector r_{12} , presenta dos mínimos separados por una barrera energética centrada en $\alpha' = 0$. El máximo corresponde a la configuración en la que el momento dipolar de la molécula donante apunta directamente al oxígeno de la molécula aceptora. Por otro lado los mínimos no son del todo simétricos, lo que pone de manifiesto el carácter anisotrópico de las interacciones $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ y por tanto del enlace de hidrógeno. La dependencia con el ángulo α' es bastante insensible al modelo, ya sea de fuerzas centrales o SPC. Las diferencias más notables entre estos dos potencial efectivos se ilustran en la figura 8.6-c que representa

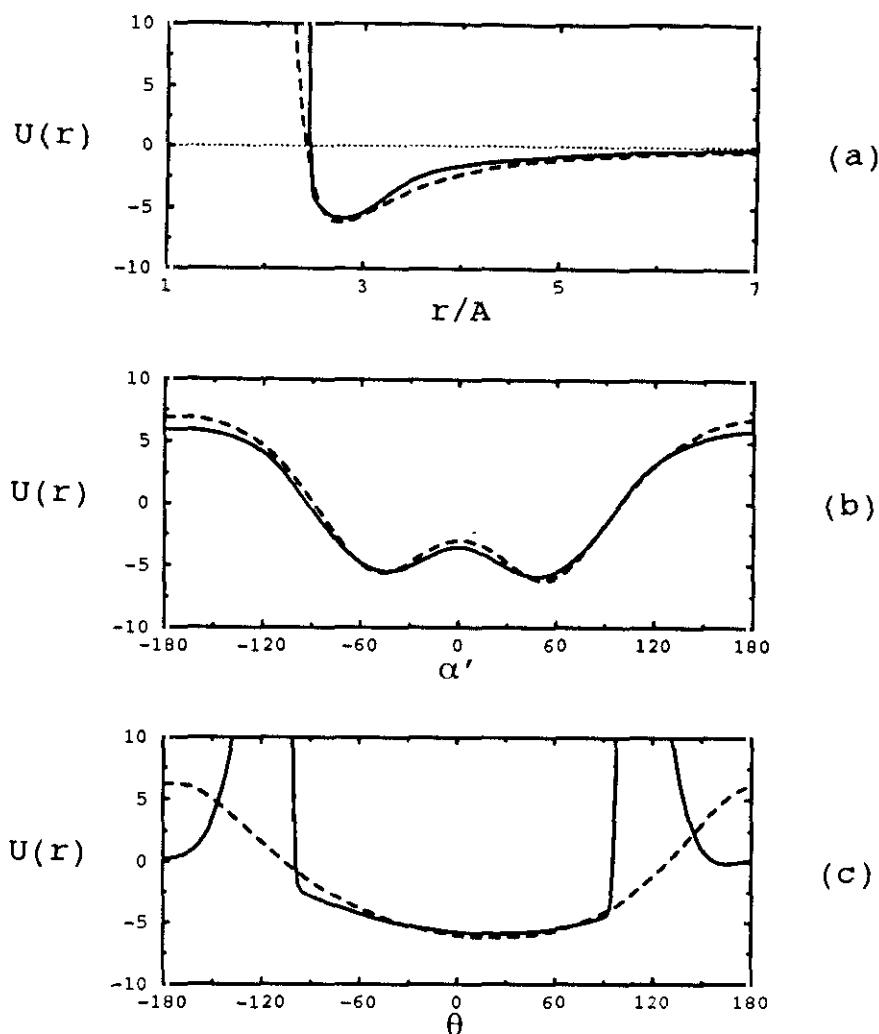


Figura 8.6: Energía de interacción entre dos moléculas rígidas de agua modeladas mediante el potencial de fuerzas centrales presentado en este capítulo (líneas continuas) y el potencial SPC (líneas discontinuas). (a) Variación con la distancia OO (b) Variación con el ángulo de la molécula donante. Se ha representado α' que es el ángulo formado por el vector momento dipolar y el vector r_{12} (c) Variación con el ángulo de la molécula aceptora θ .

la dependencia de la energía potencial con el ángulo θ . El modelo SPC presenta un sólo mínimo a $\theta = 24.85^\circ$, mientras que el modelo de fuerzas centrales está caracterizado por la existencia de un mínimo absoluto más otro mínimo relativo localizado $\approx 180^\circ$. Este mínimo debe su origen al potencial HH asociativo, que garantiza el enlace intramolecular en la molécula de agua. Esta peculiaridad es por tanto consustancial a la definición de los potenciales de fuerzas centrales. Conviene resaltar que la existencia del mínimo local es irrelevante en simulaciones de Dinámica Molecular, siempre que la configuración de partida no contenga moléculas con una orientación relativa inadecuada. En tal caso, la probabilidad de que algunas moléculas adopten la configuración compatible con $\theta \approx 180^\circ$, es a efectos prácticos nula. No obstante en simulación MC o en teoría de ecuaciones integrales es el factor de Boltzmann el que determina el peso relativo de las dos configuraciones. Conviene mencionar que la diferencia entre el mínimo relativo y el absoluto es de ≈ 5.8 Kcal/mol.

Aunque esta diferencia no es muy grande, es suficiente para que a temperaturas del orden de 300 K esté más favorecida la configuración con $\theta = 23.01^\circ$.

1000
1000
1000
1000

Capítulo 9

Simulación mediante Dinámica Molecular de un modelo de fuerzas centrales para el agua

9.1 Introducción

Las técnicas de simulación de Dinámica Molecular y Monte Carlo han permitido profundizar en el entendimiento de las interacciones intermoleculares presentes en un sistema tan complejo como el agua. Desde las primeras simulaciones de Rahman y Stillinger (1971), el número y calidad de los modelos destinados a reproducir las propiedades del agua líquida ha aumentado significativamente. Sin duda los modelos más empleados en la actualidad son los rígidos, como el SPC [Berendsen y col. (1981)] o el TIP4P [Jorgensen y col. (1983)]. En lo que se refiere a modelos de fuerzas centrales (CFM), su uso está menos extendido, pues aunque se han mejorado las versiones iniciales del modelo, los cambios introducidos no permiten dar una descripción adecuada del líquido. Se puede asegurar que hasta la fecha no se dispone de un potencial de fuerzas centrales que sea comparable, en lo que a capacidad predictiva se refiere, a los modelos rígidos. En el capítulo 8 se han comentado las ventajas que conlleva un tratamiento de fuerzas centrales para el agua, y en los capítulos 5 y 7 se ha estudiado un modelo de este tipo válido para la representación de moléculas diatómicas. Este capítulo está destinado a cubrir la carencia que existe en la descripción del agua, en términos de potenciales de fuerzas centrales. Seguidamente se presenta un estudio exhaustivo del agua que incluye propiedades termodinámicas, dinámicas, dieléctricas, así como el equilibrio líquido-vapor del modelo y las propiedades críticas del mismo.

9.2 Propiedades a temperatura ambiente

La mayoría de los estudios de simulación del agua se han realizado en condiciones de temperatura ambiente, y 1 atm. de presión. Este estado termodinámico ha sido asimismo la referencia por excelencia para el ajuste de potenciales efectivos del agua. La razón de ello estriba en que la mayoría de los sistemas de interés, en los que el agua está presente

como medio se encuentran en estas condiciones. Además es una región especialmente interesante del diagrama de fases, primeramente por la proximidad al punto triple del agua ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$), y en segundo lugar porque en esta región se observa una de las peculiaridades más interesantes del agua, como es el máximo de densidad que aparece a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por si esto fuera poco, existen una gran cantidad de resultados experimentales para este estado, tanto termodinámicos como estructurales, estos últimos procedentes de difracción de Rayos-X y de difracción de neutrones. No obstante, hay que decir que es particularmente difícil obtener un potencial par que ajuste perfectamente las propiedades del agua a temperatura ambiente. Esto se debe a la importancia de las interacciones cooperativas, el enlace de hidrógeno, que los modelos tienen en cuenta tan solo a un nivel efectivo.

Así pues se ha escogido el estado del agua a temperatura ambiente como referencia para optimizar el potencial efectivo de fuerzas centrales. Puesto que empleamos simulaciones en el colectivo microcanónico, la variable a ajustar en nuestro caso es la presión. En lo que se refiere a aspectos técnicos, se ha utilizado el algoritmo de paso de tiempo múltiple explicado en la sección 4.4, junto con un termostato tipo Berendsen [Allen y Tildesley (1987)], destinado a mantener el sistema a la temperatura deseada. El tratamiento de las interacciones coulombicas se hizo empleando el método de las sumas de Ewald. En este caso se pueden emplear las simplificaciones explicadas en la sección 4.2 respecto a este método, pues la contribución del espacio recíproco a la energía potencial total es muy pequeña para el estado termodinámico arriba indicado. No obstante, para el cálculo de ciertas propiedades, como la constante dieléctrica, es necesario considerar el método de Ewald completo.

Una de las peculiaridades del modelo de fuerzas centrales es la posibilidad de que una molécula se pueda asociar a otra a través del potencial intramolecular HH (ver figura 8.6-c), formando de esta manera un dímero, que no se disociaría en el transcurso de la simulación. En este sentido es preciso tomar ciertas precauciones a la hora de generar la configuración inicial con el objeto de evitar la dimerización de moléculas de agua. La dimerización está más favorecida a altas densidades, por lo que es aconsejable considerar una configuración inicial a una densidad suficientemente baja, $\approx 0.7\text{ gr/cm}^3$, de forma que la probabilidad de que solapen dos hidrógenos pertenecientes a moléculas diferentes sea nula. Partiendo de esta configuración la densidad del sistema se aumenta de forma gradual hasta la densidad deseada. Durante este proceso las moléculas adoptan la orientación adecuada y se evita la formación de dímeros. Este preequilibrado puede requerir unos cientos de pasos de simulación (con los pasos de tiempo dados en la tabla 9.1) y es por tanto poco costoso. El equilibrado del sistema a la densidad y temperaturas deseadas se extiende entre $5 \times 10^4 - 1 \times 10^5$ pasos, reescalando las velocidades de las partículas a la energía cinética apropiada. Este equilibrado es quizá un tanto elevado en comparación con el empleado normalmente en simulaciones de modelos rígidos, pero es necesario dado el paso de tiempo de integración, del orden de 3 femtosegundos, que se precisa para tener en cuenta la pequeña masa de los hidrógenos y fundamentalmente los grados de libertad intramoleculares. A esto hay que añadir el carácter de líquido asociado que confiere al agua el enlace de hidrógeno. Éste ralentiza la dinámica colectiva del líquido, por lo que se requieren equilibrados más largos que en líquidos que no presentan esta particularidad. En cuanto a la fase de producción, los valores típicos oscilan entre 2×10^5 y 5×10^5 pasos de tiempo. En la tabla 9.1 se recogen las condiciones de simulación típicas empleadas en el estudio que se presenta en este capítulo.

Tabla 9.1: Condiciones de simulación del modelo de fuerzas centrales del agua. L es la longitud de la caja de simulación, 19.73 Å para la densidad 0.997 gr/cm³.

Número de moléculas	256
Tipo de caja	cúbica
Paso de tiempo primario ^a	0.0003 ps
Paso de tiempo secundario ^a	0.003 ps
Radio de corte para vecinos primarios ^a	5.5 Å
Constante termostato de Berendsen	0.40 ps
Número de vectores en dirección x, y o z ^b	5
Radio de corte para vectores ^b	$\sqrt{27}$
Parámetro de convergencia espacio real ^b	5.6 L
Radio de corte para la energía	0.5 L
Número de pasos de equilibrado	5-10×10 ⁴
Número de pasos de producción	2-5×10 ⁵

^a MPTM.^b Método de Ewald.

9.2.1 Propiedades termodinámicas

Las simulaciones se han realizado a una temperatura de 298 K y densidad 0.997 gr/cm³, que son los valores experimentales del agua a la presión de 1 atm. En la tabla 9.2 se comparan datos experimentales de propiedades termodinámicas, dinámicas y dieléctricas, con resultados de simulación, empleando diferentes modelos de potencial para el agua. Uno de los problemas asociados a versiones anteriores de modelos de fuerzas centrales para el agua, es el valor de la presión, exageradamente alto comparado con el experimental. Por ejemplo, uno de los modelos mejorados de Stillinger y Rahman (1978) da un valor para esta magnitud de 3230 bares. Más recientemente Duh y col. (1995) reajustaron ligeramente el potencial de Stillinger y Rahman y consiguieron una presión de 120±0.03 bares. El potencial presentado en el capítulo 8 junto con los parámetros recogidos en la tabla 8.2, conduce a una presión de 69 ± 0.05 bares, que supone una mejora sustancial sobre modelos anteriores. Es importante notar que no es posible en general ajustar exactamente el valor de la presión sin poner en compromiso otras propiedades como la energía de vaporización. En cualquier caso, estas variaciones en la presión respecto al valor experimental tienen poca incidencia en el diagrama de fases como veremos más adelante. La energía de vaporización representa la energía intermolecular del líquido y se puede obtener directamente de la energía potencial total resultante de la simulación, U_{TOTAL} , mediante,

$$\Delta U = U_{TOTAL} - U_{INTRA} \quad (9.1)$$

$$U_{INTRA} = 2U_{OH}(r_{OH}) + U_{HH}(r_{HH}) + \frac{3}{2}k_B T \quad (9.2)$$

donde U_{INTRA} representa la energía intramolecular correspondiente a la configuración de

equilibrio. El factor cinético tiene en cuenta las vibraciones armónicas. La contribución intramolecular se puede calcular alternativamente a lo largo de la simulación. Para una temperatura de 298 K se obtiene $U_{INTRA} = -120.77$ Kcal/mol que coincide con el valor -120.81 Kcal/mol obtenido mediante la expresión (9.2). En lo sucesivo empleamos el valor U_{INTRA} obtenido mediante dicha expresión. La energía de vaporización del modelo de fuerzas centrales resulta ser -10.05 ± 0.05 Kcal/mol, en buena concordancia con el valor experimental -9.92 Kcal/mol [Motakabbir y Berkowitz (1990)]. En lo que se refiere a otras propiedades como la capacidad calorífica o la compresibilidad isoterma, el nuevo potencial CFM predice valores que muestran buena concordancia con los experimentales (ver tabla 9.2). Estas mejoras se hacen extensivas a propiedades dinámicas y dieléctricas, coeficiente de difusión y tiempo de relajación de Debye, como se discutirá más adelante.

Tabla 9.2: Comparación del modelo de fuerzas centrales presentado en este trabajo, con resultados de otros modelos y datos experimentales. T representa la temperatura en K; ρ la densidad en gr/cm^3 ; U^{vap} , energía de vaporización en Kcal/mol; P, presión en Kbar; C_v capacidad calorífica a volumen constante en cal/(mol K); χ_T , compresibilidad isoterma en $\times 10^{-6}$ bar $^{-1}$; D, coeficiente de difusión en $\times 10^{-5}$ cm 2 /s; μ , momento dipolar en Debyes; τ_D , tiempo de relajación de Debye en ps; ϵ , constante dieléctrica. Las entradas con líneas dobles hacen referencia al rango de valores obtenido o estudiado por diferentes autores para una cierta propiedad.

¹ Modelo de fuerzas centrales propuesto en este trabajo.

² Resultados experimentales [Eisenberg y Kauzmann (1969), Krinicki y col. (1978), Kaatze y Uhlenendorf (1981), Bertolini y col. (1982), Carnie y Patey (1982), Motakabbir y Berkowitz (1990), Trokhymchuk y col. (1993)].

³ Modelo de fuerzas centrales [Rahman y col. (1975)].

⁴ Modelo de fuerzas centrales [Stillinger y Rahman (1978), Andrea y col. (1983), Smith y Haymet (1992), Duh y col. (1995)].

^{4'} Modelo de fuerzas centrales [Duh y col. (1995)] y este trabajo.

⁵ Modelo rígido [Stillinger y Rahman (1974)].

⁶ Modelo rígido *ab initio* [Impey y col. (1982), Neumann (1985), Wojcik y Clementi (1986)].

⁷ Modelo rígido *ab initio* [Wojcik y Clementi (1986)].

⁸ Modelo rígido *ab initio* + interacción de tres cuerpos [Wojcik y Clementi (1986)].

⁹ Modelo rígido [Jorgensen y col. (1983), Jorgensen y Madura (1985), Neumann (1986), Reddy y Berkowitz (1987), Watanabe y Klein (1989), Rick y col. (1994), Liu e Ichiye (1996)].

^{9'} Modelo rígido + polarización [Rick y col. (1994)].

¹⁰ Modelo rígido [Berendsen y col. (1987), Watanabe y Klein (1989), Alper y Levi (1989), de Pablo y col. (1990), Liu e Ichiye (1996)].

¹¹ Tres cuerpos [Anderson y col. (1987), Barrat y McDonald (1990)].

¹² Modelo rígido + polarización [Ahlstrom y col. (1989), Smith y Dang (1994)].

¹³ Modelo rígido + polarización [Rick y col. (1994)].

¹⁴ Modelo de fuerzas centrales + 3 cuerpos [Trokhymchuk y col. (1992)].

¹⁵ Modelo rígido [Berendsen y col. (1987), Motakabbir y Berkowitz (1990), Svishchev y Kusalik (1993), Smith y Dang (1994), Duh y col. (1995)].

¹⁶ Modelo rígido [Wallqvist y Berne (1993)].

^{16'}Modelo rígido + polarización [Wallqvist y Berne (1993)].

¹⁷Modelo rígido + polarización [Cieplak y col. (1990)].

Modelo	T	ρ	$-U^{vap}$	P	C_V	χ_T	D	μ	τ_D	ϵ
CFM ¹	298	0.997	10.05	0.07	22.5	39.7	2.08	2.01	13.0	82
Exp. ²	298	0.997	9.92	0.00	17.9	45.2	2.30	2.6	8.27	78.3
CFM ³	295	1.000	9.20	3.54			0.73			
CFM ⁴	298	1.000	9.80 10.20	3.54			1.44	1.98	19	77
CFM ^{4'}	296	0.997	10.82	0.12	45	25	1.45	2.00		69
ST2 ⁵	298	0.997	8.69	0.62	25.6	60	2.9	2.35		
MCY ⁶	292 296	1.000	8.58 6.76	8.5 8.4	16.9	21.5	2.3	2.19	3.0	35 50
MCYL ⁷	301	0.997	6.76 9.1	7.9	17.6 27	22.0				27
MCY(3c) ⁸	304	0.999	8.10	0.2	17.9	23.8				
TIP4P ⁹	298	1.002	10.10	0.00	16	67	2.8 3.6	2.18	3.3 7	53
TIP4PFQ ^{9'}	298	1.0	9.9	-0.16			1.9	2.62	8	79
SPC ¹⁰	298 308	0.963 1.0	9.01 10.18	-0.00 0.3	21.7		3.3 4.3	2.27	11	68
SPCflex ¹¹	300	1.0	7.84 9.8	1.5			2.54 3.0	2.43	11	83
PSPC ¹²	298	1.0	9.1	2.0			2.9			
SPC-FQ ¹³	298	1.0	9.9	0.03			1.7	2.83	9	116
BJH ¹⁴	292 298	0.972 1.13	9.71 10.07	0.00 1.70	18.3	33 41.4	2.2	1.99	10.6	79 88
SPCE ¹⁵	298 306	0.998 1.01	9.89 9.90	-0.08 0.00		41.4	2.14 2.5	2.35	10	67 89
RER ¹⁶	300	1.0	9.94	-0.10			2.4			
RER(pol) ^{16'}	300	1.0	9.85	-0.20			2.8			
CKL ¹⁷	298	0.964	9.97	0.00		19.5		2.2		

9.2.2 Resultados estructurales

La reproducción de la estructura del agua ha sido y continúa siendo un reto para la mayoría de los modelos. Conviene decir que durante bastante tiempo se ha carecido de información experimental suficientemente precisa como para permitir una comparación cuantitativa con los datos de simulación. Quizá los resultados experimentales más representativos de la estructura del agua a temperatura ambiente son los publicados por Soper y Phi-

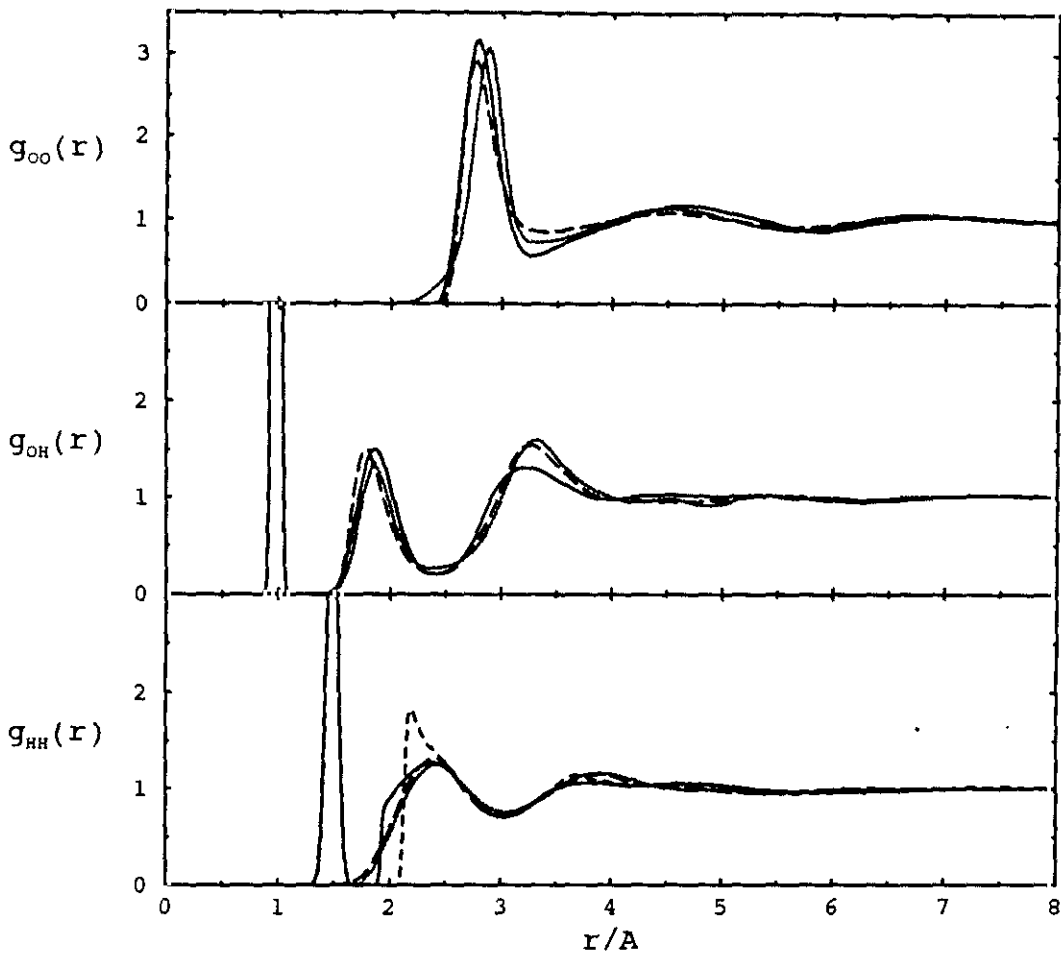


Figura 9.1: Funciones de correlación par OO, OH y HH obtenidas empleando el modelo de fuerzas centrales propuesto en este trabajo (líneas continuas). Se incluyen resultados para el modelo rígido de agua SPCE (líneas discontinuas) y datos experimentales obtenidos mediante difracción de neutrones [Soper y Phillips (1986)] (puntos). Las líneas discontinuas de trazo corto correspondientes a la función g_{HH} , representan resultados obtenidos con el modelo de fuerzas centrales de Stillinger y Rahman (1978).

llips [Soper y Phillips (1986)]¹. En la figura 9.1 se representan las funciones de distribución par del CFM y se comparan con resultados del modelo SPCE y los datos experimentales de Soper y Phillips.

El modelo de fuerzas centrales da una descripción bastante precisa de la estructura del agua. Se observan algunas desviaciones en el segundo pico intermolecular de la función OH, que es un poco bajo. Por otro lado, la descripción de la función HH supone una

¹Recientemente Soper y col. [Soper y col.(1997)] han revisado las funciones de correlación par del agua obtenidas a partir de datos de difracción de neutrones. Los cambios respecto a análisis previos son modestos, por lo que no consideraremos aquí estos resultados.

mejora sobre otros modelos de fuerzas centrales que predecían un máximo intermolecular HH poco realista (ver figura 9.1). El modelo rígido SPCE reproduce muy bien los datos de neutrones, si bien la estructura tetraédrica reflejada en la función g_{OO} está menos marcada, al contrario que el CFM, que exagera las peculiaridades asociadas a la misma, como el mínimo en $\approx 3.3 \text{ \AA}$ o el máximo a $\approx 4.5 \text{ \AA}$. En el caso del CFM esta estructura tan marcada es consecuencia de la forma funcional del potencial de interacción OO (expresión 8.7) que incluye contribuciones atractivas en posiciones 3.4 y 4.5 \AA . También es importante en este sentido el potencial OH, que incluye una contribución atractiva destinada a resaltar la interacción de enlace de hidrógeno. En cualquier caso, las comparaciones con los datos de neutrones se han de tomar con ciertas reservas, ya que la altura de los picos está afectada de cierta incertidumbre, asociada al método experimental. La posición de los picos muestra un error menor, y constituye por tanto una referencia más fiable.

El número de coordinación (Figura 9.2) merece una interpretación similar a la dada para las funciones de correlación par. La coincidencia entre los resultados de nuestro modelo y los datos experimentales es notable. Los números de coordinación n_{OO} y n_{OH} (correspondientes al mínimo de las funciones g_{OO} y g_{OH}) son 4.47 y 4.07 respectivamente, de acuerdo con los valores experimentales y con la existencia de una estructura tetraédrica como la representada en la figura 8.3.

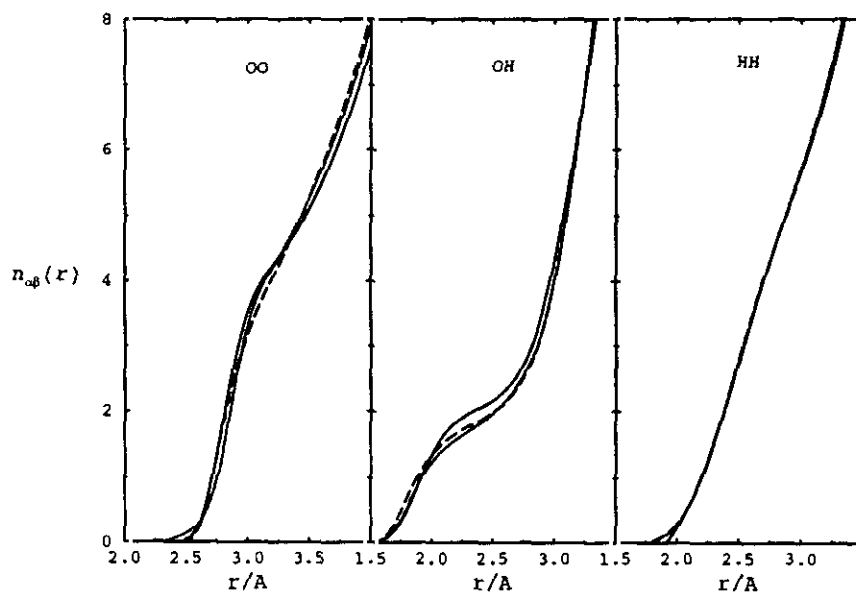


Figura 9.2: Número de coordinación del agua según el modelo de fuerzas centrales propuesto en este trabajo. Las líneas tienen el mismo significado que en la figura 9.1.

El cálculo del factor de estructura permite obtener una representación alternativa de las correlaciones del líquido en el espacio de Fourier. Esta función permite resaltar algunos detalles que no se aprecian fácilmente en la función de correlación par. El modelo de fuerzas centrales predice un doble pico en la función $S_{OO}(k)$ en torno a 2.5 \AA^{-1} , aunque

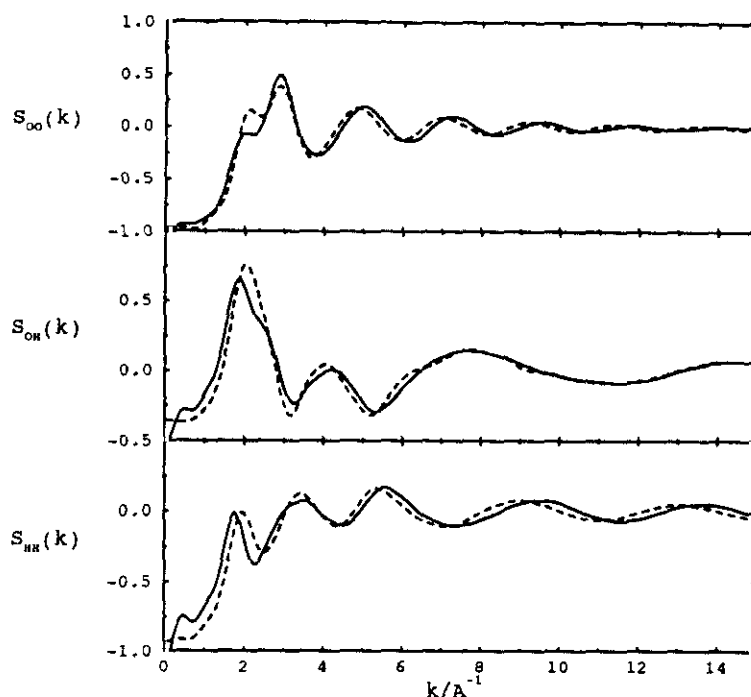


Figura 9.3: Factores de estructura parciales del CFM (líneas continuas) comparados con resultados de difracción de neutrones (líneas discontinuas) [Soper y Phillips (1986)].

éste está menos marcado que el experimental. El doble pico es una característica peculiar del agua y se debe a la red tridimensional del líquido, originada por las interacciones de enlace de hidrógeno. En cuanto a los factores de estructura S_{OH} y S_{HH} , el modelo reproduce aceptablemente los resultados experimentales.

Es interesante examinar los cambios de la geometría molecular en la fase condensada respecto a la molécula aislada. Experimentalmente se observa que el efecto más notable es la disminución de la distancia OH y del ángulo HOH. Una consecuencia inmediata de este hecho es la variación del momento dipolar de la molécula. El CFM muestra un éxito relativo en la descripción de estos cambios estructurales. Se predicen adecuadamente el enlace OH y ángulo de enlace, mientras que el momento dipolar presenta un valor demasiado bajo en comparación con el valor experimental (ver Tabla 9.3). En cualquier caso hay que resaltar que la posibilidad de que la molécula altere su estructura en la fase condensada permite a los modelos CFM contemplar de forma efectiva efectos de polarización. Modelos rígidos como el SPCE obviamente no cuentan con esta posibilidad.

La característica esencial de la interacción de enlace de hidrógeno consiste, aparte de su valor energético, en su carácter anisotrópico. Este impone una fuerte componente orientacional a la estructura del líquido, que se puede analizar evaluando funciones de correlación angulares. En particular aquí consideramos la función de correlación dipolo-dipolo, representada por $\langle \cos\theta(r) \rangle$, donde θ es el ángulo entre los dipolos de dos moléculas separadas por una distancia r . La función $\cos\theta$ está relacionada con el invariante rotacional Φ^{110} [Hansen y McDonald (1991)] y con el factor de Kirwood [Hansen y McDonald (1991)], g_K , mediante la expresión,

Tabla 9.3: Geometría y momento dipolar de la molécula de agua en el estado líquido, en las condiciones $T = 298 \text{ K}$ y $\rho = 0.997 \text{ gr/cm}^3$. ambiente.

	$L_{OH}/\text{Å}$	$\widehat{HOH}/\text{grados}$	μ/D
CFM ¹	0.97	100.36	2.01
Exp ²	0.98	105.48	2.6 ³
Exp ⁴	0.997	102.8	2.6 ³

¹ Este trabajo.

² Referencia [Soper y Phillips (1986)].

³ Referencia [Carnie y Patey (1982)].

⁴ Referencia [Thiessen y Narten (1982)].

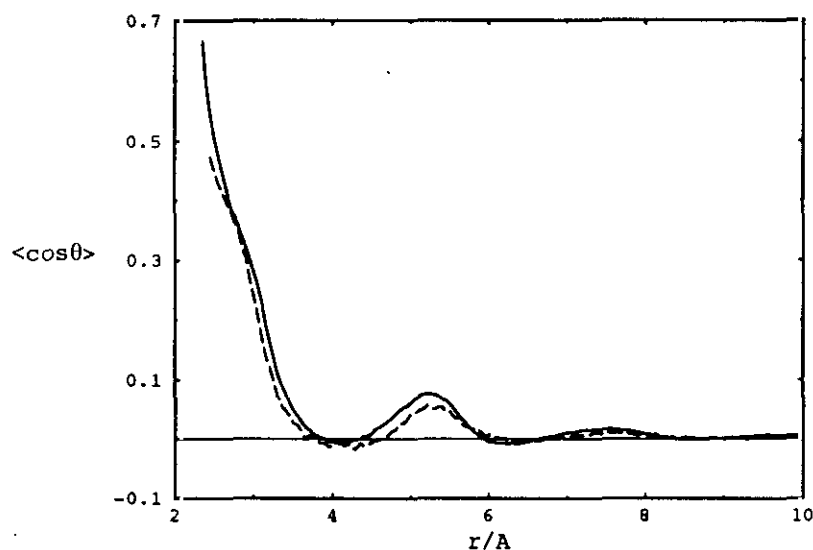


Figura 9.4: Función de correlación orientacional para el agua a temperatura ambiente según los modelos CFM (líneas continuas) y SPCE (líneas discontinuas).

$$g_K = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty \langle \cos(\theta)(r) \rangle r^2 dr \quad (9.3)$$

El análisis de $\langle \cos \theta \rangle$ (Figura 9.4) muestra que el orden orientacional se extiende a largas distancias, 7-10 Å, donde se observan todavía remanentes de las fuertes correlaciones existentes a cortas distancias. El modelo SPCE presenta cambios similares, si bien, la estructura está algo menos marcada. Los dipolos de moléculas cuya separación es compatible con el primer máximo de la función g_{OO} , forman en promedio un ángulo de ≈ 70 grados. Como comparación recordemos que éste mismo ángulo en el caso del dímero en

su configuración de mínima energía, es ≈ 74 grados. Este resultado apoya la idea que el enlace de hidrógeno en la estructura tetraédrica es esencialmente lineal. Es interesante notar que existe una cierta independencia entre la posición de los máximos de la función de correlación orientacional y la función de correlación par. Por ejemplo el máximo que aparece a 5 Å, no coincide con el segundo máximo de la función g_{OO} , situado en ≈ 4.5 Å. Resultados similares se obtienen en otros modelos, como el TIP3P [Jorgensen (1981)] que no muestra apenas estructura en la función g_{OO} , mientras que la función de correlación orientacional, $\langle \cos \theta \rangle$, es similar a las presentadas en la figura 9.4. Claramente las funciones orientacionales son sensibles a correlaciones moleculares que quedan oscurecidas en el caso de la función de correlación par, dado el carácter promediado de ésta.

9.2.3 Propiedades Dinámicas

Un aspecto importante del agua es el relacionado con el espectro vibracional de la molécula y los cambios que éste experimenta en función del medio en que se encuentra. A priori se puede decir que el potencial de fuerzas centrales es inadecuado para describir los modos de vibración de la molécula de agua. Esto se debe a que sólo se dispone de dos potenciales intramoleculares para ajustar cuatro constantes de fuerza (ver capítulo 8). El espectro de vibración infrarrojo de la molécula se puede obtener a partir de la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de velocidades (ver sección 4.5). En la figura 9.5 se presenta esta función para el modelo considerado en este estudio. La función de autocorrelación de velocidades para los hidrógenos presenta una estructura bastante compleja en la que se superponen modos de alta frecuencia, característicos de tensiones intramoleculares, con modos de flexión y libración. Parte de las contribuciones a esta función se pueden ver en la función de autocorrelación correspondiente al oxígeno, que presenta una estructura similar a la observada en líquidos atómicos en el régimen de alta densidad. En la misma figura se ha representado la integral de la función de autocorrelación de velocidades correspondiente al oxígeno, cuyo límite a tiempo infinito no es sino el coeficiente de difusión (ver expresión 4.50). El coeficiente de difusión de la molécula de agua así calculado es $2.08 \pm 0.01 \times 10^{-5} \pm \text{cm}^2/\text{s}$, que representa una mejora sobre potenciales de fuerzas centrales anteriores y presenta buena concordancia con el resultado experimental (ver tabla 9.2).

La transformada de Fourier de las funciones de correlación (ecuación 4.49) presentadas en la figura 9.5, permite obtener el espectro infrarrojo de la molécula de agua en el líquido. El espectro del oxígeno, $f_O(\omega)$ presenta dos máximos característicos a 45 cm^{-1} y 195 cm^{-1} (ver figura 9.6 y tabla 9.4) que están de acuerdo con lo observado experimentalmente. El máximo a altas frecuencias se atribuye a vibraciones de tensión del enlace de hidrógeno, $\text{O-H} \cdots \text{O}$, en la dirección $\text{H} \cdots \text{O}$. El modo de baja frecuencia se ha considerado habitualmente que está originado por la flexión de la red de enlaces de hidrógeno. En concreto, se debería a la flexión del trímero O-O-O , formado por moléculas de agua unidas entre sí a través de enlaces de hidrógeno [Walrafen y col. (1986)]. No obstante, en trabajos recientes [Martí y col. (1996)] se ha estudiado en detalle el origen de este modo, y los autores concluyen que se debe a la vibración de las moléculas de agua en la celda formada por las moléculas vecinas. En lo que respecta al espectro del hidrógeno, figura 9.6-b, la región de baja frecuencia muestra una buena concordancia con los valores experimentales, incluso

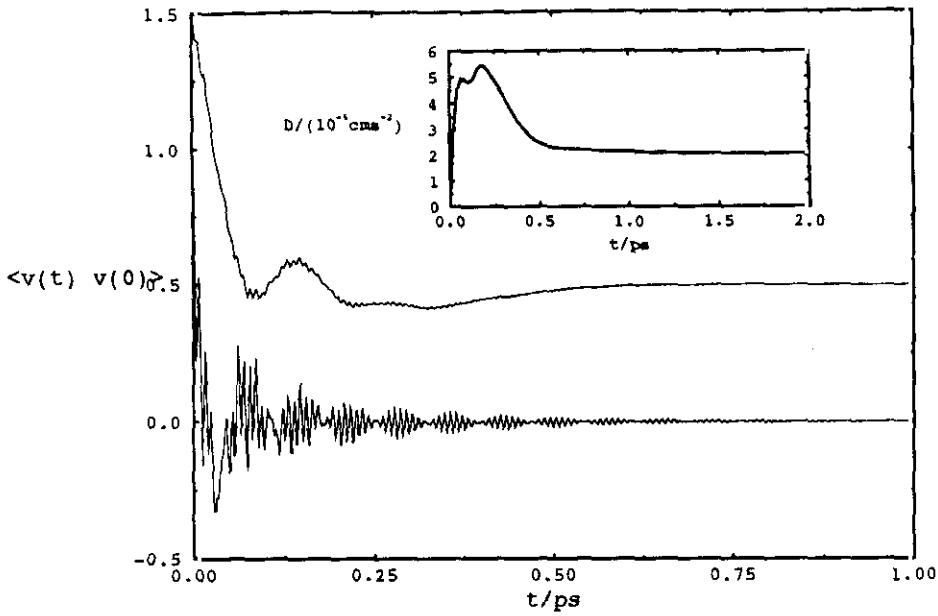


Figura 9.5: Función de autocorrelación de velocidades normalizada del oxígeno e hidrógeno para el CFM. Nótese que la función correspondiente al oxígeno se ha desplazado 0.5 unidades a lo largo del eje y.

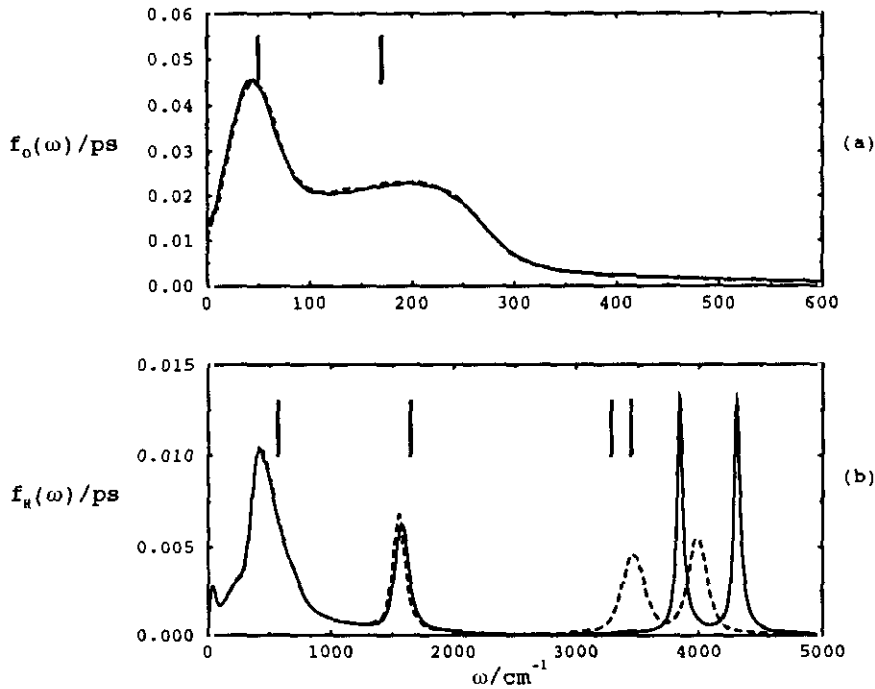


Figura 9.6: Espectro infrarrojo del agua líquida a $T=298 \text{ K}$ y $\rho = 0.997 \text{ gr/cm}^3$ según el modelo de fuerzas centrales. Las líneas discontinuas representan el espectro de la molécula pero considerando una constante anarmónica (ver texto). Se indican las frecuencias de vibración experimentales a la misma densidad y temperatura que el modelo.

Tabla 9.4: Frecuencias del H₂O en el estado líquido. CFMA se refiere al modelo de fuerzas centrales considerando una constante anarmónica. Los datos experimentales se han tomado de las referencias [Dowing y Williams (1975), Jancsó y Bopp (1983), Angell y Rodgers (1984), Hasted y col. (1985)].

Frecuencia/cm ⁻¹	CFM(vap.)	Exp.(vap.)	CFM(líqu.)	CFMA(líqu.)	Exp.(líq.)
Tensión Simétrica	4266	3657	4303	3996	3345 3225
Tensión Asimétrica	3805	3756	3835	3464	3455 3440
Flexión	1369	1595	1575	1553	1645
Rotación			419	413	570
Intermolecular			{ 195 45	{ 185 43	{ 170 50

el modo de flexión simétrica, que recordemos fue ajustado junto con el modo de tensión simétrica empleando una sola constante de fuerza (ver capítulo 8). Los modos de tensión muestran sin embargo una desviación importante respecto a los datos experimentales, incluso el desplazamiento respecto a las frecuencias en fase de vapor van en sentido opuesto al experimental (ver tabla 9.4). Jancsó y Bopp (1983) han demostrado que la inclusión de una constante anarmónica, f_{rrr} , en la tensión OH tiene una influencia considerable sobre las frecuencias de vibración de la molécula. La constante de anarmonicidad del CFM, que se debe al potencial culómbico exclusivamente, es 0.59 mdinas/Å². Una manera de corregir el efecto de la anarmonicidad es considerar el siguiente potencial (en coordenadas internas),

$$U = \frac{1}{2}f_{OH}(\Delta r_{OH,1}^2 + \Delta r_{OH,2}^2) + \frac{1}{2}f_{HH}\Delta r_{HH}^2 + \frac{f_{OH,a}}{r_e}(\Delta r_{OH,1}^3 + \Delta r_{OH,2}^3) + \dots \quad (9.4)$$

donde f_{OH} y f_{HH} son las constantes de fuerza armónicas y $f_{OH,a}$ es la constante anarmónica. Hemos realizado un estudio preliminar incluyendo una constante anarmónica, $f_{OH,a} = -9.55$ mdinas/Å² [Buckingham (1985)] similar a la empleada por Jancsó y Bopp en el caso de agua deuterada [Jancsó y Bopp (1983)]. En la figura 9.6 se ilustra la influencia de la constante anarmónica en el espectro vibracional. Los modos de tensión se desplazan a frecuencias más bajas, acercándose a los datos experimentales. Por otro lado, los modos de baja frecuencia, incluido el modo de flexión (ver tabla 9.4), muestran una dependencia muy pequeña con la constante anarmónica. Por lo tanto, concluimos que la inclusión de una constante anarmónica permite corregir el espectro vibracional del modelo de fuerzas centrales en el rango de altas frecuencias sin alterar significativamente el modo de flexión. Ésta podría ser una vía de mejora sistemática que habría que analizar en más detalle.

En el caso de sistemas cargados se puede recurrir al formalismo de Green-Kubo para obtener una expresión que permita obtener la dependencia de la conductividad con la frecuencia. Definimos primeramente el momento dipolar total del sistema, \mathbf{M} , y su derivada,

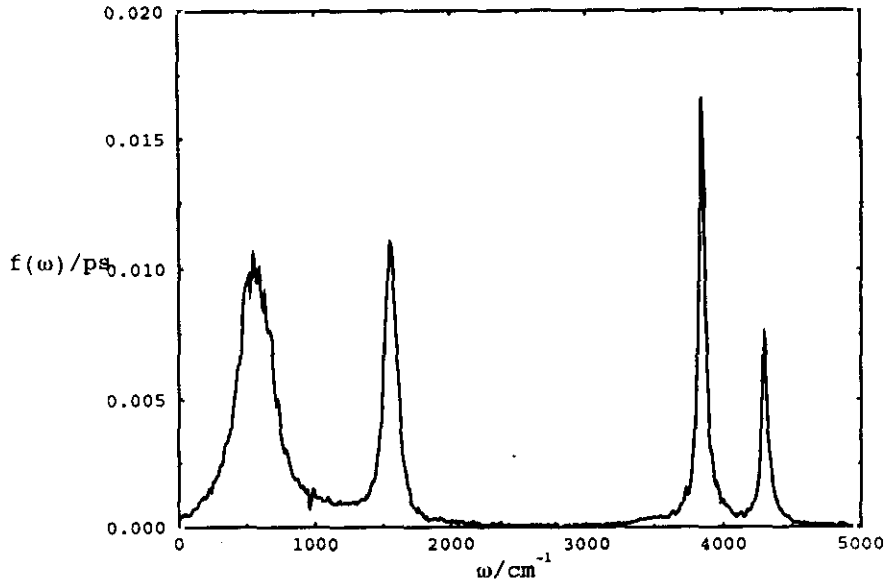


Figura 9.7: Espectro de la función de autocorrelación de la función velocidad del dipolo.

la función de velocidad del dipolo M' ,

$$M(t) = Z_H \sum_{i=1}^{2N} r_i(t) + Z_O \sum_{j=1}^N r_j(t) \quad (9.5)$$

$$M'(t) = Z_H \sum_{i=1}^{2N} v_i(t) + Z_O \sum_{j=1}^N v_j(t) \quad (9.6)$$

donde r_i y v_i representan la posición y velocidad de la partícula i . La función de autocorrelación de M' viene dada por,

$$\begin{aligned} \langle M'(t) \cdot M'(0) \rangle = & Z_H^2 \langle V_H(t) V_H(0) \rangle + Z_O^2 \langle V_O(t) V_O(0) \rangle \\ & + Z_O Z_H (\langle V_O(t) V_H(0) \rangle + \langle V_H(t) V_O(0) \rangle) \end{aligned} \quad (9.7)$$

siendo $V_\alpha(t) = \sum_{j=1}^{N_\alpha} v_j(t)$, y N_α el número de partículas de la especie α . El estudio del espectro asociado a la función de autocorrelación (9.7) es de particular importancia, pues está relacionada con la constante dieléctrica dependiente de la frecuencia. Es por tanto un medio idóneo de obtención del espectro en la región de altas frecuencias (ver más adelante). El espectro asociado a $\langle M'(t) \cdot M'(0) \rangle$ (figura 9.7) es similar al espectro de los átomos individuales visto anteriormente. Algunas diferencias surgen no obstante en la región de bajas frecuencias. Puesto que la conductividad del CFM es nula ², $f(0) = 0$. El modo

²Formalmente las moléculas se pueden disociar, pero este evento a temperatura ambiente no ocurre por lo que $pH = \infty$.

que aparece a 419 cm^{-1} (ver fig. 9.6) está desplazado a mayores frecuencias en este caso, 541 cm^{-1} . Teniendo en cuenta la funcionalidad de $\langle \mathbf{M}'(t)\mathbf{M}'(0) \rangle$ este hecho se puede atribuir a correlaciones cruzadas, OH , que pueden tener importancia dada la naturaleza colectiva asociada al modo de libración. Los modos de tensión de altas frecuencias aparecen en la misma posición que los correspondientes al espectro del hidrógeno. Sin embargo la intensidad de los picos es diferente. Esta diferencia se debe a la naturaleza del modo que los origina. El modo asimétrico conlleva un cambio en la dirección del dipolo de la molécula, mientras que en el modo simétrico lo que cambia fundamentalmente es el módulo de éste. Esto explica que en el espectro de la función $\langle \mathbf{M}'(t) \cdot \mathbf{M}'(0) \rangle$ aparezca un modo, el de tensión simétrica, con menor intensidad.

9.2.4 Propiedades dieléctricas

Una de las propiedades que hacen del agua un líquido anómalo es su alta constante dieléctrica, $\epsilon = 78.6$, a temperatura ambiente. Este hecho confiere al agua propiedades singulares como entorno en el que se desarrollan procesos físico-químicos y biológicos. El cálculo de la constante dieléctrica mediante simulación es conceptualmente simple. Sin embargo es probablemente una de las propiedades más exigentes en lo que a recursos computacionales se refiere. La convergencia del momento dipolar total de la muestra es muy lento, y se suelen precisar del orden de 300-1000 ps para obtener un resultado adecuado. Teniendo en cuenta los pasos de tiempo implicados en la simulación del CFM esto se traduce en simulaciones que superan el millón de pasos de integración.

Las expresiones para el cálculo de la constante dieléctrica dependen de las condiciones de contorno empleadas en la simulación. En el caso particular de las sumas de Ewald, y considerando que el sistema está rodeado por un conductor perfecto, se puede emplear la siguiente expresión [De Leeuw y Perram (1980)],

$$\epsilon - 1 = \frac{4\pi\beta}{3V} \left[\langle \mathbf{M}^2 \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^2 \right] \quad (9.8)$$

donde V es el volumen de la caja de simulación, y \mathbf{M} es el momento dipolar total de la caja de simulación dado por la ecuación (9.5). El momento dipolar medio de la caja de simulación debe ser cero, $\langle \mathbf{M} \rangle = 0$, en los sistemas isotrópicos que estamos tratando, por lo que la expresión (9.8) se reduce al primer término. Como se ha comentado más arriba la dificultad más importante en el cálculo de ϵ reside en la lenta convergencia de ésta cantidad al valor límite. La convergencia de las propiedades dieléctricas se puede evaluar mediante la relación $C = \langle \mathbf{M} \rangle^2 / \langle \mathbf{M}^2 \rangle$ [Smith y Haymet (1992)], que ha de tender a cero a $t \rightarrow \infty$. Normalmente consideramos que un valor en torno a 0.05 es adecuado. En la figura 9.8 se representa el promedio acumulado de la constante dieléctrica y del momento dipolar de la molécula en función del tiempo de simulación. El empleo de simulaciones cortas, 200 ps presenta una convergencia pobre, $C = 0.3$, en comparación con simulaciones más largas, 500-600 ps, para las que $C \approx 0.05$. La lenta convergencia de la constante dieléctrica, así como las bruscas variaciones que ésta experimenta, son particularmente evidentes en una de las trayectorias, donde en torno a 125 ps se observa una variación en ϵ desde 43 a 82 en un intervalo de escasamente 50 ps. Estas variaciones tan bruscas hacen que a la

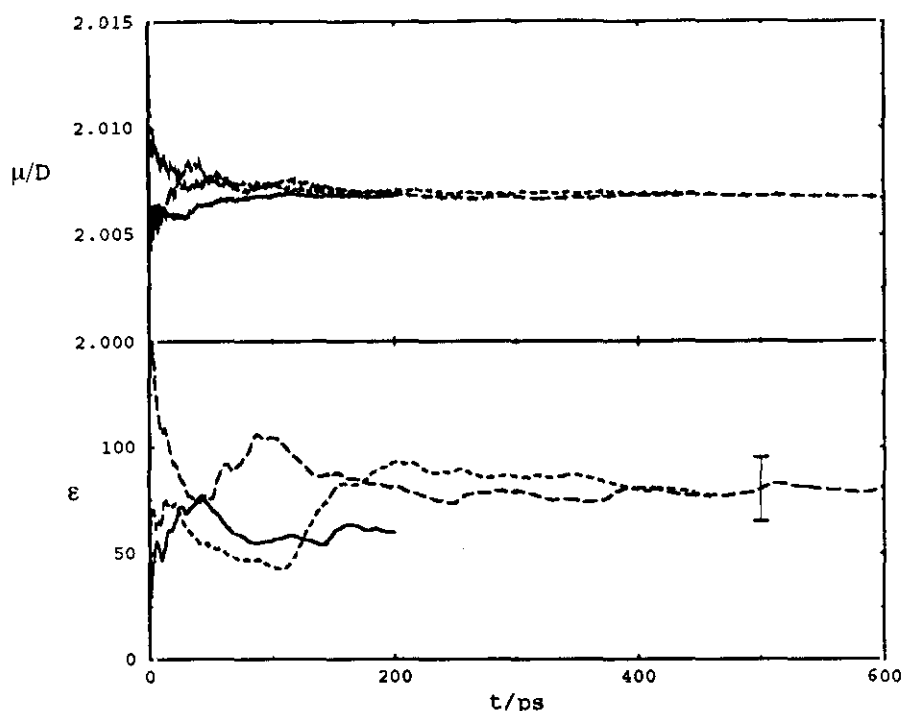


Figura 9.8: Promedio acumulado del momento dipolar de la molécula de agua, μ , y de la constante dieléctrica estática, ϵ , en función del tiempo de simulación.

hora de asignar un error a la constante dieléctrica del sistema haya que ser conservadores. En los casos considerados estimamos que el error puede ser del orden de un 20 %, con lo que la constante dieléctrica del CFM a temperatura ambiente es 82 ± 16 , que está en excelente acuerdo con el resultado experimental, 78.3. La mayoría de los potenciales pares, salvo algunas excepciones como el MCY o el TIP4P, conducen a un valor adecuado de la constante dieléctrica del agua (ver tabla 9.2). Quizá lo más sorprendente es que la constante dieléctrica estática es poco sensible al valor del momento dipolar. El modelo de fuerzas centrales presenta un momento dipolar en el líquido de 2.07 Debyes lo que representa un aumento de algo más de un 8 % respecto al valor de la molécula aislada. Este valor contrasta con el observado en otros modelos como el SPCE, 2.351 Debyes, TIP4PFQ, 2.62 Debyes, o el resultado experimental 2.6 Debyes. En realidad el valor de la constante dieléctrica del agua no se debe exclusivamente al alto momento dipolar de la molécula³. El enlace de hidrógeno existente en el agua impone un fuerte ordenamiento orientacional que se traduce en el largo alcance que presentan las funciones de correlación dipolo-dipolo (fig. 9.4). Es esta estructura peculiar la responsable de la alta constante dieléctrica, nótese que a cortas distancias las orientaciones antiparalelas entre dipolos están fuertemente impedidas debido a la geometría molecular. En moléculas lineales, por el contrario, estas configuraciones están más favorecidas.

La constante dieléctrica longitudinal estática, $\epsilon_L(k)$, juega un papel relevante en teorías sobre la dinámica de solvatación y en el cálculo de la energía libre de un ion en un

³Por ejemplo el acetonitrilo tiene un momento dipolar de unos 4 D, y la constante dieléctrica es tan solo 36.

disolvente polar [Bagchi y Chandra (1989), Chandra y Bagchi (1989), Kornyshev y col. (1989), Wei y Patey (1990), Raineri y col. (1991)]. Consideremos una carga inmersa en un medio dieléctrico, $\epsilon_L(k)$ mide el apantallamiento del campo asociado a la carga. La constante dieléctrica longitudinal se puede evaluar a partir de la expresión,

$$\frac{1}{\epsilon_L(k)} = 1 - 4\pi\beta \frac{S_{ZZ}(k)}{k^2} \quad (9.9)$$

donde el factor de estructura carga-carga, $S_{ZZ}(k)$, viene dado por,

$$S_{ZZ}(k) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} Z_{\alpha} Z_{\beta} [\rho_{\alpha} \delta_{\alpha\beta} + \rho_{\alpha} \rho_{\beta} \tilde{h}_{\alpha\beta}(k)] \quad (9.10)$$

En la figura 9.9 se comparan los resultados para esta propiedad con los datos experimentales de Soper y Phillips [Soper y Phillips (1986)]. En este último caso, el factor de estructura S_{ZZ} se ha calculado considerando una carga Z_H compatible con la geometría de la molécula de agua en el estado líquido (datos de Soper recogidos en la tabla 9.3) y el momento dipolar experimental 2.6 Debyes. La carga resultante es $Z_H = 0.456e$. Ambas funciones presentan el comportamiento habitual en sistemas de alta polaridad caracterizado por la existencia de una región en la que $\epsilon_L(k)$ es negativa. En el límite $k \rightarrow 0$ se verifica $\epsilon_L(0) = \epsilon$, es decir se alcanza el valor macroscópico de la permitividad relativa. Sin embargo esta región no es accesible dado el rango de las funciones de correlación empleadas. En cualquier caso es notable la similitud entre los resultados del CFM y los experimentales. Estos últimos presentan una mayor intensidad, aunque este efecto es un consecuencia trivial de la carga

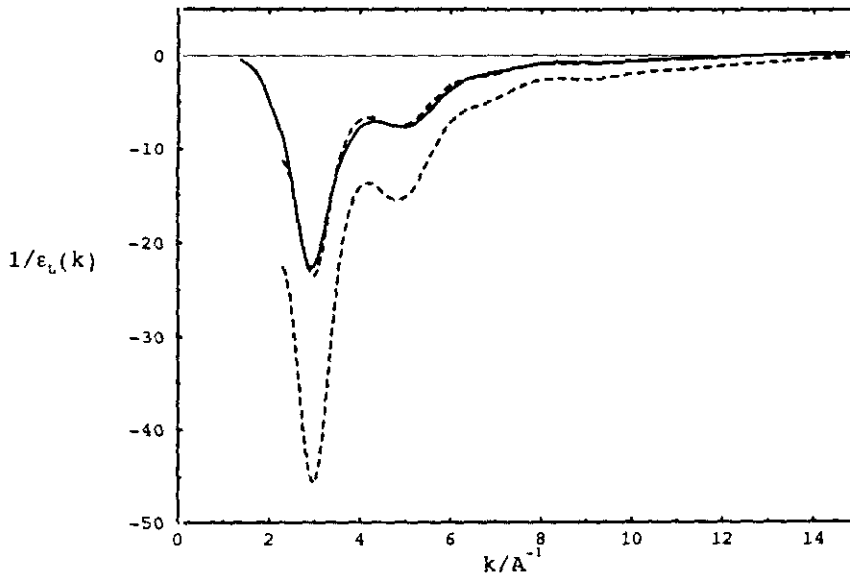


Figura 9.9: Resultados de la constante dieléctrica longitudinal estática para el CFM (líneas continuas) y experimentales (líneas discontinuas). Estos últimos obtenidos a partir de los datos recogidos en la referencia [Soper y Phillips (1986)] (véase texto).

empleada en el cálculo de la $\epsilon_L(k)$ experimental. De hecho un reescalado utilizando las cargas del CFM, da lugar a la función que también hemos incluido en la gráfica 9.9, y que muestra una excelente concordancia con las predicciones del CFM. Quiere ésto decir que el apantallamiento del campo generado por una carga puntual, es cualitativamente idéntico en ambos casos.

Hasta ahora hemos analizado propiedades estáticas relacionadas con el momento dipolar de la muestra. El estudio de la dependencia temporal de las correlaciones del momento dipolar total, \mathbf{M} , suministra información relevante, en particular sobre la relajación dieléctrica del sistema. La constante dieléctrica dependiente de la frecuencia, $\epsilon(\omega)$, se puede obtener a partir de la función de autocorrelación del momento dipolar total de la muestra, $\phi(t)$ [Neumann y col. (1984), Neumann y Steinhauser (1983)],

$$\phi(t) = \frac{\langle \mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M}(0) \rangle}{\langle M^2 \rangle} \quad (9.11)$$

a través de la relación,

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon - 1} = \mathcal{L}_{i\omega}[-\phi'] = 1 - i\omega \mathcal{L}_{i\omega}[\phi] \quad (9.12)$$

donde se ha considerado que el sistema está rodeado por un medio conductor. La función ϕ' es $d\phi/dt$ y $\mathcal{L}_{i\omega}[f]$ representa la transformada de Fourier-Laplace de la función f ,

$$\mathcal{L}_{i\omega}[f] = \int_0^{\infty} \exp(-i\omega t) f(t) dt \quad (9.13)$$

En la figura 9.10 se ilustra la evolución de la función $\phi(t)$. A tiempos cortos, 0-0.1 ps, esta función presenta cierta estructura, cuyo origen se atribuye a los movimientos de tipo libracional que experimenta una molécula en el campo eléctrico creado por sus vecinos más cercanos. El comportamiento a tiempos cortos, determina el espectro de altas frecuencias, del que hemos visto un ejemplo en la figura 9.7. A tiempos largos (no se muestra) la función presenta un comportamiento de tipo exponencial lo que significa que a bajas frecuencias el sistema se comporta como un dieléctrico del tipo Debye, hecho que se observa también experimentalmente [Kaatze y Uhlendorf (1981)]. El decaimiento de la exponencial está regulado por el tiempos de relajación,

$$\phi(t) = A \times \exp(-t/\tau_r) \quad (9.14)$$

$$\tau_c = \int_0^{\infty} \phi(t) dt \quad (9.15)$$

donde τ_r y τ_c representan respectivamente el tiempo de relajación y de correlación. Estos tiempos han de ser iguales entre sí, y, en el caso particular que el sistema esté rodeado por un conductor, son iguales al tiempo de relajación de Debye. El modelo de fuerzas centrales predice un valor $\tau_D = 13.0$ ps, que supone una vez más una mejora importante sobre modelos de fuerzas centrales anteriores (véase tabla 9.2). Conocido τ_D , se puede evaluar el comportamiento de $\epsilon(\omega)$ en el caso de un dieléctrico de Debye,

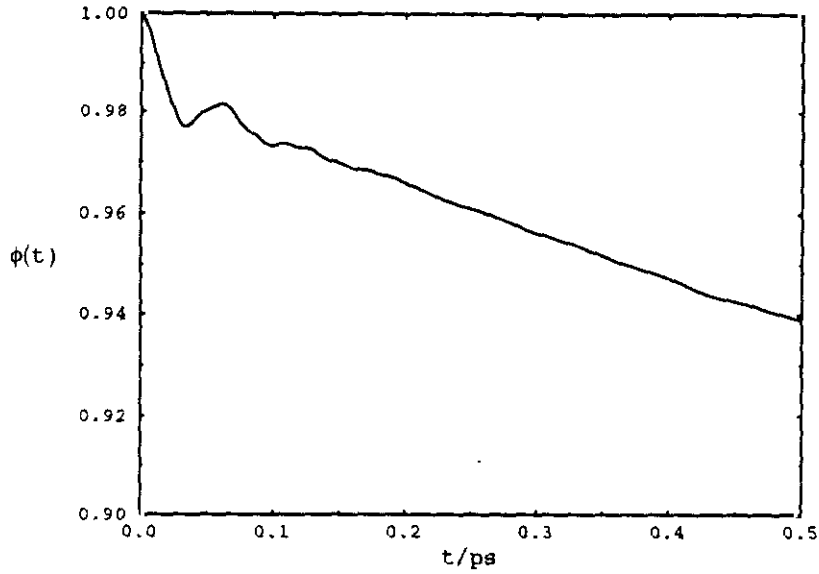


Figura 9.10: Función de autocorrelación del momento dipolar colectivo del CFM a 298 K y 0.997 gr/cm³.

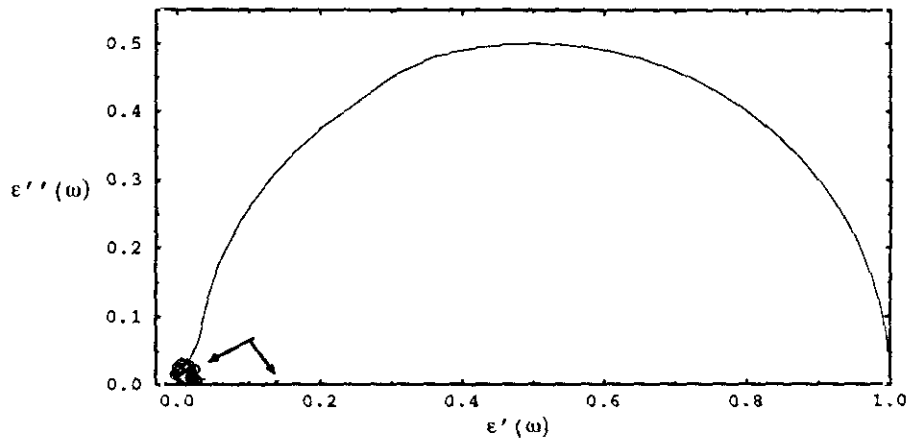


Figura 9.11: Diagrama Cole-Cole del modelo de fuerzas centrales del agua. Las flechas indican semicírculos característicos de procesos de relajación de alta frecuencia. ϵ' y ϵ'' , representan las partes real e imaginaria de la expresión (9.16).

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon - 1} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_D} \quad (9.16)$$

Las desviaciones de la función $\phi(t)$ respecto del comportamiento de Debye, se pueden distinguir mejor calculando la transformada de Fourier-Laplace de $\phi(t)$, empleando la ex-

presión (9.12). La evaluación de la transformada se ha realizado empleando la función ϕ obtenida de la simulación para tiempos < 2 ps, y para tiempos mayores se ha considerado la relación (9.14). La función $\epsilon(\omega)$ se compone de dos contribuciones, una real y otra imaginaria, tales que,

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (9.17)$$

Normalmente las partes real e imaginaria se representan en un solo gráfico, que se denomina diagrama de Cole-Cole. En la figura 9.11 se muestra este diagrama para el caso del CFM. Éste presenta en su mayor parte el comportamiento de Debye, si bien las libraciones se manifiestan en la aparición de un pequeño semicírculo (*curlycue*), característico de un proceso de resonancia. La existencia de modos intramoleculares se manifiesta en otro semicírculo apenas discernible, localizado en $\epsilon'(\omega) \approx 0.15$.

En la figura 9.12 se presenta la parte imaginaria de la constante dieléctrica dependiente de la frecuencia comparada con resultados experimentales. El CFM da cuenta de los modos del el espectro experimental en la región de alta frecuencia, $500-600 \text{ cm}^{-1}$ y 1500 cm^{-1} . Esto está de acuerdo con lo observado en el análisis del espectro de los átomos individuales (ver figura 9.6). Una región más interesante del espectro de relajación dieléctrica es la correspondiente a $\approx 150 \text{ cm}^{-1}$ donde el espectro experimental presenta un máximo. Este se atribuye normalmente a los movimientos que experimenta una molécula en la celda formada por sus vecinas. En modelos rígidos no se observa señal alguna en esta región lo que es un tanto contradictorio. Neumann (1986) ha señalado que, si el sistema está compuesto

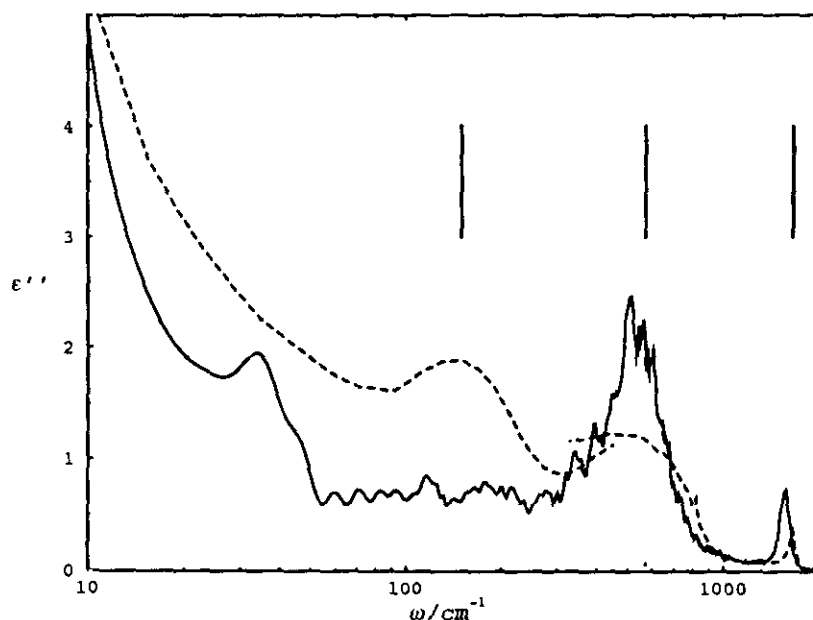


Figura 9.12: Parte imaginaria del espectro de relajación dieléctrica del modelo de fuerzas centrales (líneas continuas) comparadas con resultados experimentales (líneas discontinuas) [Rusk y Query (1971), Afsar (1977)].

de moléculas no polarizables, un movimiento que fuera puramente traslacional no tendría

influencia directa sobre el momento dipolar, M , de la muestra. Podría influir no obstante indirectamente a través de rotaciones que estuvieran acopladas a las traslaciones. Por otro lado, en sistemas polarizables, el movimiento traslacional puede inducir un cambio en el momento dipolar. Rick y colaboradores (1994) han publicado recientemente un estudio de la relajación dieléctrica del agua empleando un modelo que contempla la posibilidad de polarización, y observan que en este caso existe un máximo localizado en torno a 150 cm^{-1} . Estos autores concluyen que únicamente en el caso de modelos polarizables se puede observar esta característica. El espectro presentado en la figura 9.12 no permite decidir si el modelo de fuerzas centrales presenta o no este modo, aunque hay ciertos indicios que apoyarían la existencia del mismo. En realidad el modelo de fuerzas centrales contempla a un nivel efectivo la polarización de la molécula. Puesto que la geometría molecular puede variar, esto permitiría un cambio en el momento dipolar que emularía de alguna forma la polarización. Sería interesante estudiar modelos como el SPCE-flexible con el fin de comprobar si esta característica aparece en ése caso.

9.3 Diagrama de fases del CFM del agua

El conocimiento del diagrama de coexistencia líquido-vapor de cualquier sustancia posee un interés intrínseco. Este si cabe es mayor en el caso del agua, dada su importancia tecnológica. La descripción correcta del diagrama de fases y propiedades críticas del agua utilizando modelos efectivos es un reto en sí mismo. Esto se debe fundamentalmente a que la mayoría de los potenciales se han ajustado para reproducir las propiedades de un estado termodinámico concreto, en general el del agua a temperatura ambiente. Entre los trabajos de simulación que han abordado el cálculo de las propiedades de coexistencia del agua cabe mencionar las simulaciones GEMC de los modelos SPC [de Pablo y col. (1990)] y TIP4P [de Pablo y Prausnitz (1989)], realizadas por de Pablo y colaboradores. Otros autores han empleado el método de integración termodinámica [Guissani y Guillot (1993)] para obtener el diagrama de coexistencia líquido-vapor del modelo SPCE. Recientemente, Alejandro y col. [Alejandro y col. (1995)] han calculado las densidades ortobáricas de este modelo simulando la interfaz líquido-vapor. Empleando este mismo método otros autores han calculado las densidades de coexistencia de modelos *ab initio* [Matsumoto y Kataoka (1988)]. De todos estos trabajos se desprende que el modelo SPCE es el más exacto en lo que refiere a la predicción de la curva de coexistencia y de las propiedades críticas del agua. Los modelos SPC y TIP4P predicen densidades para el líquido demasiado bajas, mientras que en el caso de potenciales de origen cuántico la descripción demuestra ser muy pobre. En lo que respecta a modelos de fuerzas centrales no tenemos constancia de la existencia de cálculos previos de la coexistencia líquido-vapor.

La metodología para el cálculo de la curva de coexistencia de un sistema está bien establecida. Sin duda en este sentido la técnica desarrollada por Panagiotopoulos (1987) es la que ha cosechado mayores frutos. En el capítulo 7 hemos visto un ejemplo práctico de su aplicación en el caso de un sistema asociativo. Ahora bien, este método presenta problemas cuando la densidad del líquido en equilibrio con el vapor es muy alta, como ocurre cerca del punto triple. En tal caso la inserción de moléculas en la fase densa no es una tarea fácil. A

esto hay que añadir las peculiaridades propias del modelo de fuerzas centrales. En el capítulo 8 se ha comentado la posibilidad de que se formen dímeros asociados a través del pozo intramolecular HH. A alta densidad la inserción de una molécula puede llevar a la formación de un dímero, siendo previsible que esta situación sea más una regla que una excepción. Otros métodos como el de integración termodinámica no sufren estos problemas, si bien se requieren un gran número de simulaciones para obtener con detalle la ecuación de estado. A modo de ejemplo, digamos que Guissani y Guillot (1993) precisaron del orden de 100 simulaciones para obtener las densidades ortobáricas del modelo SPCE. La tercera alternativa, es a nuestro parecer, la más elegante para calcular el equilibrio de fases de un modelo. Ésta consiste en la simulación explícita de las fases líquido-vapor y la interfaz que las separa. Esta metodología no presenta los inconvenientes de las simulaciones GEMC. Adicionalmente, se pueden calcular propiedades asociadas a la interfaz, como la tensión superficial [Wilson y col. (1987), Matsumoto y col. (1993), Lie y col. (1993), Alejandre y col. (1995)], que no se puede obtener empleando las alternativas citadas más arriba. No obstante, en este trabajo no haremos referencia a dichas propiedades y nos centraremos en la obtención de la curva de coexistencia del modelo de fuerzas centrales.

La interfaz se puede generar de diferentes maneras. La más usual consiste en equilibrar las fases por separado y posteriormente colocar éstas en contacto. Alternativamente se puede situar la fase líquida, previamente equilibrada, en el centro de la caja de simulación y posteriormente aumentar el tamaño de la caja de simulación. De esta manera, las moléculas de la superficie se pueden evaporar y condensar, formando eventualmente una interfaz. Los métodos de no equilibrio permiten generar una interfaz de una forma sencilla. Consideremos un estado termodinámico que es mecánicamente inestable. Como se explicó en el capítulo 4, la presencia de un campo externo, por ejemplo un gradiente de temperatura, provoca una separación natural de la muestra en una fase líquida (que se encontrará en la región fría de la celda de simulación), y una fase gas (en la región caliente), y entre ellas una interfaz. Esta separación de fases, se produce a presión constante (ver sección 4.6), de forma que lo único que se requiere para conseguir las condiciones de equilibrio es homogeneizar la temperatura en el sistema. En la figura 9.13 se representa una configuración inicial empleada normalmente en la obtención de la interfaz líquido-vapor del modelo de fuerzas centrales. Las moléculas se han dispuesto en una red cúbica centrada en las caras y se han desordenado orientacionalmente. Como la anchura de una interfaz en el caso concreto del agua, puede llegar a ser del orden de 8 Å a 500 K, para poder obtener fases en coexistencia que sean representativas del líquido y del vapor es necesario emplear cajas de simulación cuya longitud en la dirección normal a la interfaz sea suficientemente grande. Normalmente se recurre a celdas prismáticas, en nuestro caso se ha escogido $L_x^* : L_y^* : L_z^* = 5 : 1 : 1$, donde $L_\xi^* = L_\xi/L$, siendo L_ξ la longitud de la celda en la dirección ξ y L la longitud de la celda en la dirección más corta. L es del orden de 21 Å para sistemas cuyas densidades corresponden a un estado mecánicamente inestable, por ejemplo 0.324-0.35 gr/cm³. Una vez construída la configuración inicial, se somete el sistema a un flujo de calor, empleando el método de intercambio de calor explicado en la sección 4.6. Un flujo del orden de $J_U = 5.5 \times 10^{10}$ W/m² conduce a gradientes del orden de 5×10^8 K/cm. Tras unos 50000 pasos de tiempo, aparece la fase líquida en el centro de la celda y rodeando a ésta la fase gas. Finalmente se somete al sistema a otro equilibrado durante 50000 pasos de tiempo, con la finalidad



Figura 9.13: Ilustración de una configuración inicial para el agua.



Figura 9.14: Ilustración de una interfaz líquido-vapor para el modelo de fuerzas centrales del agua. Se ha señalado la existencia de un dímero en la configuración óptima.

de homogeneizar la temperatura en todo el sistema. En la figura 9.14 se representa una configuración resultado del proceso de equilibrado comentado. En la misma, se ha señalado la existencia de un dímero $(\text{H}_2\text{O})_2$ en la configuración de mínima energía (véase capítulo 7 para una mayor discusión). El periodo de producción requiere del orden de $1-1.5 \times 10^5$ pasos de tiempo. El cálculo de las interacciones coulombicas se puede hacer empleando el método de las sumas de Ewald. Debido a la geometría de la celda de simulación el método de Ewald es algo costoso, si bien la combinación del mismo con el método de paso tiempo múltiple permite realizar estas simulaciones de forma razonable. Los detalles de la simulación se resumen en la tabla 9.5.

En lo que respecta al cálculo de propiedades, se divide la celda de simulación en sub-celdas, 48-64 típicamente, en la dirección normal a la interfaz. El cálculo de los promedios se realiza dividiendo la trayectoria en bloques, de unos 10^4 pasos de tiempo cada uno. En la figura 9.15 se muestra un perfil de densidad representativo, correspondiente a la temperatura 375 K. Esta figura demuestra que la interfaz está bien definida y que la fase líquida ocupa una región de aproximadamente 24 Å entre las dos superficies. El perfil de densidad se ha ajustado (línea continua en la figura 9.15) a una funcionalidad del tipo tangente

Tabla 9.5: Condiciones típicas de simulación de la interfaz líquido-vapor del modelo de fuerzas centrales del agua. L es la longitud de la caja de simulación 21.52 Å.

Número de moléculas	540
Dimensiones de la celda	$(x,y,z) = (5,1,1) \times L$
Paso de tiempo primario ^a	0.0003 ps
Paso de tiempo secundario ^a	0.0015 ps
Radio de corte para vecinos primarios ^a	6 Å
Número de vectores en dirección x , y o z ^b	25,5,5
Radio de corte para vectores ^b	$\sqrt{227}$
Parámetro de convergencia espacio real ^b	5.6 L
Radio de corte para la energía	0.5 L
Número de pasos de equilibrado	5×10^4
Número de pasos de producción	15×10^4

^a MPTM.^b Método de Ewald.

hiperbólica [Alejandre y col. (1995)],

$$\rho(x) = \frac{1}{2}(\rho_l + \rho_v) - \frac{1}{2}(\rho_l - \rho_v) \tanh\left(\frac{x - x_0}{d}\right) \quad (9.18)$$

donde ρ_l y ρ_v son las densidades de las fases líquida y vapor en coexistencia, x_0 representa la posición de la superficie de Gibbs [Robinson y Stokes (1959)], y d es un parámetro relacionado con el espesor de la interfaz. En la figura 9.16 se ilustra la variación del perfil de densidad con la temperatura. Estos resultados ponen de manifiesto la necesidad de emplear celdas de simulación de tamaño adecuado, en especial a altas temperaturas, donde el espesor de la interfaz es importante. El espesor de la interfaz, e , está relacionado con la función tangente hiperbólica (9.18) en la forma $e = 2.1972d$ [Alejandre y col. (1995)], que corresponde al criterio habitual "10-90" [Laird y Haymet (1992)]. Este criterio corresponde a la distancia en que el valor de una propiedad, en este caso la densidad, cambia de un 10 % a un 90 % desde el valor del líquido al del gas, a través de la interfaz. En la tabla 9.6 se recogen valores calculados para el espesor de la interfaz calculados de esta forma, junto con las densidades ortobáricas. Existen diferentes técnicas experimentales que permiten obtener de forma indirecta el espesor de la interfaz, como la elipsometría, experimentos de rayos-X o difracción de luz [Matsumoto y Kataoka (1988), Schwartz y col. (1990), Simister y col. (1992), Bilgram (1982)], lo que permite una comparación adicional del modelo con el experimento. Hay que decir no obstante que existen grandes diferencias entre los datos procedentes de diferentes fuentes por lo que la discusión se ve relegada a un nivel cualitativo. La figura 9.17 representa la variación del espesor de la interfaz con la temperatura para los modelos de fuerzas centrales, SPCE y MCY, junto con resultados experimentales.

Los modelos de fuerzas centrales y SPCE predicen espesores menores que potenciales *ab initio*, como el MCY y el potencial de Caravetta-Clementi. El éxito de los modelos *ab initio* se debe a que predicen densidades de coexistencia demasiado bajas para el líquido y

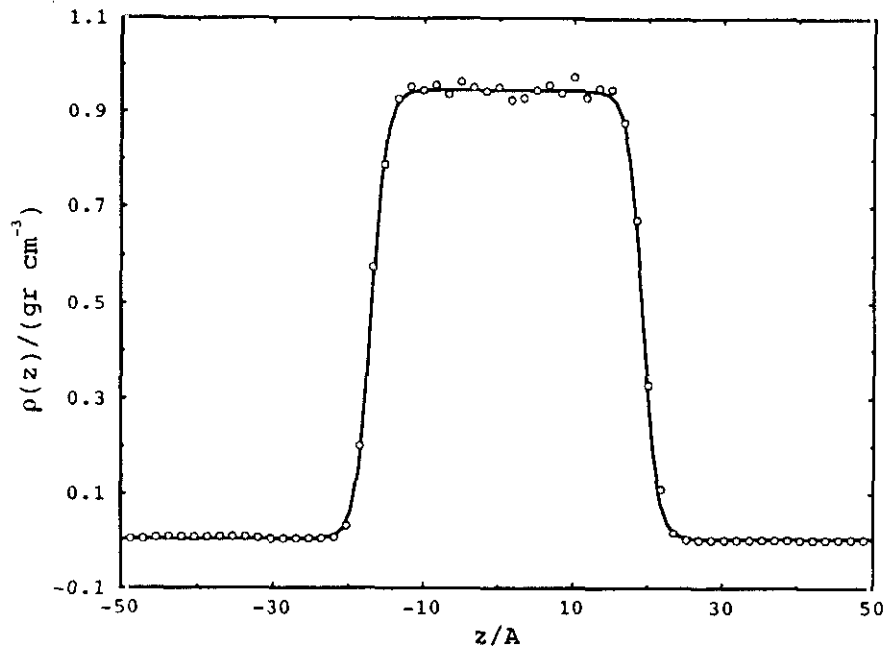


Figura 9.15: Perfil de densidad del modelo de fuerzas centrales del agua a 375 K.

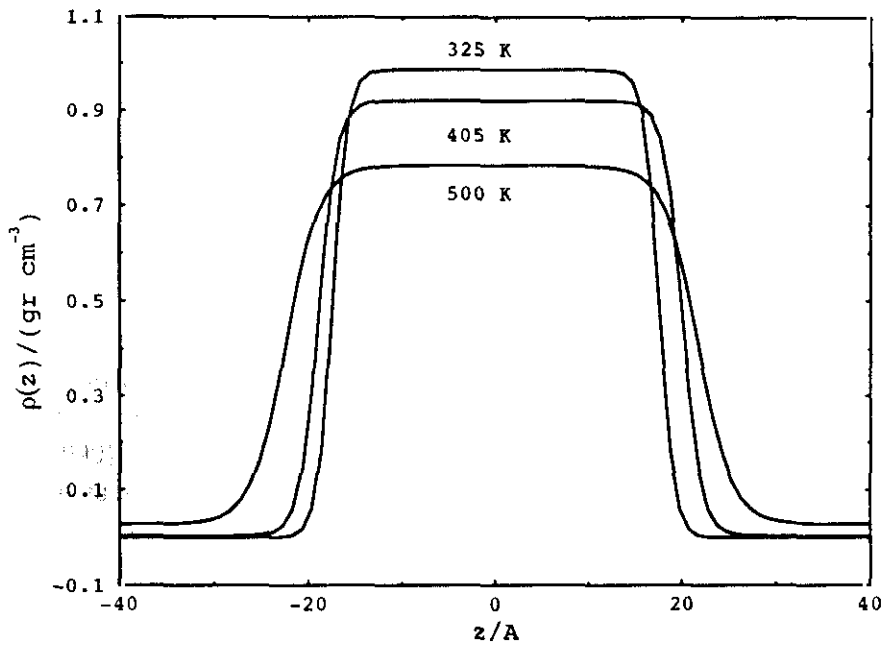


Figura 9.16: Perfil de densidad del modelo de fuerzas centrales en función de la temperatura.

Tabla 9.6: Densidades de coexistencia líquido-vapor y espesor de la interfaz para el modelo de fuerzas centrales del agua propuesto en este trabajo.

T/K	ρ_l /(gr/cm ³)	ρ_v /(gr/cm ³)	Espesor/Å
325	0.987	0.0003	3.52
350	0.969	0.0008	3.63
375	0.946	0.0027	4.39
405	0.921	0.0043	4.89
425	0.898	0.0054	5.49
450	0.854	0.0115	6.50
475	0.816	0.0208	7.35
500	0.784	0.0276	7.91
540	0.702	0.0494	9.67
570	0.640	0.080	

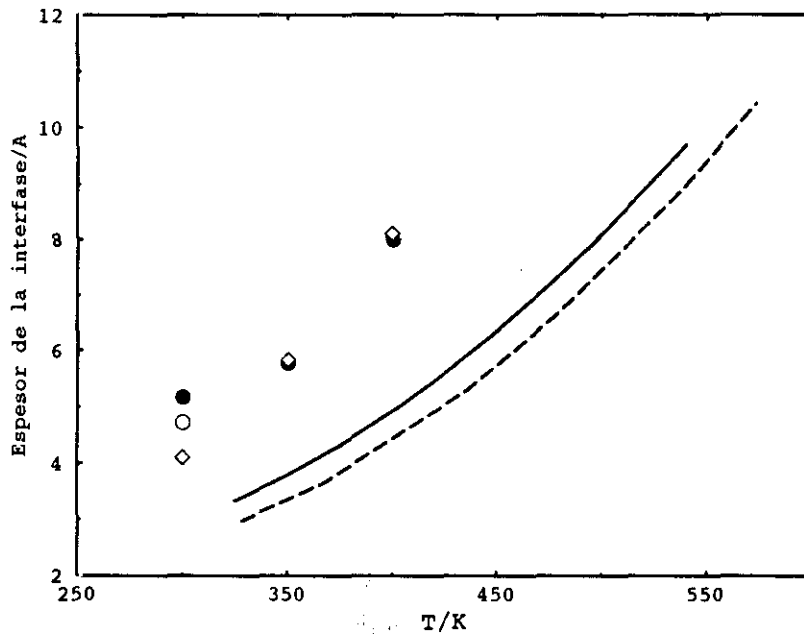


Figura 9.17: Espesor de la interfaz en función de la temperatura. Las líneas continuas y discontinuas representan respectivamente resultados del modelo de fuerzas centrales y del SPCE (ref. [Alejandre y col. (1995)]). Los círculos blancos y negros se refieren a los potenciales *ab initio* MCY (ref. [Lie y col. (1993)]) y Carravetta-Clementi (ref. [Matsumoto y Kataoka (1988)]). Finalmente los rombos representan los datos experimentales tomados de la referencia [Matsumoto y Kataoka (1988)].

demasiado altas para el vapor, con lo que el espesor de la interfaz es mayor. De esta forma, los resultados se han de interpretar más como una coincidencia que como indicativos de la validez del modelo.

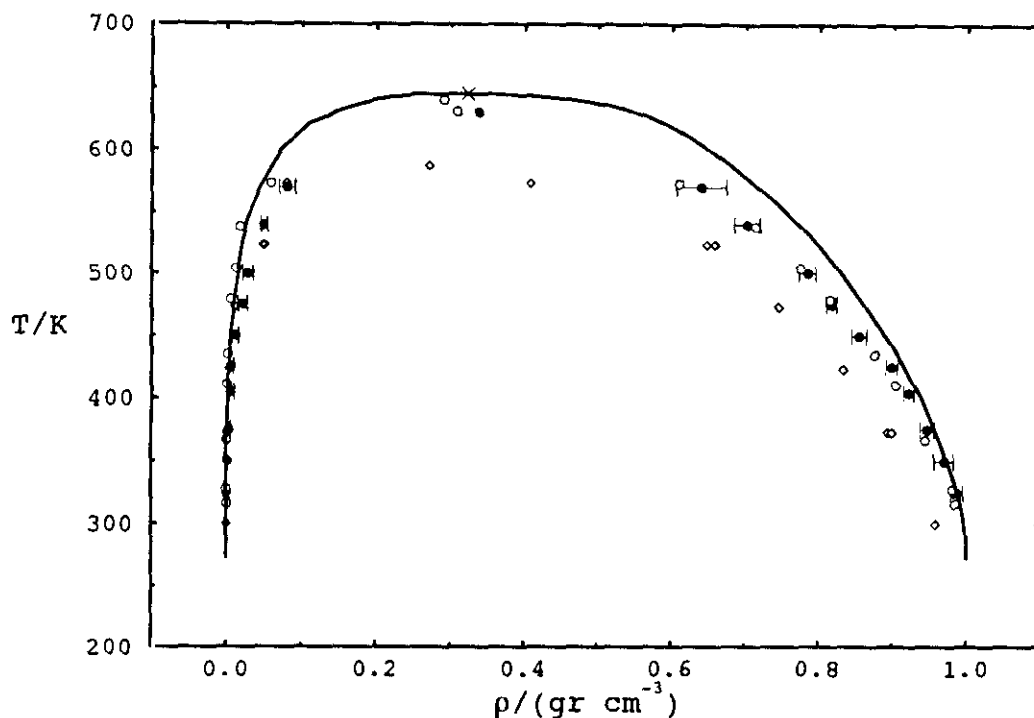


Figura 9.18: Curva de coexistencia líquido-vapor para el CFM del agua (círculos negros). Se incluyen resultados para el modelo SPC [de Pablo y col. (1990)] (rombos), SPCE [Alejandre y col. (1995)] (círculos blancos), así como datos experimentales (línea continua).

En la figura 9.18 se representa la curva de coexistencia líquido-vapor del modelo de fuerzas centrales (CFM) comparada con resultados experimentales [Alejandre y col. (1995), de Pablo y col. (1990)]. Se han incluido los diagramas de fase correspondientes a los potenciales SPC [de Pablo y col. (1990)] y SPCE [Alejandre y col. (1995)]. En lo que respecta a la rama líquida, el CFM predice esencialmente los mismos resultados que el potencial SPCE. Aunque la descripción de estos dos modelos es mejor que la de otros como el SPC, ésta empeora en las proximidades del punto crítico. En lo que se refiere a las propiedades del vapor, el CFM predice densidades más altas que las experimentales en el rango de altas temperaturas. En este sentido las predicciones son bastante similares a las del potencial SPC. Finalmente, hemos estimado las propiedades críticas del CFM empleando la ecuación de Clausius-Clapeyron [Rowlinson y Swinton (1982)], para describir la presión de vapor en condiciones cercanas al punto crítico ($T > 550$ K). Asimismo hemos empleado la ley del diámetro rectilíneo junto con la ley de escala para la densidad (ver capítulo 7), empleando un exponente crítico de tipo Ising $\beta = 0.325$. Las propiedades críticas obtenidas de este

análisis son $\rho_c = 0.337 \text{ gr/cm}^3$, $T_c = 630.4 \text{ K}$ y $P_c = 337 \text{ bar}$, que muestran buen acuerdo con los resultados experimentales [Haar y col. (1984), Levelt-Sengers y col. (1985)] $\rho_c = 0.322 \text{ gr/cm}^3$, $T_c = 647.13 \text{ K}$ y $P_c = 220.55 \text{ bar}$.

9.4 Propiedades del líquido en la línea de saturación

9.4.1 Aspectos dinámicos y estructurales

El estudio de las propiedades del agua a altas temperaturas es un tema de creciente interés. Esto se debe en parte al papel que juega el agua en la industria, ya sea en procesos de separación o como medio de reacción (véase por ejemplo [Cummings y col. (1991)] para referencias en este sentido). Las propiedades del agua presentan cambios importantes con la temperatura. Como han mostrado Postorino y col. (1993), a temperaturas del orden de 400° C , las funciones de correlación par no muestran la estructura típica asociada a la existencia de enlace de hidrógeno. Recordemos que el enlace de hidrógeno se manifiesta a temperatura ambiente en un máximo en torno a 1.8 \AA en la función g_{OH} . Las simulaciones han demostrado que modelos efectivos como el SPC [Postorino y col. (1993)], SPCE [Guissani y Guillot (1993)] o TIP4P [Mountain (1989)] predicen una dependencia del enlace de hidrógeno con la temperatura que está de acuerdo con el experimento, si bien en estos casos el fluido muestra una fuerte componente orientacional, que no sería realista, como se desprende del análisis de las funciones de correlación procedentes de difracción de neutrones.

En esta sección estudiamos la evolución de diferentes propiedades del modelo de fuerzas centrales a lo largo de la rama líquida de la curva de coexistencia. En las figuras 9.19 y 9.20 se comparan las predicciones del modelo de fuerzas centrales (CFM) con resultados experimentales a lo largo de la línea de saturación, y en la tabla 9.7 se recogen valores numéricos. El modelo de fuerzas centrales predice un coeficiente de difusión menor que el experimental en el rango de temperaturas, $298\text{-}500 \text{ K}$. Sin embargo a temperaturas próximas al punto crítico la situación se invierte. La menor densidad de coexistencia del del CFM en esta región (ver figura 9.18) es probablemente la causa principal de este comportamiento. Otros modelos, como el SPCE [Guissani y Guillot (1993)], presentan una dependencia similar a la del CFM. Tanto los resultados experimentales como los del CFM se apartan del comportamiento del tipo Arrhenius, representado por la ecuación, $D = D_0 \exp(-E_a/T)$. En el caso del modelo CFM la desviación es muy pequeña y se produce de forma continua. Utilizando parte de los datos de difusividad correspondientes a temperaturas $298\text{-}405 \text{ K}$, se puede dar una estimación de la energía de activación del CFM, que resulta ser, $E_a = 13700 \text{ J/mol}$, menor que el resultado experimental, 19200 J/mol , para el rango de temperaturas $273\text{-}328 \text{ K}$ [Eisenberg y Kauzmann (1969)]. Como comparación, la energía de activación del SPCE en el intervalo $240\text{-}330 \text{ K}$, es 14820 J/mol [Báez y Clancy (1994)].

El cálculo de la constante dieléctrica, ϵ , se ha realizado siguiendo la discusión presentada en la sección 9.2.4. A altas temperaturas el tiempo de relajación orientacional de las moléculas de agua disminuye considerablemente por lo que la obtención de la constante dieléctrica es menos costosa que a temperatura ambiente. Por ejemplo a 500 K es suficiente una trayectoria del orden de 150 ps para obtener ϵ con un error $\approx 10 \%$. En la tabla 9.7

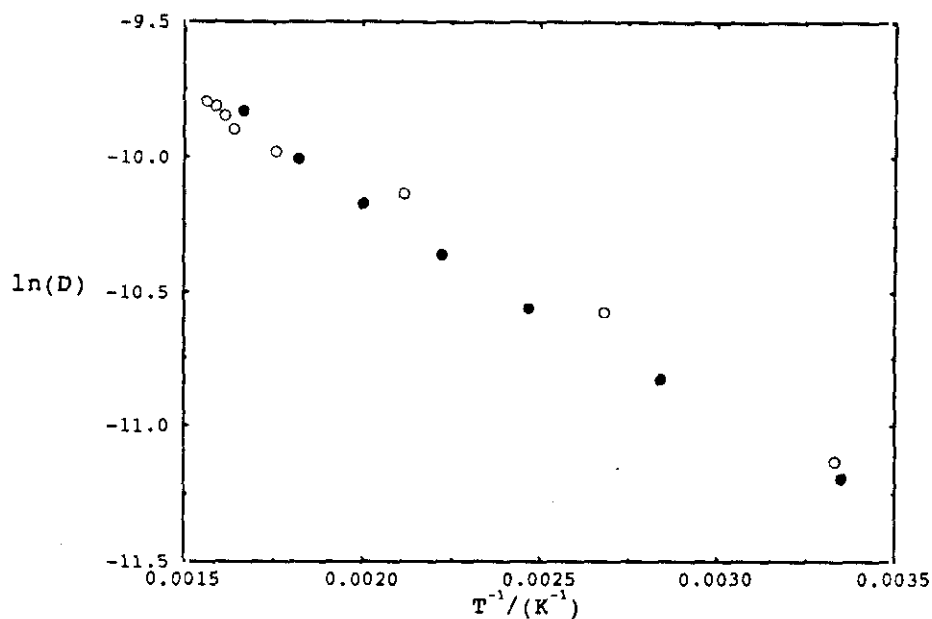


Figura 9.19: Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura a lo largo de la línea de saturación del líquido. Los puntos negros se refieren al modelo de fuerzas centrales y los blancos a resultados experimentales (véase ref. [Guissani y Guillot (1993)]).

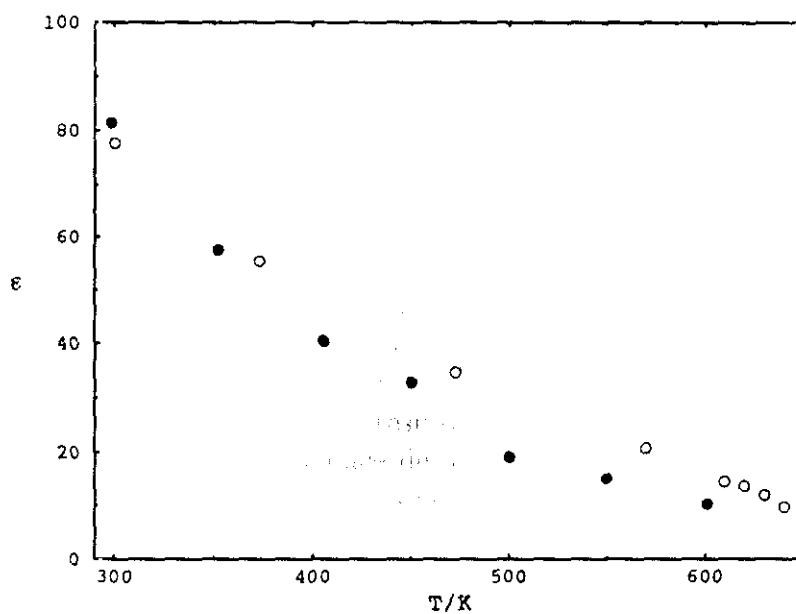


Figura 9.20: Dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura a lo largo de la línea de saturación del líquido. Los símbolos tienen el mismo significado que en la figura 9.19.

Tabla 9.7: Constante dieléctrica, momento dipolar y coeficiente de difusión del modelo de fuerzas centrales a lo largo de la línea de saturación del líquido.

T/K	$\rho/(\text{gr}/\text{cm}^3)$	μ/D	ϵ	$D \times 10^{-5}/(\text{cm}^2/\text{s})$	n_{EH}	n_{OO}
298.4	0.997	2.006	82	2.08	4.07	4.47
352.0	0.969	2.002	58	4.82	4.02	4.46
405.4	0.921	1.998	40	8.94	3.92	4.52
450.3	0.854	1.992	36	14.2	3.80	4.38
500.5	0.784	1.984	19	21.9	3.64	4.24
550.7	0.699	1.976	15	32.0	3.47	4.15
601.2	0.585	1.963	10	48.0	3.26	3.95

se recogen los valores de la constante dieléctrica y el momento dipolar de la molécula a lo largo de la línea de saturación del líquido. El análisis de la constante dieléctrica supone un test riguroso para cualquier modelo que pretenda ser representativo del agua real ya que esta propiedad depende de las correlaciones de largo alcance dipolo-dipolo. El CFM predice una disminución importante de ϵ con la temperatura. Esta dependencia está de acuerdo con lo observado en el experimento, incluso, en algunos casos a un nivel cuantitativo. La disminución de la constante dieléctrica con la temperatura se puede explicar en ocasiones recurriendo a un sistema dipolar ideal en el que no existe correlación entre dipolos, es decir, $g_K = 1$. Entonces

$$\epsilon - 1 = \frac{4\pi}{3} \beta \rho \mu^2 \quad (9.19)$$

En ese caso, la constante dieléctrica debería variar desde 14.65 a 298.4 K hasta 4.81 a 601 K. Estos valores están muy lejos de los presentados en la tabla 9.7 lo que indica que incluso a altas temperaturas, las correlaciones orientacionales no son en ningún modo despreciables. Claramente, en lo que se refiere al agua, el valor del momento dipolar de la molécula juega tan solo un papel secundario en la determinación de la constante dieléctrica.

En las figura 9.21 se presentan las funciones de correlación par según el modelo de fuerzas centrales en el intervalo de temperaturas 298-600 K. El efecto más notable de la temperatura es modificar la configuración tetraédrica característica del agua. Este hecho se manifiesta en la disminución del primer máximo intermolecular de la función g_{OH} , localizado en 1.9 Å. Asimismo este máximo se desplaza a mayores distancias, desde 1.87 Å a 298.4 K hasta 1.97 Å a 601 K, lo que está de acuerdo con observaciones experimentales [Soper y col.(1997)]. El número de coordinación asociado al mínimo de g_{OH} (a distancia 2.41 Å) es un indicativo del número de enlaces de hidrógeno, n_{EH} , de una molécula con sus vecinas más cercanas. Aunque se pueden emplear criterios más sofisticados para definir esta propiedad [Luzar y Chandler (1993), Martí y col. (1996)], la evaluación del número de coordinación es más que suficiente para una discusión cualitativa. El número de enlaces de hidrógeno decrece a lo largo de la línea de saturación desde 4.07 (298.4 K) a 3.26 (601.2 K). No obstante, esta disminución es pequeña en comparación con lo observado en otros modelos. Por ejemplo Guissani y Gillot (1993) obtienen para el modelo SPCE un cambio

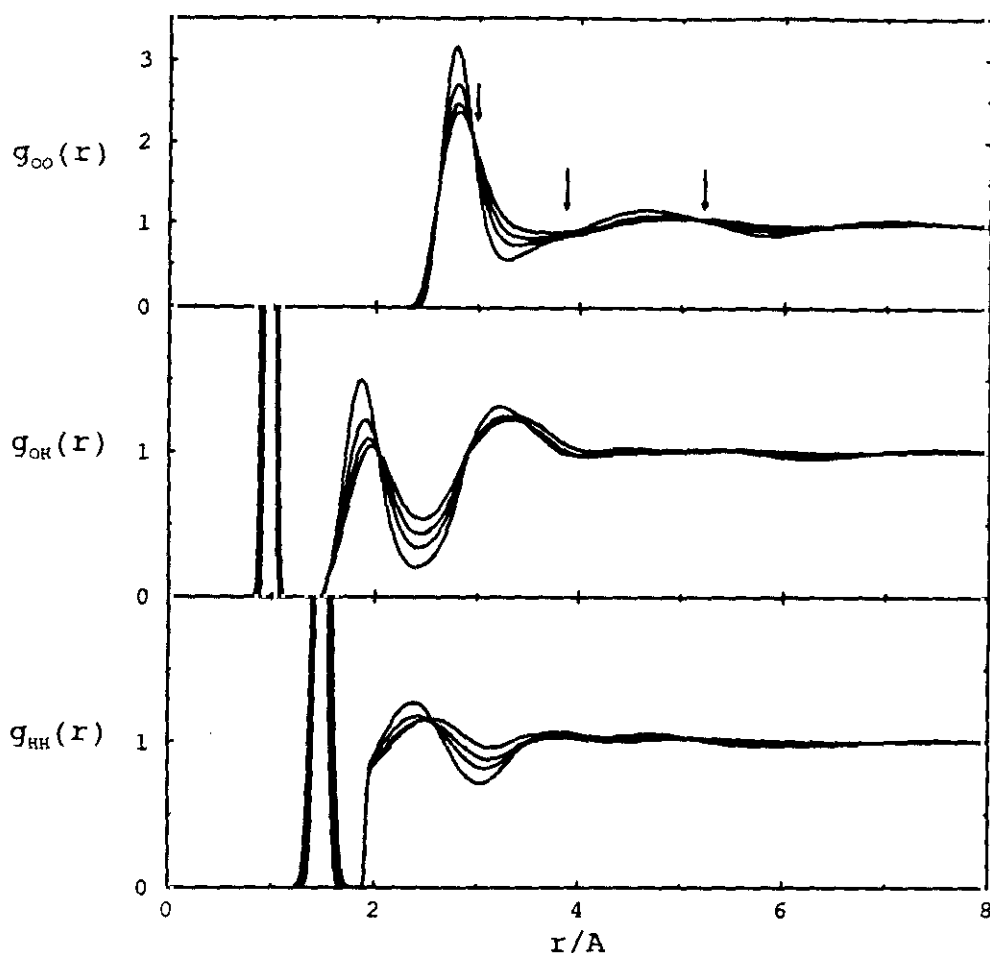


Figura 9.21: Dependencia de las funciones de correlación par del modelo de fuerzas centrales con la temperatura. Las líneas corresponde a los estados: $T = 298.4$ K ($\rho = 0.997$ gr/cm³), 405.4 (0.921), 500.5 (0.784), 601.2 (0.585). Las flechas indican las posición de puntos isobésticos.

en n_{EH} que va desde ≈ 4 a 300 K hasta ≈ 2.25 a 575 K. Soper y colaboradores (1997) han publicado resultados de n_{EH} obtenidos a partir de una simulación MC inversa, empleando funciones de correlación obtenidas mediante difracción de neutrones. A 298 K obtienen $n_{EH} = 3.58$ mientras que a 573 K $n_{EH} = 1.80$. Los resultados experimentales señalan que el modelo de fuerzas centrales sobreestima el enlace de hidrógeno en el régimen de altas temperaturas. Esto probablemente se debe a que la contribución de corto alcance que incluida en el potencial OH para contemplar el enlace de hidrógeno (ec. 8.8), sería inadecuada en condiciones de temperaturas diferentes a la temperatura ambiente.

La ruptura de la estructura característica del agua se manifiesta también en la función de correlación g_{OO} . El primer máximo se ensancha sin variar apreciablemente su posición. El máximo característico situado en ≈ 4.5 Å se desplaza a distancias mayores ≈ 5 Å al aumentar la temperatura. El número de coordinación n_{OO} correspondiente a la primera esfera de coordinación (tabla 9.7) decrece con la temperatura. Parece que existe un máximo en esta propiedad en torno a 400 K lo que estaría de acuerdo con resultados experimen-

les [Gorbaty y Demianets (1983)] obtenidos en un régimen de alta presión (1000 bares) y con resultados de simulación empleando el modelo SPCE [Guissani y Guillot (1993)]. Como han discutido algunos autores, el máximo puede aparecer como resultado de dos efectos que operan de forma opuesta. Por una lado la disminución de la densidad conlleva una disminución natural del número de coordinación. Al mismo tiempo la ruptura de los enlaces de hidrógeno permite un mayor empaquetamiento de las moléculas, con lo que aumenta n_{OO} .

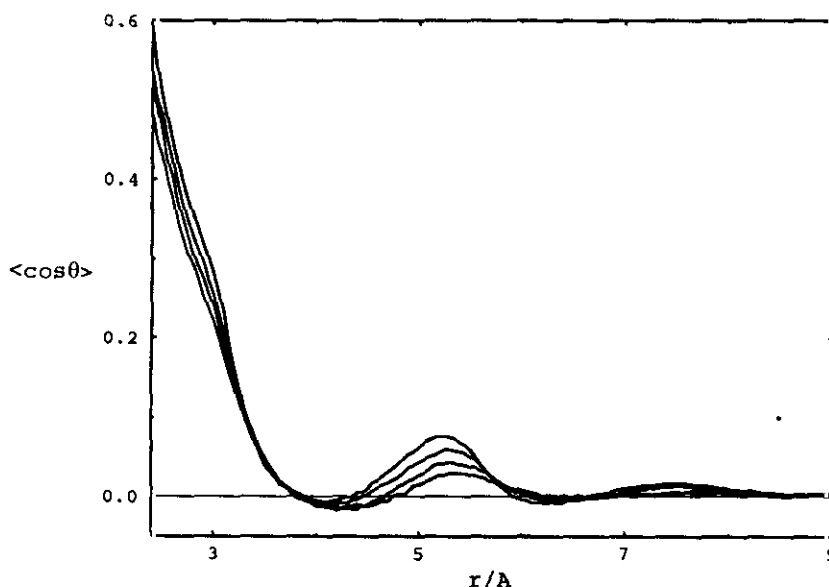


Figura 9.22: Dependencia de la función de correlación orientacional del modelo de fuerzas centrales, con la temperatura. Las líneas corresponden a los estados termodinámicos referidos en la figura 9.21.

El análisis de las funciones de correlación orientacionales (Fig. 9.22) confirma algunas de las conclusiones basadas en las funciones de correlación par. Aunque como es de esperar, el aumento de la temperatura se traduce en un desorden orientacional mayor, éste es sin embargo menor de lo que cabría esperar a temperaturas cercanas al punto crítico. Es interesante observar que el segundo máximo se desplaza a distancias mayores con el aumento de la temperatura. De hecho converge al valor del segundo máximo de la función g_{OO} . Esto demuestra que a bajas temperaturas existen determinadas correlaciones entre moléculas que quedan ocultas en un análisis de la función de correlación par. Una demostración de que estas correlaciones existen es la presencia de puntos isobélicos en las funciones de correlación par (véase flechas en la figura 9.21), comportamiento que ha sido observado también en otros modelos [Sciortino y col. (1992), Shih y col. (1994)]. Svishchev y Kusalik (1993) han estudiado las funciones de correlación angulares del modelo SPCE. Estos autores concluyen que pueden existir al menos dos tipos de estructuras intermoleculares en el intervalo, 3.2-4.4 Å. De hecho, el modelo de fuerzas centrales presenta un pequeño hombro en ≈ 3.6 Å, que se debería a moléculas que interactúan fuertemente con

la molécula central, pero sin formar enlaces de hidrógeno lineales.

En resumen, el modelo de fuerzas centrales presenta una dependencia con la temperatura, similar a la observada en otros potenciales efectivos, que está de acuerdo con los hechos experimentales. La estructura a altas temperaturas se sobreestima, de forma que el sistema presenta un grado de enlace de hidrógeno demasiado alto. Esto aparentemente se debe a la inclusión del potencial de corto alcance (ec. 8.8), necesario para reproducir el enlace de hidrógeno a temperatura ambiente.

9.4.2 Dinámica de no equilibrio del agua

En este capítulo se han empleado simulaciones de no equilibrio (NEMD) para generar la interfaz líquido-vapor del agua. En esta sección se emplean las simulaciones NEMD para obtener otras propiedades como la conductividad térmica, λ . Es interesante comentar que el número de estudios de ésta propiedad empleando modelos efectivos del agua, es muy reducido [Blumhagen y col. (1996), Inoue y col. (1996)], en comparación con los artículos destinados al estudio de otras propiedades.

Las simulaciones de no equilibrio se han realizado empleando el algoritmo de intercambio de calor, explicado en el capítulo 4. Brevemente, éste consiste en imponer un flujo de calor, J_U , a la muestra. Como consecuencia el sistema desarrolla un gradiente de temperatura, ∇T , cuya magnitud está dictada por la conductividad térmica de la muestra. El gradiente de temperatura está acompañado de un gradiente de densidad, que junto con el primero verifican la ecuación de estado del sistema a lo largo de una isóbara. Esto permite analizar la ecuación de estado del sistema de una forma equivalente a un colectivo isotérmico-isobárico. Más adelante veremos un ejemplo de la ecuación de estado del agua obtenida de esta manera. En lo que respecta a las condiciones de la simulación, se ha utilizado una celda prismática con dimensiones $L_x : L_y : L_z = 4 : 1 : 1$, coincidiendo la dirección de mayor longitud con la dirección del flujo de calor. Las muestras consisten en 432 moléculas de agua, y la densidad de partida corresponde a un estado de la curva ortobárica. La imposición del flujo de calor da lugar a un gradiente de temperatura y densidad a lo largo de una isóbara, cuyo valor corresponde, en principio, con la presión del estado inicial escogido. Los resultados que presentamos en esta sección son representativos de la línea de presión cero, que a bajas temperaturas coincide con la línea ortobárica. No obstante hay que decir, que la presión es un resultado del sistema, por lo que no se puede fijar a priori. La presión de los sistemas estudiados, se encuentra el rango $(-0.07, 0.07)$ Kbares. Este rango de valores es suficientemente cercano a la presión cero, como para considerar que las propiedades son representativas de ésta isóbara. En cuanto al cálculo de las interacciones de largo alcance, o el empleo de métodos como el MPTM, se refiere al lector a la tabla 9.5, para una recopilación de los valores que pueden tomar las diferentes variables implicadas. El flujo de calor empleado es del orden de $J_U = 5.5 \times 10^{10}$ W/m² que conduce a un gradiente $\approx 10^9$ K/cm. En el caso que nos ocupa esto se traduce en un diferencia de temperatura entre las celdas caliente y fría de ≈ 250 K. En la figura 9.23 se muestra un ejemplo típico de gradientes de temperatura para el CFM. Lo más destacable de estos gradientes es su carácter lineal, lo que indica pequeñas variaciones de la conductividad térmica. Conocido el gradiente de temperatura y el flujo de calor, la conductividad térmica no es más que la relación entre ambas

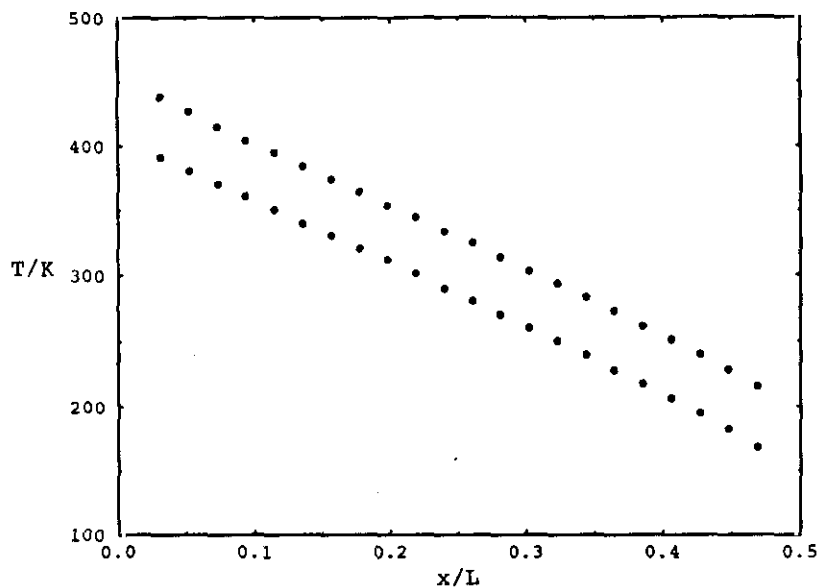


Figura 9.23: Ejemplo de gradiente de temperatura en simulaciones de no equilibrio del modelo de fuerzas centrales del agua.

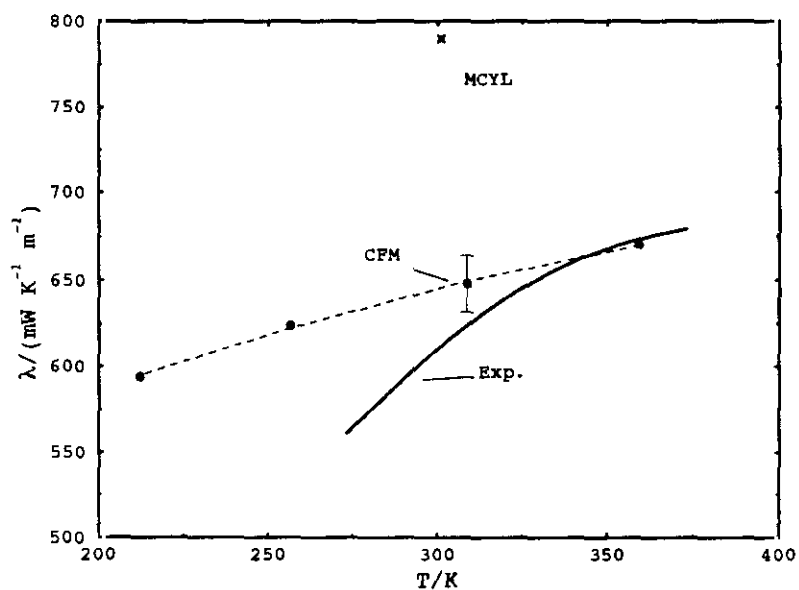


Figura 9.24: Dependencia de la conductividad térmica del agua con la temperatura, a lo largo de la línea de saturación del líquido.

cantidades, dada por la Ley de Fourier (expresión (4.53)). En la figura 9.24 se presenta la dependencia de la conductividad térmica con la temperatura para el CFM, y se compara con resultados experimentales [Sengers y Watson (1986)] para esta propiedad. El CFM reproduce cualitativamente la dependencia con la temperatura y magnitud de λ , que es del mismo orden que la observada en sales fundidas cerca del punto triple, y aproximadamente cuatro veces mayor que la del argón en condiciones similares. Sin embargo las predicciones del CFM empeoran en el régimen de bajas temperaturas, es decir en las cercanías del punto triple. En el CFM no hay rastro, sin embargo, de la aparición del punto triple en estas condiciones de temperatura. Queremos hacer notar que si el CFM estuviera en una región de inestabilidad mecánica esto se manifestaría en las simulaciones de no equilibrio en la aparición de una interfaz. En ninguno de los casos analizados se observó dicho efecto. En lo que respecta a otros modelos de potencial, el CFM representa una mejora sustancial sobre potenciales del tipo *ab initio*, como el MCYL [Wojcik y Clementi (1986)] (véase figura 9.24). Blumhagen y col. (1996) han calculado la constante de difusión de la conducción de calor, κ , que está relacionada con la conductividad térmica mediante,

$$\kappa = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad (9.20)$$

Estos autores obtiene $16 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ para el modelo TIP3P/E a 300 K, que reproduce adecuadamente las propiedades del agua. Empleando $C_p = 22 \text{ cal}/(\text{mol K})$, $\lambda = 675 \text{ mW}/(\text{K m})$, y $\rho = 0.997 \text{ gr}/\text{cm}^3$, obtenemos para el CFM $13.2 \text{ \AA}^2/\text{ps}$. El valor experimental para esta propiedad es, $\kappa = 14.8 \text{ \AA}^2/\text{ps}$, lo que demuestra que el modelo de fuerzas centrales es comparable a modelos rígidos como el TIP3P/E.

Una de las características que hacen del agua un líquido anómalo, es la existencia de un máximo de densidad en torno a 4° C . La aparición del máximo ha sido discutida por diferentes autores, incluso se ha dado una interpretación microscópica [Dahl y Andersen (1983)]. El máximo de densidad es el resultado de dos efectos contrapuestos. En primer lugar el enlace de hidrógeno impone una estructura tetraédrica, es decir un bajo empaquetamiento de las moléculas. Por otro lado las fuerzas repulsivas de corto alcance favorecen estructuras más empaquetadas. A bajas temperaturas la interacción de enlace de hidrógeno juega un papel importante, con lo que una disminución de la temperatura puede conducir a un incremento del volumen. Asimismo el aumento de la densidad conlleva una ruptura parcial de la red de enlaces de hidrógeno, con lo que el agua se comportaría como un líquido normal y las anomalías desaparecerían. Dada la relación entre el máximo de densidad y la interacción de enlace de hidrógeno, la predicción por parte de un modelo efectivo de un máximo de densidad, indica que las características esenciales de la interacción se contemplan correctamente. Son varios los autores que han tratado de evaluar la posición del máximo de densidad en diferentes modelos efectivos. A partir de simulaciones a presión constante, se sabe que los modelos TIP4P [Jorgensen y Madura (1985)] y SPCE [Báez y Clancy (1994)] presentan dicho máximo. Las simulaciones de no equilibrio operan a presión constante y permiten obtener, aparte de la conductividad térmica, la ecuación de estado del sistema. En la figura 9.25 se presentan resultados de la ecuación de estado del CFM obtenidas a partir de simulaciones de NEMD. Como se ha apuntado más arriba la presión media de las simulaciones se encuentra en el rango $(-0.07, 0.07) \text{ Kbares}$. A bajas temperaturas la NEMD conduce a gradientes

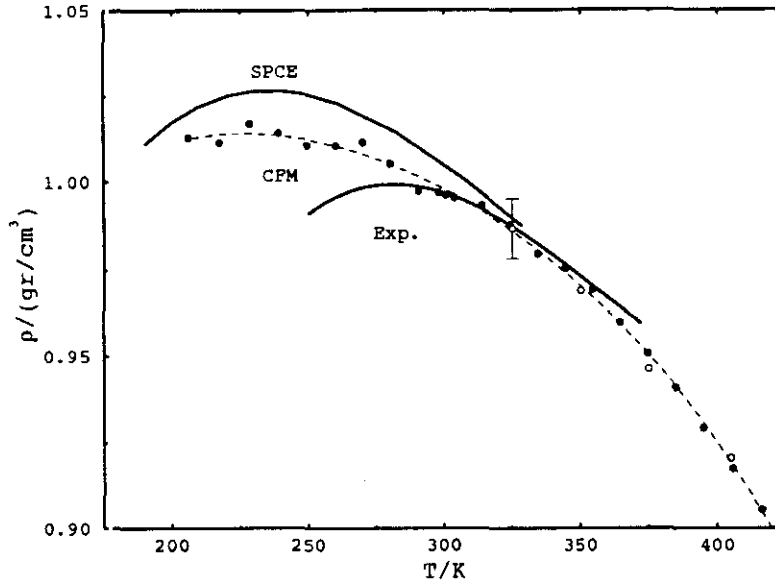


Figura 9.25: Dependencia de la densidad con la temperatura a presión atmosférica. Los puntos negros representan resultados para el modelo de fuerzas centrales, obtenidos mediante simulaciones de no equilibrio. Los puntos blancos representan las densidades ortobáricas obtenidas mediante simulaciones de equilibrio de la interfaz líquido-vapor.

de densidad y temperatura que están de acuerdo con los datos de la línea de saturación del líquido. Esto demuestra que la ecuación de estado del agua en estas condiciones de densidad y temperaturas, es poco sensible a pequeños cambios de presión. Los resultados de no equilibrio sugieren la existencia de un máximo de densidad a ≈ 230 K, cercano a 235 K, observado en el modelo SPCE. Queremos resaltar que los resultados de no equilibrio presentados en la figura 9.25 se han obtenido sobre trayectorias del orden de 400 ps, mucho más cortas que las simulaciones de otros autores [Báez y Clancy (1994)], que oscilan entre 450-12000 ps. Además, el método de no equilibrio permite obtener la ecuación de estado a partir de una sola trayectoria, mientras que las simulaciones isobáricas convencionales requieren una trayectoria por temperatura. En lo que respecta a la posición del máximo del CFM respecto al valor experimental, cabe decir que la diferencia es más cuantitativa que cualitativa. Wallqvist y Åstrand (1995) han demostrado que la aparición del máximo de densidad es un efecto bastante sutil, y que pequeños cambios en el hamiltoniano hacen que éste aparezca a temperaturas más bajas que las observadas en el experimento.

Capítulo 10

Teoría de modelos del agua

10.1 Introducción

La descripción teórica del agua es un problema de gran interés, dado el papel que juega ésta en numerosos procesos físico-químicos y biológicos. En el capítulo 8 se ha introducido un modelo de fuerzas centrales (CFM) que describe muchas de las propiedades del agua: estructurales, termodinámicas, dinámicas así como dieléctricas (ver capítulo 9). El CFM considera el agua como una mezcla de oxígenos e hidrógenos que interactúan entre sí mediante potenciales de fuerzas centrales. Quiere esto decir que el problema teórico se puede enunciar de forma equivalente al de una mezcla binaria 2:1 de hidrógenos y oxígenos. La ecuación Ornstein-Zernike en su versión atómica provee el formalismo necesario para abordar este problema en un contexto teórico. Un tratamiento de este tipo conlleva ciertas ventajas respecto a aproximaciones que consideran la problemática molecular de forma explícita. En concreto se evita la separación de correlaciones intra e intermoleculares así como la consideración de grados de libertad orientacionales. Este último aspecto suele requerir, en el caso de sistemas complejos como los que consideraremos aquí, un gran esfuerzo tanto teórico como a nivel de recursos de computación.

Los primeros estudios del CFM del agua mediante ecuaciones integrales se deben a Lemberg y Stillinger (1976). Sin embargo los primeros autores que obtuvieron la solución del modelo en condiciones de temperatura ambiente fueron Thuraisingham y Friedman (1983). Estos trabajos mostraron la insuficiencia de la teoría HNC para describir la compleja estructura del agua, dominada por la interacción de enlace de hidrógeno, que impone una fuerte dependencia orientacional a las correlaciones moleculares. Sin lugar a dudas la mayor desventaja de la teoría HNC reside en la incapacidad de ésta para predecir correctamente la geometría molecular. Así se obtienen 2.8 y 1.8 enlaces para las correlaciones intramoleculares OH y HH, en comparación con los valores 2.0 y 1.0 de la molécula de agua. En lo que refiere a correlaciones intermoleculares, el máximo en torno a 1.9 Å que se observa en la función de correlación OH, tanto en el experimento como en simulación (ver capítulo 9), y que es característico de la existencia de enlace de hidrógeno, está ausente en la teoría. Thuraisingham y Friedman atribuyeron estas discrepancias a la naturaleza de la aproximación HNC, que al no considerar las funciones puente estaría despreciando contribuciones fundamentales para la correcta descripción del número de enlaces de la molécula. Algunos

autores [Ichiye y Haymet (1988)] han intentado resolver este problema empleando las funciones puente de modelos de esferas duras. En este caso los diámetros de las esferas duras se optimizaron con el fin de obtener el número correcto de enlaces para las correlaciones OH. Estudios más recientes [Vossen y Forstmann (1994)] han ajustado el enlace HH, introduciendo funciones puente de carácter empírico. Estas aproximaciones permiten mejorar la estructura del líquido, en especial las funciones de correlación OH, pero dado su carácter empírico no es fácil realizar mejoras sistemáticas. Por otro lado la descripción de ciertas propiedades termodinámicas, en particular la presión, es bastante inexacta.

Una vía de aproximación diferente es la basada en la doble alternativa teoría/simulación. En este caso el hamiltoniano se divide en una contribución de corto alcance, término de referencia, y otra de largo alcance, que se considera como una perturbación ¹. En esta aproximación el término de referencia se determina mediante simulación, mientras que la perturbación se trata mediante desarrollos en serie como los referidos en el capítulo 6, o bien mediante ecuaciones integrales. Empleando esta descomposición Trokhymchuk y col. (1992) obtuvieron las funciones puente del sistema de referencia. Estas muestran un carácter "repulsivo" para interacciones entre partículas del mismo signo, y "atractivo" para las de signo opuesto, resultado que está en contradicción con las teorías que emplean esferas duras como referencia para aproximar la función puente del sistema. En la figura 10.1 se presentan las funciones puente del potencial de fuerzas centrales de Stillinger y Rahman. Es evidente que la aproximación de estas funciones no es tarea fácil, dada su complejidad y magnitud.

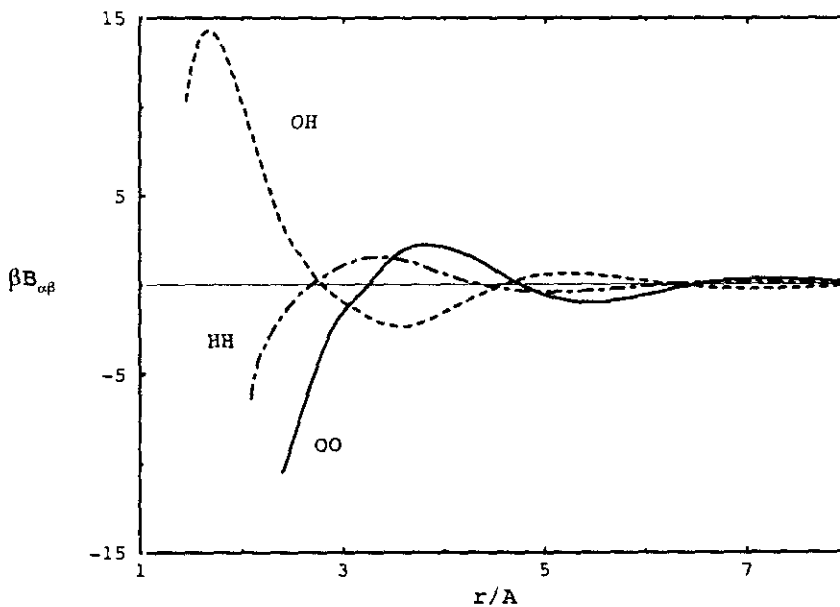


Figura 10.1: Funciones puente (contribución intermolecular) para el modelo de fuerzas centrales de Stillinger y Rahman (1978).

¹Véase sección 6.7 para una mayor discusión de este tratamiento teórico.

Una alternativa a los métodos comentados más arriba, es la consideración del problema en términos de una reacción química [Bresme (1997b)]. En este contexto se puede hacer uso del concepto de límite de asociación completa, que es un caso particular de la reacción química, y que representa un estado donde las propiedades del sistema son similares a las de un sistema molecular real. En realidad, el problema del modelo de fuerzas centrales no difiere esencialmente de la resolución del modelo asociativo LJ/asoc, y en este sentido se pueden emplear los mismo métodos de ecuaciones integrales utilizados en ése caso. En particular, estamos interesados en identificar el origen de las discrepancias entre teoría y simulación, que se han expuesto más arriba. Un aspecto importante relacionado con la complejidad del agua, consiste en la presencia simultánea de dos términos difíciles de tratar incluso por separado: el fuerte carácter anisotrópico debido al enlace de hidrógeno y la magnitud y alcance de las interacciones coulombicas. Un objetivo de este trabajo es diferenciar los efectos introducidos por ambos términos. Este análisis se puede realizar empleando un modelo sin cargas, evitando de esta manera los problemas que introduce el estudio de sistemas cargados. En lo que resta del capítulo se analizan éstas y otras cuestiones.

10.2 Modelado de la reacción de asociación

Consideramos una reacción de asociación que se puede escribir en términos del equilibrio,



donde $\delta+$ representa la carga parcial asignada al hidrógeno, que en el caso que se consideren reactivos neutros es idénticamente cero. Los productos de la reacción de asociación dependen de las peculiaridades del hamiltoniano. Si el hamiltoniano verifica la condición de saturación estérica el único producto de la reacción serían moléculas de agua, con lo cual el término \mathcal{O} de la expresión (10.1) que representa otras especies distintas de la molécula de agua sería nulo. El límite de asociación completa se puede expresar en términos de la condición de asociación completa que en el caso del agua es $n_{OH} = 2$ y $n_{HH} = 1$, siendo $n_{\alpha\beta}$ el número de enlaces de la especie α con la β . En la mayoría de los casos los hamiltonianos no son saturados estéricamente y la reacción puede conducir a otras especies, en particular $\mathcal{O} = H_xO$, donde x se encuentra generalmente en el rango 1-3. En este punto queremos dejar claro que, en lo que respecta al equilibrio (10.1), consideramos productos de la reacción únicamente aquéllas especies del tipo H_xO . Cuando el potencial no es estérico, la condición de asociación completa toma el significado de condición promedio, al igual que ocurría en el tratamiento de las reacciones homogéneas del modelo LJ/asoc presentado en el capítulo 5.

El estudio de las reacciones de asociación que se ha presentado a lo largo de este trabajo se basa en la definición de un hamiltoniano adecuado. Como se ha discutido con anterioridad, es conveniente que las contribuciones del potencial, intra e intermoleculares, estén separadas de forma inequívoca. Así se puede modificar la parte intramolecular sin alterar la intermolecular, lo que proporciona un medio para desplazar el equilibrio de la reacción de asociación. El modelo de fuerzas centrales estudiado en los capítulos 8 y 9, es adecuado en éste sentido. Por consiguiente modelamos la reacción de asociación mediante

el hamiltoniano introducido en esos capítulos (ec. 8.10). Se han tomado los valores de las constantes presentados en la tabla 8.2, excepto en lo que se refiere a R_{HH} donde se ha escogido 1.97 Å en lugar de 1.88 Å. Este valor más restrictivo tiene como finalidad desfavorecer la formación de moléculas triatómicas lineales (véase sección 8.7). Este cambio altera la presión del modelo, por lo que se han reajustado las constantes $A_{OO} = 22975$ Kcal/(mol Åⁿ) con $n=8.88591$ y $B_{OO} = 0.24$ Kcal/mol (ecuación (8.7)) con el fin de obtener una buena concordancia de esta propiedad con el valor experimental a temperatura ambiente. Estos parámetros conducen a -10.69 Kcal/mol y 7 bares para la energía de vaporización y la presión, en comparación con los resultados obtenidos en el capítulo 9, -10.05 Kcal/mol y 69 bares. La diferencia de presión entre ambos modelos no introduce grandes diferencias en lo que se refiere a la ecuación de estado. Sin embargo la energía de vaporización tiene cierta influencia sobre la entalpía de vaporización. Respecto a las propiedades dinámicas, el coeficiente de difusión del modelo considerado en este capítulo es 1.41×10^{-5} cm²/s, menor que el obtenido utilizando el modelo más exacto 2.08×10^{-5} cm²/s. Esto demuestra que en algunos casos el hamiltoniano es muy sensible a pequeños cambios de los parámetros.

En este capítulo se consideran dos modelos, uno cargado y otro sin cargas. Este último difiere del cargado en que no incluye las interacciones coulombicas, por lo demás los términos no coulombicos son idénticos (véase figura 10.2). El potencial OH incorpora una interacción no asociativa, que trata de emular de una A_{eh} determina la profundidad de la contribución de enlace de hidrógeno. forma efectiva el enlace de hidrógeno y que viene

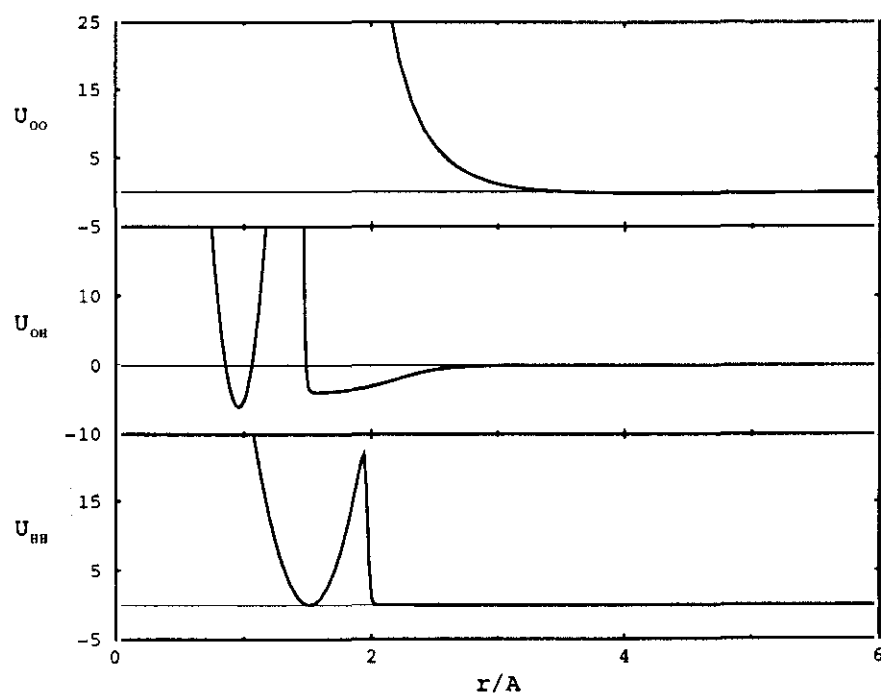


Figura 10.2: Modelo neutro de fuerzas centrales para el agua. $D_{e,OH} = 6.0$ Kcal/mol, $D_{e,HH} = 0.0$ Kcal/mol, y $A_{eh} = 4.0$ Kcal/mol (véase ec. (10.2)).

dada por (ver ec. (8.8)),

$$U_{eh}(r) = -\frac{A_{eh}}{1 + \exp[5.49305(r - 2.2)]} \quad (10.2)$$

En este capítulo analizaremos diferentes valores para esta variable junto con el valor original, 4.0 Kcal/mol, adoptado en la definición del potencial recogida en el capítulo 8.

La extensión de la reacción de asociación está controlada por la profundidad de los pozos de potencial asociativos $D_{e,OH}$ y $D_{e,HH}$. Los cambios que experimenta ésta variable no modifican ni la curvatura ni la posición de la contribución asociativa. Por otro lado, las contribuciones intermoleculares al potencial son insensibles al valor de D_e . Teniendo esto en cuenta, el límite de asociación completa se puede obtener en el contexto de la ecuación integral Ornstein-Zernike empleando el procedimiento introducido en la sección 3.6. Recordamos que este método se basa en el cálculo del número medio de enlaces por partícula, o número de coordinación, que precisa fijar un límite máximo de integración, R_e (ver ec. (3.36)). Los valores $R_{e,OH} = 1.3 \text{ \AA}$ y $R_{e,HH} = 1.93 \text{ \AA}$ son adecuados para el caso del modelo de fuerzas centrales del agua.

Los modelos de potencial considerados en este trabajo no son estéricos. Por lo tanto, la reacción de asociación puede dar lugar a un sistema polidisperso en el que las moléculas de agua no son los únicos productos. La reacción de asociación se ha analizado empleando simulaciones de Monte Carlo. La simulación aparte de dar información que no es accesible a través de la teoría, sirve de referencia para evaluar la exactitud de la ecuación integral en la descripción del sistema. Las simulaciones se realizaron en el colectivo canónico empleando el método de Metrópolis para muestrear el espacio de fases. Referimos al lector a la sección 4.3 para una revisión en mayor profundidad de este tema. La densidad del sistema, compuesto de $N=768$ partículas, 256 oxígenos y 512 hidrógenos, es 0.1000684 partículas/ \AA^3 que corresponde a una densidad de 0.997 gr/cm³, la densidad del agua a $T = 298 \text{ K}$ y presión atmosférica. En lo que se refiere al desplazamiento aleatorio de las partículas se han empleado dos distancias máximas, $\delta = 0.1 \text{ \AA}$ y $\delta = 0.8 \text{ \AA}$. Nótese que esta elección es suficiente para contemplar las contribuciones asociativas de los potenciales OH y HH. La aceptación de movimientos en estas condiciones es de un 20-40 %. Como configuración de partida se ha escogido una en la que las partículas se disponen aleatoriamente. Con esto se trata de evitar cualquier posible correlación inicial entre partículas. Las simulaciones se realizan entonces a lo largo de la isócora referida más arriba, comenzando a altas temperaturas, 2500 K. Las configuraciones finales de simulaciones a altas temperaturas se emplearon como configuraciones iniciales a temperaturas más bajas. Los períodos de equilibrio típicos son del orden de $7-10 \times 10^3$ movimientos por partícula, y la producción se extiende durante $1-1.5 \times 10^4$ movimientos por partícula. En el caso de sistemas cargados se empleó el método de las sumas de Ewald para calcular la interacción coulombica.

10.3 Estudio de un modelo neutro del agua

En esta sección consideramos el límite de asociación completa (LAC) de la reacción de asociación, empleando el modelo sin cargas referido en la sección anterior. El LAC está caracterizado por la condición $n_{OH} = 2.0$ y $n_{HH} = 1.0$. Como se ha mostrado previamente

(véase referencia [Bresme y col. (1996a)] y capítulo 5), las propiedades termodinámicas y estructurales del sistema en el LAC reproducen adecuadamente las correspondientes a sistemas moleculares como nitrógeno y halógenos. Así pues, hemos empleado el método descrito en la sección 3.6 para encontrar los valores de D_e para los que el modelo sin cargas cumple la condición de asociación completa. El procedimiento es completamente análogo al utilizado en el caso del potencial asociativo Lennard-Jones, si bien en este caso las variables a ajustar son dos, $D_{e,OH}$ y $D_{e,HH}$. La tabla 10.1 recoge los valores de D_e que conducen al LAC, obtenidos mediante la teoría HNC. Los valores de D_e así obtenidos se han empleado para realizar simulaciones mediante el método de Monte Carlo. El número medio de enlaces obtenido de esta manera (ver tabla 10.1) muestra buena concordancia con la condición de asociación completa. Por otro lado las propiedades termodinámicas obtenidas mediante simulación y teoría muestran buen acuerdo, aunque las diferencias se incrementan a bajas temperatura, siendo la presión la propiedad que presenta mayores discrepancias. En lo que respecta a los resultados estructurales la teoría HNC presenta un excelente acuerdo con los datos de simulación MC (Fig. 10.3). No obstante se observan algunas desviaciones en la función g_{HH} a distancias ≈ 2 Å, donde la teoría predice un pico demasiado alto. Es de destacar la estructura representada por la función de correlación g_{OH} , que es similar a la del agua real (compárese con datos presentados en la figura 9.1). Por ejemplo la integración del máximo intermolecular localizado en 2 Å conduce a 2.21 y 2.3 hidrógenos para las simulaciones MC y la teoría HNC, que están de acuerdo con el número de hidrógenos, 1.9, observado en el agua real. La similitud entre el modelo sin cargas y otros modelos realistas del agua tiene su origen en la contribución de corto alcance que incluye el hamiltoniano con el fin de emular de una forma efectiva el enlace de hidrógeno.

Una de las grandes ventajas de las simulación es que permite estudiar en detalle las especies que resultan de la reacción de asociación. El criterio que hemos seguido para identificar las diferentes especies es el siguiente. Se considera que dos partículas O y H están asociadas si la distancia entre ellas es ≤ 1.3 Å. De esta manera se obtienen las especies del tipo HO, H₂O, ..., y H_{x>2}O.

Tabla 10.1: Propiedades termodinámicas para el modelo neutro de fuerzas centrales del agua en función de la temperatura, en el LAC $n_{OH} = 2$, $n_{HH} = 1$. La energía está dada en unidades por partícula. Los subíndices representan el error asociado a la cantidad donde aparecen.

T/K	HNC					MC				
	βU	βU_{intra}	$\beta P/\rho$	βD_{OH}	βD_{HH}	βU	βU_{intra}	$\beta P/\rho$	n_{OH}	n_{HH}
1000	-6.77	-6.66	1.78	3.85	-0.49	-6.58 ₃	-6.39 ₃	1.80 ₁₃	1.95 ₁	1.14 ₃
700	-8.12	-7.81	1.83	4.44	-0.53	-7.87 ₃	-7.47 ₃	1.78 ₁₄	1.94 ₁	1.15 ₃
400	-11.49	-10.54	1.85	5.88	-0.68	-11.14 ₄	-10.08 ₅	1.67 ₁₇	1.93 ₁	1.12 ₂
300	-14.27	-12.73	1.84	7.05	-0.83	-13.80 ₃	-12.17 ₁	1.50 ₂₂	1.93 ₁	1.12 ₃
250	-16.60	-14.52	1.82	8.01	-0.96	-16.01 ₅	-13.78 ₈	1.40 ₂₀	1.91 ₁	1.11 ₃
200	-20.27	-17.28	1.77	9.51	-1.18	-19.53 ₄	-16.48 ₈	1.25 ₃₀	1.92 ₁	1.07 ₃

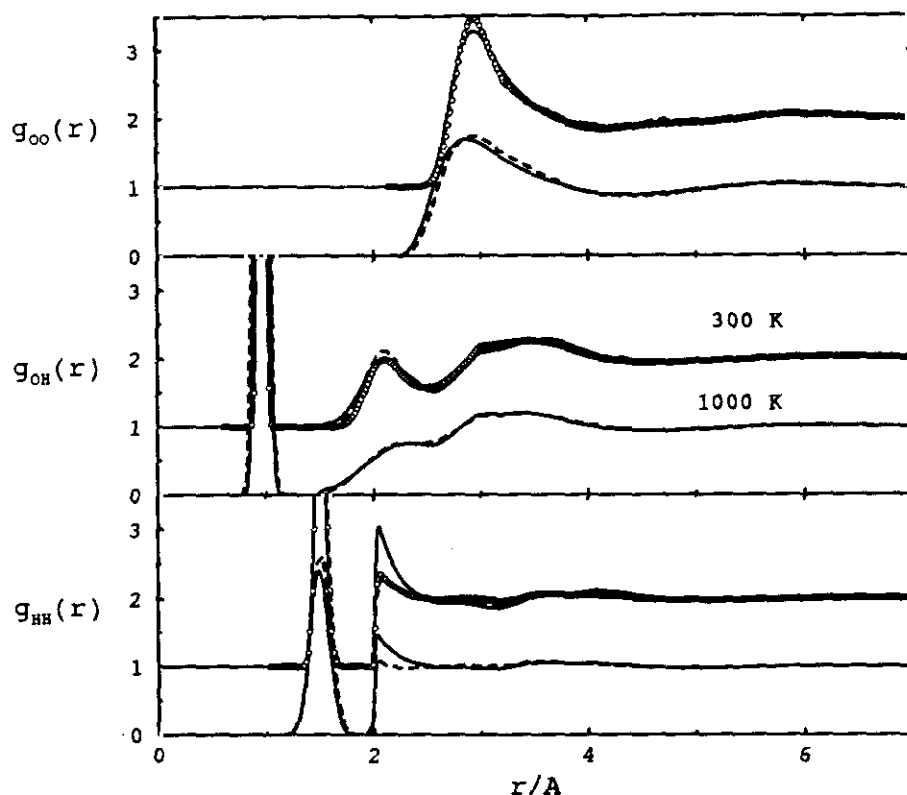


Figura 10.3: Funciones de correlación par para el CFM sin cargas a 1000 K y 300 K, en el LAC. Líneas continuas representan resultados de la teoría HNC, discontinuas simulaciones MC y los círculos simulaciones MD a 300 K.

Tabla 10.2: Porcentaje de productos resultante de la imposición del LAC para el modelo neutro de agua, expresado como la probabilidad de que un oxígeno forme parte de una especie dada. (a) y (l) se refieren respectivamente a moléculas angulares y lineales.

T/K	HO	H ₂ O(a)	H ₂ O(l)	H ₃ O	H _{x>3} O
1000	15.04	70.80	4.01	10.09	8.2×10^{-5}
700	14.42	74.18	2.29	9.05	2.8×10^{-4}
400	11.92	82.15	0.59	5.29	
300	11.05	84.66	0.23	4.05	
250	11.77	84.97	0.16	3.11	
250	9.27	88.86		1.84	

Anteriormente hemos se ha comentado la posibilidad de que aparezcan moléculas H₂O lineales, y cómo este hecho obliga a modificar ligeramente los parámetros del potencial. Para distinguir entre moléculas lineales o angulares se precisa únicamente evaluar la distancia entre los hidrógenos unidos al mismo oxígeno. Si esta distancia es ≤ 1.93 Å la molécula es angular, en otro caso será lineal. Los resultados de éste análisis (ver Tabla 10.2)

muestran que el sistema en el LAC está constituido fundamentalmente por moléculas H_2O angulares, siendo por tanto similar a un sistema molecular real. Es notable la pequeña proporción de moléculas triatómicas lineales que incluso llegan a desaparecer a temperaturas suficientemente bajas. Asimismo es de destacar que las poblaciones de las especies HO y H_3O difieren significativamente. Por consiguiente el sistema asociativo en el LAC es esencialmente un sistema molecular, por lo que parece interesante comparar la estructura de éste sistema, con la de uno constituido únicamente por moléculas angulares. El sistema molecular para el modelo sin cargas se ha obtenido empleando simulaciones de dinámica molecular. Recordamos que para una configuración inicial compuesta de moléculas, las barreras térmicas que separan las contribuciones asociativa y no asociativa impiden que estas moléculas se disocien, de forma que en estas condiciones las simulaciones de MD son representativas de un modelo de moléculas triatómicas con la geometría de la molécula de agua. Las propiedades obtenidas mediante la teoría HNC y simulaciones MC comparan bien con las de dinámica molecular en las mismas condiciones de densidad y temperatura: $\beta\Delta U_{MC}/N = -1.63$, $\beta\Delta U_{HNC}/N = -1.55$, $\beta\Delta U_{MD}/N = -1.30$; $\beta P_{MC}/\rho = 1.50$, $\beta P_{HNC}/\rho = 1.84$, $\beta P_{MD}/\rho = 1.66$. Donde $\Delta U = U_{TOTAL} - U_{INTRA}$, siendo U_{INTRA} la contribución intramolecular a la energía potencial total. En lo que se refiere a las propiedades estructurales, los resultados de MD muestran excelente acuerdo con los resultados de simulaciones MC y la teoría HNC (Fig. 10.3). Por otro lado se confirma que la discrepancia en la función g_{HH} en torno a 2 Å, que muestran la simulación MC y teoría HNC, se debe a una deficiencia de la teoría.

Anteriormente hemos llamado la atención sobre el notable parecido de la función g_{OH} del modelo sin cargas y la correspondiente a modelos realistas de agua. El enlace de

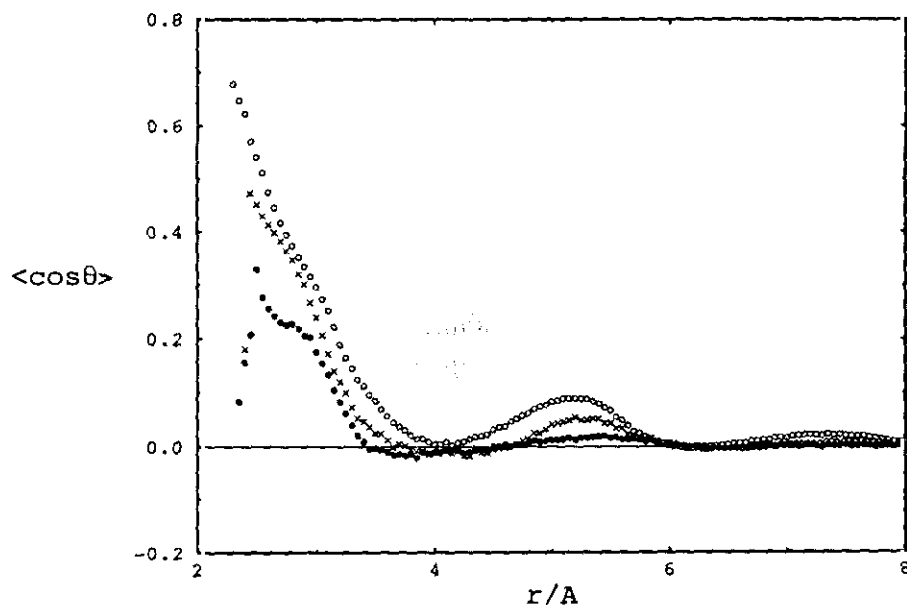


Figura 10.4: Funciones de correlación orientacionales para el CFM sin cargas (círculos negros) y cargado (círculos blancos). Las cruces representan resultados para el modelo SPCE.

hidrógeno impone en el agua una fuerte dependencia orientacional por lo que el estudio de las funciones de correlación angulares cobra aquí particular importancia. Para este cálculo se han empleado configuraciones obtenidas de las simulaciones de dinámica molecular. Consideramos pues el ángulo, θ , formado por los "dipolos" de dos moléculas separadas por una distancia r . Para calcular esta propiedad en el modelo sin cargas hemos asignado etiquetas a los oxígenos e hidrógenos, a modo de cargas. Estas no obstante, no tienen ningún efecto sobre el hamiltoniano. En la figura 10.4 se representa la función $\langle \cos(\theta) \rangle$ junto con resultados para el modelo de fuerzas centrales cargado y el modelo SPCE. En este último potencial, el enlace de hidrógeno surge únicamente por efecto de la carga, es decir, no se incorporan al hamiltoniano contribuciones efectivas como ocurre en los modelos de fuerzas centrales. El modelo sin cargas muestra rasgos cualitativos típicos de modelos cargados. Este resultado muestra el papel importante que una interacción efectiva de corto alcance puede jugar en la constitución de la estructura de un líquido que presenta enlaces de hidrógeno.

Hemos visto que una interacción de corto alcance es suficiente para generar una estructura que presenta rasgos característicos de un sistema como el agua. Asimismo se ha demostrado la utilidad de la teoría HNC en la descripción de sistemas anisotrópicos. La combinación de un hamiltoniano y de una teoría adecuados permite analizar la incidencia que tiene el enlace de hidrógeno en la estructura del sistema de una manera sencilla. En la figura 10.5 se ilustra la "respuesta" estructural del líquido, a cambios en la magnitud del enlace de hidrógeno (ec. (10.2)). Para un enlace de hidrógeno poco importante, A_{eh} pequeño, el máximo característico de la función g_{OH} localizado en $\approx 2 \text{ \AA}$ desaparece. Este comportamiento está acompañado de cambios significativos en la función g_{OO} que presenta una estructura similar a la de un fluido simple con un segundo máximo localizado a ≈ 2 veces la distancia a la que aparece el primer máximo. Además la relajación de la interacción de enlace de hidrógeno incrementa el número de coordinación OO (obtenido mediante integración hasta el primer mínimo OO) desde 8.9 para $A_{eh} = 5 \text{ Kcal/mol}$ hasta 9.6 para $A_{eh} = 1.0 \text{ Kcal/mol}$, clara manifestación del menor impedimento que tiene el sistema para alcanzar el máximo empaquetamiento posible. Al mismo tiempo, aumenta la distancia a la que aparece el primer máximo, así como un estrechamiento del mismo. Es interesante observar que la función de correlación g_{OO} de un sistema con fuerte componente de enlace de hidrógeno, $A_{eh} = 5 \text{ Kcal/mol}$ oscila fuera de fase con respecto a la de un sistema "simple", $A_{eh} = 1 \text{ Kcal/mol}$. Así la ausencia de estructura observada en algunos modelos de agua, como el TIP3P, se debe en parte a la interferencia entre la tendencia del sistema a alcanzar el máximo empaquetamiento (sistema "simple"), y la formación de una estructura con un bajo número de coordinación como la que existe en un líquido asociado, como el agua. Estas conclusiones están de acuerdo con las observaciones de Pettit y Rosicky (1982) en el caso de un modelo centro-centro (SPC) del agua.

En definitiva el empleo de modelos neutros que incorporan de una forma efectiva la interacción de enlace de hidrógeno puede ser de utilidad en el estudio de sustancias que presentan enlaces de hidrógeno, como alcoholes o el agua. Como se ha mostrado la ecuación integral HNC representa una aproximación excelente para estudiar este tipo de modelos, y la introducción del enlace de hidrógeno no supone una complicación especial en el tratamiento teórico.

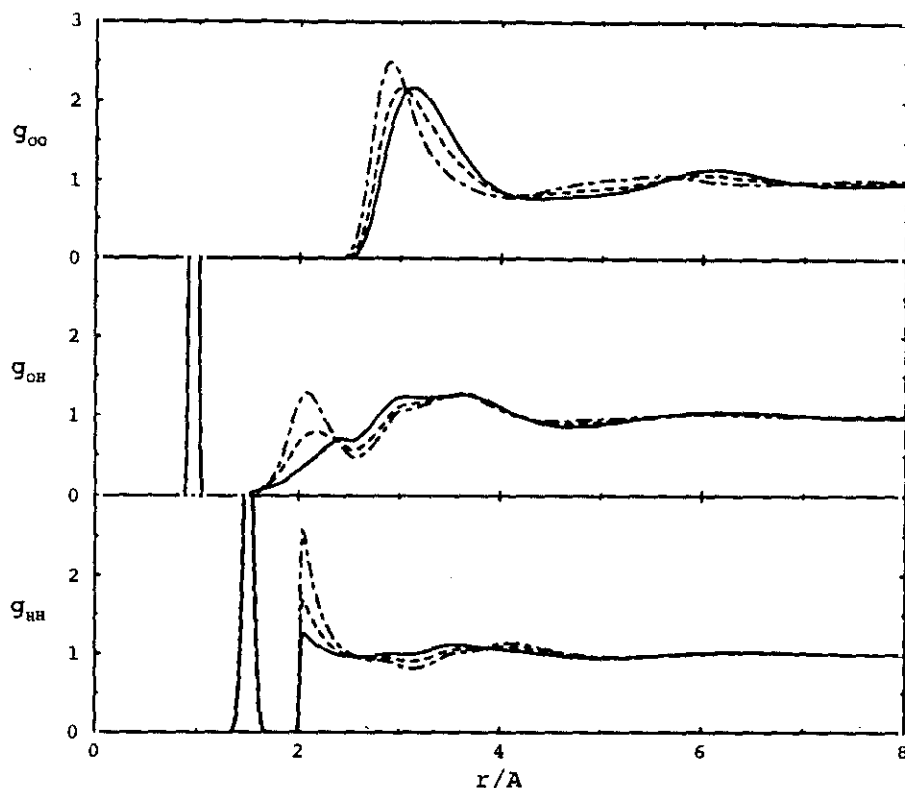


Figura 10.5: Dependencia de la estructura con la interacción de enlace de hidrógeno para el modelo neutro de fuerzas centrales. Líneas continuas, discontinuas y líneas y puntos corresponden a $A_{ch} = 1, 3, 5$ Kcal/mol, siendo A_{ch} la variable introducida en la expresión (10.5).

10.4 Análisis del modelo cargado

En esta sección estudiamos la reacción de asociación de modelo cargado de fuerzas centrales. La introducción de la carga en el sistema tiene como consecuencia inmediata el incremento de la asociación entre oxígenos e hidrógenos. Las simulaciones MC (ver tabla 10.3) muestran que a bajas temperaturas, 300 K, el hamiltoniano conduce a los números de coordinación intramolecular, $n_{OH} = 2.00$ y $n_{HH} = 0.98$, compatibles con el número de enlaces de la molécula de agua. Las funciones de correlación par, representadas en la figura 10.6, son muy similares a las del agua real. Esto es particularmente evidente al comparar las funciones obtenidas mediante Monte Carlo con las obtenidas mediante dinámica molecular que presentan una coincidencia excelente. Recordamos que los resultados obtenidos mediante este último método son representativos de un sistema molecular real, es decir, la única especie presente es la molécula de agua. Por consiguiente el modelo de fuerzas centrales es adecuado pues el conjunto de partículas individuales reaccionan para dar un sistema que es similar al molecular. Estos resultados se confirman al analizar los productos de la reacción de asociación (véase sección anterior para una explicación del método). Como antes se consideran productos las especies del tipo OH_x . El trímero H_2O es la especie dominante en todo el rango de temperaturas considerado (véase tabla 10.4). A temperatura ambiente el 95 % de los oxígenos forman parte de moléculas triatómicas. Aun cuando el potencial se parametrizó con el fin de evitar moléculas H_2O lineales, los resultados muestran que

Tabla 10.3: Propiedades termodinámicas y número de coordinación del modelo cargado de fuerzas centrales en función de la temperatura. $\beta D_{e,OH}/N = 3.354$ y $\beta D_{e,HH}/N = 0$. Los subíndices representan el error asociado a la cantidad en que aparecen.

T/K	HNC				MC			
	$\beta U/N$	$\beta P/\rho$	n_{OH}	n_{HH}	$\beta U/N$	$\beta P/\rho$	n_{OH}	n_{HH}
2500	-8.250	1.235	1.680	1.079	-8.22 ₃	1.23 ₁₃	1.664 ₆	1.080 ₂
1000	-23.801	0.782	2.297	1.363	-22.84 ₂	0.93 ₁₃	1.991 ₁	1.11 ₂
800	-30.456	0.646	2.422	1.476	-28.86 ₃	0.79 ₁₃	1.998	1.10 ₂
600	-43.656	0.486	2.565	1.640	-38.98 ₃	0.48 ₂₀	2.00	1.02 ₂
400	-64.183	0.363	2.736	1.905	-59.41 ₄	0.00 ₂₃	2.00	0.99 ₁
300	-86.882	0.404	2.839	2.111	-80.01 ₄	-0.30 ₂₄	2.00	0.98 ₁

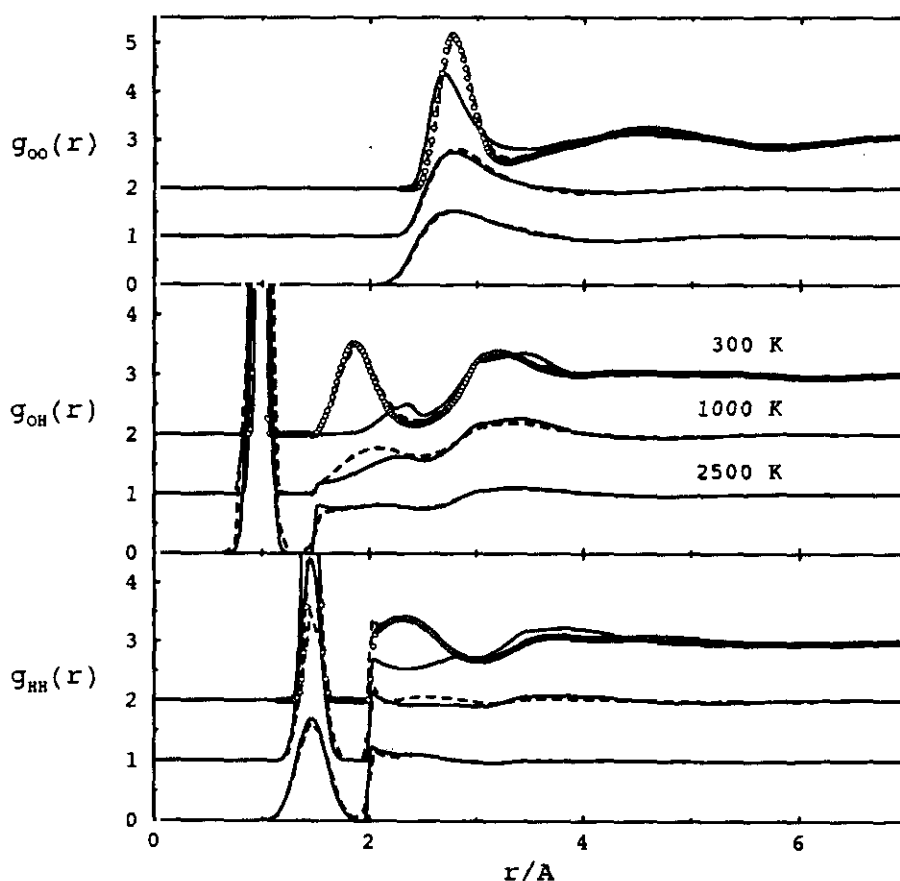


Figura 10.6: Funciones de correlación par para el modelo cargado de fuerzas centrales, a temperaturas $T=2500$ K, 1000 K y 300 K. La densidad total es $\rho = 0.1000684$ partículas/ \AA^3 . Líneas continuas y discontinuas hacen referencia a la teoría HNC y a simulaciones MC. Los símbolos representan resultados de dinámica molecular a 300 K empleando el mismo hamiltoniano, con una configuración inicial en que las partículas forman exclusivamente moléculas de agua.

Tabla 10.4: Población de especies en el equilibrio para la reacción de asociación del modelo de fuerzas centrales cargado, expresada como la fracción de oxígenos que forman parte de una especie molecular. (a) y (l) hacen referencia a moléculas angulares o lineales.

T/K	HO ^{δ-}	H ₂ O(a)	H ₂ O(l)	H ₃ O ^{δ+}	H _{x>3} O ^{(x-2)δ+}
2500	36.11	50.59	6.08	5.56	5.1 × 10 ⁻⁴
1000	7.31	77.12	9.14	6.44	
800	6.12	79.55	8.39	5.94	
600	4.17	80.24	11.49	4.08	1.1 × 10 ⁻⁴
400	2.74	85.42	9.10	2.74	
300	2.43	86.18	8.96	2.43	
250	1.98	87.23	8.82	1.98	

una pequeña fracción ($\approx 10\%$) se asocia en esta conformación. Esta contribución se refleja en las funciones de correlación g_{HH} obtenidas mediante MC. En particular se observa una pequeña desviación en torno a 2 Å respecto a la simulación de MD, donde no existen conformaciones lineales. En lo referente a otras especies, HO^{δ-} y H₃O^{δ+}, la primera está claramente favorecida sobre la última en el régimen de altas temperaturas, 2500 K. Estas diferencias disminuyen con la temperatura, y a 300 K la población de ambas especies es la misma (ver tabla 10.4). Este resultado es una consecuencia natural de la estequiometría de la reacción, ya que a bajas temperaturas todos los hidrógenos están formando enlaces con los oxígenos. Previsiblemente un decrecimiento de temperatura conduciría a la formación de más moléculas H₂O en detrimento de las especies cargadas. Sin embargo estas especies cargadas han de existir en cualquier circunstancia, ya que el modelo de fuerzas centrales es culómbico, y debe cumplir las condiciones de Stillinger y Lovett.

La teoría HNC muestra una excelente concordancia con los resultados de simulación en el régimen de altas temperaturas. Sin embargo a temperatura ambiente la descripción de las propiedades tanto termodinámicas como estructurales es muy inexacta, lo que está de acuerdo con las observaciones de diferentes autores [Thuraisingham y Friedman (1983), Ichiye y Haymet (1988)] en el estudio de hamiltonianos similares al empleado aquí. En concreto el nivel de asociación predicho por la teoría es demasiado alto, 2.839 y 2.111 para enlaces OH y HH, en comparación con el resultado MC, 2.00 y 0.98. Este comportamiento recuerda en cierta medida las deficiencias que esta misma teoría presenta en la descripción de disoluciones de electrolitos en las proximidades de la región crítica, donde los iones muestran una gran tendencia a asociarse en especies moleculares neutras. Como vimos en el capítulo 6, los términos que no considera la teoría HNC, representados por la función puente, no son en modo alguno despreciables. En este mismo capítulo hemos visto un ejemplo de la función puente del agua (Fig. 10.1), que ilustra esta misma idea. En el caso del RPM, la función puente juega un papel esencial al determinar el peso real de configuraciones en las que intervienen dos iones y dos cationes a distancias próximas entre sí. El modelo de fuerzas centrales está compuesto de cationes y aniones que se asocian, dando lugar a configuraciones similares a la comentada más arriba. Parece pues que se puede atribuir

parte de la discrepancia al carácter culómbico del potencial. Como se ha mostrado en la sección anterior otros factores, como la alta asociación o las interacciones anisotrópicas, no conllevan una problemática especial en la resolución de la teoría HNC.

10.5 El modelo de fuerzas centrales del agua en el límite de asociación completa

10.5.1 Resultados termodinámicos y estructurales

El estudio de modelos neutros, como el presentado en secciones anteriores permite explicar cualitativamente los diferentes efectos introducidos por una interacción del tipo de enlace de hidrógeno. No obstante la descripción cuantitativa de un sistema como el agua, precisa el empleo de modelos de potencial realistas. Es importante puntualizar que el modelo cargado estudiado en la sección anterior cumple en buena medida la condición de asociación completa a temperaturas suficientemente bajas. Por ejemplo a 300 K el número de enlaces OH y HH obtenidos mediante simulación MC son 2.0 y 0.98, respectivamente. Asimismo la estructura del sistema obtenida vía MC es esencialmente la misma que la obtenida mediante simulaciones de MD. Estos resultados están apoyados por los productos resultantes de la reacción de asociación, compuestos mayoritariamente de moléculas triatómicas (ver Tabla 10.4). Por consiguiente la resolución de la ecuación integral HNC junto con la condición de asociación completa, está destinada a corregir una deficiencia de la teoría en la predicción del número de enlaces de la molécula de agua. En lugar de resolver un solo potencial, consideramos una serie de potenciales efectivos que dependen del estado termodinámico y que verifican la condición de asociación completa. En lo sucesivo empleamos la abreviatura HNC_{LAC} para designar éste esquema, con el fin de distinguirlo de la teoría HNC convencional. En la tabla 10.5 se recogen resultados termodinámicos. No obstante el resultado obtenido mediante la teoría HNC_{LAC} para esta propiedad obtenidos mediante la teorías HNC_{LAC} y HNC así como resultados de simulaciones MC y MD, para el agua a temperatura ambiente. Los resultados teóricos para la energía interna, ΔU , del líquido presentan una desviación significativa respecto a los datos de simulación. No obstante el

Tabla 10.5: Propiedades termodinámicas del modelo cargado de fuerzas centrales a $T = 300$ K y $\rho = 0.1000684$ partículas \AA^{-3} .

Método	$\beta\Delta U/N$	$\beta P/\rho$	$\beta D_{\text{OH}}/N$	$\beta D_{\text{HH}}/N$
$\text{HNC}_{\text{LAC}}^a$	-8.08	0.11	-3.151	0.0648
HNC^b	6.31	0.40	3.354	0.0
MD^a	-6.01	0.00	3.354	0.0
MC^c	-5.81	-0.30	3.354	0.0

^a $n_{\text{OH}} = 2.0$, $n_{\text{HH}} = 1.0$.

^b $n_{\text{OH}} = 2.839$, $n_{\text{HH}} = 2.111$.

^c $n_{\text{OH}} = 2.00$, $n_{\text{HH}} = 0.98$.

resultado obtenido mediante la teoría HNC_{LAC} , supone una mejora importante sobre la teoría HNC, donde $\beta\Delta U/N = 6.31$. Este valor contrasta con el publicado por otros autores [Thuraisigham y Friedman (1983), Ichiye y Haymet (1988)], quienes emplearon la energía potencial intramolecular de una molécula de agua en la geometría de equilibrio para obtener la energía de vaporización. A la vista de nuestros resultados parece que esta elección es algo inconsistente, a menos que se cumpla la condición de asociación completa. La predicción de la teoría HNC_{LAC} para la presión supone una importante mejora sobre otras teorías. Por ejemplo la ecuación integral RHNC predice $\beta P/\rho = -11.25$ [Vossen y Forstmann (1994)] para una potencial similar a éste. A esto hay que añadir que la teoría HNC_{LAC} es consistente desde un punto de vista termodinámico, en el sentido de que la ruta del virial y de la energía libre conducen al mismo valor de la presión. Otras teorías como la RISM, que fueron diseñadas para resolver sistemas moleculares son básicamente inconsistentes desde el punto de vista termodinámico. Dejando aparte propiedades termodinámicas como la energía y la presión, es posible evaluar funciones derivadas de éstas, como la capacidad calorífica a volumen constante. El resultado de la teoría HNC_{LAC} a temperatura ambiente es $20.14 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, que está de acuerdo con el valor obtenido mediante dinámica molecular, $22.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, y supone una buena aproximación al valor experimental del agua a temperatura ambiente, $17.9 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

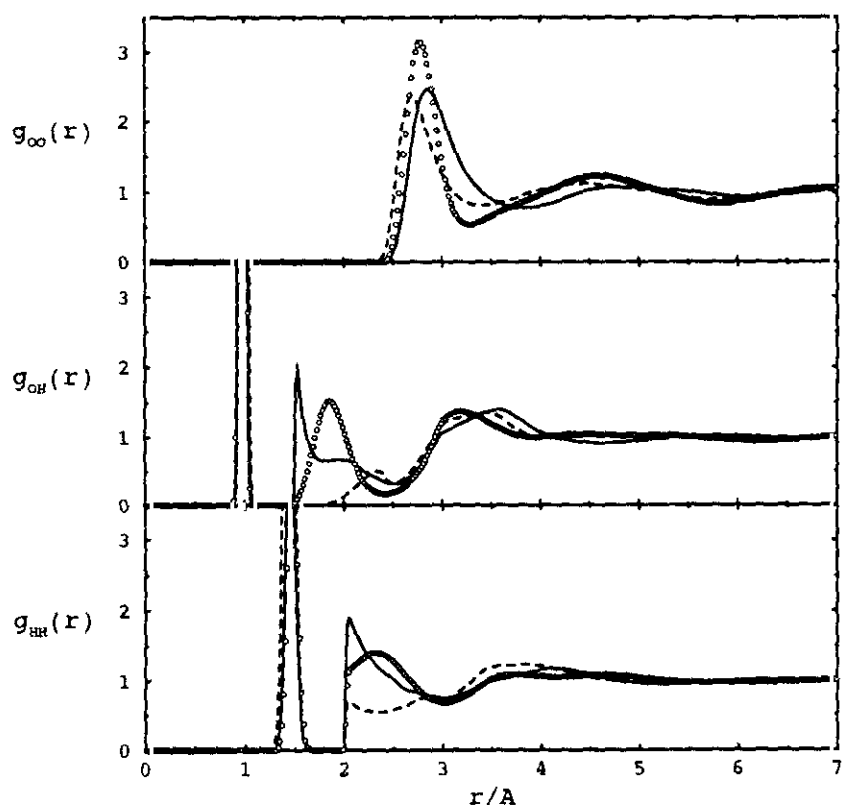


Figura 10.7: Funciones de correlación par para el CFM cargado a temperatura ambiente y $\rho = 0.1000684 \text{ partículas}/\text{\AA}^3$. Las líneas continuas se refieren a la teoría HNC_{LAC} , líneas discontinuas, teoría HNC y círculos simulaciones de dinámica molecular.

En la figura 10.7 se analizan las funciones de correlación par del modelo de fuerzas centrales del agua. La teoría HNC_{LAC} predice la contribución de enlace de hidrógeno en la función g_{OH} , localizada $\approx 1.8 \text{ \AA}$, característica que está ausente en la teoría HNC. El número de enlaces de hidrógeno, n_{EH} , se puede calcular a partir del número de coordinación correspondiente al máximo mencionado anteriormente. Así la teoría HNC_{LAC} predice 2.11, en excelente acuerdo con lo obtenido mediante dinámica molecular, 2.04. Estos resultados muestran que a pesar de la forma peculiar del máximo intermolecular g_{OH} , este contiene un número de enlaces de hidrógeno por monómero de agua, compatible con la estructura tetraédrica local que presenta el agua real. En realidad la diferencia entre las funciones de teoría y simulación es cualitativa, y como se ilustra en la figura 10.8, ambas funciones reflejan la misma coordinación estructural. Es importante reseñar que la forma del pico característico del enlace de hidrógeno depende de la forma funcional y localización de la barrera repulsiva que separa las contribuciones intramoleculares e intermoleculares de la interacción OH. Efectos similares se observan en el tratamiento de modelos rígidos tales como TIPS, SPC o MCY [Pettitt y Rossky (1982)] utilizando el formalismo RISM.

Las funciones de correlación HH (ver figura 10.7) predichas por la aproximación HNC_{LAC} presentan cambios importantes en comparación con los resultados de la teoría HNC. La descripción global de la estructura mejora respecto a los resultados de la aproximación HNC, aunque las predicciones a distancias $\approx 2 \text{ \AA}$ difieren de los datos de simulación. Esta desviación es similar a la observada en el caso del modelo sin cargas (véase figura 10.3). En lo referente a las correlaciones OO no se observa mejora respecto a la teoría HNC. Al igual que ésta última, existen diferencias importantes respecto a los resultados de dinámica

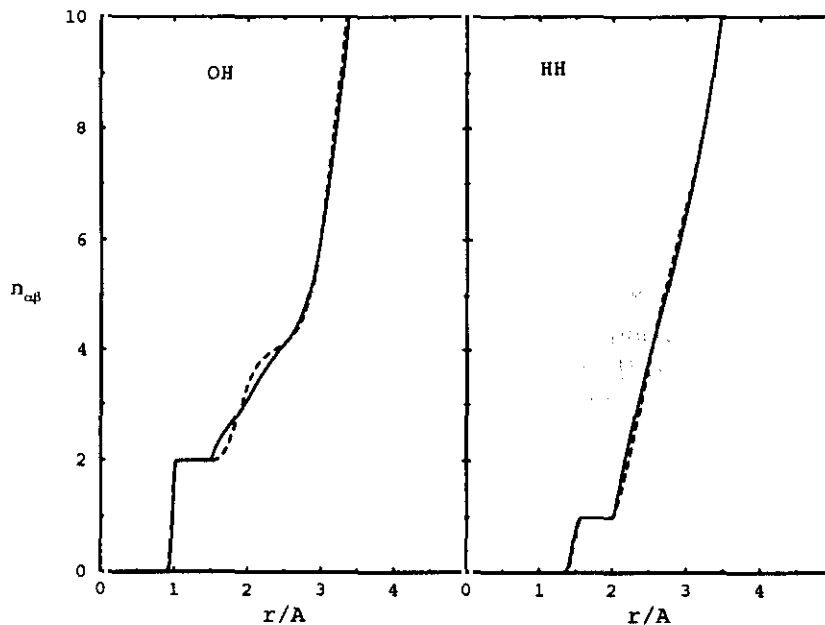


Figura 10.8: Número de coordinación para el modelo de fuerzas centrales del agua a temperatura ambiente. Líneas continuas y discontinuas representan resultados de la teoría HNC_{LAC} y simulaciones de dinámica molecular.

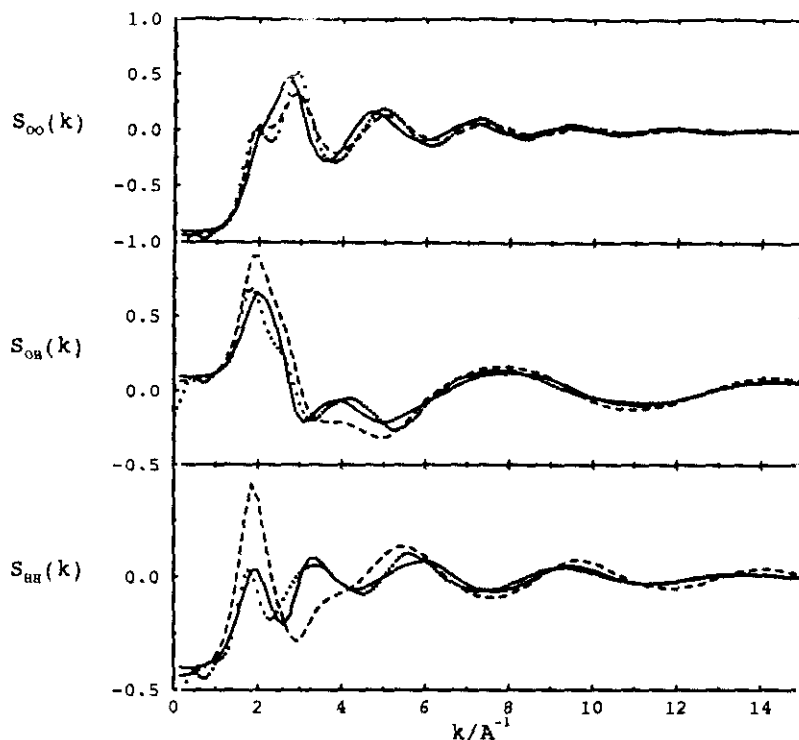


Figura 10.9: Factores de estructura para el modelo de fuerzas centrales del agua. Se comparan resultados teóricos obtenidos mediante las teorías HNC_{LAC} (líneas continuas) y HNC (líneas discontinuas), con resultados de dinámica molecular (puntos).

molecular. La estructura del sistema se puede analizar de forma alternativa a través del factor de estructura, el análogo de la función de correlación par en el espacio de Fourier. En el capítulo anterior se ha discutido esta función al estudiar mediante dinámica molecular el modelo de fuerzas centrales del agua. Una de las características de la función $S_{\text{OO}}(k)$ es la existencia de un doble máximo localizado $\approx 2.5 \text{ \AA}^{-1}$, peculiaridad que aparece en los resultados de dinámica molecular, mientras que en la teoría HNC_{LAC} , se manifiesta tan solo como un hombro (ver Fig. 10.9). Curiosamente la aproximación HNC reproduce el doble máximo. Las mejoras introducidas por la imposición del LAC se manifiestan en los factores de estructura S_{OH} y S_{HH} . En particular es notable la descripción de esta última función en el rango $1\text{--}5 \text{ \AA}^{-1}$. Parte de esta mejora se debe a que la estructura intramolecular del agua está mejor representada en la teoría HNC_{LAC} .

Hasta ahora nos hemos centrado en la discusión de las propiedades del agua a temperatura ambiente. En lo que sigue nos ocupamos de las propiedades a lo largo de la línea de presión cero. A bajas temperaturas esta línea coincide con la rama líquida del diagrama de fases líquido-vapor, por lo que su estudio posee un interés intrínseco. La línea de presión cero se puede obtener mediante el método de no equilibrio discutido en la sección 4.6, y del cual hemos visto un ejemplo en el capítulo 9. En la figura 10.10-a se recogen los resultados de simulación y teoría para la densidad a presión cero. Como comparación se han incluido datos experimentales para el agua a presión de 1 atm [Kell (1975)]. Los resultados de simulación reproducen el comportamiento experimental, especialmente a altas temperaturas. A bajas temperaturas se observa una ligera desviación, presente también en otros modelos, SPCE o TIP4P. La teoría HNC_{LAC} describe cualitativamente los resultados de simulación,

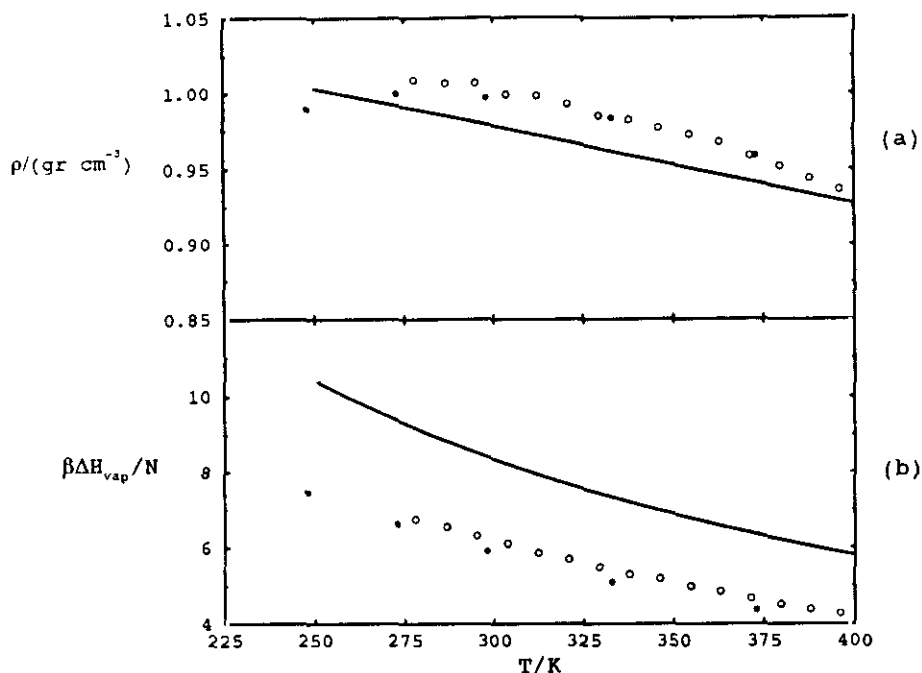


Figura 10.10: Variación de la (a) densidad y (b) calor de vaporización con la temperatura a lo largo de la línea de presión cero. Los círculos negros representan resultados experimentales, círculos blancos resultados de NEMD y las líneas la teoría HNC_{LAC} . Los resultados experimentales para la densidad se tomaron de la referencia [Kell (1975)], y los calores de vaporización de la referencia [Dorsey (1940)].

y predice un comportamiento lineal de la temperatura con la densidad. La variación de la densidad con la temperatura se puede expresar en términos del coeficiente de expansión térmico, α ,

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \tag{10.3}$$

En la tabla 10.6 se recogen resultados teóricos y experimentales para esta propiedad. La teoría HNC_{LAC} presenta un excelente acuerdo con la simulación. Ésta a su vez muestra que el modelo predice un valor demasiado alto en comparación con el experimento, de forma análoga a lo que se observa en otros modelos efectivos del agua, TIP4P o SPCE.

A partir de los datos a lo largo de la línea de presión cero es posible estimar el calor de vaporización, que está relacionado con la energía intermolecular mediante la expresión,

$$\Delta H_{vap} = -\Delta U + P(V_g - V_l) + \mathcal{O} \tag{10.4}$$

donde P es la presión, V_i es el volumen de la fase i y \mathcal{O} representa correcciones adicionales, tales como contribuciones cuánticas o la diferencia de entalpía entre los gases ideal y real. Este término suele ser pequeño del orden de un 3 %, por lo que se puede despreciar sin introducir demasiado error [Jorgensen y Madura (1985)]. El trabajo de expansión dado por el segundo término de la expresión (10.4) se ha obtenido empleando la

Tabla 10.6: Coeficiente de expansión térmico y capacidad calorífica del agua a temperatura ambiente .

Método	$\alpha / (\times 10^{-5} \text{ deg}^{-1})$	$C_p / (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$
NEMD ^a	51	79.5
HNC_{LAC}^a	52.46	95.72
SPCE ^b	56	88.24
TIP4P ^c	93	83.7
Exp.	26 ^d	75.24 ^e

^a presión cero.

^b 1 bar de presión [Báez y Clancy (1994)].

^c 1 atm de presión [Jorgensen y Madura (1985)].

^d Obtenido a partir de la derivada de datos experimentales a 1 bar de presión [Lide (1990)].

^e referencia [Lide (1990)].

ecuación de estado de un gas ideal, que representa una buena aproximación al valor exacto [Jorgensen y Madura (1985)]. Los resultados para el calor de vaporización así obtenidos se recogen en la figura 10.10-b. Los datos de simulación reproducen correctamente el comportamiento experimental, si bien se sobreestiman ligeramente estos valores. Esta diferencia se debe fundamentalmente a la energía de vaporización que predice este modelo, que en condiciones de temperatura ambiente es un 8 % más negativa que la experimental. La teoría HNC_{LAC} sobreestima el calor de vaporización en un 30 %. Este comportamiento es compatible con el valor obtenido para la energía de vaporización a temperatura ambiente (véase Tabla 10.5). No obstante es interesante observar que la desviación que presenta la teoría respecto de la simulación es sistemática en el rango de temperaturas estudiado. Por último en el apartado de propiedades termodinámicas hemos calculado la capacidad calorífica a presión constante, C_p (Tabla 10.6). Los valores de la teoría son un 20 % más altos que los de simulación, hecho que contrasta con la buena descripción teórica de la capacidad calorífica a volumen constante y del coeficiente de expansión térmico. En lo que se refiere al modelo, las simulaciones de MD muestran que éste es bastante preciso en la descripción de esta propiedad a temperatura ambiente.

10.5.2 Constante dieléctrica longitudinal estática

En el estudio de sistemas cargados, y en el caso particular de sistemas dipolares tales como el agua, el comportamiento de la constante dieléctrica longitudinal es especialmente relevante. Esta función juega un papel importante en el cálculo de la energía libre de solvatación de un ion en un fluido polar [Chandra y Bagchi (1989), Bagchi y Chandra (1989), Raineri y col. (1991)], y su comportamiento tiene importantes consecuencias en teorías sobre dinámica de solvatación [Chandra y Bagchi (1989), Kornyshev y col. (1989), Wei y Patey (1990), Raineri y col. (1991)]. Las figuras 10.11-a y 10.11-b muestran el factor de estructura carga-carga y la inversa de la constante dieléctrica longitudinal para el agua líquida a temperatura

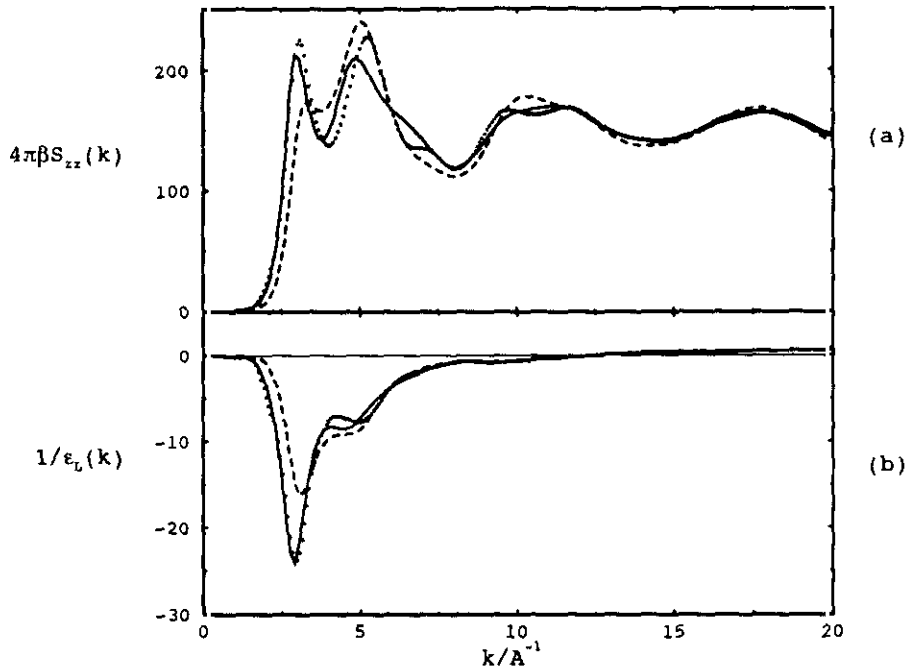


Figura 10.11: (a) Factor de estructura carga-carga e (b) inversa de la constante dieléctrica longitudinal para el modelo de fuerzas centrales a temperatura ambiente. Las líneas continuas y discontinuas se refieren a los resultados de la teoría HNC_{LAC} y HNC respectivamente. Los puntos representan datos de simulación mediante dinámica molecular.

ambiente, calculadas empleando las expresiones (9.9) y (9.10). La aproximación HNC_{LAC} se revela como una teoría bastante exacta en la descripción de $S_{ZZ}(k)$, como se desprende de la comparación de la misma con resultados de dinámica molecular (MD). La ecuación integral HNC presenta ciertas deficiencias, principalmente en la región 2.5 \AA^{-1} (nótese que 2.5 \AA^{-1} corresponde a correlaciones de unos 2.5 \AA , es decir correlaciones de tipo intermolecular). Este hecho se refleja en la predicción de la constante dieléctrica longitudinal (véase figura 10.11-b). Recordamos aquí que esta función tiene unos límites bien establecidos. El valor de $1/\epsilon_L(k)$ en el límite $k = 0$ debe ser cero, es decir la constante dieléctrica es infinita. Este hecho se confirma en la funcionalidad del factor de estructura S_{ZZ} (no se muestra), proporcional a k^2 en el límite $k \rightarrow 0$, lo que indica que se cumple la condición de segundo momento de Stillinger-Lovett (se refiere al lector a la sección 2.1 para mayor información sobre este tema). Para el sistema molecular real (resultados de dinámica molecular) el valor $\epsilon_L(0)$ ha de ser el compatible con la constante dieléctrica del medio, es decir del orden de 80 para el modelo considerado. No obstante la finitud de la caja de simulación empleada en la simulación MD no permite obtener la función $\epsilon(k)$ a $k \rightarrow 0$. En el límite opuesto de k , es decir $k \rightarrow \infty$ se verifica $\epsilon_L(k) \rightarrow 1$. La función $\epsilon_L(k)$ se caracteriza a valores intermedios de k por una región negativa, hecho que ya observamos en el capítulo 9. Las predicciones de la teoría HNC_{LAC} en esta región son excelentes. Es notable la mejora introducida por esta aproximación en comparación con la teoría HNC. La región negativa está flanqueada por dos valores de k para los que se verifica que $\epsilon_L(k) = \infty$. Estos valores se pueden emplear

como referencia para una comparación cuantitativa entre teoría y simulación. Debido a la finitud de la caja de simulación esta comparación se ha de restringir al valor más alto de k . La teoría HNC_{LAC} predice 12.51 \AA^{-1} , 11.23 \AA^{-1} y 9.88 \AA^{-1} para temperaturas 300, 400 y 500 K respectivamente. Estos valores muestran una concordancia excelente con los de la simulación, 12.5 \AA^{-1} , 11.2 \AA^{-1} y 9.9 \AA^{-1} para las mismas temperaturas.

Se puede concluir que la teoría HNC_{LAC} representa una excelente alternativa al estudio de propiedades dieléctricas estáticas. Este resultado es de importancia en el estudio de disoluciones de electrolitos, donde a concentraciones media-alta la discretitud del disolvente juega un papel esencial en la constitución de la estructura interiónica.

Capítulo 11

Resumen y Conclusiones

En este trabajo se han analizado diferentes tipos de sistemas asociativos, mediante teoría de ecuaciones integrales y simulación: desde modelos simples basados en potenciales tipo Lennard-Jones hasta sistemas moleculares complejos, como el agua, pasando por modelos como el RPM, representativo de sistemas iónicos. La característica fundamental que diferencia a un sistema asociativo de otro sistema, es que los constituyentes que integran éste, se pueden asociar para dar estructuras más complejas. Este hecho tiene una influencia importante en las propiedades estructurales, termodinámicas y de coexistencia. Además permite considerar sistemas moleculares desde una perspectiva atómica. En este trabajo se han estudiado sistemas como el nitrógeno y los halógenos, o el agua mencionada anteriormente. Hemos empleado modelos de fuerzas centrales para describir las interacciones entre partículas. Esta elección presentan grandes ventajas en tratamientos ya sea mediante simulación o teoría de ecuaciones integrales.

Hemos propuesto un modelo un potencial asociativo, LJ/asoc, que supone una extensión natural del modelo Lennard-Jones. La contribución asociativa de este modelo depende de dos parámetros, D_2^* y L^* , que fijan la profundidad y localización del pozo asociativo. La variación de estos parámetros nos ha permitido analizar la influencia de la asociación en las propiedades estructurales, termodinámicas y de coexistencia de sistemas simples.

- La distancia de enlace, L^* , determina la estructura de los agregados que se forman como consecuencia de la reacción de asociación. El incremento de L^* conlleva una menor restricción en cuanto a la topología de las especies moleculares, que son por lo general lineales en el régimen de alta densidad. En éste régimen, las funciones de correlación par muestran una estructura característica de sistemas moleculares como el N_2 y halógenos, y las variaciones de éstas funciones con L^* , son análogas a las observadas en modelos moleculares.
- La asociación tiene una gran influencia en la presión. Estos están motivados por dos factores: en una primera instancia la asociación determina una disminución de la densidad efectiva del sistema. En segundo lugar la formación de enlaces conlleva una reducción del volumen excluido. Consecuentemente variaciones en D_2^* que conduzcan a una mayor asociación se traducen en una disminución de la presión, mayor cuanto

menor es L^* . Estos cambios tienen consecuencias importantes sobre las propiedades de coexistencia del sistema.

- La ecuación integral Ornstein-Zernike acoplada con la relación de cierre HNC, muestra ser muy precisa en la descripción de los cambios estructurales y termodinámicos debidos al carácter asociativo del sistema. No obstante, en el caso particular de reacciones heterogéneas, la teoría algunas inconsistencias en lo que se refiere a la función de correlación par.

Un caso particular de la reacción de asociación es el *límite de asociación completa* (LAC). El LAC se define respecto a un sistema molecular. El primer sistema que hemos considerado está compuesto de moléculas diatómicas homonucleares, por lo que el límite de asociación completa consiste en $n_{AB} = 1$, $n_{AA} = 1$, para reacciones heterogéneas y homogéneas respectivamente. Hemos diseñado un método numérico que permite la inclusión del LAC en el contexto de la ecuación integral Ornstein-Zernike. El procedimiento permite obtener los parámetros del potencial, en concreto D_e^* , que verifican la condición de asociación completa.

- Hemos discutido el cumplimiento del principio de congruencia que establece la insensibilidad de las propiedades del sistema a la polidispersidad del mismo. En general la presión es poco sensible al grado de polidispersidad. En lo que se refiere a otras propiedades, la compresibilidad isoterma y la energía interna cumplen el principio de congruencia. Una conclusión importante que se desprende de estos resultados, es que las propiedades termodinámicas de un sistema compuesto de agregados de diversos tamaños, son muy similares a las de un sistema molecular, siempre que en el primer caso se verifique el LAC.
- Hemos considerado la combinación de la ecuación integral Ornstein-Zernike junto con el concepto de límite de asociación completa, como alternativa al estudio de sistemas moleculares. En lo que a moléculas diatómicas homonucleares se refiere, los resultados obtenidos de esta manera son comparables a los proporcionados por aproximaciones que consideran explícitamente la especie molecular, tales como la ecuación RISM-OZ. Este hecho demuestra, en primer lugar que el tratamiento atómico de un potencial adecuado, junto con una condición como el LAC, es una alternativa válida para estudiar sistemas moleculares. En segundo lugar se demuestra que la estructura promedio del líquido asociativo es poco sensible a la polidispersidad del sistema.

Un tema de importancia central en este trabajo ha sido el estudio de la influencia de la asociación en el equilibrio líquido-vapor de sistemas simples. Hemos obtenido las regiones de estabilidad del potencial LJ/asoc a partir de las curvas pseudoespinales calculadas mediante la teoría HNC, y las curvas de coexistencia empleando simulación MC en el colectivo de Gibbs. Nuestros resultados demuestran que a pesar de la sencillez del modelo LJ/asoc, éste presenta una fenomenología muy rica. Este hecho está relacionado con la capacidad de asociación del sistema, que junto con la formación de nuevas especies

moleculares conlleva la aparición de una fenomenología diferente a la observada en sistemas atómicos.

- La asociación tiene el efecto fundamental de reducir la región de estabilidad del líquido, respecto a un modelo no asociativo. Este efecto se debe por una lado a la reducción de la densidad efectiva del sistema, y en segundo lugar a una reducción del volumen excluido, que es mayor a menor distancia de enlace, L^* . En cuanto a la fenomenología a la que antes aludíamos, en algunos casos, como en la reacción heterogénea con $L^* = 1/3$, se obtienen dos puntos críticos. Este efecto es una consecuencia del carácter peculiar de los sistemas estudiados, que pueden presentar propiedades de coexistencia típicas de un sistema atómico o de un sistema molecular en función del estado termodinámico.
- La posibilidad de que el sistema presente propiedades típicas de sistemas atómicos y moleculares, da lugar finalmente a la asimetría de la curva de coexistencia. Así en función de L^* , el modelo LJ/asoc conduce a curvas de coexistencia que son similares a las de sistemas atómicos, metales líquidos o haluros alcalinos. En función de estos resultados proponemos que la asimetría de las curvas de coexistencia se puede deber al carácter asociativo de los sistemas reales que la presentan.
- Un resultado interesante de este trabajo es que las curvas pseudoespinales cumplen el principio de congruencia en el límite de asociación completa. Hemos mostrado que estas curvas pseudoespinales permiten estimar de forma muy precisa la línea ortobárica del líquidos moleculares sencillos, como el nitrógeno y halógenos. Estos resultados están de acuerdo con los correspondientes a las funciones de correlación par y muestran una vez más la utilidad del tratamiento atómico, en el estudio de sistemas moleculares.

Hemos considerado un caso particular de sistema asociativo, el modelo primitivo restringido (RPM), en las cercanías del punto crítico. El estudio mediante simulación MC, ha permitido profundizar en el análisis de la estructura microscópica del RPM. Asimismo se han investigado alternativas teóricas que permitan describir el RPM en condiciones donde la mayoría de las teorías de ecuaciones integrales son incapaces de dar soluciones.

- El RPM presenta un alto grado de asociación, caracterizada por la formación de agregados de gran tamaño, que globalmente son neutros. Esta imagen difiere considerablemente de la dada por aproximaciones que consideran la asociación a nivel del dímero.
- Hemos evaluado las funciones puente a partir de datos de simulación MC. Éstas funciones presentan una magnitud importante, son de largo alcance y asimétricas. La forma de las funciones puente es bastante insensible a cambios de temperatura y densidad, lo que hace pensar en la existencia de una forma funcional única para este sistema.

- Para aproximar las funciones puente hemos explorado la validez de diferentes teorías; HNC, PYA, e INV, empleando como esquemas de descomposición del potencial, una alternativa culómbica y otra del tipo MSA, u optimizada. A altas densidades, la teoría INV en la descomposición optimizada es la más precisa en la descripción de las funciones puente del RPM. Consecuentemente es también la teoría más precisa en lo que respecta a las funciones de correlación par y propiedades termodinámicas. Las teorías PYA e INV, en su versión culómbica, son menos precisas que la INV, pero tienen el indudable atractivo de presentar soluciones en las cercanías del punto crítico. Estas teorías mejoran notablemente los resultados de aproximaciones analíticas como la MSA, y en el caso concreto del coeficiente de actividad permiten reproducir de forma cuantitativa los resultados de simulación.
- El éxito relativo de las teorías PYA e INV, en su versión culómbica, no se basa en sus predicciones de la función puente que difieren en gran medida de los resultados reales. Creemos que este caso, el papel esencial de las funciones puente es estabilizar la solución de la ecuación integral. Los resultados sugieren que la corrección que se precisa para evitar la región de no solución que surge en la teoría HNC es muy pequeña, información que puede ser relevante en el desarrollo de aproximaciones futuras.

En una segunda parte del trabajo se ha estudiado el agua, un sistema de importancia fundamental en procesos tanto físicos como químicos.

- Hemos propuesto un nuevo potencial de fuerzas centrales (CFM) para el agua, basado en parte en el potencial de Lemberg y Stillinger. Las simulaciones MD de este modelo, han permitido concluir que conduce una representación fidedigna de las propiedades termodinámicas y dinámicas del agua líquida a temperatura ambiente, siendo comparable a modelos rígidos como el SPCE, considerado uno de los más precisos en el estudio del agua.
- El espectro de vibración del CFM reproduce razonablemente la región de bajas frecuencias mientras que los modos de tensión de alta frecuencia se desvían considerablemente del resultado experimental. La consideración de una constante anarmónica corrige en parte esta discrepancia.
- El modelo CFM predice un espectro de relajación dieléctrica que, a altas frecuencias, muestra un acuerdo aceptable con el experimental. No obstante no reproduce correctamente la región de bajas frecuencias caracterizada por la existencia de un máximo a unos 150 cm^{-1} y cuyo origen se atribuye a la capacidad de polarización de la molécula de agua. El CFM permite considerar a un nivel primitivo el efecto de la polarización. Sin embargo nuestros resultados no permiten afirmar o desmentir la hipótesis antes mencionada sobre el origen del máximo por lo que parece deseable realizar un estudio más preciso de esta región.
- Hemos obtenido el diagrama de coexistencia del agua, simulando de forma explícita la interfaz líquido-vapor. El CFM reproduce correctamente el diagrama experimental

a bajas temperaturas si bien la descripción empeora en las proximidades del punto crítico. Los resultados de la rama líquida son muy parecidos a las predicciones del modelo SPCE.

- Se han analizado las propiedades del agua a lo largo de la línea de saturación del líquido. El coeficiente de difusión es ligeramente más bajo que el experimental, excepto a altas temperaturas donde se produce una inversión del comportamiento, motivada probablemente por la diferencia en las densidades de coexistencia del CFM y experimentales. El CFM reproduce la dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura. En lo que respecta a la estructura, se sobreestima la estructura tetraédrica en el régimen de altas temperaturas. Creemos que este efecto se debe a la funcionalidad del potencial, en particular la correspondiente a la interacción OH, que sería inadecuada en condiciones alejadas de las de temperatura ambiente.
- Se han realizado simulaciones de no-equilibrio, utilizando el algoritmo de intercambio de calor, para calcular la conductividad térmica del agua e investigar la posible existencia de un máximo de densidad en el CFM. El modelo de fuerzas centrales predice correctamente el comportamiento de la conductividad térmica con la temperatura si bien sobreestima ligeramente los resultados experimentales. Este efecto parece que está relacionado con las diferencias de densidad entre modelo y experimento observadas a bajas temperaturas. En lo que respecta al máximo de densidad del CFM, éste aparece aproximadamente a -40° C mientras que en el agua real se observa a 4° C. La existencia del máximo de densidad y las implicaciones que éste tiene sobre la estructura microscópica del sistema permiten concluir que el CFM contempla las características esenciales de las interacciones presentes en el agua líquida.

Una de las razones que nos han motivado a proponer un potencial de fuerzas centrales para el agua, ha sido la posibilidad de resolver éste desde un punto de vista atómico. Así, hemos estudiado la reacción de asociación entre oxígeno e hidrógeno que interaccionan de acuerdo a modelos de fuerzas centrales. Se han considerado dos potenciales, uno sin cargas, que contempla la interacción de enlace de hidrógeno, y otro con cargas destinado a reproducir las propiedades del agua líquida.

- Hemos considerado el límite de asociación completa del modelo sin cargas. Los valores de los pozos asociativos, $D_{e,OH}$, y $D_{e,HH}$, se han calculado empleando la teoría HNC junto con el método propuesto en este trabajo. Las simulaciones MC empleando estos valores muestran que a temperatura ambiente la mayor parte de los oxígenos forman parte de moléculas de agua. La estructura de este sistema asociativo muestra un excelente acuerdo con un sistema molecular, obtenido empleando el mismo potencial de interacción, pero en el que no hay moléculas disociadas. Las funciones de correlación orientacionales de éste sistema molecular, muestran una gran similitud con las correspondientes a modelos diseñados para reproducir las propiedades del agua líquida. La descripción teórica del modelo neutro, empleando la ecuación integral HNC, junto con la condición de asociación completa, muestra un acuerdo excelente con los datos de simulación. Por consiguiente, ésta teoría representa una alternativa

interesante para el estudio de fluidos que presentan interacciones anisotrópicas, como el enlace de hidrógeno, aparte de ser en sí misma una aproximación elegante para estudiar sistemas moleculares.

- El análisis de la reacción de asociación del modelo cargado, empleando simulación MC, muestra que las especies $O^{2\delta-}$ y $H^{\delta+}$ reaccionan a bajas temperaturas para formar fundamentalmente moléculas de agua. A 300 K, el 95 % de los oxígenos forman parte de moléculas H_2O , y de éstas, ≈ 10 % son lineales. La estructura de éste sistema coincide con la de uno molecular, obtenido mediante simulaciones MD del mismo hamiltoniano. A altas temperaturas la teoría HNC describe la reacción de asociación correctamente. Sin embargo a bajas temperaturas sobreestima la asociación entre oxígenos e hidrógenos. La causa de este comportamiento podría ser la misma que conduce, en el caso del electrolitos a baja densidad y temperatura, a una mala descripción teórica.
- Se ha empleado la idea de límite de asociación completa, para corregir un problema asociado a la teoría HNC, como es, la predicción del número de enlaces en la molécula de agua, en el caso particular de un modelo cargado. La resolución de lo que hemos denominado teoría HNC_{LAC} , conduce a una mejora en los resultados estructurales y termodinámicos. En particular la teoría HNC_{LAC} es bastante precisa en la predicción de la capacidad calorífica a volumen constante y el coeficiente de expansión térmica. Sin embargo los resultados empeoran en lo que respecta a la entalpía de vaporización y la capacidad calorífica a presión constante. La teoría HNC_{LAC} describe correctamente el comportamiento de la constante dieléctrica estática. Este resultado es bastante alentador para emprender estudios teóricos de disoluciones de electrolitos, donde la discretitud del disolvente juega un papel importante en la configuración de las correlaciones ion-ion.

Bibliografía

- [Abascal y Turq (1991)] Abascal, J.L.F., Turq, P., *Cluster structure in model electrolyte solutions*, Chem. Phys., **153**, 79 (1991).
- [Abascal y col. (1994)] Abascal, J.L.F., Bresme, F., y Turq, P., *The influence of concentration and ionic strength on the cluster structure of highly charged electrolyte solutions*, Mol. Phys., **76**, 1411 (1994).
- [Afsar (1977)] Afsar, M.N., y Hasted, J.B., *Measurements of the optical constants of liquid H₂O and D₂O between 6 and 450 cm⁻¹*, J. Opt. Soc. Am., **67**, 902 (1977).
- [Ahlstrom y col. (1989)] Ahlström, P., Wallqvist, A., Engström, S., y Jönsson, B., *A molecular-dynamics study of polarizable water*, Mol. Phys., **68**, 563 (1989).
- [Alder y Wainwright (1959)] Alder, B.J., y Wainwright, T.E., *Studies in Molecular Dynamics. I. General Method*, J. Chem. Phys., **31**, 459 (1959).
- [Alejandre y col. (1995)] Alejandre, J., Tildesley, D.J., y Chapela, G.A., *Molecular Dynamics simulation of the orthobaric densities and surface tension of water*, J. Chem. Phys., **102** 4574 (1995).
- [Allen y Tildesley (1987)] Allen, M.P. y Tildesley, D.J., *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1987).
- [Allnat (1964)] Allnat, A.R., *title*, Mol. Phys., **8**, 533 (1964).
- [Alper y Levi (1989)] Alper, H.E., y Levy, R.M., *Computer-simulations of the dielectric-properties of water - studies of the simple point-charge and transferable intermolecular potential models*, J. Chem. Phys., **91**, 1242 (1989).
- [Andersen y Chandler (1972)] Andersen, H.C., y Chandler, D., *Optimized cluster expansions for classical fluids. I. General theory and variational formulation of the mean spherical model and hard-sphere Percus-Yevick equations*, J. Chem. Phys., **57**, 1918 (1972).
- [Andersen (1974)] Andersen, H.C., *Cluster expansion for hydrogen bonded fluids. I. Molecular association in dilute gases*, J. Chem. Phys., **61**, 4985 (1974).

- [Andersen (1977)] Andersen, H.C., *Statistical Mechanics, Part A: Equilibrium Techniques*, en vol. 5 de *Modern Theoretical Chemistry*, editado por B.J. Berne, Plenum (1977).
- [Andersen (1983)] Andersen, H.C., *Rattle: a "velocity" version of the shake algorithm for molecular dynamics calculations*, *J. comput. Phys.*, **52**, 24 (1983).
- [Anderson y col. (1987)] Anderson, J., Ullo, J.J., y Yip, S., *Molecular-dynamics simulation of dielectric-properties of water*, *J. Chem. Phys.*, **87**, 1726 (1987).
- [Andrea y col. (1983)] Andrea, T.A., Swope, W.C., y Andersen, H.C., *The role of long ranged forces in determining the structure and properties of liquid water*, *J. Chem. Phys.*, **79**, 4576 (1983).
- [Angell (1983)] Angell, C.A., *Supercooled water*, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **34**, 593 (1983).
- [Angell y Rodgers (1984)] Angell, C.A., y Rodgers, V., *Near infrared spectra and the disrupted network of normal and supercooled water*, *J. Chem. Phys.*, **80**, 6245 (1984).
- [Angell (1988)] Angell, C.A., *Supercooled water - approaching the limits*, *Nature*, **331**, 206 (1988).
- [Atkins (1989)] Atkins, P.W., *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, New York (1989).
- [Babu e Ichiye (1994)] Babu, C.S., e Ichiye, T., *New integral equation theory for primitive model ionic liquids: From electrolytes to molten salts*, *J. Chem. Phys.*, **100**, 9147 (1994).
- [Bacquet y Rossky (1983)] Bacquet, R., Rossky, P.J., *Corrections to the HNC equation for associating electrolytes*, *J. Chem. Phys.*, **79**, 1419 (1983).
- [Báez y Clancy (1994)] Báez, L.A., y Clancy, P., *Existence of a density maximum in extended simple point charge water*, *J. Chem. Phys.*, **101**, 9837 (1994).
- [Bagchi y Chandra (1989)] Bagchi, B., y Chandra, A., *Solvation of an ion and of a dipole in a dipolar liquid - How different are the dynamics*, *Chem. Phys. Lett.*, **155**, 533 (1989).
- [Barker (1963)] Barker, J.A., *Lattice Theories of the Liquid State*, MacMillan, New York (1963).
- [Barker y Watts (1973)] Barker, J.A., y Watts, R.O., *Monte Carlo studies of the dielectric properties of water-like models*, *Mol. Phys.*, **26**, 789 (1973).
- [Barrat (1987)] Barrat, J.L., *A density functional calculation of the liquid solid-phase diagram of a charged-hard-spheres model of a salt*, *J. Phys. C*, **20**, 1031 (1987).

- [Barrat y McDonald (1990)] Barrat, J.L., y McDonald, I.R., *The role of molecular flexibility in simulations of water*, Mol. Phys., **70**, 535 (1990).
- [Bell (1972)] Bell, G.M., *title*, J. Phys. C.: Solid State Physics, **5**, 889 (1972).
- [Belloni (1993)] Belloni, L., *Inability of the hypernetted chain integral equation to exhibit a spinodal line*, J. Chem. Phys., **98**, 8080 (1993).
- [Benedict y col. (1956)] Benedict, W.S., Gailar, N., y Plyler, E.K., *Rotation-vibration spectra of deuterated water vapor*, J. Chem. Phys., **24**, 1139 (1956).
- [Berendsen y col. (1981)] Berendsen, H.J.C., Postma, J.P.M., Van Gunsteren, W.F., y Hermans, J., en *Intermolecular Forces*, Ed.: Pullman, B., Reidel, Dordrecht (1981).
- [Berendsen y col. (1987)] Berendsen, H.J.C., Grigera, J.R., y Straatsma, T.P., *The missing term in effective pair potentials*, J. Phys. Chem., **91**, 6269 (1987).
- [Bernal y Fowler (1933)] Bernal, J.D., y Fowler, R.H., *A theory of water and ionic solutions, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions*, J. Chem. Phys., **1**, 515 (1933).
- [Berne y Harp (1970)] Berne, B.J., y Harp, G.D., *On the calculation of time correlation functions*, Adv. Chem. Phys., **17**, 63, 130 (1970).
- [Bertolini y col. (1982)] Bertolini, D., Cassetari, M., y Slavetti, B., *The dielectric-relaxation time of supercooled water*, J. Chem. Phys., **76**, 3285 (1982).
- [Besseling y Scheutkens (1994)] Besseling, N.A.M., y Scheutjens, J.M.H.M., *Statistical thermodynamics of molecules with orientation-dependent interactions in homogeneous and inhomogeneous systems*, J. Phys. Chem., **98**, 11597 (1994).
- [Bilgram (1982)] Bilgram, J.H., en *Non linear phenomena at phase transition instabilities*, Ed. Riste, T., Plenum Press, New York (1982).
- [Blumhagen y col. (1996)] Blumhagen, K., Muegge, I., Knapp, E.W., *Diffusion of 2 different water models and thermal-conductivity in a protein-water system*, Int. J. Quantum Chem., **59**, 271 (1996).
- [Bockris y Reddy (1970)] Bockris, J.O'M. y Reddy, A.K.N., *Modern Electrochemistry*, Vols. I & II, Plenum Press, New York (1970).
- [Bolander y col. (1969)] Bolander, R.W., Kassner, J.L., y Zung, J.T., *Semiempirical determination of the hydrogen bond energy for water clusters in the vapor phase. I. General theory and applications*, J. Chem. Phys., **50**, 4402 (1969).

- [Boltzmann (1898)] Boltzmann, L., *Lectures on gas theory*, Parte II, traducido por Brush, S.G., University of California Press (1964).
- [Booth y col. (1994)] Booth, M.J., Duh, D.M., y Haymet, A.D.J., *Water near a planar interface: atom-based integral equation*, **101**, 7925 (1994).
- [Bopp y col. (1983)] Bopp, P., Jancsó, G., y Heinzinger, K., *An improved potential for non-rigid water molecules in the liquid phase*, Chem. Phys. Lett., **98**, 129 (1983).
- [Born (1920)] Born, M., *Volumes and heats of hydration of ions*, Z. Physik, **1**, 45 (1920).
- [Bresme y Abascal (1993)] Bresme, F., y Abascal, J.L.F., *Pair connectedness functions and percolation in highly charged electrolyte solutions*, J. Chem. Phys., **99**, 9037 (1993).
- [Bresme y col. (1994)] Bresme, F., Hafskjold, B. y Wold, I., *Nonequilibrium Molecular Dynamics of ionic Systems*, 8th Nordic Symposium on Computer Simulation of Liquids and Solids, Røros, Noruega (1994).
- [Bresme y col. (1995)] Bresme, F., Lomba, E., Weis, J.J., y Abascal, J.L.F., *Monte Carlo simulation and integral-equation studies of a fluid of charged hard spheres near the critical region*, Phys. Rev. E, **51**, 289 (1995).
- [Bresme y col. (1996a)] Bresme, F., Abascal, J.L.F. y Lomba, E., *Theory and simulation of central force model potentials: application to homonuclear diatomic molecules*, J. Chem. Phys., **105**, 10008 (1996)-a.
- [Bresme y col. (1996b)] Bresme, F., Hafskjold, B., y Wold, I. *Nonequilibrium Molecular Dynamics of heat conduction in ionic systems*, J. Chem. Phys., **100**, 1879 (1996)-b.
- [Bresme y col. (1997a)] Bresme, F., Lomba, E., y Abascal, J.L.F., *Influence of association on the liquid-vapor phase coexistence of simple systems*, J. Chem. Phys., **106**, 1569 (1997)-a.
- [Bresme (1997b)] Bresme, F., *Integral equations and simulation studies of water like models*, enviado J. Chem. Phys. (1997)-b.
- [Brey y Santos (1996)] Brey, J.J., Santos, A., *Absence of criticality in the hypernetted chain equation for a truncated potential*, Mol. Phys., **57**, 149 (1986).
- [Broyles (1960)] Broyles, A.A., *Radial distribution functions from Born-Green integral equations*, J. Chem. Phys., **33**, 456 (1960).
- [Buckingham (1985)] Buckingham, A.D., *The structure and properties of a water molecule*, en la referencia [Neilson y Enderby (1985)].

- [Busch y col. (1996)] Busch, N.A., Wertheim, M.S., Yarmush, M.L., *Monte Carlo simulation of n-member associating fluids - Application to antigen-antibody systems*, J. Chem. Phys., **104**, 3962 (1996).
- [Busigin y Phillips (1992)] Busigin, A., y Phillips, C.R., *Efficient Newton-Raphson and implicit Euler methods for solving the HNC equation*, Mol. Phys., **76**, 89 (1992).
- [Caillol (1992)] Caillol, J.M., *Structural, thermodynamic, and electrical-properties of polar fluids and ionic-solutions on a hypersphere - theoretical aspects*, J. Chem. Phys., **96**, 1455 (1992).
- [Caillol (1994)] Caillol, J.M., *A Monte Carlo study of the liquid-vapor coexistence of charged hard spheres*, J. Chem. Phys., **100**, 2161 (1994).
- [Caillol (1995)] Caillol, J.M., *A Monte Carlo study of the dielectric constant of the restricted primitive model of electrolytes on the vapor branch of the coexistence line*, J. Chem. Phys., **102**, 5471 (1995).
- [Caillol y Weis (1995)] Caillol, J.M., y Weis, J.J., *Free energy and cluster structure in the coexistence region of the restricted primitive model*, J. Chem. Phys., **102**, 7610 (1995).
- [Caillol y col. (1996)] Caillol, J.M., Levesque, D., Weis, J.J., *Critical behavior of the restricted primitive model*, Phys. Rev. Lett., **77**, 2039 (1996).
- [Car y Parrinello (1985)] Car, R., y Parrinello, M., *Unified approach for molecular-dynamics and density-functional theory*, Phys. Rev. Lett., **55**, 2471 (1985).
- [Card y Valleau (1970)] Card, D.N., y Valleau, J.P., *Monte Carlo study of the thermodynamics of electrolyte solutions*, J. Chem. Phys., **52**, 6232 (1970).
- [Carnie y Patey (1982)] Carnie, S.L., y Patey, G.N., *Fluids of polarizable hard-spheres with dipoles and tetrahedral quadrupoles - Integral-equation results with application to liquid water*, Mol. Phys., **47**, 1129 (1982).
- [Chandler y Andersen (1972)] Chandler, D., y Andersen, H.C., *Optimized cluster expansion for calassical fluids. II. Theory of molecular fluids*, J. Chem. Phys., **57**, 1930 (1972).
- [Chandra y Bagchi (1989)] Chandra, A., y Bagchi, B., *Molecular theory of solvation and solvation dynamics of a classical ion in a dipolar liquid*, J. Phys. Chem., **93**, 6996 (1989).
- [Chapman y col. (1988)] Chapman, W.G., Jackson, G., Gubbins, K.E., *Phase equilibria of associating fluids. Chain molecules with multiple bonding site*, Mol. Phys., **65**, 1057 (1988).

- [Cheung y Powles (1975)] Cheung, S.Y., y Powles, J.G., *The properties of liquid nitrogen. IV. A computer simulation*, Mol. Phys., **30**, 921 (1975).
- [Chieux y Sienko (1970)] Chieux, P., y Sienko, M.J., *Phase separation and the critical index for liquid-liquid coexistence in the sodium-ammonia system*, J. Chem. Phys., **53**, 566 (1970).
- [Cichoki y col. (1989)] Cichocki, B., Felderhof, B.U., y Hinsen, K., *Electrostatic interactions in periodic Coulomb and dipolar systems*, Phys. Rev. A, **39**, 5350 (1989).
- [Cieplak y col. (1990)] Cieplak, P., Kollman, P., y Lybrand, T., *A new potential including polarization: Application to gas-phase, liquid, and crystal properties of water*, J. Chem. Phys., **92**, 6755 (1990).
- [Clarke y col. (1986)] Clarke, J.H.R., Smith, W., y Woodcock, L.V., *Short range effective potentials for ionic fluids*, J. Chem. Phys., **84**, 2290 (1986).
- [Clough y col. (1973)] Clough, S.A., Beers, Y., Klein, G.P., y Rothman, L.S., *Dipole moment of water from Stark measurements of water, monodeuterated water, and deuterated water*, J. Chem. Phys., **59**, 2254 (1973).
- [Coniglio y col. (1977)] Coniglio, A., De Angelis, U., y Forlani, A., *Pair connectedness and cluster size*, J. Phys. A, **10**, 1123 (1977).
- [Cummings y Stell (1982)] Cummings, P.T., y Stell, G., *Interaction site models for molecular fluids*, Mol. Phys., **46**, 383 (1982).
- [Cummings y Stell (1984)] Cummings, P.T., y Stell, G., *Statistical mechanical models of chemical reactions. Analytic solution of models of $A+B \rightleftharpoons AB$ in the Percus-Yevick approximation*, Mol. Phys., **51**, 253 (1984).
- [Cummings y Stell (1985)] Cummings, P.T., y Stell, G., *Statistical mechanical models of chemical reactions. II. Analytic solution of the Percus-Yevick approximation for a model of homogeneous association*, Mol. Phys., **55**, 33 (1985).
- [Cummings y col. (1991)] Cummings, P.T., Cochran, H.D., Simonson, J.M., Mesmer, R.E., y Karaborni, S., *Simulation of supercritical water and of supercritical aqueous solutions*, J. Chem. Phys., **94**, 5606 (1991).
- [Cummings y Evans (1992)] Cummings, P.T. y Evans, D.J., *Nonequilibrium Molecular Dynamics Approaches to Transport Properties and Non-Newtonian Fluids Rheology*, Ind. Eng. Chem. Res., **31**, 1237 (1992).
- [Cummings y Chialvo (1996)] Cummings, P.T., y Chialvo, A.A., *Molecular simulation of supercritical water and aqueous solutions*, J. Phys. Condens. Matter, **8**, 9281 (1996).
- [Dang (1992)] Dang, L.X., *The nonadditive intermolecular potential for water revised*, J. Chem. Phys., **97**, 2659 (1992).

- [David (1996)] David, C.W., *A variable central force model for water and its ionic dissociation products*, J. Chem. Phys, **104**, 7255 (1996).
- [Debye y Hückel (1923)] Debye, P., y Hückel, E., *title*, Z. Phys., **24**, 133, 305 (1923).
- [de Groot y Mazur (1984)] de Groot, S.R. y Mazur, P., *Non-Equilibrium Thermodynamics*, Dover (1984).
- [De Leeuw y Perram (1980)] De Leeuw, S.W., Perram, J.W. y Smith, E.R., *Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. I. Lattice sums and dielectric constant.*, Proc. R. Soc. London Ser. A, **373** 27 (1980).
- [De Leeuw y Perram (1981)] De Leeuw, S.W., y Perram, J.W., *Computer simulation of ionic systems. Influence of boundary conditions*, Physica, **107 A**, 179 (1981).
- [de Pablo y Prausnitz (1989)] de Pablo, J.J., y Prausnitz, J.M, *Phase-equilibria for fluid mixtures from Monte-Carlo simulation*, Fluid Phase Equil., **53**, 177 (1989).
- [de Pablo y col. (1990)] De Pablo, J.J., Prausnitz, J.M., Strauch, H.J., y Cummings, P.T., *Molecular simulation of water along the liquid vapor coexistence curve from 25-degrees-C to the critical-point*, J. Chem. Phys., **93**, 7355 (1990).
- [Dahl y Andersen (1983)] Dahl, L.W., y Andersen, H.C., *A theory of the anomalous thermodynamic properties of liquid water*, J. Chem. Phys., **78**, 1890 (1983).
- [Dorsey (1940)] Dorsey, N.E., *Properties of Ordinary Water Substance*, Reinhold (1940).
- [Dowing y Williams (1975)] Dowling, H.D., y Williams, D., *Optical constants of water in the infrared*, J. Geophys. Res., **80**, 1656 (1975).
- [Duh y Haymet (1992)] Duh, D.M., y Haymet, A.D.J., *Integral equation theory for charged liquids: Model 2-2 electrolytes and the bridge function*, J. Chem. Phys., **97**, 7716 (1992).
- [Duh y col. (1995)] Duh, D.M., Perera, D.N., y Haymet, A.D.J., *Structure and properties of the CF1 central force model of water: Integral equation theory*, J. Chem. Phys., **102**, 3736 (1995).
- [Dyke y Muenter (1973)] Dyke, T.R., Muenter, J.S., *Molecular beam electric deflection studies of water*, J. Chem. Phys., **59**, 3125 (1973).
- [Ebeling y Grigo (1982)] Ebeling, W., Grigo, M., *Mean spherical approximation mass action law theory of equilibrium and conductance in ionic-solutions*, J. Solution Chem., **11**, 151 (1982).
- [Enderby y Neilson (1980)] Enderby, J.E., y Neilson, G.E., *Structural properties of ionic liquids*, Adv. Phys., **29**, 323 (1980).

- [Eisenberg y Kauzmann (1969)] Eisenberg, D., y Kauzmann, W., *The Structure and Properties of Water*, Oxford University, London (1969).
- [Evans y Morris (1990)] Evans, D.E., y Morriss, G.P., *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*, Academic Press (1990).
- [Ewald (1921)] Ewald, P.P., *Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale*, Ann. Phys., **64**, 253 (1921).
- [Fillery-Travis y col. (1983)] Fillery-Travis, A.J., Legon, A.C., Willoughby, L.C., y Buckingham, A.D., *Rotational spectroscopy of N-15-hydrogen cyanide dimer - detection, relative stability and D-nuclear quadrupole coupling of deuterated species*, Chem. Phys. Lett., **102**, 126 (1983).
- [Fisher y Levin (1993)] Fisher, M.E., y Levin, Y., *Criticality in ionic fluids: Debye-Hückel theory, Bjerrum, and beyond*, Phys. Rev. Lett., **71**, 3826 (1993).
- [Fisher (1994)] Fisher, M.E., *The story of coulombic criticality*, J. Stat. Phys., **75**, 1 (1994).
- [Fisher (1996)] Fisher M.E., *The nature of criticality in ionic fluids*, J. Phys.: Condens. Matter, **8**, 9103 (1996).
- [Fleming y Gibbs (1974a)] Fleming, P.D., y Gibbs, J.H., *title*, J. Stat. Phys., **10**, 157 (1974)-a.
- [Fleming y Gibbs (1974b)] Fleming, P.D., y Gibbs, J.H., *title*, J. Stat. Phys., **10**, 351 (1974)-b.
- [Flory (1941)] Flory, P.,J., *Thermodynamics of high polymer solutions*, J. Chem. Phys., **9**, 660 (1941).
- [Forester y Smith (1994)] Forester, T. y Smith, W., *On Multiple time-step algorithms and the Ewald sum*, Mol. Sim., **13**, 195 (1994).
- [Frank y Wen (1957)] Frank, H.S., y Wen, W.Y., *title*, Discuss. Faraday Soc., **24**, 133 (1957).
- [Frank (1958)] Frank, H.S., *title*, Proc. Roy. Soc, **A247**, 481 (1958).
- [Franks (1972)] Franks, F., *Water a Comprehensive Treatise*, Plenum, New York (1972-1982), Vols. 1-7.
- [Franks (1985)] Franks, F., *Water Science Reviews*, Cambridge Press, Cambridge (1985-1990), Vols. 1-5.
- [Friedman (1962)] Friedman, H.L., *Ionic Solution Theory*, Interscience Wiley, New York (1962).

- [Friedman (1971)] Friedman, H.L., *Computed Thermodynamic Properties and Distribution Functions for Simple Models of Ionic Solutions*, en *Modern Aspects of Electrochemistry*, n° 6, editado por Bockris, J.O'M., y Conway, B.E., Butterworths (1971).
- [Fries y Cosnard (1987)] Fries, P.H., y Cosnard, M., *Résolution des équations intégrales des fluides à potentiels intermoléculaires anisotropes par l'algorithme Général de Minimisation du RESté*, *J. Physique*, **48**, 723 (1987).
- [Gast y col. (1983)] Gast, A.P., Hall, C.K., y Russell, W.B., *Polymer-induced phase separations in non-aqueous colloidal suspensions*, *J. Colloid Interface Sci.*, **96**, 251 (1983).
- [Gear (1971)] Gear, C.W., *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*, Prentice-Hall (1971).
- [Gebbie y col. (1969)] Gebbie, H.A., Burroughs, W.J., Chamberlain, J., Harries, J.E., y Jones, R.G., *Dimers of the water molecule in the earth's atmosphere*, *Nature*, **221**, 143 (1969).
- [Gillan (1979)] Gillan, M.J., *A new method of solving the liquid structure integral equations*, *Mol. Phys.*, **38**, 1781 (1979).
- [Gillan (1983)] Gillan, M.J., *Liquid-vapor equilibrium in the restricted primitive model for ionic liquids*, *Mol. Phys.*, **49**, 421 (1983).
- [Given (1992)] Given, J.A., *Cluster-size distributions of ionic and colloidal systems*, *Phys. Rev. A*, **45**, 3849 (1992).
- [Given y Stell (1992)] Given, J.A., y Stell, G., *A consistent treatment of clustering effects in electrolytes*, *J. Chem. Phys.*, **96**, 9233 (1992).
- [González Tovar y col. (1991)] González Tovar, E., Lozada Cassou, M., Mier y Terán, L., y Medina Noyola, M., *Thermodynamics and structure of the primitive model near its gas-liquid transition*, *J. Chem. Phys.*, *J. Chem. Phys*, **95**, 6784 (1991).
- [Gorbaty y Demianets (1983)] Gorbaty, Y.E., y Demianets, Y.N., *The pair correlation functions of water at a pressure of 1000 bar in the temperature range 25-50°C*, *Chem. Phys. Lett.*, **100**, 450 (1983).
- [Grant y Richards (1995)] Grant, G.H., y Richards, W.G., *Computational Chemistry*, Oxford University Press (1995).
- [Gray y Gubbins (1984)] Gray, C.G., y Gubbins, K.E., *Theory of Molecular Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1984).

- [Green (1954)] Green, M.S., *Markoff Random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena. II. Irreversible processes in fluids*, J. Chem. Phys., **22**, 398 (1954).
- [Green y col. (1994)] Green, D.G., Jackson, G., de Miguel, E., y Rull, L.F., *Vapor-liquid and liquid-liquid phase equilibria of mixtures containing square-well molecules by Gibbs ensemble Monte Carlo simulation*, J. Chem. Phys., **101**, 3190 (1994).
- [Gubbins y Gray (1972)] Gubbins, K.E., y Gray, C.G., *title*, Mol. Phys., **23**, 187 (1972).
- [Gubbins y col. (1973)] Gubbins, K.E., Gray, C.G., y Egelstaff, P.A., Ananth, M.S., *Angular correlation effects in neutron diffraction from molecular fluids*, Mol. Phys., **25**, 1353 (1973).
- [Guggenheim (1960)] Guggenheim, E.A., *title*, Trans. Faraday Soc., **56**, 1159 (1960).
- [Guillot y Guissani (1996)] Guillot, B., y Guissani, Y., *Towards a theory of coexistence and criticality in real molten salts*, Mol. Phys., **87**, 37 (1996).
- [Guissani y Guillot (1993)] Guissani, Y., y Guillot, B., *A computer simulation study of the liquid-vapor coexistence curve of water*, J. Chem. Phys., **98**, 8221 (1993).
- [Haar y col. (1984)] Haar, L., Gallagher, J.S., y Kell, G.S., *NBS/NRC Steam Tables*, Hemisphere Publishing Corp. (1984).
- [Hafskjold y Stell (1982)] Hafskjold, B., y Stell, G., *The Equilibrium Statistical Mechanics of Simple ionic Fluids*, in *The Liquid state of Matter*, editado por E.W. Montroll y J.L. Lebowitz, North-Holland (1982).
- [Hafskjold y col. (1993)] Hafskjold, B., Ikeshoji, T., Ratkje, S.K., *On the molecular mechanism of thermal diffusion in liquids*, **80**, 1389 (1993).
- [Hafskjold (1996)] Hafskjold, B., comunicación privada, Julio (1996).
- [Hagen y col. (1993)] Hagen, M.H.J., Meijer, E.J., Mooij, G.C.A.M., Frenkel, D., y Lekkerkerker, H.N.W., *Does C-60 have a liquid-phase*, Nature, **365**, 425 (1993).
- [Hagen y Frenkel (1994)] Hagen, M.H.J., y Frenkel, D., *Determination of phase-diagrams for the hard-core attractive Yukawa system*, J. Chem. Phys., **101**, 4093 (1994).
- [Haile (1992)] Haile, J.M., *Molecular Dynamics Simulations: Elementary methods*, John Wiley & Sons (1992).
- [Halley y col. (1993)] Halley, J.W., Rustad, J.R., y Rahman, A., *A polarizable, dissociating molecular dynamics model for liquid water*, J. Chem. Phys., **98**, 4110 (1993).

- [Hansen y McDonald (1975)] Hansen, J.P., y McDonald, I.R., *Statistical Mechanics of dense ionized matter. IV. Density and charge fluctuations in a simple molten salt*, Phys. Rev. A, **11**, 2111 (1975).
- [Hansen y McDonald (1991)] Hansen, J.P. y McDonald, I.R. *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, (1991).
- [Hasted y col. (1985)] Hasted, J.B., Husain, S.K., Frescura, F.A.M., y Birch, J.R., *Far-infrared absorption in liquid water*, Chem. Phys. Lett., **118**, 622 (1984).
- [Hautman y Klein (1992)] Hautman, J., Klein, M.L., *An Ewald summation method for planar surfaces and interfaces*, Mol. Phys., **75**, 379 (1992).
- [Henderson y col. (1976)] Henderson, D., Abraham, F., y Barker, J.A., *The Ornstein Zernike equation for a fluid in contact with a surface*, Mol. Phys., **31**, 1291 (1976).
- [Hensel (1990)] Hensel, F., *Critical behavior of metallic liquids*, J. Phys.: Condens. Matt., **2**, SA33 (1990).
- [Heyes (1981)] Heyes, D.M., *Electrostatic potentials and fields in infinite point charge lattices*, J. Chem. Phys., **74**, 1924 (1981).
- [Hill (1956)] Hill, T.L., *Statistical mechanics*, McGraw-Hill, New York (1956).
- [Hirschfelder y col. (1954)] Hirschfelder, J.O., Curtiss C.F., y Bird, R.B., *Molecular Theory of gases an liquids*, Wiley, (1954).
- [Holian y Evans (1983)] Holian, B.L. y Evans, D.J., *Shear viscosities away from the melting line - a comparison of equilibrium and non-equilibrium molecular-dynamics*, J. Chem. Phys., **78**, 5147 (1983).
- [Hoover (1993)] Hoover, W.G., *Nonequilibrium molecular-dynamics - the 1st 25 years*, Physica A, **194**, 450 (1993).
- [Hoover (1991)] Hoover, W.G., *Computational Statistical Mechanics*, Elsevier, Amsterdam (1991).
- [Høye y Olaussen (1980)] Høye, J.S., y Olaussen, K., *Statistical mechanical model with chemical reaction*, Physica, **104 A**, 435 (1980).
- [Høye y col. (1992)] Høye, J.S., Lomba, E., y Stell, G., *Further investigations into the low-density behavior of the hypernetted chain equation for ionic fluids*, Mol. Phys., **75**, 1217 (1992).
- [Huggins (1941)] Huggins, M.L., *Solutions of long-chains compounds*, J. Chem. Phys., **9**, 440 (1941).

- [Dore (1991)] *Hydrogen-Bonded Liquids*, Editores: Dore, J.C. y Teixeira, J., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1991).
- [Ichiye y Haymet (1988)] Ichiye, T., y Haymet, A.D.J., *Accurate integral-equation theory for the central force model of liquid water and ionic-solutions*, J. Chem. Phys., **89**, 4315 (1988).
- [Ichiye y Haymet (1990)] Ichiye, T., y Haymet, A.D.J., *Integral equation theory of ionic solutions*, J. Chem. Phys., **93**, 8954 (1990).
- [Ikeshoji y Hafskjold (1994)] Ikeshoji, T. y Hafskjold B., *Non-equilibrium molecular dynamics calculation of heat conduction in liquid and through liquid-gas interface*, Mol. Phys., **81**, 251 (1994).
- [Impey y col. (1982)] Impey, R.W., Madden, P.A., y McDonald, I.R., *Spectroscopic and transport properties of water model-calculations and the interpretation of experimental results*, Mol. Phys., **46**, 513 (1982).
- [Inoue y col. (1996)] Inoue, R., Tanaka, H., Nakanishi, K., *Molecular-dynamics simulation study of the anomalous thermal-conductivity of clathrate hydrates*, J. Chem. Phys., **104**, 9569 (1996).
- [Jackson y col. (1988)] Jackson, G., Chapman, W.G., y Gubbins, K.E., *Phase-equilibria of associating fluids - spherical molecules with multiple bonding sites*, Mol. Phys., **65**, 1 (1988).
- [Jancsó y Bopp (1983)] Jancsó, G., y Bopp, P., *The dependence of the internal vibrational frequencies of liquid water on central force potentials*, Z. Naturforsch, **38 a**, 206 (1983).
- [Johanny (1978)] Johanny, J.F., *Critical behavior of ionic fluids*, **11**, L117 (1978).
- [Johnson y Gubbins (1992)] Johnson, J.K., y Gubbins, K.E., *Phase-equilibria for associating Lennard-Jones fluids from theory and simulation*, Mol. Phys., **77**, 1003 (1992).
- [Jorgensen (1981)] Jorgensen, W.L., *Quantum and statistical mechanical studies of liquids .10. Transferable intermolecular potential functions for water, alcohols and ethers - application to liquid water*, J. Am. Chem. Soc., **103**, 335 (1981).
- [Jorgensen y col. (1983)] Jorgensen, W.L., Chandrasekhar, J., Madura. J.D., Impey, R.W., y Klein, M.L., *Comparison of simple potential functions for simulating liquid water*, J. Chem. Phys., **79**, 926 (1983).
- [Jorgensen y Madura (1985)] Jorgensen y Madura, *Temperature and size dependence for Monte Carlo simulations of TIP4P water*, Mol. Phys., **56**, 1381 (1985).

- [Kaatze y Uhlenndorf (1981)] Kaatze, U., y Uhlenndorf, V., *The dielectric properties of water at microwave-frequencies*, Z. Phys. Chem., **126**, 151 (1981).
- [Kaliuzhnyi y col. (1994)] Kalyuzhnyi, Y.V., Stell, G., Llano-Restrepo, M.L., Chapman, W.G., y Holovko, M.F., *Primitive models of chemical association. I. Theory and simulation for dimerization*, J. Chem. Phys., **101**, 7939 (1994).
- [Kell (1975)] Kell, G.S., *Reanalysis of the density of liquid water in the range 0-150° and 0-1 Kbar*, J. Chem. Engng. Data, **20**, 97 (1975).
- [Kim y col. (1992)] Kim, K.S., Mhin, B.J., Choi, U-S., y Lee, K., *Ab initio studies of the water dimer using large basis-sets - the structure and thermodynamic energies*, J. Chem. Phys., **97**, 6649 (1992).
- [Kinoshita y Harada (1988)] Kinoshita, M., y Harada, M., *Numerical-solution of the HNC equation for ionic systems*, Mol. Phys., **65**, 599 (1988).
- [Kinoshita y col. (1990)] Kinoshita, M., Harada, M., y Shioi, A., *Characteristics of solutions of the HNC equation applied to anion-cation systems interacting through a strong long-range coulomb potential*, Mol. Phys., **70**, 1121 (1990).
- [Kirshenbaum y col. (1962)] Kirshenbaum, A.D., Cahill, J.A., McGonigal, P.J., y Grosse, A.V., *The density of liquid NaCl and KCl and an estimate of their critical constants together with those of the other alkali halides*, J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 1287 (1962).
- [Kirwood (1934)] Kirwood, J.G., *title*, J. Chem. Phys., **2**, 767 (1934).
- [Kirwood (1935)] Kirwood, J.G., *Statistical mechanics of fluid mixtures*, J. Chem. Phys., **3**, 300 (1935).
- [Knuth (1981)] Knuth, D. E., *Seminumerical Algorithms*, en *The Art of Computer Programming*, Vol. 2, Addison-Wesley (1981).
- [Kofke (1993)] Kofke, D.A., *Gibbs-Duhem integration - a new method for direct evaluation of phase coexistence by molecular simulation*, Mol. Phys., **78**, 1331 (1993).
- [Kolafa (1988)] Kolafa, J., *On optimization of Monte-Carlo simulations*, Mol. Phys., **63**, 559 (1988).
- [Kornfeld (1924)] Kornfeld, H., *Die berechnung elektrostatischer potentiale und der energie von dipol- und quadrupolgittern*, Z. Phys., **22**, 27 (1924).
- [Kornyshev y col. (1989)] Kornyshev, A.A., Kuznetsov, A.M., Phelps, D.K., y Weaver, M.J., *Nonlocal electrostatic effects on polar solvation dynamics*, J. Chem. Phys., **91**, 7159 (1989).

- [Krynicky y col. (1978)] Krynicky, K., Green, C.D., y Sawyer, D.W., *title*, Discuss. Faraday Soc., **66**, 199 (1978).
- [Kubo (1957)] Kubo, R., *Statistical mechanical theory of Irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems*, J. Phys. Soc. Jpn., **12**, 570 (1957).
- [Kurharski y Rossky (1985)] Kurharski, R.A., y Rossky, P.J., *A quantum-mechanical study of structure in liquid H₂O and D₂O*, J. Chem. Phys., **82**, 5164 (1985).
- [Laasonen y col. (1993)] Laasonen, K., Sprik, M., y Parrinello, M., *"Ab initio" liquid water*, J. Chem. Phys., **99**, 9080 (1993).
- [Labik y col. (1985)] Labík, S., Malijeviský, A., y Vonka, P., *A rapidly convergent method of solving the OZ equation*, Mol. Phys., **56**, 709 (1985).
- [Ladd (1978)] Ladd, A.J.C., *Long-range dipolar interactions in computer simulations of polar liquid*, Mol. Phys., **36**, 463 (1978).
- [Lado (1971)] Lado, F., *title*, J. Comp. Phys., **8**, 417 (1971).
- [Lado (1986)] Lado, F., *Dumbbell - A program to calculate the structure and thermodynamics of a classical fluid of hard, homonuclear diatomic-molecules*, Comput. Phys. Commun., **39**, 133 (1986).
- [Laird y Haymet (1992)] Laird, B.B., y Haymet, A.D.J., *The crystal/liquid interface: Structure and properties from computer simulations*, Chem. Rev., **92**, 1819 (1992).
- [Laria y col. (1990)] Laría, D., Corti, H.R., y Fernández-Prini, R., *The cluster theory for electrolyte-solutions - its extension and its limitations*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **86**, 1051 (1990).
- [Larsen (1976)] Larsen, B., *Studies in statistical mechanics of Coulombic systems. I. Equation of state for the restricted primitive model*, J. Chem. Phys., **65**, 3431 (1976).
- [Leal Calderón y col. (1993)] Leal Calderón, F., Bibette, J., y Biais, J., *Experimental phase-diagrams of polymer and colloid mixtures*, Europhys. Lett., **23**, 653 (1993).
- [Lee y Yang (1952)] Lee, T.D., y Yang, C.N., *Statistical theory of the equation of state and phase transition. I. Theory of condensation*, Phys. Rev., **87**, 404 (1952); *ibid*, *Statistical theory of the equation of state and phase transitions. II. Lattice gas and Ising model*, Phys. Rev., **87**, 404 (1952).
- [Leeuwen y Smit (1993)] van Leeuwen, M.E., y Smit, B., *What makes a polar liquid a liquid*, Phys. Rev. Lett., **71**, 3991 (1993).

- [Lekkerkerker y col. (1992)] Lekkerkerker, H.N.W., Poon, W.C.K., y Pusey, P.N., Stroobants, A., y Warren, P.B., *Phase-behavior of colloid plus polymer mixtures*, *Europhys. Lett.*, **20**, 559 (1992).
- [Lekner (1991)] Lekner, J., *Summation of Coulomb fields in computer simulated disordered materials*, *Physica A*, **176**, 485 (1991).
- [Lemberg y Stillinger (1975)] Lemberg, H.L., y Stillinger, F.H., *Central force model for liquid water*, *J. Chem. Phys.*, **62**, 1677 (1975).
- [Lemberg y Stillinger (1976)] Lemberg, H.L., y Stillinger, F.H., *title*, *Mol. Phys.*, **32**, 353 (1976).
- [Levelt-Sengers y Given (1993)] Levelt Sengers, J.M.H., y Given, J.A., *Critical behavior of ionic fluids*, *Mol. Phys.*, **80**, 899 (1993).
- [Levelt-Sengers y col. (1985)] Levelt Sengers, J.M.H., Straub, J., Watanabe, K., y Hill, P.G., *Assessment of critical parameter values for H₂O and D₂O*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, 193 (1985).
- [Levesque y Weis (1995)] Levesque, D. y Weis, J.J., *Recent progress in the simulation of classical fluids*, en *Topics in Applied Physics*, Vol. 71, Ed.: Binder, K., Springer Verlag (1995).
- [Lide (1990)] Lide, D.R., *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press (1990).
- [Lie y Clementi (1986)] Lie, G.C., y Clementi, E., *Molecular-dynamics simulation of liquid water with an ab initio flexible water-water interaction potential*, *Phys. Rev. A*, **33**, 2679 (1986).
- [Lie y col. (1993)] Lie, G.C., Grigoras, S., Dang, L.X., Yang, D.-J. y Mclean, D., *Monte-Carlo simulation of the liquid-vapor interface of water using an ab initio potential*, *J. Chem. Phys.*, **99**, 3933 (1993).
- [Livshits y Martynov (1989)] Livshits, A.I., y Martynov, G.A., *The statistical theory of electrolyte melts*, *J. Chem. Phys.*, **90**, 6603 (1989).
- [Linse y Andersen (1986)] Linse, P., y Andersen, H.C., *Truncation of Coulombic interactions in computer simulations of liquids*, *J. Chem. Phys.*, **85**, 3027 (1986).
- [Liu e Ichiye (1996)] Liu, Y. e Ichiye, T., *Soft Sticky Dipole Potential for Liquid water: A new Model*, *J. Phys. Chem.*, **100**, 2723 (1996).
- [Llano Restrepo y Chapman (1994)] Llano Restrepo, M., y Chapman, W.G., *Bridge function and cavity correlation-function for the soft-sphere fluid from simulation - implications on closure relations*, *J. Chem. Phys.*, **100**, 5139 (1994).

- [Lomba (1989)] Lomba, E., *An efficient procedure for solving the reference hypernetted chain equation (RHNC) for simple fluids: Illustrative results with application to phase coexistence for a Lennard-Jones fluid*, Mol. Phys., **68**, 87 (1989).
- [Lomba y Høye (1992)] Lomba, E., y Høye, J.S., *HNCR - A program to calculate the structure and thermodynamics of binary mixtures of charged hard spheres*, Comp. Phys. Comm., **69**, 420 (1992).
- [Lomba y Almarza (1994)] Lomba, E., y Almarza, N.G., *Role of the interaction range in the shaping of phase-diagrams in simple fluids - the hard-sphere Yukawa fluid as a case-study*, J. Chem. Phys., **100**, 8367 (1994).
- [Luck (1991)] Luck, W.A.P., *Water- The most anomalous liquid*, en *Intermolecular Forces*, Editores: Huyskens, P.L., Luck, W.A.P., Zeegers-Huyskens, T., Springer-Verlag (1991).
- [Luzar y Chandler (1993)] Luzar, A., y Chandler, D., *Structure and hydrogen-bond dynamics of water-dimethyl sulfoxide mixtures by computer-simulations*, J. Chem. Phys., **98**, 8160 (1993).
- [March y Tosi (1976)] March, N.H. y Tosi, M.P., *Atomic Dynamics in Liquids*, Dover, New York (1976).
- [Martí y col. (1996)] Martí, J., Padro, J.A., y Guàrdia, E., *Molecular dynamics simulation of liquid water along the coexistence curve: Hydrogen bonds and vibrational spectra*, J. Chem. Phys., **105**, 639 (1996).
- [Martín y col. (1995)] Martín, C., Lombardero, M., Alvarez, M., y Lomba, E., *Atomic-structure factors from a molecular integral-equation theory - An application to homonuclear diatomic fluids*, J. Chem. Phys., **102**, 2092 (1995).
- [Matsumoto y Kataoka (1988)] Matsumoto, M., y Kataoka, Y., *Study on liquid vapor interface of water .1. Simulational results of thermodynamic properties and orientational structure*, J. Chem. Phys., **88**, 3233 (1988).
- [Matsumoto y col. (1993)] Matsumoto, M., Takaoka, Y., y Kataoka, Y., *Liquid vapor interface of water-methanol mixture .1. computer simulation*, J. Chem. Phys., **98**, 1464 (1993).
- [Mayer (1950)] Mayer, J.E., *The theory of ionic solutions*, J. Chem. Phys., **18**, 1426 (1950).
- [McDonald y Singer (1972)] McDonald, I.R., y Singer, K., *An equation of state for simple fluids*, Mol. Phys., **23**, 29 (1972).
- [McMillan y Mayer (1945)] McMillan, W.G., y Mayer, J.E., *The statistical thermodynamics of multicomponent systems*, J. Chem. Phys., **13**, 276 (1945).

- [McQuarrie (1976)] McQuarrie, D.A., *Statistical Mechanics*, Harper & Row, New York (1976).
- [Medina Noyola y col. (1978)] Medina Noyola, M., y McQuarrie, D.A., *title*, *J. Stat. Phys.*, **18**, 445 (1978).
- [Medina Noyola (1984)] Medina-Noyola, M., *Long and short-range correlations in an ionic fluid near its critical-point*, *J. Chem. Phys.*, **81**, 5059 (1984).
- [Meister y Cleveand (1946)] Meister, A.G., y Cleveland, F.F., *Application of Group Theory to the calculation of vibrational frequencies of polyatomic molecules*, *Am. J. Phys.*, **14**, 13 (1946).
- [Metropolis y col. (1953)] Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.H., Teller, A.H., y Teller, E., *Equation of state computations by fast computing machines*, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087 (1953).
- [Binder (1986)] *Monte Carlo methods in statistical physics*, Editor K. Binder, Springer-Verlag (1986).
- [Morgan y Warren (1938)] Morgan, J., y Warren, B.E., *title*, *J. Chem. Phys.*, **6**, 666 (1938).
- [Morita e Hiroike (1961)] Morita, T., e Hiroike, K., *A new approach to the theory of classical fluids. III.*, *Progr. Theor. Phys.*, **25**, 537 (1961).
- [Motakabbir y Berkowitz (1990)] Motakabbir, K.A., y Berkowitz, M., *Isothermal compressibility of SPC/E water*, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8359 (1990).
- [Mountain (1989)] Mountain, R.D., *Molecular dynamics investigation of expanded water at elevated temperatures*, *J. Chem. Phys.*, **90**, 1866 (1989).
- [Nagasaka y Nagashima (1983)] Nagasaka, Y., y Nagashima, A., *Corresponding states correlation for the thermal conductivity of molten alkali halides*, *Int. J. Thermophys.*, **14**, 923 (1993).
- [Narayanan y Pitzer (1994a)] Narayanan, T., Pitzer, K.S., *Critical-behavior of ionic fluids*, *J. Phys. Chem.*, **98**, 9170 (1994)-a.
- [Narayanan y Pitzer (1994b)] Narayanan, T., Pitzer, K.S., *Mean-field to Ising crossover in ionic fluids*, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 3002 (1994)-b.
- [Narten y Levi (1971)] Narten, A.H. y Levy, H.A., *Liquid water: Molecular Correlation Functions from X-Ray Diffraction*, *J. Chem. Phys.*, **55**, 2263 (1971).
- [Narten (1972)] Narten, A.H., *Liquid water: Atom pair correlation functions from neutron and X-ray diffraction*, *J. Chem. Phys.*, **56**, 5681 (1972).
- [Neilson y Enderby (1985)] Neilson, G.W. y Enderby, J.E., *Water and Aqueous Solutions*, Adam Hilger, Bristol (1985).

- [Nemethy y Scheraga (1962)] Nemethy, G., y Scheraga, H.A., *Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. I. A model for the thermodynamic properties of liquid water*, J. Chem. Phys., **36**, 3382 (1962).
- [Neumann y Steinhauser (1983)] Neumann, M., y Steinhauser, O., *On the calculation of the frequency-dependent dielectric-constant in computer simulations*, Chem. Phys. Lett., **102**, 508 (1983).
- [Neumann y col. (1984)] Neumann, M., Steinhauser, O., y Pawley, G.S., *Consistent calculation of the static and frequency-dependent dielectric-constant in computer-simulations*, Mol. Phys., **52**, 97 (1984).
- [Neumann (1985)] Neumann, M. *The dielectric-constant of water - computer-simulations with the MCY potential*, J. Chem. Phys., **82**, 5663 (1985).
- [Neumann (1986)] Neumann, M., *Dielectric relaxation in water. Computer simulations with the TIP4P potencial*, J. Chem. Phys., **85**, 1567 (1986).
- [Newton (1686)] Newton, I., *Philosophiae naturalis principia mathematica* (1686). Para una traducción moderna del texto se refiere al lector a *Principios matemáticos de la filosofía natural*, Tomos I & II, Traductor: Rada, E., Alianza Universidad (1987).
- [Ng (1979)] Ng, K.C., *Hypernetted chain solutions for the classical one-component plasma up to $\Gamma = 7000$* , J. Chem. Phys., **61**, 2680 (1979).
- [Nicholson y Parsonage (1982)] Nicholson, P., y Parsonage, N.G., *Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption*, Academic Press (1982).
- [Odutola y Dyke (1980)] Odutola, J.A., y Dyke, T.R., *Partially deuterated water dimers: microwave spectra and structure*, J. Chem. Phys., **72**, 5062 (1980).
- [Ohmine y Tanaka (1993)] Ohmine, I., y Tanaka, H., *Fluctuation, Relaxation, and Hydration in Liquid Water. Hydrogen-Bond Rearrangement Dynamics*, Chem. Rev., **93**, 2545 (1993).
- [Onsager (1936)] Onsager, L., *Electric moments of molecules in liquids*, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1486 (1936).
- [Onsager (1938)] Onsager, L., *Electrostatic interaction of molecules*, J. Phys. Chem., **43**, 189 (1939).
- [Orkoulas y Panagiotopoulos (1994)] Orkoulas, G., y Panagiotopoulos, A.Z., *Free energy and phase equilibria for the restricted primitive model of ionic fluids from Monte Carlo simulations*, **101**, 1452 (1994).
- [Ornstein y Zernike (1914)] Ornstein, L.S. y Zernike, F., *Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance*, Proc. Akad. Sci. Amsterdam, **17**, 793 (1914).

- [Ortega y Rheinboldt (1970)] Ortega, J.M., y Rheinboldt, W.C., *Iterative solution of Non Linear Equations in Several Variables*, Academic Press (1970).
- [Panagiotopoulos (1987)] Panagiotopoulos, A.Z., *Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble*, Mol. Phys., **61**, 813 (1987).
- [Panagiotopoulos (1995)] Panagiotopoulos, A.Z., *Gibbs ensemble techniques*, en *Observation and Prediction of Phase Transitions in Complex Fluids*, editado por Baus, M., Rull, L.F., y Ryckaert, J.P., NATO ASI Series, **460** (1995).
- [Pangali y col. (1980)] Pangali, C., Rao, M., y Berne, B.J., *A Monte Carlo study of structural and thermodynamic properties of water: Dependence on the system size and on the boundary conditions*, Mol. Phys., **40**, 661 (1980).
- [Pauling (1959)] Pauling, L., *Hydrogen Bonding*, Pergamon Press, London (1959).
- [Percus y Yevick (1958)] Percus, J.K., y Yevick, G.J., *Analysis of classical statistical mechanics by collective coordinates*, Phys. Rev., **110**, 1 (1958).
- [Percus (1976)] Percus, J.K., *title*, J. Stat. Phys., **15**, 423 (1976).
- [Perera y col. (1995)] Perera, L., Essmann, U., y Berkowitz, M.L., *Effect in the treatment of long-range forces on the dynamics of ions in aqueous solutions*, J. Chem. Phys., **102**, 450 (1995).
- [Perram y White (1975)] Perram, J.W., y White, L.R., *Structure of the liquid/vapour and liquid/solid interfaces*, Disc. Faraday Soc., **59**, 29 (1975).
- [Pettitt y Rossky (1982)] Pettitt, B.M., y Rossky, P.J., *Integral equation predictions of liquid state structure for waterlike intermolecular potentials*, **77**, 1451 (1982).
- [Pitzer y Schreiber (1987)] Pitzer, K.S., y Schreiber, D.R., *The restricted primitive model for ionic fluids. Properties of the vapour and the critical region*, Mol. Phys., **60**, 1067 (1987).
- [Pitzer (1995)] Pitzer, K.S., *Ionic Fluids: Near-Critical and related properties*, J. Phys. Chem., **99**, 13070 (1995).
- [Pople (1951)] Pople, J.A., *The structure of water and similar molecules*, Proc. R. Soc. London, **A202**, 323 (1951).
- [Postorino y col. (1993)] Postorino, P., Tromp, R.H., Ricci, M.A., Soper, A.K., y Neilson, G.W., *The interatomic structure of water at supercritical temperatures*, Nature, **366**, 668 (1993).

- [Pratt y Haan (1981)] Pratt, L.R., y Haan, S.W. *Effects of periodic boundary conditions on equilibrium properties of computer simulated fluids. I. Theory*, J. Chem. Phys., **74**, 1864 (1981); *Effects of periodic boundary conditions on equilibrium properties of computer simulated fluids. II. Application to simple liquids*, J. Chem. Phys., **74**, 1873 (1981).
- [Press y col.(1992)] Press, W.H., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A., y Vetterling, W.T., *Numerical Recipes: The art of scientific computing*, Cambridge University Press (1992).
- [Prevost y col. (1990)] Prevost, M., Van Belle, D., Lippens, G., y Wodak, S., *Computer simulation of liquid water: treatment of long-range interactions*, Mol. Phys., **71**, 587 (1990).
- [Pusey y col. (1994)] Pusey, P.N., Poon, W.C.K., Ilet, S.M., y Barlett, P., *Phase-behavior and structure of colloidal suspensions*, J. Phys.: Condens. Matter, **6**, A29 (1994).
- [Rahman y Stillinger (1971)] Rahman, A., y Stillinger, F.H., *Molecular Dynamics study of liquid water*, J. Chem. Phys., **55**, 3336 (1971).
- [Rahman y col. (1975)] Rahman, A., Stillinger, F.H., y Lemberg, H.L., *Study of a central force model for liquid water by molecular dynamics*, J. Chem. Phys., **63**, 5223 (1975).
- [Raineri y col. (1991)] Raineri, F.O., Zhou, Y., Friedman, H.L., y Stell, G., *Ion solvation dynamics in an interaction-site model solvent*, **152**, 201 (1991).
- [Rasaiah y col. (1972)] Rasaiah, J.C., Card, D.N., y Valleau, J.P., *Calculations on the "restricted primitive model" for 1-1 electrolyte solutions*, J. Chem. Phys., **56**, 248 (1972).
- [Rasaiah y Friedman (1968)] Rasaiah, J.C., y Friedman, H.L., *Integral equation methods in the computation of equilibrium properties of ionic solutions*, J. Chem. Phys., **48**, 2742 (1968).
- [Rasaiah y Friedman (1969)] Rasaiah, J.C. y Friedman, H.L., *Integral equation computations for aqueous 1-1 electrolytes: Accuracy of the method*, J. Chem. Phys., **50**, 3965 (1969).
- [Reddy y Berkowitz (1987)] Reddy, M.R., y Berkowitz, M., *Structure and dynamics of high-pressure TIP4P water*, J. Chem. Phys., **87**, 6682 (1987).
- [Thompson (1988)] Thompson, C.J., *Classical Equilibrium Statistical Mechanics*, Oxford Science Publications (1988).
- [Reiss y col (1961)] Reiss, H., Mayer, S.W., y Katz, J.L., *Law of corresponding states for fused salts*, J. Chem. Phys., **35**, 820 (1961).

- [Rick y col. (1994)] Rick, S.W., Stuart, S.J. y Berne, B.J., *Dynamical fluctuating charge force fields: Application to liquid water*, J. Chem. Phys., **101**, 6141 (1994).
- [Robinson y Stokes (1959)] Robinson, R.A., y Stokes, R.H., *Electrolyte Solution: The measurement and interpretation of conductance, chemical potential and diffusion in solutions of simple electrolytes*, Butterworths, London (1959).
- [Rogde y Hafskjold (1981)] Rogde, S.A., y Hafskjold, B., *Computer Simulation and Statistical Theory of a Screened Coulomb 2-2 Electrolyte solutions model*, Acta Chem. Scan. A, **35**, 263 (1981).
- [Rogde y Hafskjold (1983)] Rogde, S.A., y Hafskjold, B., *Equilibrium properties of a 2-2 electrolyte model: Monte Carlo and integral equation results for the restricted primitive model*, Mol. Phys., **48**, 1241 (1983).
- [Roijs (1996)] Roijs, R., van, *Theory of chain association versus liquid condensation*, Phys. Rev. Lett., **76**, 3348 (1996).
- [Rosenfeld (1996)] Rosenfeld, Y., *Geometrically based density-functional theory of liquids*, J. Phys.: Condens. Matter, **8**, 9289 (1996).
- [Ross (1985)] Ross, R.G., *Solid Phases of water*, en la referencia [Neilson y Enderby (1985)].
- [Rosky y col. (1980)] Rosky, P.J., Dudowicz, J.B., Tembe, B.L., y Friedman, H.L., *Ionic association in model 2-2 electrolyte solutions*, J. Chem. Phys., **73**, 3372 (1980).
- [Rosky y Friedman (1980)] Rosky, P.J., y Friedman, H.L., *Accurate solutions to integral equations describing weakly screened ionic systems*, J. Chem. Phys., **72**, 5694 (1980).
- [Rowlinson y Swinton (1982)] Rowlinson, J.S., y Swinton, F.L., *Liquids and Liquid Mixtures*, 3ª edición, Butterworths, (1982)
- [Rowlinson y Widom (1982)] Rowlinson, J.S., y Widom, B., *Molecular Theory of Capillarity*, Clarendon Press (1982).
- [Rull (1996)] Rull, L.F., *Absence of criticality in the reference hypernetted-chain equation for short ranged potentials*, Mol. Phys., **87**, 1235 (1996).
- [Rusk y Query (1971)] Rusk, A.N., y Query, M.R., *Optical constants of water in the infrared*, J. Opt. Soc. Am., **61**, 895 (1971).
- [Sastry y col. (1993)] Sastry, S., Sciortino, F., y Stanley, H.E., *Limits of stability of the liquid phase in a lattice model with the water-like properties*, J. Chem. Phys., **98**, 9863 (1993).

- [Schwartz y col. (1990)] Shwartz, D.K., Schlossman, E.K., Kellog, G.J., Pershan, P.S., y Ocko, B.M., *Thermal diffuse X-ray-scattering studies of the water-vapor interface*, Phys. Rev. A, **41**, 5687 (1990).
- [Sciortino y col. (1992)] Sciortino, F., Geiger, A., y Stanley, H.E., *Network defects and molecular mobility in liquid water*, J. Chem. Phys., **96**, 3857 (1992).
- [Sear y Jackson (1994)] Sear, R.P. y Jackson, G., *Thermodynamic perturbation-theory for association into chains and rings*, Phys. Rev. E., **50**, 386 (1994).
- [Sear y Jackson (1995)] Sear, R.P., Jackson, G., *The gas, liquid and solid phases of dimerizing hard spheres and hard-sphere dumbbells*, J. Chem. Phys., **102**, 939 (1995).
- [Sear (1996)] Sear, R.P., *Low-density fluid of dipolar hard spheres*, Phys. Rev. Lett., **76**, 2310 (1996).
- [Sengers y Watson (1986)] Sengers, J.V., y Watson, J.T.R., *Improved international formulations for the viscosity and thermal conductivity of water substance*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **15**, 1291 (1986).
- [Shelley y Patey (1995)] Shelley, J.C., y Patey, G.N., *A Comparison of liquid-vapor coexistence in charged hard-sphere and charged hard dumbbell fluids*, J. Chem. Phys., **103**, 8299 (1995).
- [Shih y col.(1994)] Shih, J.P., Sheu, S.Y., y Mou, C.Y., *A Voronoi polyhedra analysis of structures of liquid water*, J. Chem. Phys., **100**, 2202 (1994).
- [Simister y col. (1992)] Simister, E.A., Lee, E.M., Thomas, R.K., y Penfold, J., *Structure of a tetradecyltrimethylammonium bromide layer at the air water interface determined by neutron reflection*, J. Phys. Chem., **96**, 1373 (1992).
- [Sindzingre y Gillan (1990)] Sindzingre, P., y Gillan, M.J., *A computer simulation study of transport coefficients in alkali halides*, J. Phys.: Condens. Matter, **2**, 7033 (1990).
- [Singer y col. (1977-1980)] Singer, K., Taylor, A., y Singer, J.V.L., *Thermodynamic and structural properties of liquids modelled by "two Lennard-Jones centres" pair potential*, Mol. Phys., **33**, 1757 (1977); Romano, S. y Singer, K., *Calculation of the entropy of liquid chlorine and bromine by computer simulation*, Mol. Phys., **37**, 1765 (1979); Detyna, E., y Singer, J.V.L., Singer, K., y Taylor, A., *Molecular Dynamics of liquids modelled by two Lennard-Jones pair potentials. III. Memory function analysis of the translational and rotational self correlation functions*, Mol. Phys., **41**, 31 (1980).
- [Smit y Frenkel (1989)] Smit, B., Frenkel, D., *Calculation of the chemical potential in the Gibbs ensemble*, Mol. Phys., **68**, 931 (1989).

- [Smit y col. (1996)] Smit, B, Esselink, K., y Frenkel, D., *Solid-solid and liquid-solid phase-equilibria for the restricted primitive model*, Mol. Phys., **87**, 159 (1996).
- [Smith y Haymet (1992)] Smith, D.E., y Haymet, A.D.J., *Structure and dynamics of water and aqueous solutions: The role of flexibility*, J. Chem. Phys., **96**, 8450 (1992).
- [Smith y Dang (1994)] Smith, D.E., y Dang, L.X., *Computer-simulations of NaCl association in polarizable water*, J. Chem. Phys., **100**, 3757 (1994).
- [Soper y Phillips (1986)] Soper, A.K. y Phillips, M.G., *A new determination of the structure of water at 25°C*, Chem. Phys., **107**, 47 (1986).
- [Soper y col.(1997)] Soper, A.K., Bruni, F., Ricci, M.A., *Site-site pair correlation functions of water from 25 to 400 degrees C: Revised analysis of new and old diffraction data*, J. Chem. Phys., **106**, 247 (1997).
- [Sprik y Klein (1988)] Sprik, M., Klein, M.L., *A polarizable model for water using distributed charge sites*, J. Chem. Phys., **89**, 7556 (1988).
- [Springer y col. (1973)] Springer, J.F., Pokrant, M.A., y Stevens, F.A., *Integral equation solutions for the classical electron gas*, **58**, 4863 (1973).
- [Stanley y Teixeira (1980)] Stanley, H.E., Teixeira, J., *Interpretation of the unusual behavior of H₂O and D₂O at low temperatures: Tests of a percolation model*, J. Chem. Phys., **73**, 3404 (1980).
- [Stell (1964)] Stell, G., *The Equilibrium Theory of Classical Fluids*, Editores: Frisch, H.L., y Lebowitz, J.L., New York (1964).
- [Stell y col. (1976)] Stell, G., Wu, K.C., y Larsen, B., *Critical point in a fluid of charged hard spheres*, Phys. Rev. Lett., **37**, 1369 (1976).
- [Stell y col. (1981)] Stell, G., Patey, G.N., y Høye, J.S., *Dielectric constants of fluid models: Statistical mechanical theory and its quantitative implementations*, Adv. Chem. Phys., Ed. Rice, S.A., Wiley, New York, **48**, 183 (1981).
- [Stell (1995)] Stell, G., *Criticality and phase-transitions in ionic fluids*, J. Stat. Phys., **78**, 197 (1995).
- [Stell (1996a)] Stell, G., *Phase separation in ionic fluids*, J. Phys.: Condens. Matter, **8**, 9329 (1996)-a.
- [Stell (1996b)] Stell, G., *Continuum theory of percolation and association*, Physica A., **231**, 1 (1996)-b.
- [Stillinger y Lovett (1968a)] Stillinger, F.H., y Lovett, R., *Ion-pair theory of concentrated electrolytes. I. Basic Concepts*, J. Chem. Phys., **48** (1968)-a.

- [Stillinger y Lovett (1968b)] Stillinger, F.H., y Lovett, R., *General restriction on the distribution of ions in electrolytes*, J. Chem. Phys., **49**, 1991 (1968)-b.
- [Stillinger y Rahman (1974)] Stillinger, F.H., y Rahman, A., *Improved simulation of liquid water by molecular dynamics*, J. Chem. Phys., **60**, 1545 (1974).
- [Stillinger (1975)] Stillinger, F.H., *Non Simple Liquids*, Adv. Chem. Phys., **31**, 1 (1975).
- [Stillinger y David (1978)] Stillinger, F.H., y David, C.W., *Polarization model for water and its ionic dissociation products*, J. Chem. Phys., **69**, 1473 (1978).
- [Stillinger y Rahman (1978)] Stillinger, F.H., y Rahman, A., *Revised central force potential for water*, J. Chem. Phys., **68**, 666 (1978).
- [Street y col. (1978a)] Streett, W.B., Tildesley, D.J. y Saville, G., *Multiple time step methods in molecular dynamics*, Mol. Phys., **35**, 639 (1978)-a.
- [Street y col. (1978b)] Streett, W.B., Tildesley, D.J. y Saville, G., *Multiple Time Step Methods and an Improved Potential Function for Molecular Dynamics Simulations of Molecular Liquids*, Computer Modelling of Matter, ACS Symposium Series No. 86, Ed. P. Lykos (1978)-b.
- [Svishchev y Kusalik (1993)] Svishchev, I.M., y Kusallik, P.G., *Structure in liquid water: A study of spatial distribution functions*, J. Chem. Phys., **93**, 3049 (1993).
- [Swope y col. (1982)] Swope, W.C., Andersen H.C., Berens, P.H. y Wilson, K.R., *A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: application to small water clusters*, J. Chem. Phys., **76**, 17 (1982).
- [Tarazona y col. (1996)] Tarazona, P., Chacón, E., y Hernández, J.P., *The phase diagram and fluid structure from a simple model of the alkalis*, J. Phys. Condens. Matter., **8**, 9359 (1996).
- [Tani y Henderson (1983)] Tani, A., y Henderson, D., *A cluster theory for electrolytes*, J. Chem. Phys., **79**, 2390 (1983).
- [Thiessen y Narten (1982)] Thiessen, W.E., y Narten, A.H., *Neutron-diffraction study of light and heavy-water mixtures at 25-degrees-C*, J. Chem. Phys., **77**, 2656 (1982).
- [Thuraisingham y Friedman (1983)] Thuraisingham, R.A. y Friedman, H.L., *HNC solution for the Central Force Model for liquid water*, J. Chem. Phys., **78**, 5772 (1983).
- [Tironi y col. (1995)] Tironi, I.G., Sperb, R. Smith, P.E., y van Gunsteren, W.F., *A generalized reaction field method for molecular dynamics simulations*, J. Chem. Phys., **102**, 5451, (1995).

- [Toukan y Rahman (1985)] Toukan, K., y Rahman, A., *Molecular-dynamics study of atomic motions in water*, Phys. Rev. B, **31**, 2643 (1985).
- [Trokhymchuk y col. (1992)] Trokhymchuk, A.D., Holovko, M.F., Spohr, E., y Heinzinger, K., *Combination of computer-simulation methods and optimized cluster theory in determining equilibrium properties of electrolyte-solutions .1. General expressions and application to pure water*, Mol. Phys., **77**, 903 (1992).
- [Trokhymchuk y col. (1993)] Trokhymchuk, A.D., Holovko, M.F., y Heinzinger, K., *Static dielectric-properties of a flexible water model*, J. Chem. Phys., **99**, 2964 (1993).
- [Valleau y col. (1980)] Valleau, J.P., Cohen, L.K., y Card, D.N., *Primitive model electrolytes II. The symmetrical electrolyte*, J. Chem. Phys., **72**, 5942 (1980).
- [Vega, C. y col. (1996)] Vega, C., Bresme, F., y Abascal, J.L.F., *Fluid-solid equilibrium of a charged hard-sphere model*, Phys. Rev. E, **54**, 2746 (1996).
- [Vega, C. y col. (1992)] Vega, C., Paras, E.P.A., y Monson, P.A., *Solid-fluid equilibria for hard dumbbells via Monte Carlo simulation*, J. Chem. Phys., **96**, 9060 (1992).
- [Vega, L. y col. (1992)] Vega, L., de Miguel, E., Rull, L.F., Jackson, G., y McLure, I.A., *Phase equilibria and critical behavior of square-well fluids of variable width by Gibbs ensemble Monte Carlo simulation*, J. Chem. Phys., **96**, 2296 (1992).
- [Verlet (1967)] Verlet, L., *Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*, Phys. Rev., **165**, 201 (1967).
- [Verlet (1968)] Verlet, L., *Computer "experiments" on classical fluids. II. Equilibrium correlation functions*, Phys. Rev., **165**, 201 (1968).
- [Vorontsov-Vel'yaminov y Chakovskikh (1975)] Vorontsov-Vel'yaminov, P.N., y Chakovskikh, V.P., *Critical point in an ionic system from the results of a mathematical experiment. Comparison with salt melts*, High Temp., **13**, 1071 (1975).
- [Vossen y Forstmann (1994)] Vossen, M., y Forstmann, F., *The structure of water at a planar wall. An integral equation approach with the Central Force model.*, J. Chem. Phys., **101**, 2379 (1994).
- [Waisman y Lebowitz (1972)] Waisman, E., y Lebowitz, J.L., *Mean spherical model integral equation for charged hard spheres. I. Method of solution*, J. Chem. Phys., **56**, 3086 (1972); *Mean spherical model integral equation for charged hard spheres. II. Results*, J. Chem. Phys., **56**, 3093 (1972).

- [Wallqvist y Teleman (1991)] Wallqvist, A., y Teleman, O., *Properties of flexible water models*, Mol. Phys., **74**, 515 (1991).
- [Wallqvist y Berne (1993)] Wallqvist, A., y Berne, B.J., *Effective potentials for liquid water using polarizable and nonpolarizable models*, J. Phys. Chem., **97**, 13841 (1993).
- [Wallqvist y Åstrand (1995)] Wallqvist, A., y Åstrand, P.O., *Liquid densities and structural properties of molecular models of water*, J. Chem. Phys., **102**, 6559 (1995).
- [Walrafen y col. (1986)] Walrafen, G.E., Fisher, M.R., Hokmabadi, M.S., y Yang, W.H., *Temperature-dependence of the low-frequency and high-frequency raman scattering from liquid water*, J. Chem. Phys., **85**, 6970 (1986).
- [Walrafen y Chu (1992)] Walrafen, G.E., Chu, Y.C., *3rd moments and correlation moments for supercooled liquid water N,P,T and N,V,T ensembles - Low-temperature singularity and critical point*, J. Phys. Chem., **96**, 3840 (1992).
- [Walsh y Gubbins (1993)] Walsh, J.M., y Gubbins, K.E., *The liquid and thermodynamic properties of Lennard-Jones spheres with association sites*, Mol. Phys., **80**, 65 (1993).
- [Watanabe y Klein (1989)] Watanabe, K., y Klein, M.L., *Effective pair potentials and the properties of water*, Chem. Phys., **131**, 157 (1989).
- [Watts (1969)] Watts, R.O., *Hypernetted-chain approximation applied to a modified Lennard-Jones fluid*, J. Chem. Phys., **50**, 1358 (1969).
- [Wegner (1972)] Wegner, F., *Corrections to scaling laws*, Phys. Rev. B, **5**, 4529 (1972).
- [Wei y Patey (1990)] Wei, D.Q., Patey, G.N., *Dynamics of molecular liquids - a comparison of different theories with application to wave vector dependent dielectric-relaxation and ion solvation*, J. Chem. Phys., **93**, 1399 (1990).
- [Weis y Levesque (1993)] Weis, J.J., y Levesque, D., *Chain formation in low-density dipolar hard-spheres - A Monte-Carlo study*, Phys. Rev. Lett., **71**, 2729 (1993).
- [Weres y Rice (1972)] Weres, O., y Rice, S.A., *A new model of liquid water*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 8983 (1972).
- [Wertheim (1984)] Wertheim, M.S., *Fluids with highly directional attractive forces .1. Statistical thermodynamics*, J. Stat. Phys., **35**, 19 (1984); *Fluids with highly directional attractive forces .2. Thermodynamic perturbation-theory and integral-equations*, J. Stat. Phys., **35**, 35 (1984).

- [Wertheim (1986)] Wertheim, M.S., *Fluids with highly directional attractive forces .3. Multiple attraction sites*, J. Stat. Phys., **42**, 459 (1986); *Fluids with highly directional attractive forces .4. Equilibrium polymerization*, J. Stat. Phys., **42**, 477 (1986).
- [Wertheim (1987)] Wertheim, M.S., *Thermodynamic perturbation-theory of polymerization*, J. Chem. Phys., **87**, 7323 (1987).
- [Widom (1963)] Widom, B., *Some topics in the theory of liquids*, J. Chem. Phys., **39**, 2802 (1963).
- [Wilson y col. (1987)] Wilson, M.A., Pohorille, A., y Pratt, L.R., *Molecular-dynamics of the water liquid vapor interface*, J. Phys. Chem., **91**, 4873 (1987); Pohorille, A., y Wilson, M.A., *Molecular-structure of aqueous interfaces*, J. Mol. Struct. (Teochem), **284**, 271 (1993).
- [Wojcik y Clementi (1986)] Wojcik, M., y Clementi, E., *Molecular-dynamics simulation of liquid water with 3-body forces included*, J. Chem. Phys., **84**, 5970 (1986); *ibid.*, *Single molecule-dynamics of 3 body-water*, J. Chem. Phys., **85**, 3544 (1986); *ibid.*, *Collective dynamics in 3-body water and sound dispersion*, J. Chem. Phys., **85**, 6085 (1986).
- [Yeh y col. (1996)] Yeh, S., Zhou, Y., y Stell, G., *Phase separation of ionic fluids: An extended Ebeling-Grigo approach*, J. Phys. Chem., **100**, 1415 (1996).
- [Zerah y Hansen (1986)] Zerah, G., y Hansen, J.P., *Self-consistent integral-equations for fluid pair distribution-functions - Another attempt*, J. Chem. Phys., **84**, 2336 (1986).
- [Zwanzig (1954)] Zwanzig, R., *High-temperature equation of state by a perturbation method*, J. Chem. Phys., **22**, 1420 (1954).
- [Zwanzig y Ailawadi (1969)] Zwanzig, R., y Ailawadi, N.K., *Statistical error due to finite time averaging in computer experiments*, Phys. Rev., **182**, 280 (1969).

Apéndice A

Expresiones para el empleo del Método de Paso de Tiempo Múltiple

En este apéndice se dan las expresiones necesarias para el uso del Método de Paso de Tiempo Múltiple (MPTM) introducido en la sección 4.4.2. En el MPTM la fuerza secundaria, \mathbf{f}^s , se estima durante los pasos primarios mediante una serie de Taylor del tipo,

$$\mathbf{f}_i^s(t + \tau\delta t) \approx \mathbf{f}_i^s(t) + \tau\delta t \mathbf{f}_i^{s'}(t) + \frac{1}{2}(\tau\delta t)^2 \mathbf{f}_i^{s''}(t) + \dots \quad (\text{A.1})$$

donde consideraremos el desarrollo en serie sólo hasta el segundo orden. En el tiempo t se calcula la fuerza secundaria \mathbf{f}_i^s y sus derivadas. Definimos en primer lugar los operadores,

$$\frac{d}{dt} = \frac{d}{dr} \mathbf{r}' \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{d^2}{dt^2} = \frac{d^2}{dr^2} \mathbf{r}'^2 + \frac{d}{dr} \mathbf{r}'' \quad (\text{A.3})$$

y a continuación,

$$f_{ij} = -\frac{1}{r_{ij}} \left(\frac{du_{ij}}{dr_{ij}} \right) \quad (\text{A.4})$$

tal que $\mathbf{f}_{ij} = f_{ij} \mathbf{r}_{ij}$. La primera derivada de la fuerza, \mathbf{f}^s , se obtiene aplicando la expresiones (A.2),

$$\mathbf{f}_{ij}' = \frac{d(f_{ij} \mathbf{r}_{ij})}{dr_{ij}} \mathbf{r}_{ij}' = f_{ij} \mathbf{r}_{ij}' + \frac{df_{ij}}{dr_{ij}} \mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}' \quad (\text{A.5})$$

de forma que,

$$\mathbf{f}_{ij}' = f_{ij} \mathbf{r}_{ij}' + g_{ij} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij}') \mathbf{r}_{ij} \quad (\text{A.6})$$

donde se ha empleado la expresión $g_{ij} = 1/r_{ij} (df_{ij}/dr_{ij})$. La segunda derivada se obtiene operando de forma análoga (ec. (A.3)),

$$\mathbf{f}_{ij}'' = \frac{d^2 f_{ij}}{dr_{ij}^2} \mathbf{r}_{ij}'^2 + \frac{d\mathbf{f}_{ij}''}{dr_{ij}} \quad (\text{A.7})$$

Resolviendo esta expresión se llega a,

$$f_{ij}^{s''} = [h_{ij}(r_{ij} \cdot r_{ij}'')^2 + g_{ij}(r_{ij}' \cdot r_{ij}' + r_{ij} \cdot r_{ij}'')] r_{ij} + 2g_{ij}(r_{ij} \cdot r_{ij}') r_{ij}' + f_{ij} r_{ij}'' \quad (\text{A.8})$$

donde

$$h_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \left[\frac{1}{r_{ij}} \frac{d^2 f_{ij}}{dr_{ij}^2} - \frac{1}{r_{ij}^2} \frac{df_{ij}}{dr_{ij}} \right] \quad (\text{A.9})$$

La obtención de la fuerza secundaria y sus derivadas precisa conocer la primera, segunda y tercera derivada del potencial de interacción. En el caso de potenciales complejos (véase por ejemplo el potencial de fuerzas centrales del agua presentado en el capítulo 8), el cálculo de las derivadas es muy costoso, a pesar de que éste no se ha de realizar en cada paso de tiempo. Una manera de optimizar el cálculo consiste en tabular el potencial de interacción y alguna de sus derivadas, por ejemplo la primera, de forma que las derivadas de mayor orden se obtienen a partir de los datos tabulados. Supongamos que se construye una tabla que contiene el valor de la derivada del potencial, u' , para las distancias r_i . Para evitar el cálculo de la raíz cuadrada de r , se tabula la función de acuerdo a r^2 . Así definimos las variable $s_i = r_i^2$ y su derivada $dr = ds/(2\sqrt{s})$. La segunda y tercera derivadas del potencial se obtienen a partir de u' de la siguiente forma,

$$u''(r) = \frac{u'(r)}{dr} = \frac{du'(s)}{dr} = 2\sqrt{s} \frac{du'(s)}{ds} \quad (\text{A.10})$$

$$u'''(r) = \frac{d^2 u'(r)}{dr^2} = \frac{d}{dr} \left[2\sqrt{s} \frac{du'(s)}{ds} \right] = 2 \frac{du'(s)}{ds} + 4s \frac{d^2 u'(s)}{ds^2} \quad (\text{A.11})$$

Dada una distancia $s = r^2$ entre dos partículas la primera derivada del potencial viene dada por la fórmula de interpolación,

$$u'(s) \approx \frac{1}{2} \xi(\xi - 1) u'_{i-1} + (1 - \xi^2) u'_i + \frac{1}{2} \xi(\xi + 1) u'_{i+1} \quad (\text{A.12})$$

donde i es la parte entera del cociente $r^2/\delta s$ y $\xi = (s - s_i)/\delta s$. La expresión (A.12) da como resultado la primera derivada y por tanto el virial y la fuerza. La segunda y tercera derivadas se obtienen mediante derivación de esta expresión,

$$u''(s) = \frac{1}{2} u'_{i-1} \left(\frac{2\xi}{\delta s} - \frac{1}{\delta s} \right) - 2u'_i \frac{\xi}{\delta s} + \frac{1}{2} u'_{i+1} \left(\frac{2\xi}{\delta s} + \frac{1}{\delta s} \right) \quad (\text{A.13})$$

para la segunda derivada y,

$$u'''(s) = \frac{u'_{i-1}}{\delta s^2} - \frac{2u'_i}{\delta s^2} + \frac{u'_{i+1}}{\delta s^2} \quad (\text{A.14})$$

para la tercera derivada.

Apéndice B

Desarrollo en serie de la energía libre. Aproximaciones ORPA y MSA

Los desarrollos en serie diagramáticos (*cluster expansions*) [Andersen (1977)] se pueden emplear para representar de forma exacta la energía libre de un sistema, las funciones de correlación o cualquier otra propiedad, en función de un número infinito de términos que implican una serie de integrales denominadas *cluster integrals*. Las contribuciones a estos desarrollos se pueden agrupar de diferentes maneras dando lugar a diferentes tipos de teorías. Mayer (1950) dedujo una expresión para la energía libre de sistemas cargados, en términos de los coeficientes del virial,

$$\frac{\beta A^{ex}}{V} = -\frac{\kappa_D^3}{12\pi} - \sum_{n \geq 2} \rho^n B_n(\kappa) \quad (B.1)$$

Considerando la función de Mayer, $f(r) = \exp(-\beta u(r)) - 1$, los coeficientes B_2 y B_3 se pueden expresar en la forma,

$$B_2(\kappa) = \frac{1}{2} \int f(r) dr \quad (B.2)$$

$$B_3(\kappa) = \frac{1}{6} \int f(r_{ij})f(r_{jk})f(r_{kl})dr_i dr_j \quad (B.3)$$

En esta expresión B es función de la temperatura como es habitual, pero además también lo es de la densidad. Mayer (véase [Friedman (1962)]) demostró que esta dependencia proviene de la expresión para u , que viene dada por el potencial de fuerza media de Debye-Hückel. Este desarrollo converge muy lentamente para concentraciones típicas de electrolitos, dado que los términos individuales son en sí mismos divergentes y sólo su suma es convergente. Por consiguiente estos desarrollos no tienen una utilidad práctica. Ahora bien, consideremos que el potencial par se descompone en la forma,

$$U = U^0 + U_{cul} \quad (B.4)$$

donde U^0 es el término de referencia, la esfera dura en el caso del RPM, y U_{cul} es el potencial culómbico. Esta descomposición se puede emplear para otras propiedades termodinámicas diferentes de la energía libre, así como para las funciones de correlación. En

definitiva se obtiene una *teoría de perturbaciones* de largo alcance en la que el fluido de esferas duras es el sistema de referencia. Las contribuciones de la perturbación, el potencial coulombico, se pueden representar de diferentes maneras. Una de ellas es la propuesta por Andersen y Chandler [Andersen y Chandler (1972), Hansen y McDonald (1991)] en la teoría OCT (*Optimized cluster theory*), que considera la siguiente serie,

$$\frac{\beta A}{V} = \frac{\beta A_0}{V} + a_{HTA} + a_{RING} + B'_2 + \dots \quad (\text{B.5})$$

donde A_0 es la contribución del sistema de referencia (esfera dura) y a_{HTA} (*high temperature approximation*) representa la perturbación de orden más bajo (véase [Hansen y McDonald (1991)]). Los términos a_{RING} y B'_2 son sumas infinitas que se pueden evaluar explícitamente (ver ref. [Andersen (1977)]). Consideremos una esfera dura de diámetro, σ . El valor asignado a la perturbación U_{cul} en el interior de la misma es arbitrario, y aunque no afecta a la suma infinita contenida en la expresión (B.5), sí lo hace en lo que se refiere a los términos individuales de la misma. Andersen y Chandler utilizaron este hecho para acelerar la convergencia de las series, procedimiento que se da en llamar *optimización*. La idea de estos autores consiste en escoger el potencial de referencia U_{cul} para $r < \sigma$, tal que minimice a_{RING} . Esto se traduce en que g dentro de la esfera dura es cero, o de forma equivalente $q = 0$. Esta teoría se conoce como *Optimized random phase approximation* (ORPA) [Hansen y McDonald (1991)]. En este contexto la función de correlación total se puede expresar como sigue,

$$h_{\alpha\beta}(r) = h_0(r) + q_{\alpha\beta}(r) \quad (\text{B.6})$$

Teniendo en cuenta que $q = 0$ para distancias $r < \sigma$, es fácil ver que la expresión (B.6) no es sino la función de correlación par según la teoría MSA, que verifica,

$$h_{\alpha\beta}(r) = -1 \text{ si } r < \sigma \quad (\text{B.7})$$

$$c_{\alpha\beta}(r) = -\frac{\beta^* Z_\alpha Z_\beta}{r} \text{ si } r > \sigma \quad (\text{B.8})$$

Dada la simetría del RPM, se pueden considerar las funciones de correlación $h_s(r) = (h_{++}(r) + h_{--}(r))/2$ y $h_d(r) = (h_{++}(r) - h_{--}(r))/2$, es decir las correlaciones de la densidad numérica y densidad de carga. Así la relación de cierre toma la forma alternativa,

$$h_s(r) = -1, \text{ si } r < \sigma, \quad c_s(r) = 0 \text{ si } r > \sigma \quad (\text{B.9})$$

$$h_d(r) = 0, \text{ si } r < \sigma, \quad c_d(r) = \frac{-\beta^*}{r} \quad (\text{B.10})$$

donde la primera de las expresiones es la aproximación PY para esferas duras. La variable β^* que aparece en la expresión (B.10), no es más que la temperatura reducida, $\beta^* = \beta e^2 / (4\pi\epsilon_0\sigma)$. Análogamente se puede definir la densidad reducida, $\rho^* = \rho\sigma^3$. Si identificamos h_s con h_0 vemos que la aproximación MSA es un caso particular de la ORPA en la que la esfera dura de referencia se reemplaza por su aproximación PY. Dentro de la esfera dura c_d está dada por [Hansen y McDonald (1991)],

$$c_t(r) = -\beta^* \left(2 - \frac{Fr}{\sigma} \right) F \quad (\text{B.11})$$

donde $F = (\psi + 1 - (1 + 2\psi)^{1/2})/\psi$, y $\psi^2 = \kappa_D^2 \sigma^2 = 4\pi\rho\beta^*$. Las relaciones termodinámicas para la energía interna, y la energía libre tienen la siguiente forma analítica [Hansen y McDonald (1991)],

$$\frac{\beta U}{N} = -\beta^* F \quad (\text{B.12})$$

$$\begin{aligned} \frac{\beta A}{N} &= \frac{-1}{12\pi\rho^*} (3\psi^2 + 6\psi + 2 - 2(1 + 2\psi)^{3/2}) \\ &+ \frac{\beta A^{id}}{N} + \frac{\beta F^{ED}}{N} \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Las contribuciones ideal y de esferas duras a la energía libre vienen dadas por,

$$\frac{\beta A^{id}}{N} = \ln \frac{\rho^*}{2} - 1 \quad (\text{B.14})$$

$$\frac{\beta F^{ED}}{N} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad (\text{B.15})$$

donde η representa la fracción de empaquetamiento, $\eta = \pi\rho^*/6$, y se ha omitido la contribución de la longitud de onda térmica de Broglie. En cuanto a la contribución de esferas duras se ha escogido la de Carnahan Starling. Hay que matizar que en el caso de la teoría MSA la consistencia impone la utilización de la aproximación PY para esta cantidad.

Apéndice C

Resultados de propiedades termodinámicas y estructurales del RPM en el régimen de baja densidad.

Seguidamente se recogen en forma tabular los resultados de propiedades termodinámicas, energía de exceso, factor de compresibilidad, y población de agregados para el modelo primitivo restringido de electrolitos estudiado en el capítulo 6.

Tabla C.1: Energía de exceso, $-\beta U/N$ del RPM para las isócoras $\rho^* = 0.001, 0.005$ y 0.01 . Los subíndices que aparecen en la columna correspondiente a los datos de MC, representa el error de la cantidad asociada.

β^*	MC	MSA	HNC	PYA	INVC	PYO	INV
0.50	0.0191 ₂	0.0184	0.0184	0.0184	0.0184	0.0184	0.0184
1.00	0.0515 ₃	0.0505	0.0509	0.0509	0.0509	0.0511	0.0509
2.00	0.1436 ₉	0.1375	0.1420	0.1420	0.1420	0.1421	0.1421
3.00	0.2667 ₁₄	0.2455	0.2655	0.2655	0.2655	0.2656	0.2659
4.00	0.4304 ₁₆	0.3694	0.4264	0.4263	0.4273	0.4265	0.4289
5.00	0.6495 ₄₃	0.5062	0.6313	0.6294	0.6377	0.6290	0.6430
6.00	0.9367 ₉₅	0.6540	0.8796	0.8669	0.9074	0.8639	0.9216
7.00	1.320 ₁₂	0.8114	1.1672	1.1194	1.2513	1.1109	1.2858
10.0	3.054 ₂₆	0.9773					
15.0	6.531 ₅₂	1.3318					
18.0	8.524 ₄₅	2.3250					
21.0	10.507 ₃₅	3.6724					

(Continúa en la siguiente página)

(Continuación página anterior)

β^*	MC	MSA	HNC	PYA	INVC	PYO	INV
0.50	0.0386 ₁	0.0379	0.0379	0.0379	0.0379	0.0380	0.0380
1.00	0.1027 ₄	0.1012	0.1020	0.1020	0.1020	0.1021	0.1021
2.00	0.2750 ₉	0.2664	0.2743	0.2743	0.2743	0.2747	0.2748
3.00	0.4976 ₈	0.4650	0.4949	0.4949	0.4959	0.4958	0.4970
4.00	0.7693 ₃₂	0.6876	0.7613	0.7613	0.7615	0.7624	0.7691
5.00	1.0996 ₄₅	0.9289	1.0712	1.0696	1.0743	1.0689	1.0946
6.00	1.4906 ₉₆	1.1858	1.4191	1.4107	1.4330	1.4036	1.4786
7.00	1.946 ₁₁	1.4560	1.7995	1.7729	1.8390	1.7537	1.9312
10.0	3.658 ₂₁	2.3310		2.9140	3.5045	2.8269	
15.0	7.005 ₄₈	3.9508					
18.0	9.089 ₄₁	4.9957					
21.0	11.369 ₅₃	6.0845					
0.50	0.0580 ₃	0.0560	0.0507	0.0507	0.0507	0.0508	0.0508
1.00	0.1414 ₄	0.1332	0.1342	0.1342	0.1341	0.1343	0.1343
2.00	0.3581 ₁₀	0.3438	0.3523	0.3523	0.3522	0.3531	0.3533
3.00	0.6284 ₁₁	0.5929	0.6227	0.6226	0.6226	0.6245	0.6262
4.00	0.9491 ₂₃	0.8689	0.9385	0.9383	0.9383	0.9412	0.9488
5.00	1.3183 ₄₄	1.1655	1.2947	1.2940	1.2942	1.2960	1.3208
6.00	1.7393 ₄₇	1.4790	1.6861	1.6824	1.6868	1.6790	1.7436
7.00	2.219	1.8068	2.1073	2.0948	2.1148	2.0801	2.2213
10.0	3.918	2.8586		3.4497	3.4541	3.3307	4.2216
12.0	5.191	3.6055		4.4164	4.4259	4.1760	
15.0	7.226	4.7800		5.9283	5.9519		
17.0		5.5933		6.9681	7.0077		
18.0	9.405	6.0079		7.4961	7.5460		

Tabla C.2: Factor de compresibilidad para las isócoras $\rho^* = 0.001$, $\rho^* = 0.005$ y $\rho^* = 0.01$. El superíndice MAI indica que la presión MC se ha obtenido empleando el modelo de agregado independiente (ec. (6.16)). El error estimado en los datos de simulación es del orden de 0.02.

β^*	MC	MSA	HNC	PYA	INVC	PYO	INV
0.50	0.996	0.9962	0.9962	0.9962	0.9962	0.9962	0.9962
1.00	0.986	0.9861	0.9860	0.9860	0.9860	0.9860	0.9860
2.00	0.958	0.9594	0.9587	0.9587	0.9587	0.9587	0.9587
3.00	0.926	0.9270	0.9244	0.9244	0.9244	0.9243	0.9243
4.00	0.872	0.8903	0.8841	0.8840	0.8838	0.8840	0.8836
5.00	0.84	0.8504	0.8389	0.8388	0.8378	0.8387	0.8373
6.00	0.77	0.8079	0.7905	0.7905	0.7874	0.7903	0.7865
7.00	0.75	0.7630	0.7404	0.7397	0.7345	0.7391	0.7334
10.0	0.64	0.6173					
15.0 ^{MAI}	0.49	0.3472					
18.0 ^{MAI}	0.43	0.1731					
21.0 ^{MAI}	0.39	-0.0080					
0.50	1.000	0.9989	0.9989	0.9989	0.9989	0.9989	0.9989
1.00	0.980	0.9802	0.9801	0.9801	0.9801	0.9801	0.9801
2.00	0.934	0.9336	0.9330	0.9329	0.9330	0.9329	0.9328
3.00	0.883	0.8796	0.8781	0.8781	0.8781	0.8779	0.8778
4.00	0.822	0.8207	0.8189	0.8188	0.8186	0.8183	0.8182
5.00	0.74	0.7584	0.7576	0.7572	0.7565	0.7559	0.7576
6.00	0.68	0.6934	0.6958	0.6943	0.6935	0.6912	0.6955
7.00	0.66	0.6262	0.6341	0.6300	0.6317	0.6231	0.6390
10.0 ^{MAI}	0.52	0.4147		0.4210	0.5109	0.3765	
15.0 ^{MAI}	0.36	0.0405					
18.0		-0.1925					
21.0 ^{MAI}	0.23	-0.4300					
0.50	1.00	1.0061	1.0060	1.0060	1.0060	1.0060	1.0060
1.00	0.98	0.9827	0.9826	0.9826	0.9826	0.9825	0.9825
2.00	0.91	0.9263	0.9259	0.9259	0.9259	0.9257	0.9257
3.00	0.86	0.8626	0.8625	0.8624	0.8624	0.8620	0.8621
4.00	0.79	0.7945	0.7961	0.7960	0.7959	0.7950	0.7955
5.00	0.73	0.7233	0.7289	0.7285	0.7281	0.7262	0.7289
6.00	0.64	0.6497	0.6621	0.6609	0.6590	0.6555	0.6647
7.00	0.60	0.5744	0.5962	0.5931	0.5911	0.5817	0.6066
10.0	0.43	0.3407		0.3758	0.3778	0.3227	0.6063
12.0	0.40	0.1805		0.2302	0.2328	0.0947	
15.0	0.32	-0.0644		0.0034	0.0054		
17.0		-0.2298		-0.1553	-0.1547		
18.0	0.23	-0.3130		-0.2374	-0.2377		

Tabla C.3: Población de agregados para la isócoras $\rho^* = 0.001, 0.005$ y 0.01 , expresado como la probabilidad de que un ion forme parte de un agregado de tamaño s .

β^*	R_c	n_1	n_2	n_3	n_4	$1 - \sum_{s>5} n_s$
7.0	1.5	0.766	0.226	0.007	0.001	0.000
	2.5	0.625	0.332	0.033	0.009	0.001
15.0	1.5	0.094	0.787	0.036	0.071	0.011
	2.5	0.051	0.760	0.037	0.113	0.031
18.0	1.5	0.029	0.740	0.025	0.158	0.048
	2.5	0.013	0.697	0.018	0.191	0.081
21.0	1.5	0.008	0.623	0.017	0.290	0.062
	2.5	0.002	0.585	0.011	0.317	0.085
7.0	1.5	0.604	0.342	0.039	0.012	0.003
	2.5	0.353	0.391	0.118	0.075	0.063
10.0	1.5	0.331	0.527	0.075	0.050	0.017
	2.5	0.161	0.468	0.107	0.131	0.133
15.0	1.5	0.072	0.544	0.080	0.164	0.140
	2.5	0.024	0.421	0.051	0.192	0.312
21.0	1.5	0.007	0.281	0.023	0.220	0.469
	2.5	0.001	0.223	0.008	0.194	0.574
7.0	1.5	0.524	0.363	0.072	0.031	0.010
	2.0	0.347	0.375	0.122	0.082	0.074
7.0 ^a	1.5	0.52	0.37	0.069	0.035	0.006
	2.0	0.34	0.38	0.12	0.088	0.072
10.0 ^a	1.5	0.28	0.48	0.11	0.083	0.047
	2.0	0.15	0.42	0.18	0.13	0.12
15.0	1.5	0.067	0.413	0.097	0.172	0.251
	2.0	0.028	0.327	0.064	0.170	0.411
15.0 ^a	1.5	0.066	0.41	0.098	0.17	0.256
	2.0	0.027	0.32	0.068	0.17	0.415
18.0 ^a	1.5	0.006	0.21	0.025	0.15	0.609
	2.0	0.011	0.25	0.028	0.16	0.551

^a Datos tomados de la referencia [Bresme y col. (1995)].

Apéndice D

Resultados de propiedades termodinámicas del modelo LJ/asoc

En este apéndice se recogen resultados seleccionados de propiedades termodinámicas del potencial asociativo LJ/asoc descrito en el capítulo 5. Se han considerado los valores $k^* = 1.5 \times 10^4$ y $D_e^* = 0$. Los subíndices representan el error asociado al valor en el que aparecen.

Tabla D.1: Propiedades termodinámicas y número medio de enlaces por partícula para distancia de enlace $L^* = 1/3$ y reacción homogénea modelada con el potencial (5.4).

T^*	ρ^*	U^*	P^*	n_c	% acept.
2.0	0.10	-0.663 ₃	0.178 ₁	0.0056 ₄	55
	0.25	-1.613 ₁₅	0.405 ₁₁	0.024 ₇	50
	0.50	-3.134 ₂₀	0.902 ₄₅	0.115 ₁₇	40
	0.75	-4.632 ₃₁	1.52 ₁₅	0.375 ₂₃	23
	1.00	-6.152 ₄₈	1.59 ₃₈	0.706 ₂₇	11
4.0	0.10	-0.540 ₃	0.417 ₂	0.0074 ₅	64
	0.25	-1.327 ₈	1.173 ₁₁	0.028 ₂	51
	0.50	-2.551 ₁₆	3.221 ₅₄	0.126 ₈	40
	0.75	-3.676 ₃₁	6.21 ₁₇	0.367 ₁₃	26
	1.00	-4.813 ₅₉	9.23 ₄₈	0.678 ₂₄	16

Tabla D.2: Propiedades termodinámicas y número medio de enlaces por partícula para distancia de enlace $L^* = 1/2$ y reacción homogénea modelada con el potencial (5.4).

T^*	ρ^*	U^*	P^*	n_c	% acept.
2.0	0.10	-0.660 ₄	0.179 ₁	0.0111 ₆	55
	0.25	-1.600 ₁₃	0.400 ₁₂	0.039 ₄	50
	0.50	-3.078 ₁₅	0.915 ₄₅	0.141 ₉	37
	0.75	-4.454 ₂₂	1.94 ₁₉	0.388 ₁₈	22
	1.00	-5.697 ₅₀	3.64 ₄₁	0.756 ₂₁	11
4.0	0.10	-0.532 ₄	0.418 ₂	0.0152 ₆	64
	0.25	-1.305 ₈	1.177 ₁₄	0.051 ₂	51
	0.50	-2.477 ₁₈	3.209 ₅₅	0.174 ₈	40
	0.75	-3.428 ₃₈	6.84 ₂₃	0.420 ₁₅	26
	1.00	-4.179 ₅₄	12.41 ₄₆	0.757 ₂₂	16

Tabla D.3: Propiedades termodinámicas y número medio de enlaces por partícula para distancia de enlace $L^* = 3/5$ y reacción homogénea modelada con el potencial (5.4).

T^*	ρ^*	U^*	P^*	n_c	% acept.
2.0	0.10	-0.658 ₃	0.179 ₂	0.0152 ₇	56
	0.50	-3.052 ₁₆	0.925 ₆₂	0.162 ₉	37
	1.00	-5.544 ₅₂	3.44 ₅₄	0.921 ₂₅	8.8
4.0	0.10	-0.526 ₄	0.419 ₂	0.0213 ₉	65
	0.50	-2.421 ₂₀	3.239 ₇₉	0.212 ₈	40
	1.00	-3.979 ₆₁	11.86 ₆₉	0.930 ₂₃	11

Tabla D.4: Propiedades termodinámicas y número medio de enlaces por partícula para distancia de enlace $L^* = 1/3$ y reacción heterogénea modelada con el potencial (5.5).

T^*	ρ^*	U^*	P^*	n_c	% acept.
2.0	0.10	-0.664 ₃	0.178 ₁	0.0029 ₃	55
	0.25	-1.610 ₈	0.404 ₉	0.012 ₁	25
	0.50	-3.131 ₁₅	0.962 ₄₇	0.068 ₉	41
	0.75	-4.629 ₂₆	1.97 ₁₈	0.287 ₂₀	24
	1.00	-6.135 ₄₄	2.41 ₃₀	0.602 ₁₈	13
4.0	0.10	-0.543 ₃	0.416 ₂	0.0037 ₃	64
	0.25	-1.341 ₇	1.171 ₉	0.0145 ₉	32
	0.50	-2.573 ₁₅	3.339 ₅₀	0.075 ₇	43
	0.75	-3.666 ₃₇	7.15 ₂₁	0.270 ₁₅	28
	1.00	-4.808 ₆₀	11.25 ₄₆	0.562 ₁₈	15

Apéndice E

Resultados de propiedades de coexistencia del modelo LJ/asoc

Seguidamente se recogen resultados de las propiedades de coexistencia del modelo LJ/asoc estudiado en el capítulo 7, obtenidas empleando simulaciones MC en el colectivo de Gibbs. En todos los casos, $D_c^* = 0$ y $k^* = 1.5 \times 10^4$ y la reacción es del tipo homogénea.

Tabla E.1: Resultados de simulación para $L^* = 0.45$. Los subíndices representan el error en los datos tomado como una desviación estándar de la media. Todas las simulaciones se realizaron con un número total de partículas, $N = 500$.

T^*	ρ_v^*	ρ_l^*	U_v^*	U_l^*	P_v^*	P_l^*	μ_v^*	μ_l^*
1.20	0.135 ₈	1.387 ₁₇	-1.09 ₈	-8.71 ₁₁	0.088 ₈	0.085	-3.50	-3.98
1.21	0.140 ₈	1.341 ₁₉	-1.13 ₈	-8.42 ₁₁	0.091 ₈	0.070	-3.52	-3.58
1.22	0.155 ₁₄	1.290 ₂₅	-1.25 ₁₂	-8.13 ₁₄	0.094 ₁₀	0.110	-3.52	-3.57
1.24	0.172 ₁₁	1.183 ₂₂	-1.36 ₉	-7.52 ₁₃	0.099 ₁₁	0.110	-3.52	-3.66
1.25	0.191 ₁₆	1.148 ₃₉	-1.52 ₁₄	-7.34 ₂₃	0.099 ₁₄	0.074	-3.55	-3.46
1.27	0.224 ₁₆	1.094 ₃₀	-1.71 ₁₄	-6.99 ₁₈	0.106 ₁₈	0.110	-3.56	-3.62
1.30	0.239 ₂₄	0.986 ₁₉	-1.81 ₁₉	-6.34 ₁₁	0.115 ₂₅	0.121	-3.56	-3.51
1.31	0.263 ₂₅	0.905 ₅₂	-1.95 ₁₇	-5.86 ₃₁	0.117 ₂₀	0.108	-3.58	-3.54

Tabla E.2: Resultados de simulación para $L^* = 0.5$. Número de partículas, $N = 500$.

T^*	ρ_v^*	ρ_l^*	U_v^*	U_l^*	P_v^*	P_l^*	μ_v^*	μ_l^*
1.00	0.0395 ₁₄	1.420 ₁₆	-0.368 ₁₉	-8.77 ₈	0.0314 ₁₁	0.044	-3.64	-4.04
1.05	0.0464 ₅₃	1.359 ₂₀	-0.412 ₅₁	-8.38 ₁₀	0.0378 ₃₃	0.038	-3.68	-3.95
1.10	0.0630 ₂₈	1.202 ₁₃	-0.558 ₃₁	-7.56 ₉	0.0500 ₂₄	0.059	-3.64	-3.51
1.15	0.0828 ₄₀	1.118 ₂₇	-0.711 ₃₈	-7.09 ₁₆	0.0643 ₃₁	0.073	-3.62	-3.48
1.15	0.0831 ₄₇	1.114 ₃₀	-0.715 ₄₇	-7.06 ₁₇	0.0640 ₃₀	0.071	-3.62	-3.52
1.20	0.0957 ₉₀	0.953 ₃₇	-0.799 ₈₁	-6.13 ₂₁	0.0752 ₄₅	0.077	-3.66	-3.76
1.23	0.125 ₁₉	0.932 ₄₃	-1.01 ₁₅	-5.98 ₂₅	0.0893 ₇₄	0.089	-3.59	-3.69
1.25	0.170 ₂₂	0.838 ₄₅	-1.36 ₁₆	-5.44 ₂₆	0.1019 ₈₄	0.091	-3.57	-3.57
1.30	0.242 ₁₀	0.712 ₃₃	-1.826 ₉₇	-4.67 ₂₀	0.117 ₂₀	0.100	-3.59	-3.61

Tabla E.3: Resultados de simulación para $L^* = 0.7$

T^*	ρ_v^*	ρ_l^*	U_v^*	U_l^*	P_v^*	P_l^*	μ_v^*	μ_l^*
1.00 ^a	0.035 ₆	0.974 ₂₀	-0.314 ₆₄	-6.20 ₁₁	0.029 ₄	0.057	-3.71	-3.66
1.10 ^a	0.0548 ₈	0.796 ₂₀	-0.457 ₇₁	-5.20 ₁₂	0.046 ₅	0.049	-3.71	-3.72
1.10 ^b	0.0671 ₅₀	0.823 ₂₀	-0.592 ₅₀	-5.34 ₁₁	0.050 ₅₂	0.059	-3.62	-3.72
1.15 ^a	0.087 ₁₄	0.759 ₂₀	-0.72 ₁₂	-4.95 ₁₁	0.065 ₇	0.061	-3.59	-3.65
1.20 ^b	0.094 ₁₄	0.705 ₂₀	-0.79 ₁₂	-4.63 ₁₃	0.073 ₇	0.063	-3.67	-3.66
1.22 ^b	0.129 ₁₂	0.706 ₂₀	-1.05 ₁₀	-4.61 ₁₄	0.088 ₈	0.079	-3.59	-3.58
1.24 ^b	0.131 ₂₃	0.675 ₂₀	-1.03 ₁₈	-4.42 ₁₂	0.091 ₁₁	0.082	-3.60	-3.58
1.25 ^a	0.164 ₁₇	0.639 ₃₀	-1.27 ₁₄	-4.20 ₂₀	0.103 ₁₀	0.091	-3.55	-3.58
1.25 ^b	0.142 ₂₀	0.667 ₂₀	-1.12 ₁₇	-4.37 ₁₁	0.096 ₁₁	0.097	-3.58	-3.61
1.26 ^b	0.144 ₁₉	0.653 ₂₀	-1.12 ₁₄	-4.28 ₁₀	0.101 ₁₂	0.098	-3.59	-3.58
1.27 ^a	0.183 ₁₅	0.635 ₁₈	-1.38 ₁₂	-4.16 ₁₁	0.108 ₂₂	0.082	-3.53	-3.55
1.27 ^b	0.181 ₂₀	0.654 ₂₀	-1.40 ₁₆	-4.28 ₁₃	0.104 ₁₇	0.109	-3.57	-3.58
1.28 ^a	0.229 ₂₂	0.605 ₃₀	-1.71 ₁₇	-3.98 ₁₉	0.105 ₃₄	0.090	-3.55	-3.52
1.29 ^b	0.193 ₁₄	0.626 ₃₀	-1.46 ₁₁	-4.11 ₁₅	0.113 ₂₀	0.099	-3.57	-3.58

^a N=300.^b N=500.