

✓ CBI

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

✓ GENERALIZACIÓN Y PRUEBA DE UNA TEORÍA DE
PERTURBACIONES PARA PROPIEDADES
DINÁMICAS EN LÍQUIDOS

T E S I S

✓ QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
P R E S E N T A

✓ ANTONIO AGUILAR AGUILAR

✓ ASESOR: JORGE BAROJAS WEBER

MEXICO, D. F.

✓ JUNIO 1980

A PILI

EN SU MEMORIA.

Agradezco al Dr. Jorge Barojas Weber el haber dirigido este trabajo y fungido como mi asesor de estudios de Maestría

Agradezco a cada uno de los miembros del departamento de Cómputo de la UAMI las facilidades que me brindaron para poder efectuar este trabajo.

I N D I C E

- I.- INTRODUCCION.
 - II.- CALCULO DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACION (FAC).
 - A.- Descripción del problema.
 - B.- Generalización del formalismo.
 - C.- Comparación con otros desarrollos.
 - III.- DESCRIPCION DE LA PRUEBA DEL FORMALISMO Y DE LOS RESULTADOS.
 - A.- Expresión para la función de autocorrelación de momentos.
 - B.- Expresión para la función de autocorrelación del - tensor de esfuerzos.
 - C.- Descripción de la simulación de Dinámica Molecular.
 - D.- Resultados de la prueba.
 - IV.- CONCLUSIONES.
- REFERENCIAS.

I.- INTRODUCCION .

La existencia de la materia en tres fases diferentes, exceptuando plasmas y agregados moleculares, es un hecho aceptado y probado. Los sólidos son rígidos, presentan un orden atómico, iónico o molecular como se demuestra en el experimento de difracción de Bragg y además admiten como punto de partida en tratamientos teóricos la aproximación armónica. Por su parte, los gases y líquidos son fluidos, estos últimos muestran en la difracción de Bragg un orden local. Sin embargo, no existe una distinción precisa entre estas dos fases ya que a temperaturas por debajo de la temperatura crítica ambas pueden coexistir en equilibrio. La diferencia entre líquido y gas es esencialmente una diferencia en densidad. En los gases, el modelo adecuado en primera aproximación es el de partícula independiente. Por su parte en la fase líquida debe tomarse en cuenta aún en primera aproximación tanto el orden local como las interacciones entre las partículas, por lo que el enfoque teórico de todo problema en líquidos en equilibrio y fuera del equilibrio presenta gran dificultad.

En los líquidos no funcionan ni la aproximación de partículas independientes ni la aproximación de oscilador armónico. Sin embargo, estudios de simulación numérica (1) con gases de esferas duras y trabajos posteriores (v.g.r. 2 y 3) permitieron construir una teoría de perturbaciones en equilibrio para líquidos simples a partir de la idea de que un líquido, geoméricamente y a nivel microscópico, se comporta como un gas de esferas duras.

En virtud de este hecho, la termodinámica de un fluido puede describirse en términos de un potencial de referencia, asociable a la repulsión infinita de una esfera de un diámetro equivalente, dependiente de la temperatura y de la densidad, más un potencial atractivo tratado como perturbación. La física de líquidos está pues encaminada a entender la relación entre la estabilidad, estructura y diversas propiedades dinámicas del sistema, en función del tamaño, forma y distribución de los átomos o moléculas que constituyen al material, así como de las fuerzas de interacción entre éstas (4, 5).

Si bien ya puede hablarse de la existencia de una teoría -- del estado líquido para el equilibrio, la situación es menos clara con respecto a las propiedades de transporte, pese a que desde la década de los años cincuenta empezó a desarrollarse la teoría de la respuesta lineal para determinar los coeficientes de transporte. Este método, debido a Green (6, 7) y Kubo (8, 9), -- está basado en el uso de las funciones de autocorrelación (FAC) y por ello, la construcción de una teoría dinámica del estado líquido se centra en el cálculo de tales funciones.

En los últimos años, se ha intentado aplicar mecanismos de perturbación para obtener expresiones analíticas de las FAC, -- empleando argumentos de dinámica en el equilibrio y fuera del -- equilibrio, sin que hasta la fecha exista un estudio comparativo de tales intentos ni una prueba convincente de su validez.

En la actualidad contamos con toda una serie de textos y artículos de revisión referentes al formalismo de las FAC (10) al

estado actual de la teoría de perturbaciones en el equilibrio - (v.g.r.: 11,12) y de reportes sobre resultados de simulación numérica (v.g.r.: 13,14).

En el presente trabajo reportamos una investigación que cubre tales aspectos. A continuación indicamos los artículos mas relevantes aparecidos recientemente en la literatura y que se refieren a esfuerzos por construir una teoría de perturbaciones aplicable a los procesos dinámicos, del tipo de la que se sabe funciona bien para los procesos en equilibrio, por ejemplo las formuladas por Barker y Henderson o por Weeks, Chandler y Andersen (4,5).

Frischy Berne (15) establecen una expresión en serie de potencias del inverso de la temperatura de la FAC para altas temperaturas. Sin embargo, el resultado que obtienen es divergente, al menos para la autocorrelación de velocidades asociada al coeficiente de autodifusión, como lo demuestran simulaciones de dinámica molecular realizadas por Watts (16).

Watts (17) formula una nueva teoría empleando el operador de Liouville, el cual separa en dos secciones, una parte que -- considera de referencia, L_0^R , y otra asociada a la perturbación, αL_0^P . Estos dos operadores no conmutan (18) por lo que el operador de desplazamiento no cumple con la relación:

$$e^{-itL_0} = e^{-it[L_0^R + \alpha L_0^P]} = e^{-itL_0^R} e^{-it\alpha L_0^P}$$

Como esta expresión se supone válida por Watts, sus resultados no necesariamente son correctos. Por ello Harris (18) con

sidera la no conmutatividad de L_0^r y L_0^o y usa la técnica de separación de operadores debida a Feynmann (19). El resultado que reporta es función de operadores e integrales, las cuales requieren de complicadas y numerosas operaciones algebraicas para reducir las a cantidades calculables numéricamente.

Por su parte Coldea (20) aplica los resultados de Harris para obtener expresiones de los coeficientes de viscosidad de corte y viscosidad macroscópica y también establece la equivalencia entre las teorías de perturbaciones de Watts y Frish-Berne (21). Sin embargo, tales expresiones no son calculables numéricamente en forma directa.

Finalmente Snook y Watts (22) reportan una teoría basada en otra forma de separación de los operadores de evolución, suponiendo que $e^{-itL_0^r}$ actúa como el operador de evolución completo e^{-itL_0} cuando se aplica sobre funciones de variables asociadas a la perturbación

A nuestro juicio, esta aproximación conduce a un resultado que, consideramos, contiene un término incorrecto. En este caso las fórmulas que resultan corresponden a FAC modificadas pero evaluadas con la función de distribución en el equilibrio para el sistema de referencia únicamente, lo cual en principio es posible de calcular numéricamente mediante una simulación de Dinámica Molecular.

En este trabajo presentamos una nueva expresión general para calcular cualquier coeficiente de transporte en base a una generalización del método perturbativo en el equilibrio aplica-

do por Watts a las funciones de autocorrelación. Después de --
plantear el problema (Sección II-A) describimos el formalismo,
empleamos aproximaciones justificadas y desarrollamos hasta --
términos en órdenes superiores a los reportados en la literatu
ra, (Sección II-B). En la Sección II-C comparamos los resulta
dos aquí propuestos con los de otros autores. Luego, en las --
secciones III-A y B presentamos en forma explícita las expre--
siones para calcular las FAC correspondientes a los coeficien
tes de autodifusión y de viscosidad cortante. En la Sección --
III-D mostramos algunas verificaciones de tales desarrollos a
partir de resultados de simulación utilizando el método de la
Dinámica Molecular. Estos resultados numéricos se han obtenido
cuando el sistema completo, de 108 partículas y con condicio--
nes de periodicidad, está descrito por un potencial del tipo -
L.J. cuyos parámetros corresponden al Argón, para una densidad
 $\rho = 1.17 \text{ g/cm}^3$ y una temperatura $T = 170^\circ \text{K}$ Los cál
culos con el sistema de referencia que se requieren en el desa
rrollo perturbativo de las FAC contienen la parte puramente re
pulsiva del potencial, según la separación de W. C.A. (23). En
esta última sección describimos muy brevemente el programa de
simulación numérica asociado al método de la Dinámica Molecu--
lar (III-C) y presentamos los resultados mas relevantes de di
chos experimentos (III-D). Finalmente, en la sección IV con--
cluimos con una evaluación de los resultados y comentamos posi
bles extensiones y mejoras al presente trabajo.

II.- CALCULO DE LAS FUNCIONES DE AUTOCORRELACION

A.- Descripción del problema.

Dado un sistema clásico cualquiera, su estado dinámico está especificado en todo momento por sus coordenadas generalizadas q_1, q_2, \dots, q_n y sus momentos conjugados $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$. La dependencia en el tiempo de estas coordenadas y momentos $q(t), p(t)$ se obtiene resolviendo las ecuaciones de movimiento del sistema. Si se emplean en particular las ecuaciones de Hamilton, por constituir estas un sistema de $2n$ ecuaciones diferenciales de 1er. orden (una para cada coordenada o momento), las soluciones contendrán una constante arbitraria asociada a cada coordenada o momento. Es costumbre establecer por conveniencia estas constantes como los valores de q_i y p_i al tiempo $t=0$; por lo tanto las soluciones a las ecuaciones de movimiento son funciones de $q(0), p(0)$ y t

$$\begin{aligned} q_i(t) &= q_i(q(0), p(0), t) \\ p_i(t) &= p_i(q(0), p(0), t) \end{aligned} \quad i=1, 2, \dots, n.$$

Ahora consideremos una función $J(p, q)$, que no necesariamente depende de todas las coordenadas y momentos. El valor que adquiere esta función al tiempo t depende de las coordenadas y momentos $q(t)$ y $p(t)$, y éstos a su vez dependen de los valores iniciales $q(0), p(0)$

$$J(p(t), q(t)) = J(p(0), q(0), t)$$

Considerando la dependencia implícita de los valores iniciales, sólo escribiremos $J = J(t)$.

La función de autocorrelación de J está definida como el promedio en un ensamble del producto del valor inicial de J y el valor de J al tiempo t , $\langle J(0) \cdot J(t) \rangle$. Cualitativamente, una función de autocorrelación describe la forma en que persiste en promedio el valor de alguna cantidad J de un sistema al tiempo t respecto al valor de la misma variable evaluada a un tiempo anterior, en este caso $t=0$. Introduciendo la función de distribución en el equilibrio, $F(p, q)$, tenemos:

$$\langle J(0) \cdot J(t) \rangle = \int_{\Omega} J(p(0), q(0)) \cdot J(p(0), q(0), t) F(p(0), q(0)) d\Omega$$

donde el elemento de volumen en el espacio fase es

$$d\Omega = dp_1 \dots dp_n dq_1 \dots dq_n$$

La expresión que relaciona una función de autocorrelación con un coeficiente de transporte tiene la forma general de una transformada de Fourier-Laplace

$$A(\omega) = \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle J(0) \cdot J(t) \rangle$$

Como estamos interesados en el límite hidrodinámico y termodinámico (sistemas infinitamente grandes), la expresión anterior debe calcularse en el límite cuando ω tiende a cero.

$$A(0) = \int_0^{\infty} dt \langle J_A(0) \cdot J_A(t) \rangle$$

Con $J = J_A$ una función denominada flujo y que está asociada al coeficiente de transporte A . El flujo J_A está definido de forma tal que se cumple la normalización

$$\langle J_A(0) J_A(0) \rangle = 1$$

En general, es mas práctico definir

$$A = \frac{\int_0^{\infty} dt \langle J_A(0) \cdot J_A(t) \rangle}{\langle J_A(0) \cdot J_A(0) \rangle}$$

En la siguiente sección partiremos de la ecuación anterior y aplicaremos un método perturbativo en el equilibrio para llegar a una expresión que permite calcular las funciones de autocorrelación de un sistema dado, en términos de funciones de autocorrelación (FAC) de otro mas sencillo, relacionado con el sistema de referencia, el cual corresponde esencialmente a la parte puramente repulsiva del potencial, según el esquema siguiente, en donde $\Phi_R(r)$ y $\Phi_P(r)$ representan, respectivamente, las partes de referencia y perturbativas en que se ha descompuesto el potencial completo $\Phi(r)$

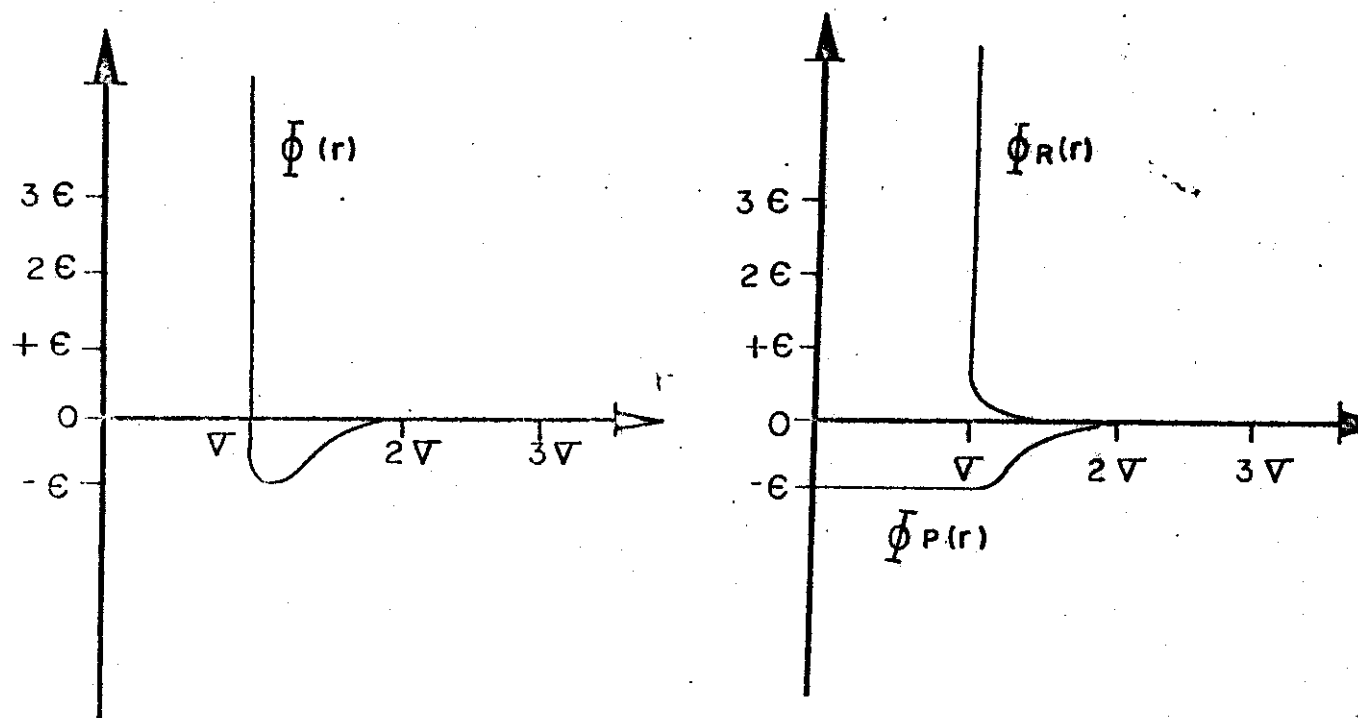


FIG 2.1.-Separación del potencial de interacción.

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{Lennard-Jones}) \quad (2.1)$$

$$\Phi^R(r) = \begin{cases} \Phi(r) + \epsilon & r < 2^{1/6} \sigma \\ 0 & r \geq 2^{1/6} \sigma \end{cases}$$

$$\Phi^P(r) = \begin{cases} -\epsilon & r < 2^{1/6} \sigma \\ \Phi(r) & r \geq 2^{1/6} \sigma \end{cases}$$

B.- Generalización del formalismo.

Como vimos en la sección anterior, los coeficientes de transporte pueden calcularse según la teoría de respuesta lineal como la integral de una función de correlación (24,25):

$$A = \int_0^{\infty} G(t) dt = \frac{\int_0^{\infty} \langle J_A(0) J_A(t) \rangle dt}{\langle J_A^2(0) \rangle} \quad (2.1)$$

donde J_A es el flujo asociado al coeficiente de transporte A y los promedios representados por $\langle \rangle$ se hacen sobre un ensemble en equilibrio. Empleando el ensemble canónico, el promedio se calcula mediante la expresión:

$$\langle J_A(0) J_A(t) \rangle = \frac{\int_{\Omega} J_A(0) J_A(t) e^{-\beta H} d\Omega}{Q(H)} \quad (2.2)$$

con $d\Omega$ el elemento de volumen del espacio fase $d\Omega = d\vec{r}_1 \dots d\vec{p}_N$, $Q(H)$ la integral

$$Q(H) = \int_{\Omega} e^{-\beta H} d\Omega \quad (2.3)$$

es la función de partición del sistema, β es el inverso del producto de la constante de Boltzmann por la temperatura y H el Hamiltoniano del sistema

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

donde Φ es el potencial total, \vec{p}_i el momento de la i ésima partícula y m_i la masa de la misma.

Dada una función $J(t)$, es posible expresarla en términos del operador de evolución en el tiempo $\exp(-itL_0)$ aplicado a su valor para el tiempo $t=0$ como

$$J(t) = \exp(-itL_0) J(0),$$

don

$$L_0 = -i \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{\vec{p}_j(0)}{m_j} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_j} + \vec{F}_j(0) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_j} \right\} \quad (2.6)$$

el operador de Liouville y \vec{F}_j la fuerza que actúa sobre la partícula j . El cero dentro del paréntesis establece que todos los elementos de L_0 deben evaluarse al tiempo cero.

Para introducir una teoría de perturbaciones, supongamos -- que el potencial Φ admite una separación en dos porciones:

$$\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \Phi^R(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) + \alpha \Phi^P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.7)$$

donde α es un parámetro de expansión tal que, si $\alpha = 0$, se recupera un sistema de potencial Φ^R bien conocido y denominado de referencia; si $\alpha = 1$, se tiene el sistema completo. Para hacer un desarrollo general, no consideraremos forma particular alguna de los potenciales Φ^R y Φ^P , sólo exigiremos que tengan todas sus derivadas y sean continuas, además de que las series que se generen sean convergentes.

La función de distribución en el equilibrio se define como:

$$f^{(N)} = e^{-\beta H} / Q(H) \quad (2.8)$$

Substituyendo (2.4) y (2.7) en la expresión anterior tenemos:

$$f^{(N)} = \exp\{-\beta H_R - \alpha \beta \Phi^P\} / \int_{\Omega} \exp\{-\beta H_R - \alpha \beta \Phi^P\} d\Omega$$

con

$$H_R = \sum_{i=1}^N \frac{\bar{p}_i^2}{2m_i} + \Phi^R(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N)$$

el Hamiltoniano correspondiente al sistema de referencia.

Separando las exponenciales y desarrollando en serie las que contengan a Φ^R , se tiene:

$$F^{(\omega)} = \frac{e^{-\beta H_R} \left\{ 1 - \alpha \beta \Phi^R + \frac{\alpha^2 \beta^2}{2} \Phi^{R^2} + \dots \right\}}{\int_{\Omega} e^{-\beta H_R} d\Omega - \alpha \beta \int_{\Omega} e^{-\beta H_R} \Phi^R d\Omega + \frac{\alpha^2 \beta^2}{2} \int_{\Omega} e^{-\beta H_R} \Phi^{R^2} d\Omega + \dots}$$

Definiendo

$$Q(H_R) = \int_{\Omega} e^{-\beta H_R} d\Omega \quad (2.9)$$

y a partir de esta función de partición del sistema de referencia, la función de distribución en el equilibrio del mismo sistema de referencia resulta ser

$$F_R^{(\omega)} = \frac{e^{-\beta H_R}}{Q(H_R)} \quad (2.10)$$

y por lo tanto, el promedio en el sistema de referencia para cualquier cantidad B se define como:

$$\langle B \rangle_R = \frac{\int B e^{-\beta H_R} d\Omega}{Q(H_R)}$$

obteniendo finalmente:

$$F^{(\omega)} = F_R^{(\omega)} \left\{ 1 - \alpha \beta \Phi^R + \frac{\alpha^2 \beta^2}{2} \Phi^{R^2} + \dots \right\} \left\{ 1 - \alpha \beta \langle \Phi^R \rangle_R + \frac{\alpha^2 \beta^2}{2} \langle \Phi^{R^2} \rangle_R + \dots \right\}^{-1}$$

Desarrollando en serie de potencias al denominador y reorganizando términos hasta segundo orden:

$$f^{(\omega)} = f_R^{(\omega)} \left[1 - \alpha\beta \{ \bar{\Phi}^p - \langle \bar{\Phi}^p \rangle_R \} + \alpha^2 \beta^2 \{ \frac{1}{2} \bar{\Phi}^{p^2} - \bar{\Phi}^p \langle \bar{\Phi}^p \rangle_R - \frac{1}{2} \langle \bar{\Phi}^{p^2} \rangle_R + \langle \bar{\Phi}^p \rangle_R^2 \} \right]$$

Definiendo

$$K = \frac{1}{2} \bar{\Phi}^{p^2} - \bar{\Phi}^p \langle \bar{\Phi}^p \rangle_R - \frac{1}{2} \langle \bar{\Phi}^{p^2} \rangle_R + \langle \bar{\Phi}^p \rangle_R^2 \quad (2.11)$$

llegamos a:

$$f^{(\omega)} = f_R^{(\omega)} \left[1 - \alpha\beta \{ \bar{\Phi}^p - \langle \bar{\Phi}^p \rangle_R \} + \alpha^2 \beta^2 K \right] \quad (2.12)$$

Considerando que $\vec{F} = -\vec{\nabla} \cdot \bar{\Phi}$ y observando la forma de la definición del operador de Liouville, vemos que este es susceptible de dividirse en una parte de referencia y otra de perturbación:

$$L_0 = L_0^R + \alpha L_0^p \quad (2.13)$$

$$L_0^R = -i \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{\vec{p}_j(0)}{m_j} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_j} + \vec{F}_j^R(0) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_j} \right\} \quad (2.14a)$$

$$L_0^p = -i \sum_{j=1}^N \vec{F}_j^p(0) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_j} \quad (2.14b)$$

Estos dos operadores no conmutan, por lo que el operador de evolución no puede separarse de la siguiente manera:

$$e^{-itL_0^R} e^{-i\alpha tL_0^p}$$

Para hacer esta separación correctamente, emplearemos la siguiente identidad que resulta como una variante del método -- propuesto por Feynmann(19):

$$e^{-it(A+B)} = e^{-itA} - i \int_0^t e^{-isA} B e^{i(s-t)(A+B)} ds \quad (2.15)$$

Puede demostrarse la validez de esta expresión exacta derivándola respecto al tiempo. Haciendo $A=L_0$ y $B=-\alpha L_0^p$ y --
rearrreglando términos se tiene:

$$e^{-itL_0} = e^{-itL_0^R} - \alpha i e^{-itL_0} \int_0^t e^{isL_0} L_0^p e^{-isL_0^R} ds \quad (2.16)$$

Partiendo nuevamente de (2.15) con $A=-L_0$, $B=\alpha L_0^p$ y ha--
ciendo el cambio de variable $s \Rightarrow t-s$:

$$e^{itL_0} = e^{itL_0^R} + \alpha i \int_0^t e^{isL_0} L_0^p e^{-isL_0^R} ds e^{itL_0^R} \quad (2.17)$$

Substituyendo (2.17) dos veces en el integrando de (2.16)
y dejando términos hasta segundo orden en α

$$e^{-itL_0} = e^{-itL_0^R} - \alpha i e^{-itL_0} \int_0^t e^{isL_0} L_0^p e^{-isL_0^R} ds \quad (2.18)$$

$$+ \alpha^2 e^{-itL_0} \int_0^t \int_0^s e^{isL_0} L_0^p e^{-isL_0^R} e^{is'L_0} L_0^p e^{-is'L_0^R} ds' ds$$

Usando la relación siguiente (26):

$$e^{isL_0^R} L_0^p e^{-isL_0^R} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(is)^n}{n!} \underbrace{[L_0^R, [L_0^R, \dots, [L_0^R, L_0^p]] \dots]}_{n \text{ veces}}$$

y la notación

$$\underbrace{[L_0^R, [L_0^R, \dots, [L_0^R, L_0^p]] \dots]}_{n \text{ veces}} = [L_0^R, L_0^p]_n \quad (2.19)$$

con

$$[L_0^R, L_0^p] = L_0^p \quad (2.20)$$

tenemos que al integrar (2.18)

$$e^{-itL_0} = e^{-itL_0^R} - \alpha e^{-itL_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^{n+1}}{(n+1)!} [L_0^R, L_0^P]_n \quad (2.21)$$

$$- \alpha^2 e^{-itL_0} \sum_{n,m=0}^{\infty} \frac{(it)^{n+m+2}}{n!(n+1)!(m+n+2)} [L_0^R, L_0^P]_n [L_0^R, L_0^P]_m$$

Por otro lado, usando (2.12) y (2.5), la función de auto-- correlación se expande de la siguiente manera:

$$\langle J_A(0) J_A(t) \rangle = \langle J_A(0) e^{-itL_0} J_A(0) \rangle_R$$

$$- \alpha \beta \langle J_A(0) e^{-itL_0} J_A(0) \{ \Phi^P - \langle \Phi^P \rangle_R \} \rangle_R$$

$$+ \alpha^2 \beta^2 \langle J_A(0) e^{-itL_0} J_A(0) K \rangle_R \quad (2.22)$$

Substituyendo (2.21) en la expresión anterior:

$$\langle J_A(0) J_A(t) \rangle = \langle J_A(0) e^{-itL_0^R} J_A(0) \rangle_R$$

$$- \alpha \beta \langle J_A(0) e^{-itL_0} J_A(0) \{ \Phi^P - \langle \Phi^P \rangle_R \} \rangle_R$$

$$- \alpha \langle J_A(0) e^{-itL_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^{n+1}}{(n+1)!} [L_0^R, L_0^P]_n J_A(0) \rangle_R$$

$$+ \alpha^2 \beta^2 \langle J_A(0) e^{-itL_0} J_A(0) K \rangle_R \quad (2.23)$$

$$+ \alpha^2 \beta \langle J_A(0) e^{-itL_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^{n+1}}{(n+1)!} [L_0^R, L_0^P]_n J_A(0) \{ \Phi^P - \langle \Phi^P \rangle_R \} \rangle_R$$

$$- \alpha^2 \langle J_A(0) e^{-itL_0} \sum_{n,m=0}^{\infty} \frac{(it)^{n+m+2}}{n!(n+1)!(m+n+2)} [L_0^R, L_0^P]_n [L_0^R, L_0^P]_m J_A(0) \rangle_R$$

El flujo J_A es susceptible de escribirse como

$$J_A = J_A^R + \alpha J_A^P \quad (2.24)$$

porque esta separación es innecesaria cuando $J_A^P = 0$.

Empleando el operador de evolución $\exp(-itL_0^R)$ que - transforma la función a la que se aplica, en la misma función -

asociada al sistema de referencia pero al tiempo t , (17,20),

$$e^{-itL_0^R} J_A(0) = J_A^R(t)$$

tenemos en la expresión (2.23):

$$\begin{aligned} \langle J_A(0) J_A(t) \rangle &= \langle J_A(0) J_A^R(t) \rangle_R - \alpha \beta \langle J_A(0) J_A^R(t) \{ \Phi^R - \langle \Phi^R \rangle_R \} \rangle_R \\ &\quad - \alpha \langle J_A(0) e^{-itL_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^{n+1}}{(n+1)!} [L_0^R, L_0^P]_n J_A(0) \rangle_R \\ &\quad + \alpha^2 \beta^2 \langle J_A(0) J_A^R(t) K \rangle_R \\ &\quad + \alpha^2 \beta \langle J_A(0) e^{-itL_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^{n+1}}{(n+1)!} [L_0^R, L_0^P]_n J_A(0) \{ \Phi^R - \langle \Phi^R \rangle_R \} \rangle_R \\ &\quad - \alpha^2 \langle J_A(0) e^{-itL_0} \sum_{n,m=0}^{\infty} \frac{(it)^{m+n+2}}{m!(n+1)!(m+n+2)} [L_0^R, L_0^P]_n [L_0^R, L_0^P]_m J_A(0) \rangle_R \end{aligned}$$

Substituyendo (2.24) en la expresión anterior encontramos finalmente:

$$\begin{aligned} \langle J_A(0) J_A(t) \rangle &= \langle J_A^R(0) J_A^R(t) \rangle_R + \alpha \langle J_A^P(0) J_A^R(t) \rangle_R \\ &\quad - \alpha \beta \langle J_A^R(0) J_A^R(t) \{ \Phi^R - \langle \Phi^R \rangle_R \} \rangle_R \\ &\quad - \alpha \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^{n+1}}{(n+1)!} \langle J_A^R(0) e^{-itL_0} [L_0^R, L_0^P]_n J_A^R(0) \rangle_R \\ &\quad + \alpha^2 W \end{aligned} \tag{2.25}$$

donde

$$\begin{aligned}
 W = & -\beta \langle J_A^P(0) J_A^R(t) \{ \Phi^P - \langle \Phi^P \rangle_R \} \rangle_R \\
 & - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^{n+1}}{(n+1)!} \langle J_A^P(0) e^{-itL_0} [L_0^R, L_0^P]_n J_A^R(0) \rangle_R \\
 & - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^{n+1}}{(n+1)!} \langle J_A^R(0) e^{-itL_0} [L_0^R, L_0^P]_n J_A^P(0) \rangle_R \\
 & + \beta^2 \langle J_A^R(0) J_A^R(t) \{ \frac{1}{2} \Phi^P - \Phi^P \langle \Phi^P \rangle_R - \frac{1}{2} \langle \Phi^P \rangle_R + \langle \Phi^P \rangle_R^2 \} \rangle_R \\
 & + \beta \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^{n+1}}{(n+1)!} \langle J_A^R(0) e^{-itL_0} [L_0^R, L_0^P]_n J_A^R(0) \{ \Phi^P - \langle \Phi^P \rangle_R \} \rangle_R \\
 & - \sum_{n, m=0}^{\infty} \frac{(it)^{n+m+2}}{n!(n+1)!(m+n+2)} \langle J_A^R(0) e^{-itL_0} [L_0^R, L_0^P]_n [L_0^R, L_0^P]_m J_A^R(0) \rangle_R
 \end{aligned}$$

La expresión (2.25) se propone como una forma alternativa para calcular las funciones de autocorrelación empleando teoría de perturbaciones.

Los términos de la serie (2.25) están formados por un coeficiente en α y t elevados a alguna potencia, que multiplican a una correlación de la forma $\langle A(0) \cdot B(t) \rangle$ y en ocasiones a una correlación de la forma $\langle A(0) \cdot B(t) \{ Q - \langle Q \rangle \} \rangle$. Hemos aceptado que esta serie converge por las siguientes razones:

- El parámetro α es menor a la unidad.
- Una correlación entre dos cantidades A y B medidas a diferentes tiempos $\langle A(t_1) B(t_2) \rangle$ tiende a cero a medida que $t_2 - t_1$ se incrementa.
- El factor de la forma $Q - \langle Q \rangle$ que aparece dentro de las correlaciones es fluctuante y por lo tanto hace tender a cero la correlación en la que se encuentre.
- En el caso de que por las razones anteriores la serie no presentara un comportamiento convergente, es posible invocar que el desarrollo se efectúe a tiempos cortos.

C.- Comparación con otros desarrollos.

La motivación inicial para el desarrollo de este trabajo -
nació del análisis de un artículo publicado por Snook y Watts -
(22) donde obtienen la expresión:

$$\begin{aligned} \langle J_A(0) J_A(t) \rangle &= \langle J_A^R(0) J_A^R(t) \rangle_R - \alpha \beta \langle J_A^R(0) J_A^R(t) \{ \Phi^P - \langle \Phi^P \rangle_R \} \rangle_R \\ &\quad - \alpha t \langle J_A^R(0) e^{-itL_0^R} L_0^P J_A^R(0) \rangle_R \quad (2.26) \\ &\quad + \alpha \langle J_A^R(0) e^{-itL_0^R} T_1(t) J_A^R(0) \rangle_R \\ &\quad + \alpha \langle J_A^R(0) J_A^P(t) \rangle_R + \alpha \langle J_A^P(0) J_A^R(t) \rangle_R \end{aligned}$$

con

$$T_1(t) = \int_0^t \{ L_0^P - e^{sL_0^R} L_0^P e^{-sL_0^R} \} ds$$

y esta integral la calculan como:

$$T_1(t) = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{t^{n+1}}{(n+1)!} [L_0^R, L_0^P]_n$$

El primero, segundo y último término de (2.26) se encuen--
tran también en (2.25). Según estos autores el quinto término -
se deriva de la expresión:

$$e^{-itL_0^R} J_A^P(0) = J_A^P(t) \quad (2.27)$$

El aplicar como operador de evolución a $\exp(-itL_0^R)$ en
lugar de $\exp(-itL_0)$ implica una aproximación que no es - -
aclarada por estos autores.

De la expresión (2.21) vemos que esta aproximación lleva a no -

considerar términos de orden α y superiores.

$$e^{-itL_0^R} J_A^P(0) = e^{-itL_0} J_A^P(0) + \alpha e^{-itL_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^{n+1}}{(n+1)!} [L_0^R, L_0^P]_n J_A^P(0) + \theta(\alpha^2)$$

$$e^{-itL_0^R} J_A^P(0) = J_A^P(t) + \theta(\alpha)$$

Los términos tercero y cuarto de (2.26) con la aproximación (2.27) equivalen al cuarto término de (2.25).

Resumiendo, con excepción del quinto término de (2.26), -- las expresiones (2.26) y (2.25) son equivalentes. La ventaja de (2.25) estriba en que es calculable a órdenes superiores en α y en el tiempo, por lo que no es necesario hacer aproximaciones del desarrollo invocando tiempos cortos.

Por otro lado, el resultado de Frish-Berne (15), que es -- una cuadratura en función de operadores, no es directamente -- comparable con el nuestro. Al modificar su resultado para reducirlo a cantidades calculables numéricamente o para compararlo con resultados de otros autores, se puede llegar a situaciones -- contradictorias. Por ejemplo Snook-Watts obtienen un resultado -- que es convergente (22) y Watts demuestra que el de Frish-Berne es divergente (16), mientras que, por otro lado, Coldea demues-- tra la equivalencia formal entre los resultados de estos auto-- res (21).

La explicación a esta paradoja es la siguiente: Frish-Berne establecen una expresión general para calcular las FACS usando --

una expansión en serie válida para altas temperaturas. Sin embargo, al calcular en particular la FAC de velocidades emplean otra técnica sin substituir directamente en su expresión general, obteniendo un resultado que no está de acuerdo con su expresión general. Coldea considera válida la aproximación usada por Snook-Watts.

$$e^{-iL_0^R t} J^p(0) = e^{-iL_0 t} J^p(0) = J^p(t)$$

y usándola en las expresiones generales reportadas por Frish-Berne y Snook-Watts muestra la equivalencia formal entre éstas.

Harris obtiene otra expresión para las FAC como una cuadratura en función de operadores de evolución. Por lo expuesto anteriormente, su resultado no es directamente comparable con el -- nuestro.

III.- DESCRIPCIÓN DE LA PRUEBA DEL FORMALISMO
Y DE LOS RESULTADOS.

A.- Expresión para la función de autocorrelación de momentos.

Para el coeficiente de autodifusión D , el flujo asociado -
es el momento, entonces:

$$J_0 = \vec{P} \Rightarrow \vec{J}_D^R = \vec{P} ; \vec{J}_D^P = 0$$

aplicando en forma vectorial la expresión (2.25) y consi-
derando que

$$L_0^P \vec{P}_i = -i \sum_{j=1}^N \vec{F}_j^P(0) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{P}_i} \vec{P}_i = -i \vec{F}_i^P(0)$$

$$L_0^P L_0^R \vec{P}_i = 0$$

tenemos:

$$\begin{aligned} \langle \vec{P}_i(0) \cdot \vec{P}_i(t) \rangle &= \langle \vec{P}_i(0) \cdot \vec{P}_i(t) \rangle_R - \alpha \beta \langle \vec{P}_i(0) \cdot \vec{P}_i(t) \{ \Phi^P - \langle \Phi^P \rangle_R \} \rangle_R \\ &\quad - \alpha t \langle \vec{P}_i(0) \cdot \vec{F}_i^P(t) \rangle_R \quad (3.1) \\ &\quad - \frac{\alpha t^2}{2m_i} \langle \vec{P}_i(0) \cdot \{ \vec{P}_i(t) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{P}_i} \} \vec{F}_i^P(t) \rangle_R \\ &\quad - \alpha \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(it)^{n+1}}{(n+1)!} \langle \vec{P}_i(0) \cdot e^{-itL_0} [L_0^R, L_0^P]_n \vec{P}_i(0) \rangle_R \\ &\quad + \alpha^2 M \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} M &= \beta^2 \langle \vec{P}_i(0) \cdot \vec{P}_i(t) \{ \frac{1}{2} \Phi^P - \Phi^P \langle \Phi^P \rangle_R - \frac{1}{2} \langle \Phi^P \rangle_R^2 + \langle \Phi^P \rangle_R^2 \} \rangle_R \\ &\quad + \beta \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^{n+1}}{(n+1)!} \langle \vec{P}_i(0) \cdot e^{-itL_0} [L_0^R, L_0^P]_n \vec{P}_i(0) \{ \Phi^P - \langle \Phi^P \rangle_R \} \rangle_R \\ &\quad - \sum_{n,m=0}^{\infty} \frac{(it)^{m+n+2}}{m!(n+1)!(m+n+2)} \langle \vec{P}_i(0) \cdot e^{-itL_0} [L_0^R, L_0^P]_n [L_0^R, L_0^P]_m \vec{P}_i(0) \rangle_R \end{aligned}$$

Es importante hacer ver que el paso de la expresión general (2.25) a la particular para autodifusión (3.1) es casi inmediato, mientras que en la formulación de Snook y Watts el paso de (2.26) a (3.1) presenta alguna dificultad por la necesidad de evaluar la integral $T_1(t)$

3.- Expresión para la función de autocorrelación del tensor de esfuerzos.

Para el coeficiente de viscosidad cortante, el flujo asociado está dado por los componentes no diagonales del tensor de esfuerzos:

$$J_{n_0} = \sum_i \left\{ \frac{p_{x_i} p_{z_i}}{m_i} + \sum_{j \neq i} X_{ij} F_{z_{ij}} \right\} \quad (3.2a)$$

Entonces

$$J_{n_0}^R = \sum_i \left\{ \frac{p_{x_i} p_{z_i}}{m_i} + \sum_{j \neq i} X_{ij} F_{z_{ij}}^R \right\}$$

$$J_{n_0}^P = \sum_i \sum_{j \neq i} X_{ij} F_{z_{ij}}^P \quad (3.2b)$$

donde X_{ij} es la distancia relativa entre la partícula i y la partícula j y F_{ij} es la fuerza entre las mismas partículas. Empleando el operador de Liouville de referencia y de perturbación, respectivamente L_0^R y L_0^P encontramos las siguientes expresiones:

$$L_0^P J_{n_0}^R = -\frac{i}{m} \sum_i \left\{ F_{x_i}^P(0) p_{z_i}(0) + F_{z_i}^P(0) p_{x_i}(0) \right\}$$

$$L_0^P J_{n_0}^P = 0$$

$$[L_0^R, L_0^P] J_{n_0}^R = \frac{1}{m} \sum_i \sum_{j \neq i} (\vec{F}_i^P(0) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}) X_{ij}(0) F_{z_{ij}}^R(0) \quad (3.3b)$$

$$[L_0^R, L_0^P] J_{n_0}^P = \frac{1}{m} \sum_i \sum_{j \neq i} (\vec{F}_i^P(0) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}) X_{ij}(0) F_{z_{ij}}^P(0) \quad (3.3c)$$

Entonces, la ecuación (2.25) aplicada a esta FAC es:

$$\begin{aligned}
 \langle J_{n_0}(0) J_{n_0}(t) \rangle &= \langle J_{n_0}^R(0) J_{n_0}^R(t) \rangle_R + \alpha \langle J_{n_0}^P(0) J_{n_0}^R(t) \rangle_R \\
 &\quad - \alpha \beta \langle J_{n_0}^R(0) J_{n_0}^R(t) \{ \Phi^P - \langle \Phi^P \rangle_R \} \rangle_R \\
 &\quad - \alpha i t \langle J_{n_0}^R(0) e^{-itL_0} L_0^P J_{n_0}^R(0) \rangle_R \\
 &\quad + \frac{\alpha t^2}{2} \langle J_{n_0}^R(0) e^{-itL_0} [L_0^R, L_0^P] J_{n_0}^R(0) \rangle_R \\
 &\quad - \alpha \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^{n+1}}{(n+1)!} \langle J_{n_0}^R(0) e^{-itL_0} [L_0^R, L_0^P]_n J_{n_0}^R(0) \rangle_R \\
 &\quad + \alpha^2 N \tag{3.4}
 \end{aligned}$$

con

$$\begin{aligned}
 N &= -\beta \langle J_{n_0}^P(0) J_{n_0}^R(t) \{ \Phi^P - \langle \Phi^P \rangle_R \} \rangle_R \\
 &\quad - i t \langle J_{n_0}^P(0) e^{-itL_0} L_0^P J_{n_0}^R(0) \rangle_R \\
 &\quad + \frac{t^2}{2} \langle J_{n_0}^P(0) e^{-itL_0} [L_0^R, L_0^P] J_{n_0}^R(0) \rangle_R \\
 &\quad + \frac{t^2}{2} \langle J_{n_0}^R(0) e^{-itL_0} [L_0^R, L_0^P] J_{n_0}^P(0) \rangle_R \\
 &\quad + \beta^2 \langle J_{n_0}^R(0) J_{n_0}^R(t) \left\{ \frac{1}{2} \Phi^{P^2} - \Phi^P \langle \Phi^P \rangle_R - \frac{1}{2} \langle \Phi^{P^2} \rangle_R + \frac{\langle \Phi^P \rangle_R^2}{2} \right\} \rangle_R \\
 &\quad + \beta i t \langle J_{n_0}^R(0) e^{-itL_0} L_0^P J_{n_0}^R(0) \{ \Phi^P - \langle \Phi^P \rangle_R \} \rangle_R \\
 &\quad - \beta \frac{t^2}{2} \langle J_{n_0}^R(0) e^{-itL_0} [L_0^R, L_0^P] J_{n_0}^R(0) \{ \Phi^P - \langle \Phi^P \rangle_R \} \rangle_R \\
 &\quad - \frac{t^2}{m} \langle J_{n_0}^R(0) \sum_i F_{\lambda_i}^P F_{2i}^P(t) \rangle \\
 &\quad + \mathcal{O}(\alpha^2 t^3)
 \end{aligned}$$

Todos los términos de (3.4) de orden menor a $\alpha^2 t^3$ están dados explícitamente con la ayuda de (3.2) y (3.3).

Contrariamente a las FAC de momentos que se calculan como el producto de cantidades asociadas a cada una de las partículas de cada configuración, las FAC de J_{N_0} se calculan como el producto de cantidades asociadas a cada configuración. Para obtener una buena estadística, se exige entonces, una gran cantidad de configuraciones.

Si $J_{N_0 i}(t)$ representa el flujo asociado a una partícula, entonces

$$J_{N_0}(t) = \sum_{i=1}^N J_{N_0 i}(t) \quad N = \text{No. de partículas.}$$

es el flujo asociado a la configuración. Es posible que la aproximación

$$\langle J_{N_0}(t) J_{N_0}(0) \rangle = \sum_{i,j} \langle J_{N_0 i}(0) J_{N_0 j}(t) \rangle \approx \sum_i \langle J_{N_0 i}(0) J_{N_0 i}(t) \rangle$$

en la que se desprecian las contribuciones de los términos cruzados, argumentando que partículas diferentes se encuentran muy poco correlacionadas, conduzca a mejores resultados en un experimento de simulación numérica dado que los flujos $J_{N_0 i}(t)$ se calculan N veces el número de configuraciones.

En la sección siguiente se describe el procedimiento de simulación de Dinámica Molecular que permite obtener valores numéricos para las expresiones de esta sección y la anterior. Como deseamos probar la validez del desarrollo perturbativo, compararemos las FAC completas, con la suma de las contribuciones correspondientes a las FAC del sistema de referencia que resultan de dicho desarrollo.

C.- Descripción de la simulación de Dinámica Molecular.

El sistema empleado en la simulación está formado por 108 partículas contenidas en una caja cúbica de lado L con condiciones periódicas en la frontera (1). Las partículas interactúan a través de un potencial de Lennard-Jones, ec. (2.0).

Para trabajar en unidades reducidas, tomamos a V y ϵ como unidades de longitud y energía respectivamente. Entonces, de la identidad $m \ddot{\mathbf{r}} = -\nabla \Phi(r)$, obtenemos la unidad de tiempo:

$$t_0 = \sqrt{\frac{m \cdot V^2}{48\epsilon}}$$

Usando el programa que se describe mas adelante, se sigue la evolución del sistema integrando 1200 veces las ecuaciones de movimiento cada $\Delta t = 0.032 t_0$ (para Argón $\Delta t = 10^{-14}$ seg).

Durante la evolución se van imprimiendo en cinta cada cuatro iteraciones las posiciones, velocidades y fuerzas que actúan sobre cada partícula.

El programa de simulación está diseñado en Fortran IV, corresponde a una adaptación del programa del grupo de Orsay y se describe someramente en el siguiente diagrama de bloque simplificado (Fig. 3.1).

INICIO

Lectura, cálculo e impresión de constantes que especifican al sistema.

Cálculo del potencial y del virial de fuerzas para toda posible distancia entre partículas

Generación de la configuración inicial según dos opciones

Establecimiento de posiciones en una red cristalina cúbica centrada en las caras y designación de velocidades al azar de manera que la densidad y la temperatura inicial del sistema sean las deseadas

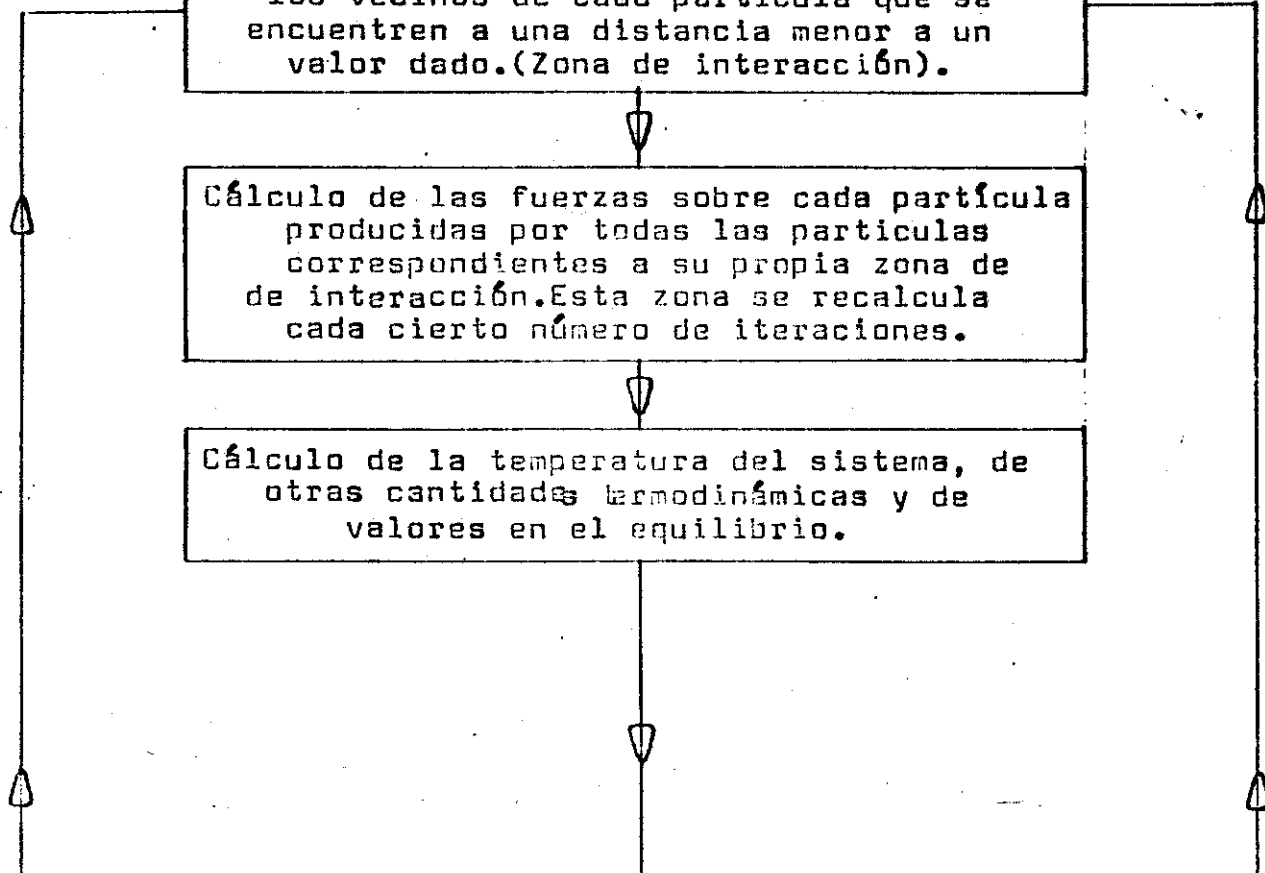
Lectura de las posiciones y velocidades archivadas en disco o en cinta y que corresponden a la configuración final del sistema en un experimento numérico anterior

Ciclo finito de iteraciones

Determinación y escritura en un archivo de los vecinos de cada partícula que se encuentren a una distancia menor a un valor dado. (Zona de interacción).

Cálculo de las fuerzas sobre cada partícula producidas por todas las partículas correspondientes a su propia zona de interacción. Esta zona se recalcula cada cierto número de iteraciones.

Cálculo de la temperatura del sistema, de otras cantidades termodinámicas y de valores en el equilibrio.



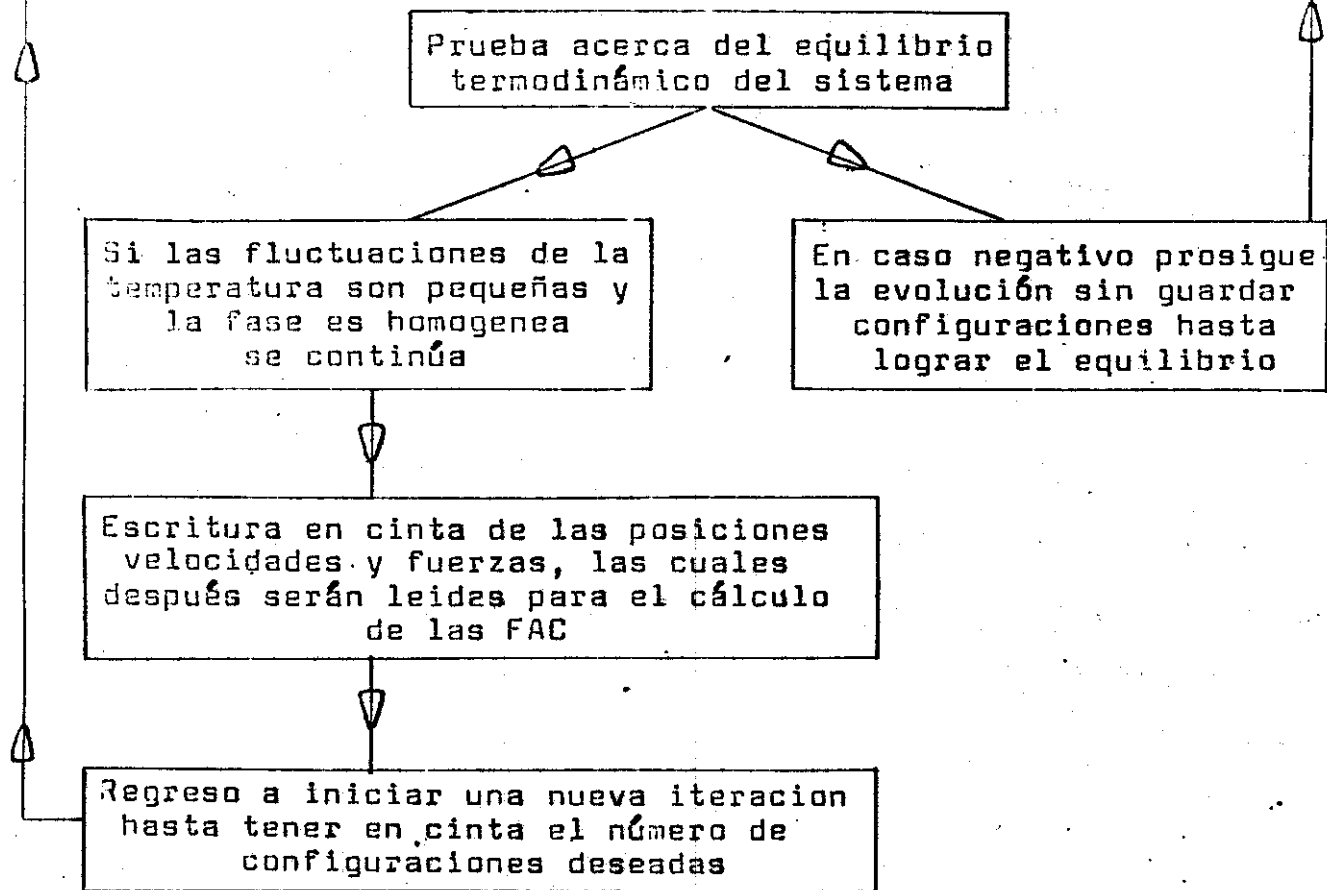


FIGURA 3.1 .-Diagrama de bloque del programa de simulación numérica.

El programa se corre tres veces. En una primera ocasión se emplea un potencial de Lennard-Jones completo, se parte de una configuración cristalina y se termina en el equilibrio a las 1000 iteraciones aproximadamente, imprimiendo en cinta las posiciones y velocidades de las dos últimas configuraciones.

En la segunda corrida se emplea el mismo programa, se consideran como configuraciones iniciales las finales de la corrida anterior y se guardan en cinta las configuraciones correspondientes a la evolución dinámica del sistema completo en el equilibrio. En la tercer corrida se emplea como sistema de referencia al potencial de Lennard-Jones cortado a la W.C.A. (2.0), -- las configuraciones iniciales son las mismas que en la corrida anterior y también se conserva en otra cinta la evolución dinámica del sistema de referencia en el equilibrio. Posteriormente se leen las configuraciones grabadas en cada cinta para calcular las correspondientes FAC.

El tiempo de procesamiento (c.p.u.) empleado en la computadora HP-3000 para las pruebas y corridas preliminares de programas, fué de 39 hs. 40 min. y el tiempo de conexión fué de -- 469 hs.

El tiempo de procesamiento (c.p.u.) empleado en la computadora CDC para las pruebas y corridas de programas de los resultados que reportamos, fué de 22 hs. y el tiempo de conexión fué de 120 hs.

D.- Resultados de la prueba.

En una primera fase del trabajo se pretendió adaptar y correr el programa en una computadora HP-3000; en esta se presentaron tres dificultades:

a).- La precisión de esta máquina es de sólo 9 cifras, por lo que los cálculos de las ecuaciones de movimiento son muy aproximados, esto se refleja fuertemente en el valor de las fluctuaciones del sistema. Para salvar esta dificultad se puede usar doble precisión, lo que reduce la capacidad de memoria a la mitad. Otra posibilidad es reducir el valor de Δt para cada iteración, pero esto exige un número mayor de iteraciones y por lo tanto de tiempo de máquina.

b).- El programa en su versión original necesita una capacidad de memoria superior a la de esta máquina, para resolver este problema es necesario disminuir las dimensiones de las matrices que intervienen en la generación de posiciones, velocidades, fuerzas y derivadas sucesivas del potencial y esto limita el tipo de FÁC que se pueden calcular o la precisión de las mismas.

c).- Como se emplea toda la memoria de la máquina, ésta se bloquea al correr el programa provocando que los demás usuarios vean incrementado substancialmente los tiempos totales de las corridas de sus programas.

Dadas las dificultades anteriores, se abandonó la idea de usar la HP 3000 y se procedió a adaptar el programa para una máquina CDC que lo aceptó sin problemas de memoria ni de precisión, aunque debido a la duración del ciclo de iteraciones, nos hemos visto obligados a proceder por etapas en ciclos de 1 hs. de C.P.U. de duración.

La Fig. 3.2 muestra los valores para la autocorrelación -- del sistema completo $\langle \bar{P}_i(t) - \bar{P}_i(0) \rangle$ normalizada y del sistema de referencia. La Fig. 3.3 contiene los valores de otros términos de (3.1) y la Fig. 3.4 muestra la diferencia entre $\langle \bar{P}(0) \cdot \bar{P}(t) \rangle$ para el sistema completo y la sucesiva acumulación de términos para el sistema de referencia. La tabla I contiene los valores que generan estas gráficas.

Las fluctuaciones debidas a la mala estadística, ya que el número de partículas es muy reducido, son del orden del 10% y en ocasiones hasta del 20%, por lo que los resultados de la tabla I no se pueden considerar determinantes para aceptar o rechazar la ecuación (3.1). Por su parte, las Fig. 3.2 a 3.4 son solo indicativas del comportamiento de los términos perturbativos, sin que por el momento, debido a los mismos factores estadísticos, permitan llegar a conclusiones mas precisas.

TABLA I

T	2	3	4	5	6	7	8	9
X.128 to	$\langle P_{10} \cdot \bar{P}_{11} \rangle$ complete	$\langle P_{10} \cdot \bar{P}_{11} \rangle$ R referencia	TERM 1	TERM 2	TERM 3	TERM 4	TERM 5	SUMA
0	1.00000	1.00000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.00000
1	.95192	.93846	.00177	-.00012	.00014	.00036	-.00022	.94040
2	.84220	.83031	-.00102	.00142	.00050	.00036	-.00042	.83116
3	.67721	.68939	-.00468	.00426	.00095	.00037	-.00060	.68969
4	.54653	.54507	-.00811	.00736	.00152	.00038	-.00078	.54545
5	.40904	.41492	-.01029	.00946	.00229	.00039	-.00099	.41577
6	.29392	.30660	-.01089	.00974	.00308	.00037	-.00117	.30773
7	.20363	.22129	-.01016	.00795	.00366	.00033	-.00132	.22175
8	.13664	.15675	-.00861	.00429	.00394	.00026	-.00145	.15518
9	.08927	.10945	-.00662	-.00060	.00384	.00017	-.00165	.10462
10	.05723	.07583	-.00447	-.00551	.00335	.00007	-.00210	.06718
11	.03661	.05279	-.00235	-.00973	.00258	-.00002	-.00279	.04048
12	.02408	.03771	-.00039	-.01286	.00161	-.00011	-.00375	.02221
13	.01707	.02841	.00130	-.01491	.00044	-.00019	-.00487	.01019
14	.01380	.02301	.00266	-.01623	-.00063	-.00025	-.00596	.00239
15	.01301	.01994	.00362	-.01727	-.00206	-.00030	-.00705	.00314
16	.01367	.01808	.00417	-.01797	-.00282	-.00033	-.00825	.00712
17	.01487	.01679	.00439	-.01832	-.00322	-.00035	-.00942	.01014
18	.01573	.01574	.00442	-.01803	-.00357	-.00035	-.01060	.01238
19	.01578	.01497	.00438	-.01681	-.00399	-.00033	-.01158	.01336
20	.01496	.01474	.00433	-.01492	-.00531	-.00030	-.01238	.01384
21	.01349	.01531	.00430	-.01318	-.00699	-.00025	-.01308	.01387
22	.01176	.01676	.00429	-.01216	-.00783	-.00019	-.01383	.01296
23	.01001	.01884	.00429	-.01214	-.00768	-.00012	-.01479	.01159
24	.00832	.02121	.00431	-.01302	-.00695	-.00006	-.01592	.01043
25	.00659	.02358	.00434	-.01423	-.00584	-.00001	-.01709	.00925
26	.00490	.02586	.00432	-.01520	-.00442	.00002	-.01811	.00754
27	.00345	.02801	.00421	-.01599	-.00240	.00002	-.01890	.00506
28	.00232	.02972	.00396	-.01696	-.00022	.00002	-.01931	.00281
29	.00146	.03061	.00360	-.01853	.00096	.00002	-.01951	.00287
30	.00077	.03046	.00317	-.02061	.00182	.00003	-.01941	.00454
31	.00026	.02938	.00276	-.02290	.00269	.00005	-.01888	.00689
32	.00013	.02775	.00246	-.02476	.00333	.00000	-.01709	.00906

En la primer columna de la tabla I se indica el valor del tiempo transcurrido, en la segunda los valores para la autocorrelación $\langle \vec{P}(0) \cdot \vec{P}(t) \rangle$ de el sistema completo, en la tercera los valores para la autocorrelación $\langle \vec{P}(0) \cdot \vec{P}(t) \rangle_R$ del sistema de referencia. Los términos 1 a 5 reportados en las otras columnas representan las siguientes cantidades:

$$\text{TERMINO 1} = -\beta \langle \vec{P}_i(0) \cdot \vec{P}_i(t) \{ \Phi_p - \langle \Phi_p \rangle_R \} \rangle_R$$

$$\text{TERMINO 2} = -t \langle \vec{P}_i(0) \cdot \vec{F}_i^p(t) \rangle_R$$

$$\text{TERMINO 3} = -\frac{t^2}{2m_i} \langle \vec{P}_i(0) \cdot \{ (\vec{P}_i(t) \cdot \vec{\nabla}_F) \vec{F}^p(t) \} \rangle_R$$

$$\text{TERMINO 4} = \beta^2 \langle \vec{P}_i(0) \cdot \vec{P}_i(t) \{ \frac{1}{2} \Phi_p^2 - \Phi_p \langle \Phi_p \rangle_R - \frac{1}{2} \langle \Phi_p^2 \rangle_R + \langle \Phi_p \rangle_R^2 \} \rangle_R$$

$$\text{TERMINO 5} = \beta t \langle \vec{P}_i(0) \cdot \vec{F}_i(t) \{ \Phi_p - \langle \Phi_p \rangle_R \} \rangle_R$$

La última columna corresponde a la suma de las cantidades reportadas en las columnas tres a ocho.

FIGURA 3.2

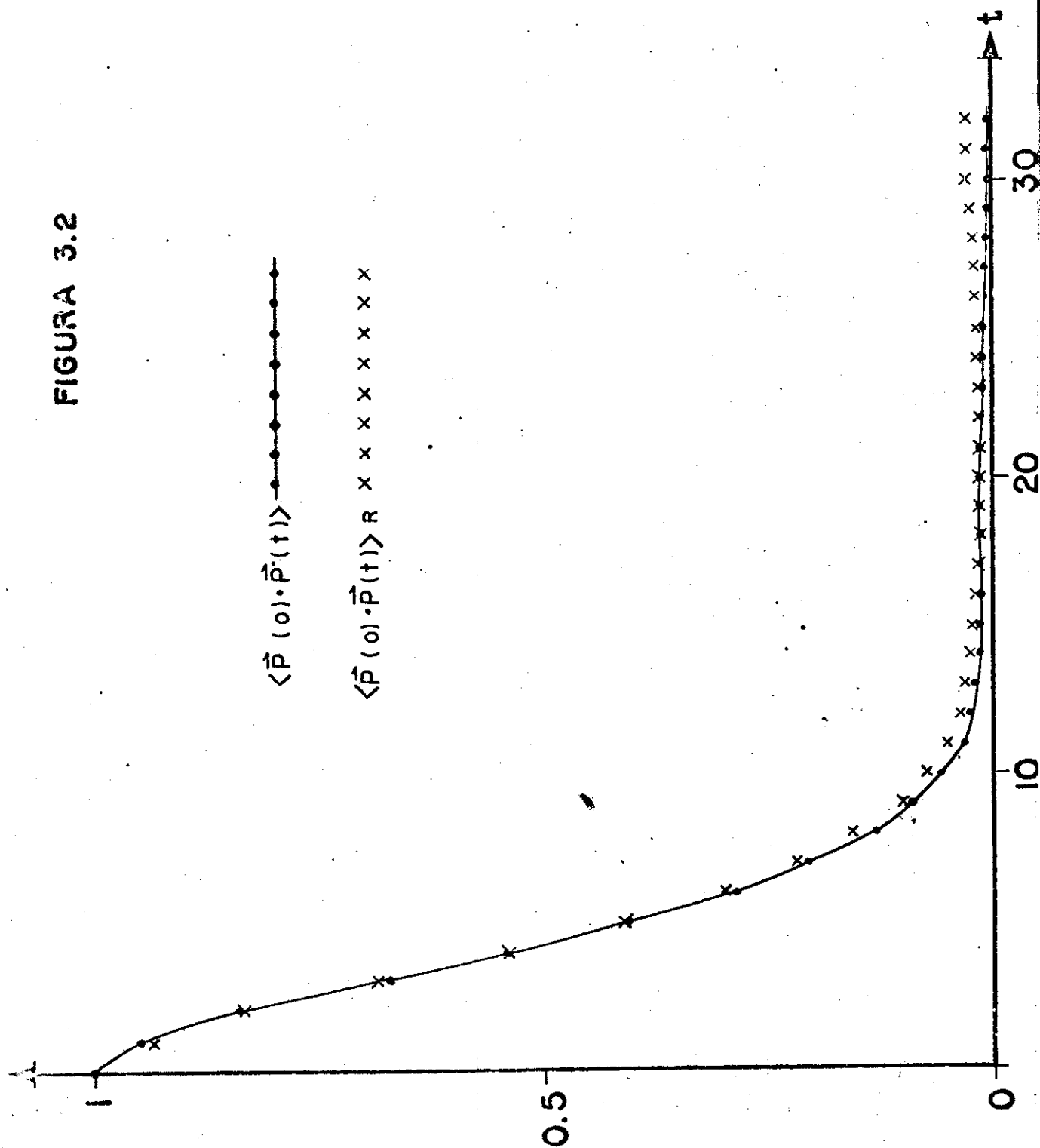


FIGURA 3.3

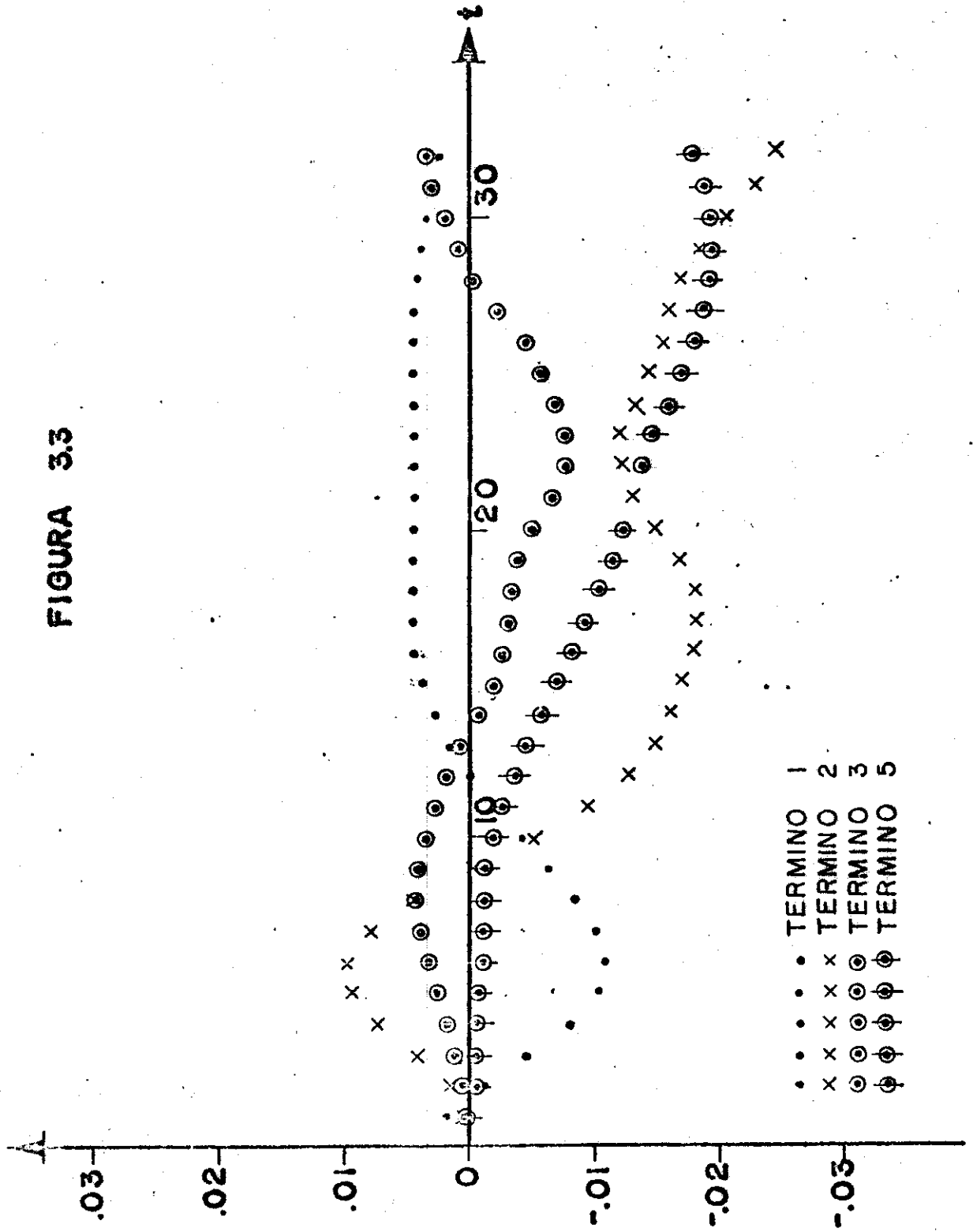


FIGURA 3.4

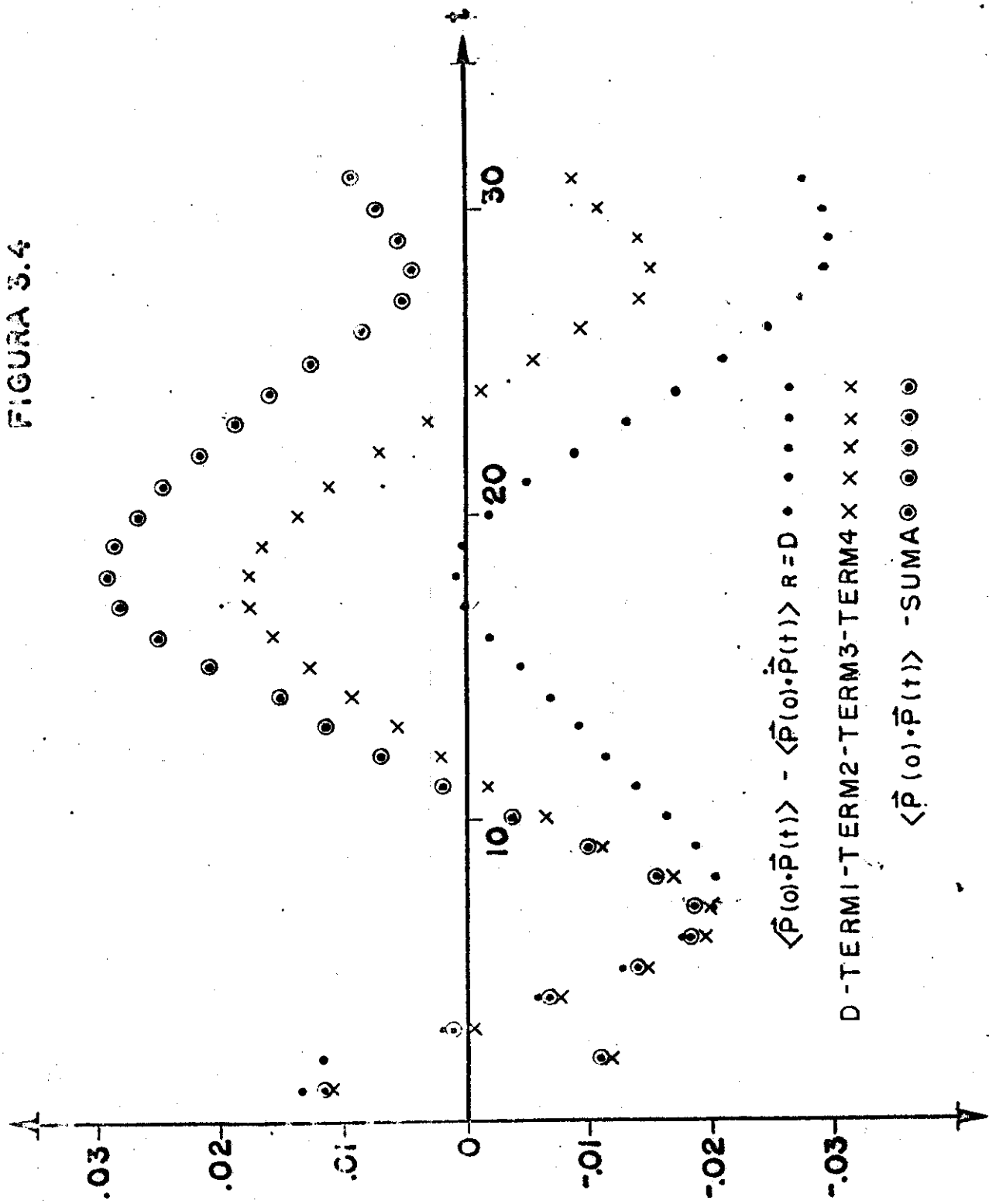


FIG 3.2.-Comparación de la FAC total con la del sistema de referencia.

FIG 3.3.-Contribuciones de los términos perturbativos. (El término 4 no se incluye por ser despreciable en esta escala).

FIG 3.4.-Diferencias sucesivas de la FAC completa menos la FAC aproximada a distintos ordenes de perturbación.

IV.- CONCLUSIONES

a).- La finalidad de este trabajo fué desarrollar un proyecto a tres niveles:

i).- Generalizar un formalismo sobre las funciones de autocorrelación (2-25) y explicitar tal formalismo para las FAC de momentos y del tensor de esfuerzos, con el fin de realizar cálculos numéricos que permitan probar el grado de aproximación de tales desarrollos.

ii).- Adaptar y mejorar los programas de Dinámica Molecular en las computadoras HP-3000 y CDC, hacer pruebas hasta tenerlos a punto y reproducir los resultados que fueron obtenidos en Orsay con una Univac 1110. La optimización de dichos programas está en curso así como la redacción de un Manual de Operación.

iii).- Correr los programas y probar la validez del formalismo mediante el cálculo directo de (3.1).

Con las actividades realizadas hasta la fecha se han cubierto los tres puntos anteriores; sin embargo, los resultados para un sistema de 108 partículas no son confiables debido a que los errores numéricos estimados son del orden del 10% y en ocasiones hasta del 20%. Este error numérico es mayor que el mismo orden de los términos correctivos calculados en la teoría de perturbaciones y por lo tanto es necesario mejorar la estadística aumentando el número de partículas y de iteraciones en el tiempo. Por esta razón actualmente se está repitiendo el proceso con un sistema de 264 partículas y dado que se tienen los programas, sólo es cuestión de tiempo de máquina y de ajustar la infraestructura operativa, para cumplir en forma satisfactoria

teria con el punto (iii).

b).- La expresión (2.25) en el caso particular de su aplicación al coeficiente de autodifusión a primer orden, es equivalente a la expresión de Snook y Watts (2.26) aplicada al mismo coeficiente; por lo tanto, si se quiere probar que el penúltimo término de (2.26) es incorrecto, es necesario calcular al menos el coeficiente de viscosidad, en donde $J' \neq 0$. Las pruebas preliminares con el sistema de 108 partículas mostraron que los resultados numéricos para el cálculo de este coeficiente eran poco satisfactorios debido al considerable ruido numérico y por lo tanto, se ha dejado el cálculo para el sistema de 864 partículas.

c).- El programa de Dinámica Molecular para 864 partículas que se tiene ya probado y funcionando, es en sí una poderosa herramienta para extender y completar el presente trabajo, o para desarrollar diversos proyectos de Teoría de Líquidos y agregados moleculares tales como:

i).- Un estudio sistemático a diferentes densidades y temperatura de la FAC de momentos.

ii).- Cálculo de otros coeficientes de transporte.

iii).- Dinámica Molecular para partículas que no tengan simetría esférica como N_2 .

iv).- Pruebas para la teoría de perturbaciones aquí propuesta usando otros tipos de separación del potencial.

Actualmente está en proceso un artículo que contenga el presente formalismo con algunos de los cálculos aquí reportados y los que están en curso para 864 partículas.

R E F E R E N C I A S

- 1.- Alder B. J., Wainwright T. E., J. Chem. Phys., 31, 459, (1959)
- 2.- Rahman A., Nuovo Cimento, Vol. I, número especial, 315, (1969)
- 3.- Verlet L., Phys. Rev., 159, 98, (1967)
- 4.- Barker J. A., Henderson D., Rev. Mod. Phys, 48, 587, (1976)
- 5.- Watts R. O., Mc. Gee I. J., "Liquid State Chemical Physics", Wiley-Interscience, (1976)
- 6.- Green, M. S., J. Chem Phys, 20, 1281, (1952)
- 7.- Green, M. S., J. Chem. Phys, 22, 398, (1954)
- 8.- Kubo R., J. Phys, Soc. Japan, 12, 570, (1957)
- 9.- Kubo R., Lect. Theoret. Phys. 1, 120, (1958)
- 10.- Gordon R. G., Advanced Magnetic. R. 3, 1, (1968)
- 11.- Berne, B. J., en "Physical Chemistry-An Advanced Treatise: Liquid State", editado por Eyring H., Henderson D., Jost W., (Academic Press) Vol. 88, Cap. 9, (1971)
- 12.- Berne B. J., Harp G. D., "On the calculation of time correlation functions" en "Advances in Chemical Physics", Editores Prigogine I., Rice S. Vol. XVII, Interscience Pub. (1970)
- 13.- Levesque D., Verlet L., Phys. Rev. A., 2, 2514 (1970)
- 14.- Levesque D., Verlet L., Kurkijarvi J., Phys. Rev. A., 7, 1690, (1973)
- 15.- Frisch H. L., Berne B. J., J. Chem. Phys., 43 250 (1965)
- 16.- Watts R. O., J. Chem. Phys., 56, 3731, (1972)
- 17.- Watts R. O., Molec. Phys, 20, 765, (1971)
- 18.- Harris S., Molec. Phys., 21, 933, (1971)
- 19.- Feynmann R., Phys. Rev., 76, 749, (1949)

- 20.- Golden S., Molec. Phys., 24, 679, (1972)
- 21.- Golden S., Molec. Phys., 25, 1237, (1973)
- 22.- Snook I. K., Watts R. O., Molec. Phys., 33, 431, (1977)
- 23.- Weeks J. D., Chandler D., Andersen H. G., J. Chem. Phys., 54, 5237, (1971)
- 24.- Zwanzig R., A. Rev. Phys. Chem., 16, 67 (1965)
- 25.- Mori H., Prog. Theor. Phys Kyoto, 34, 399, (1965)
- 26.- Louisell W. H., "Radiation and Noise in Quantum Electronics", Mc. Raw-Hill, (1964)