

070120

✓
SIMULACION DE DINAMICA MOLECULAR
PARA FLUIDOS POLIATOMICOS DUROS

Tesis que presenta:

✓ ^{Royes} JOSE ALEJANDRE RAMIREZ

Para obtener el grado de:

✓ MAESTRO EN QUIMICA

México, D.F.

abril de 1985. ✓

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

✓ DIRECCION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Gustavo Chapela por la dirección en la elaboración de este trabajo, así como al M. en C. Sergio E. Martínez por las aportaciones hechas durante el desarrollo del tema.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, el financiamiento económico brindado para realizar estos estudios.

A MI FAMILIA

JURADO ASIGNADO

Dr. Gustavo Chapela C.	(UAM-I)
Dra. Estela Blaisten - Barojas	(IFUNAM)
Dr. Jose Luis Gázquez M.	(UAM-I)

SIMULACION DE DINAMICA MOLECULAR PARA FLUIDOS POLIATOMICOS DUROS

INDICE:

I. INTRODUCCION

II. OBTENCION DE LAS ECUACIONES DE LA DINAMICA.

III. DESCRIPCION DEL METODO COMPUTACIONAL.

IV. CALCULO DE PROPIEDADES:

- a) Factor de compresibilidad
- b) Factor de esfericidad
- c) Funciones de distribución radial

V. PROPIEDADES PARA FLUIDOS POLIATOMICOS:

- a) Lineales(propano, butano y pentano)
- b) Tetrahédricos (Tetracloruro de Carbono)
- c) Hexagonales (Benceno)

VI. ANALISIS DE LA FLEXIBILIDAD.

VII. CONCLUSIONES

VIII. BIBLIOGRAFIA

I. INTRODUCCION

En este trabajo, se aplica el método de Dinámica Molecular de Potenciales Discontinuos DMPD a varias moléculas poliatómicas duras para determinar propiedades termodinámicas y de estructura para sistemas en el equilibrio, tales como el factor de compresibilidad y las funciones de distribución radial intra e intermolecular.

Las propiedades termodinámicas y estructurales de fluidos moleculares se han estudiado por medio de tres formas diferentes: Teorías Analíticas, Métodos de Simulación y Métodos Experimentales.

De entre las Teorías Analíticas se describirán a continuación las tres siguientes: La teoría de perturbaciones, la teoría de la partícula escalada y las ecuaciones integrales.

La teoría de perturbaciones, describe el comportamiento termodinámico de los sistemas considerando un potencial de interacción entre moléculas del tipo $U(r) = U_0(r) + U_1(r)$, donde $U_0(r)$ es en general un potencial repulsivo y representa al sistema no perturbado, $U_1(r)$ corresponde a la parte atractiva del potencial y equivale a la perturbación introducida al sistema. Diversas teorías de perturbación han sido sugeridas a partir de la primera propuesta por Zwanzig [1] en 1954, tales como las de Mc Quarrie-Katz en 1966, Barker-Henderson [2] en 1967, Weeks-Chandler y Andersen [3] en 1971; en dichas teorías, se proponen diversas formas para $U_0(r)$ y $U_1(r)$, de tal forma que las ecuaciones matemáticas tengan un comportamiento sencillo.

En 1974, Smith [4] propone la teoría de perturbación RAM (Reference Atomic Model) para determinar la función de correlación angular total $g(12)$, la cual puede ser integrada para dar $g_{\alpha\beta}(r)$, es decir, la función de correlación sitio-sitio, que representa la probabilidad de observar un sitio atómico del tipo α de una molécula a una distancia r de un sitio atómico β de otra molécula. La teoría RAM, ha sido utilizada por Nezbeda y Smith [5] para predecir $g(12)$ en varios modelos de fluidos y al integrarla obtienen muy buenos resultados para $g_{\alpha\beta}(r)$ en el caso de fluidos diatómicos Lennard-Jones.

Tildesley [6] aplicó la teoría de perturbaciones en 1980, a moléculas diatómicas usando un sistema de referencia no esférico basado en el modelo ISM (Interaction Site Model).

El modelo del sistema de referencia, consiste de dos esferas de diámetro d , fijos rígidamente a la longitud de enlace L ; el potencial de interacción es un potencial de esfera dura. El modelo del sistema realista, consiste de dos sitios de interacción separados por una distancia L , el potencial de interacción entre sitios de diferentes moléculas es un potencial de Lennard-Jones.

El estudio de cuerpos duros en general, se ha efectuado también por medio de la Teoría de la Partícula Escalada (TPE), la cual fue desarrollada para esferas duras por Reiss [7] en 1959; TPE resuelve la ecuación de estado en forma analítica para un potencial de este tipo.

La ecuación de estado para fluidos y el potencial químico, han sido ampliamente estudiados por esta teoría, la cual ha sido aplicada para una gran variedad de cuerpos convexos; en la sección V se dan mas detalles acerca de esta teoría.

Por otro lado, las ecuaciones integrales han sido una ruta alternativa para el calculo aproximado de la función de distribución radial de fluidos moleculares, siendo las ecuaciones de Kirkwood, Percus-Yevik (PY) y la de la cadena hipertejida (HNC) las mas estudiadas en los años sesenta, las dos últimas, se derivan de la ecuación de Ornstein-Zernike y proponen diferentes aproximaciones para la función de correlación directa, una buena discusión de estas ecuaciones se encuentra en [8].

Los modelos de fluidos moleculares de interacción por sitio (ISM) han sido estudiados por técnicas de simulación y por ecuaciones integrales. Los modelos ISM consisten de dos o mas sitios de interacción, fijos rígidamente dentro de una molécula. Los sitios sobre diferentes moléculas interaccionan por medio de potenciales aditivos por pares, esféricamente simétricos, siendo el potencial de esfera dura el mas utilizado. La función de distribución radial sitio-sitio $g_{\alpha\beta}(r)$ que es la ecuación de correlación directa sitio-sitio definida por la ecuación matricial en el espacio de Fourier Ornstein-Zernike Sitio-Sitio (SSOZ) ha sido obtenida por la ecuación integral RISM (Reference Interaction Site Model) propuesta por Andersen y Chandler [9] en 1972. RISM se ha resuelto numéricamente para sistemas de esferas duras fusionadas [10], para esferas fusionadas vibrantes [11] y ha sido extendida a sistemas mas generales [12] de interacción por sitios. Cummings-Steell [13] sugieren calcular la función de distribución radial sitio-sitio usando la Aproximación de Interacción por Sitio (ISA) que en esencia es la misma usada por Chandler y Andersen [9] para su Modelo de Interacción por Sitio (ISM), sólo que para resolver la ecuación de Ornstein-Zernike Sitio-Sitio (SSOZ) usan una cerradura diferente. A esta aproximación le llaman RISA (Reference Interaction Site Approximation).

Los Métodos de Simulación, dentro de los cuales, el de Monte Carlo (MC) y el de Dinámica Molecular (DM) son los mas importantes, se describen a continuación.

Los cálculos por simulación, prueban ser útiles, cuando el número de moléculas en el sistema es tal, que los métodos estadísticos puedan ser aplicados con confiabilidad.

El método de Monte Carlo, se usa para obtener propiedades en el equilibrio, está descrito en el espacio de configuración y usa números aleatorios para generar las configuraciones de las partículas, el conjunto representativo es el canónico, se calcula la integral de configuración, la función de distribución radial, la presión y el potencial químico entre otras propiedades.

El Método de Dinámica Molecular, está definido en el espacio fase y consiste básicamente en la solución de las ecuaciones de movimiento para un sistema que contiene un número N de partículas; propiedades de equilibrio así como las de transporte se pueden calcular con este método; el microcanónico es el conjunto representativo.

El numero N de partículas que pueden ser considerados en ambos métodos es limitado, generalmente $N = 1000$. Sin embargo, la mayoría de los cálculos se han desarrollado con $N < 500$. El uso de condiciones periódicas, es la aproximación mas importante para reducir los errores debido a esta limitación. Las condiciones periódicas se explican en la sección III.

Alder y Wainwright [14] en 1959, desarrollaron el método de Dinámica Molecular, aplicado a esferas duras y pozos cuadrados, Rahman [15] en 1964 y Verlet [16] en 1967 presentaron metodos de Dinamica Molecular para potenciales continuos, aplicados generalmente a potenciales realistas tipo Lennard-Jones. El método de Alder es exacto al resolver las ecuaciones del movimiento; para potenciales continuos, se hace una expansión de Taylor en incrementos del tiempo.

Posteriormente, McNeil y Madden [17] en 1982, desarrollaron un método que combina el de potenciales discontinuos con aquel de potenciales continuos, lo probaron para discos duros, a los que, se les agrega una parte atractiva con el potencial LJ. Encuentran discrepancias a favor del método de Alder al hacer las comparaciones.

Por los métodos de DM y MC para potenciales discontinuos, se han estudiado extensamente los fluidos moleculares compuestos por esferas duras. Para moléculas

diatómicas, Street y Tildesley [18-20] desarrollaron cálculos para las funciones de distribución radial en forma extensiva por medio de DM y MC, interactuando con potenciales repulsivos en MC o bien con potenciales del tipo LJ en DM.

Cálculos de DM para simular CO fueron desarrollados por Harp y Berne [21] usando un potencial tipo Stockmayer, Rahman y Stillinger [22] simularon H₂O usando un potencial átomo-átomo para las especies O-H, H-H y O-O, Barojas [23] obtiene resultados para N₂ con un potencial tipo LJ. Funciones de distribución radial para diversos sistemas duros se encuentran en [24] obtenidos con el método de DMPD, tales como H₂O, mezcla entre esferas duras y esferas fusionadas vibrantes heteronucleares, un fluido LJ discreto, benceno y tetracloruro de carbono.

Resultados de MC para fluidos poliatómicos heteronucleares en general han sido desarrollados por Street y Tildesley [25] para sistemas de tres átomos, en [26-27] se muestran resultados de DM para sistemas de moléculas anguladas de cuatro átomos, similares al n-butano. No se han reportado cálculos de DM ni de MC para fluidos compuestos de moléculas lineales de cuatro ni de cinco átomos, nuestros valores, son los primeros intentos para simular sistemas de esta naturaleza por medio de potenciales discontinuos.

De los Métodos experimentales, la difracción de Rayos X y la dispersión de neutrones, son los más utilizados.

Las funciones de distribución, pueden ser obtenidas experimentalmente por medio de dispersión o difracción de un haz monocromático de rayos-X o neutrones [28]. La intensidad dispersada a un ángulo θ al haz incidente de radiación de longitud de onda λ es:

$$I(\theta) \propto \int 4\pi r^2 g(r) \frac{\sin sr}{sr} dr \quad (1.1)$$

con

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (1.2)$$

Aplicando la transformada de Fourier en la ecuación (1.1), se obtiene:

$$4\pi r^2 g(r) \propto \frac{2}{\lambda} \int I(\theta) \frac{\sin sr}{sr} dr \quad (1.3)$$

Como puede verse en (1.3), a partir de la medición experimental de $I(\theta)$, se puede calcular la función de distribución radial $g(r)$.

En esta primera sección, se dió un panorama general de los métodos de estudio en fluidos moleculares. Después de obtener las ecuaciones de la Dinámica en la sección II, se hace una descripción del método computacional en la sección III. En la sección IV, se explica ampliamente la forma de calcular las propiedades termodinámicas para cualquier sistema molecular. En la sección V se hace un análisis detallado de las propiedades calculadas en los sistemas poliatómicos duros. En esta misma sección, los valores del factor de compresibilidad obtenidos por DMPD, se comparan con ecuaciones analíticas obtenidas para cuerpos convexos, también se comparan, en algunos casos, las funciones de distribución radial $g(r)$ con aquéllas calculadas por la ecuación integral RISM, el método de Monte Carlo (MC) o bien por resultados obtenidos mediante Dinámica Molecular (DM).

La influencia de la flexibilidad en la molécula de benceno y en una molécula lineal se explican brevemente en la sección VI; finalmente, en la sección VII, se dan las conclusiones y un panorama de trabajos que pueden continuarse en esta línea.

II. OBTENCION DE LAS ECUACIONES DE LA DINAMICA [29]

Las expresiones del cambio de velocidad para las partículas que interaccionan en la dinámica molecular así como la determinación del tiempo de colisión entre partículas, se obtienen en esta sección.

Para resolver la dinámica de la colisión, se asignan las posiciones y velocidades iniciales $\vec{r}_i$ y $\vec{v}_i$ respectivamente a cada uno de los átomos i con masa m_i del sistema formado por NM moléculas con n átomos cada una.

El potencial de interacción $U(r)$ entre los átomos, se representa como una combinación lineal de productos de funciones Heaviside, esto constituye una generalización del método de Alder y Wainwright [13] los cuales resolvieron la dinámica de la colisión para sistemas interaccionando con potenciales de esfera dura y pozos cuadrados, en nuestro caso se puede considerar un número arbitrario N_d de discontinuidades. El potencial queda definido como:

$$U(r) = \sum_{k=1}^{N_d} U_k H(r - \sigma_{k-1}) \cdot H(\sigma_k - r) \quad (2.1)$$

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

$$r \geq 0 \quad \text{y} \quad \sigma_k \geq 0 \quad \text{para toda } k.$$

De la definición del potencial se ve que tiene N_d discontinuidades con valores constantes entre σ_{k-1} y σ_k iguales a U_k , los cuales pueden ser positivos o negativos, también se ve que $U(r)$ es discontinuo en los puntos $r = \sigma_k$. Para definir $U(r)$, es necesario especificar σ_k y U_k para cada discontinuidad k .

En una colisión, es decir, la interacción de dos partículas a través de una discontinuidad de potencial $U(r)$, sólo estas dos partículas cambian su velocidad y para la determinación de ellas, se usan los teoremas de conservación de momento y energía. Puesto que el potencial $U(r)$ solo es función de la posición $\vec{r}$, el planteamiento está restringido a fuerzas centrales.

La posición $\vec{r}_{CM}$ y la velocidad $\vec{v}_{CM}$ del centro de masa de cualquier molécula constituida de n átomos, están dadas por

$$\vec{r}_{CM} = \frac{\sum m_j \vec{r}_j}{\sum m_j} \quad \text{y} \quad \vec{v}_{CM} = \frac{\sum m_j \vec{v}_j}{\sum m_j} \quad j=1, n \quad (2.2)$$

La velocidad del átomo j con respecto al centro de masa es:

$$\bar{U}_j = \bar{V}_j - \bar{V}_{CM} \quad (2.3)$$

En el instante de la colisión entre la partícula 1 y la partícula 2 pertenecientes a una misma molécula o bien a moléculas distintas, la distancia de separación entre ellas es $\sigma_k = |\bar{r}_1 - \bar{r}_2|$ donde se encuentra una de las discontinuidades del potencial $U(r)$ entre las especies atómicas de los átomos 1 y 2.

En la dinámica de la colisión, solo cambian su velocidad aquellas partículas que colisionan. El cambio en las velocidades, es un vector a lo largo de la línea que une los centros de las dos partículas, el vector unitario $\hat{n}$ que indica esta dirección, se define como:

$$\hat{n} = \frac{\bar{r}_{12}}{\sigma_k} \quad \text{con } \bar{r}_{12} = \bar{r}_1 - \bar{r}_2 \quad (2.4)$$

Si consideramos la colisión entre las partículas 1 y 2, el cambio de velocidades para ambas está dada por:

$$m_1 \bar{V}_1^f = m_1 \bar{V}_1^i + \beta \hat{n} \quad (2.5)$$

$$m_2 \bar{V}_2^f = m_2 \bar{V}_2^i - \beta \hat{n} \quad (2.6)$$

con los superíndices i y f indicando la velocidad antes y después de la colisión, β es un factor escalar que multiplica al vector unitario $\hat{n}$ e indica el valor con que cambia la velocidad de las partículas 1 y 2.

De conservación de energía:

$$\frac{1}{2} m_1 \bar{V}_1^{i2} + \frac{1}{2} m_2 \bar{V}_2^{i2} + U_k^i = \frac{1}{2} m_1 \bar{V}_1^{f2} + \frac{1}{2} m_2 \bar{V}_2^{f2} + U_k^f \quad (2.7)$$

Insertando a $\bar{V}_1^i$ de (2.5), a $\bar{V}_2^i$ de (2.6) en la ecuación (2.7) y haciendo:

$$\Delta U_k = U_k^f - U_k^i \quad (2.8)$$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.9)$$

$$\bar{V}_{12} = \bar{V}_1^i - \bar{V}_2^i \quad (2.10)$$

obtenemos:

$$\hat{n}^2 \beta^2 + 2\mu \bar{v}_{12} \cdot \hat{n} \beta + 2\mu \Delta U_k = 0 \quad (2.11)$$

Resolviendo la ecuación cuadrática (2.11) para β e introduciendo $\hat{n}$ de la ecuación (2.4), resulta:

$$\beta = -\frac{\mu b_{12}}{\sigma_k} \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{2\Delta U_k \sigma_k^2}{\mu b_{12}^2} \right]^{1/2} \right\} \quad (2.12)$$

con

$$b_{12} = \bar{r}_{12} \cdot \bar{v}_{12} \quad (2.13)$$

Haciendo $\Delta \bar{v}_1 = \bar{v}_1^f - \bar{v}_1^i$ en la ecuación (2.5) y sustituyendo el valor de β de acuerdo a la ecuación (2.12), se obtiene el cambio de velocidad para la partícula 1.

$$\Delta \bar{v}_1 = -\frac{\mu b_{12} \bar{r}_{12}}{m_1 \sigma_k^2} \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{2\Delta U_k \sigma_k^2}{\mu b_{12}^2} \right]^{1/2} \right\} \quad (2.14)$$

Por conservación de momento para colisiones elásticas, sumando (2.5) mas (2.6) y con $\Delta \bar{v}_2 = \bar{v}_2^f - \bar{v}_2^i$, el cambio de velocidad para la partícula 2 es:

$$\Delta \bar{v}_2 = -\frac{m_1}{m_2} \Delta \bar{v}_1 \quad (2.15)$$

En la ecuación (2.14), el argumento de la raíz cuadrada se puede escribir como:

$$D = 1 - \frac{\Delta U_k}{\frac{\mu}{2}(b_{12}/\sigma_k)^2} = 1 - \frac{\Delta \mathcal{P}}{\Delta K} \quad (2.16)$$

De la ecuación (2.16) se ve que si $\Delta \mathcal{P}$, el cambio de energía potencial durante la colisión es mayor que ΔK , la porción de la energía cinética debida al movimiento relativo de las partículas a lo largo de la línea que une los centros, se tiene que $D < 0$, es decir, las partículas no poseen suficiente energía cinética para cruzar la barrera de potencial y se produce como consecuencia, un rebote. Por tanto, ΔU_k en la ecuación (2.14) debe ser cero. Si en (2.14) se elige el signo negativo de la raíz cuadrada, el cambio en la velocidad de las partículas es igual a cero, por lo cual, se usa el signo positivo.

Si $\Delta \mathcal{P} < \Delta K$ implica que $D > 0$ y significa que la energía cinética de las partículas es suficiente para cruzar la barrera de potencial produciendo una disociación o una captura, dependiendo de que las partículas se alejen o se acerquen; si $D > 0$, se usa el signo negativo en la ecuación (2.14).

Con las ecuaciones (2.14) y (2.15) se determina el cambio de velocidades de las partículas que intervienen en la colisión y se pueden simplificar como sigue.

REBOTE:

$$\Delta \bar{V}_1 = - \frac{2\mu b_{12} \bar{r}_{12}}{m_1 \sigma_k^2} \quad (2.17)$$

DISOCIACION O CAPTURA

$$\Delta \bar{V}_1 = - \frac{\mu b_{12} \bar{r}_{12}}{m_1 \sigma_k^2} \left\{ 1 - \left[1 - \frac{2 \Delta U_k \sigma_k^2}{\mu b_{12}^2} \right]^{1/2} \right\} \quad (2.18)$$

En ambos casos, el cambio de velocidad para la partícula 2 está dado por la ecuación (2.15)

El cálculo del tiempo de colisión t_c , es importante en la dinámica, puesto que es en base a éste que se determinan cuales son las partículas que van a interaccionar. Conociendo las posiciones y velocidades iniciales de cada átomo en el sistema, se calcula t_c en forma directa, como se describe a continuación. Consideremos el tiempo t_c al cual interaccionan dos partículas en la discontinuidad $\sigma_k = |\bar{r}_1 - \bar{r}_2|$ del potencial definido en la ecuación (2.1)

El cuadrado de la posición relativa de las partículas es:

$$\sigma_k^2 = [\bar{r}_1 - \bar{r}_2]^2 \quad (2.19)$$

y la posición final de las partículas 1 y 2 se puede conocer después de un tiempo t_c si se conocen las posiciones y velocidades iniciales a un tiempo $t_0 = 0$ de la siguiente forma:

$$\bar{r}_j(t_c) = \bar{r}_j(t_0) + t_c \cdot \bar{V}_j \quad j = 1, 2 \quad (2.20)$$

Reescribiendo (2.19) con (2.20)

$$\sigma_k^2 = \left\{ [\bar{r}_1(t_0) + t_c \bar{V}_1] - [\bar{r}_2(t_0) + t_c \bar{V}_2] \right\}^2 \quad (2.21)$$

usando $\bar{r}_{12} = \bar{r}_1 - \bar{r}_2$, (2.10), (2.13) y (2.20) obtenemos una ecuación cuadrática en t_c .

$$\sigma_k^2 = V_{12}^2 t_c^2 + 2 b_{12} t_c + r_{12}^2 \quad (2.22)$$

Resolviendo para t_c en (2.22)

$$t_c = \frac{-b_{12} \pm \sqrt{b_{12}^2 - V_{12}^2 (r_{12}^2 - \sigma_k^2)}}{V_{12}^2} \quad (2.23)$$

En la ecuación (2.23)

$$t_c = \min(t_{c+}, t_{c-})$$

(2.24)

Se calculan solo tiempos de colisión para las dos discontinuidades mas cercanas a ambos lados de la posición de cada par de partículas y el mas pequeño de los dos, se le considera como tiempo de colisión.

En el cálculo del tiempo de colisión, se incluyen las condiciones periódicas, las cuales se explican con detalle en la sección III.

III. DESCRIPCION DEL METODO COMPUTACIONAL.

Con el objeto de simular sistemas moleculares de forma complicada, se desarrolló un programa de Dinámica Molecular basado en el de Alder y Wainwright [14], con dicho programa se pueden obtener resultados de propiedades termodinámicas y estructurales de sistemas en el equilibrio para fluidos poliatómicos puros así como la mezcla de ellos, los primeros pueden ser homonucleares o heteronucleares (diferentes especies atómicas) y los segundos, tienen diferentes especies moleculares.

El programa consiste de dos partes, en la primera se define la configuración inicial del sistema a simular y en la segunda se efectúa propiamente la dinámica. Una vez que han sido asignados ciertos datos iniciales (ver apéndice I), es bastante simple iniciar una simulación. Cada forma molecular se encuentra en una subrutina diferente, así que para simular nuevas formas moleculares solo es necesario introducir en la primera parte del programa la subrutina correspondiente sin ningún cambio en la segunda parte. Se pueden simular sistemas con cuatro formas diferentes de moléculas, tales como cadenas lineales y anguladas, tetrahédricas y hexagonales.

Para definir la configuración inicial, se asignan las posiciones y velocidades iniciales a cada uno de los N átomos del sistema en un arreglo FCC (Face Centered Cubic) con condiciones periódicas que se discuten a continuación.

Las condiciones periódicas establecen que el espacio tridimensional se llena con réplicas de una celda fundamental de volumen V . Cada celda duplicada contiene N partículas en las posiciones relativas que ocupan en la celda principal, el volumen V es elegido para que sea igual al de la celda unitaria de la estructura de un arreglo regular del sistema a altas densidades. En el caso usual de un arreglo FCC, el volumen V es el de un cubo y el número de moléculas $NM = (D*d)/2$ donde D es el número de divisiones en la celda fundamental y d es el número de dimensiones del sistema. Así para un caso típico de $D = 4$ y $d = 3$, $NM = 32$.

Si una partícula se escapa de las fronteras de la celda fundamental durante la formación de una nueva configuración, entra otra desde la pared opuesta, por lo cual, el número de partículas es constante en la celda fundamental. La extensión finita de la celda fundamental requiere algún corte para potenciales realistas. Para un potencial teórico $U(r)$, se usa el potencial truncado dado por:

$$\hat{U}(r) = U(r) \cdot A(rt-r) \quad (3.1)$$

$$\text{con: } A(x) = \begin{cases} 0 & \text{para } x < 0 \\ 1 & \text{para } x > 0 \end{cases} \quad (3.2)$$

Si la longitud de lado l de la caja es la raíz cúbica del volumen V , entonces, $rt = 1/2$.

Los errores que aparecen en las propiedades termodinámicas y estructurales debido a la imposición de condiciones periódicas es del orden de $1/N$.

Con el fin de asignar la configuración inicial, la celda fundamental se divide en D divisiones en cada uno de los ejes de coordenadas, en la celda se colocan NM moléculas de n átomos, evitando que se intersecten una con otra, de tal forma que se obtenga la máxima densidad; se asignan también los valores de σ_k y U_k en el potencial definido por la ecuación (2.1) a partir de las distancias de enlace entre los átomos y el diámetro de cada uno de ellos, número de moléculas y número de átomos en ella, densidad reducida $\rho^* = \rho \sigma_0^3$ con $\rho = N/V$ y σ_0 el mayor diámetro de las especies atómicas, número de dimensiones, número de especies moleculares y atómicas y las masas de las distintas especies atómicas. Para mas detalle acerca de los datos iniciales, ver el apéndice I, en el cual se explica la forma de iniciar una simulación con DMPD de un sistema formado de esferas fusionadas vibrantes heteronucleares. Las esferas fusionadas vibrantes heteronucleares, consisten de dos especies atómicas distintas cuyos centros se encuentran a una distancia $L^* = L/\sigma_0$. El sistema consta de tres potenciales de interacción átomo-átomo, como puede verse en el apéndice I.

Con las posiciones y velocidades iniciales dadas para cada átomo, se calculan los tiempos de colisión t_c para todas las partículas en la celda fundamental $N(N-1)/2$ considerando el esquema de vecinos cercanos, para lo cual, se calcula la distancia entre átomos de la celda fundamental y para aquellas partículas donde esta distancia sea mayor que $l/2$, el tiempo de colisión t_c , se calcula con su imagen en la celda vecina, la cual se encuentra a una distancia menor que $l/2$, es decir, se considera la distancia mas pequeña. Como se vé, el número de tiempos de colisión calculados en este proceso llamado CICLO LARGO depende cuadráticamente del número N de partículas, se repite las veces que sea necesario, procurando que sea lo menos frecuente posible.

Se especifica un tiempo de colisión t_{max} y con todas las parejas que tienen $t_c < t_{max}$, se forma una tabla de colisión (TC). Si no hay $t_c < t_{max}$, entonces las partículas se avanzan

a velocidad constante durante t_{max} y se efectúa otro CICLO LARGO; t_{max} se selecciona de tal forma que no se pierdan colisiones durante la corrida.

Se eligen las partículas i y j que tienen el tiempo de colisión mas pequeño, t_{min} , de entre las parejas que se encuentran en TC, se avanzan todas las partículas a velocidad constante durante este tiempo hasta que interacciona i con j . Se resuelve la colisión determinando nuevas velocidades para las partículas i y j ; calculándose los tiempos de colisión entre las partículas que acaban de colisionar y las $N-2$ restantes del sistema. Se eliminan de TC aquellos tiempos que son mayores que t_{max} y se aceptan los que son menores, a este proceso se le llama CICLO CORTO y se efectúa con la intención de ahorrar tiempo de cómputo, ya que el número de tiempos de colisión calculados depende linealmente de N . Una vez actualizada TC, se elige otro t_{min} y se resuelve la siguiente colisión; este proceso se repite hasta que TC queda vacía y entonces, se inicia otro ciclo largo.

Después de 50000 colisiones en promedio, se alcanza el equilibrio, el cual se indica por la poca fluctuación en el factor de compresibilidad del sistema, se calcula el factor de compresibilidad $P^*=PV/NkT$ y la función de distribución radial átomo-átomo $g_{\alpha\beta}(r)$ y molécula-molécula $g_{MM}(r)$ empleando un método estándar de conteo, tal como se indica en la sección IV.

Los resultados de las propiedades son obtenidos con la CYBER 173 y las gráficas con la HP-3000 de la Universidad Autónoma Metropolitana.

IV. CALCULO DE PROPIEDADES

En esta sección, se explica con detalle la forma en la cual se deducen las ecuaciones para el cálculo de propiedades termodinámicas y de estructura en la Dinámica Molecular de fluidos poliatómicos duros de cualquier forma molecular.

En la parte a) se obtiene el factor de compresibilidad P^* a partir del teorema del virial de Clausius, en la parte b) se explica la forma de obtener el factor de esfericidad α por medio del método de Monte Carlo. El factor de esfericidad se usa para calcular el factor de compresibilidad en nuestros sistemas por medio de ecuaciones analíticas para cuerpos convexos obtenidas en la literatura. La ecuación para la función de distribución radial $g_{\alpha\beta}(r)$ se obtiene en la parte c) de esta sección.

a) FACTOR DE COMPRESIBILIDAD (P^*) [30]

El teorema de Clausius establece una relación entre la energía cinética promedio y la energía potencial promedio de un sistema mecánico.

El teorema es válido en mecánica cuántica así como en mecánica clásica. Es una herramienta poderosa en la determinación de fuerzas intermoleculares y se usa directamente para la obtención de la ecuación de estado.

En mecánica clásica, una partícula de masa m_i , sobre la cual actúa una fuerza $\vec{F}_i$, cumple la ley de movimiento dada por la ecuación de Newton.

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (4.1a)$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación por $\vec{r}_i/2$ resulta:

$$\frac{1}{2} \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i = \frac{1}{2} m_i \vec{r}_i \cdot \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (4.2a)$$

Sustituyendo en (4.2a) el valor del producto $\vec{r}_i \cdot \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}$ de acuerdo a:

$$\vec{r}_i \cdot \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left(\vec{r}_i \cdot \frac{d \vec{r}_i}{dt} \right) - \left(\frac{d \vec{r}_i}{dt} \right)^2 \quad (4.3a)$$

$$\frac{1}{2} \bar{\mathbf{r}}_i \cdot \bar{\mathbf{F}}_i = \frac{1}{2} m_i \frac{d}{dt} \left(\bar{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{d\bar{\mathbf{r}}_i}{dt} \right) - \frac{1}{2} m_i \left(\frac{d\bar{\mathbf{r}}_i}{dt} \right)^2 \quad (4.4a)$$

Para un tiempo τ suficientemente grande y considerando la definición de promedio temporal, el primer término del lado derecho de (4.4a) se puede expresar como:

$$\frac{1}{2} m_i \frac{d}{dt} \left(\bar{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{d\bar{\mathbf{r}}_i}{dt} \right) = \frac{m_i}{2\tau} \int_0^\tau \frac{d}{dt} \left(\bar{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{d\bar{\mathbf{r}}_i}{dt} \right) dt \quad (4.5a)$$

Integrando (4.5a), resulta:

$$\frac{1}{2} m_i \frac{d}{dt} \left(\bar{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{d\bar{\mathbf{r}}_i}{dt} \right) = \frac{m_i}{2\tau} \left[\left(\bar{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{d\bar{\mathbf{r}}_i}{dt} \right)_{t=\tau} - \left(\bar{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{d\bar{\mathbf{r}}_i}{dt} \right)_{t=0} \right] \quad (4.6a)$$

cuando $\tau \rightarrow \infty$, el lado derecho de la ecuación (4.6a) es cero.

Tomando el promedio temporal en (4.4a) y al sustituir en ella a (4.6a), se obtiene:

$$\overline{\frac{1}{2} \bar{\mathbf{r}}_i \cdot \bar{\mathbf{F}}_i} = - \overline{\frac{1}{2} m_i \left(\frac{d\bar{\mathbf{r}}_i}{dt} \right)^2} \quad (4.7a)$$

Definiendo el virial de la fuerza de Clausius para la partícula i como el negativo del lado izquierdo de (4.7a), es decir,

$$\boxed{-}_i \equiv - \overline{\frac{1}{2} \bar{\mathbf{r}}_i \cdot \bar{\mathbf{F}}_i} \quad (4.8a)$$

y haciendo K_i el valor medio de la energía cinética de la partícula i :

$$K_i = \overline{\frac{1}{2} m_i \left(\frac{d\bar{\mathbf{r}}_i}{dt} \right)^2} = \overline{\frac{p_i^2}{2m_i}} \quad (4.9a)$$

la ecuación (4.7a) tiene la forma siguiente si se sustituyen las ecuaciones (4.8a) y (4.9a)

$$\boxed{-}_i = \overline{\frac{p_i^2}{2m_i}} \quad (4.10a)$$

Para un sistema líquido o gaseoso de N partículas, el virial total del sistema, sin considerar los grados internos de libertad de las partículas es:

$$\boxed{-} = \sum_{i=1}^N \boxed{-}_i \quad (4.11a)$$

Cada partícula en el sistema, siente la fuerza ejercida por todas las otras partículas y también la fuerza restauradora del recipiente que las contiene.

Por tanto, el virial del sistema es:

$$\bar{E} = \bar{E}_{\text{int}} + \bar{E}_{\text{ext}} \quad (4.12a)$$

con $\bar{E}_{\text{int}}$ y $\bar{E}_{\text{ext}}$ los viriales de las fuerzas intermoleculares internas y externas respectivamente.

Si $\bar{F}_i$ es sólo función de la posición, entonces se puede escribir como:

$$\bar{F}_i = - \frac{\partial}{\partial \bar{r}_i} U(\bar{r}) \quad (4.13a)$$

donde $U(r)$ es el potencial de interacción por pares.

El virial de las fuerzas intermoleculares de acuerdo a (4.8a) y (4.13a) será:

$$\bar{E}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_i \bar{r}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \bar{r}_i} U(\bar{r}) \quad (4.14a)$$

Para encontrar el virial de las fuerzas externas, consideremos la fuerza de las partículas sobre las paredes del recipiente, la cual es de magnitud igual a la fuerza de las paredes sobre las partículas pero de sentido contrario. Para calcular esta fuerza, se considera un elemento de área $\hat{n} dS$ de la pared, donde $\hat{n}$ es un vector unitario en la dirección normal. La fuerza promediada en el tiempo, ejercida por las partículas colisionando con esta área es: $P \hat{n} dS$, y la fuerza ejercida por el elemento de área sobre la partícula es $-P \hat{n} dS$. Si $\bar{r}$ es el vector de posición del elemento de superficie, la contribución de este elemento al virial de acuerdo a la ecuación (4.8a) es $\frac{1}{2} P(\bar{r} \cdot \hat{n}) dS$.

Integrando sobre la superficie del recipiente y usando el teorema de la divergencia para transformar una integral de superficie en una de volumen, se obtiene el virial de las fuerzas externas.

$$\bar{E}_{\text{ext}} = \frac{1}{2} P \int_S (\bar{r} \cdot \hat{n}) dS = \frac{1}{2} P \int_V \left(\frac{\partial}{\partial \bar{r}} \cdot \bar{r} \right) \quad (4.15a)$$

Haciendo el producto punto e integrando el lado derecho de (4.15a), el virial de las fuerzas externas resulta finalmente:

$$\bar{E}_{\text{ext}} = \frac{3}{2} P V \quad (4.16a)$$

Sustituyendo la ecuación (4.10a) en (4.11a) y reemplazando este valor en (4.12a), se obtiene para el virial

total del sistema:

$$\sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m_i} \right) = \boxed{}_{\text{int}} + \boxed{}_{\text{ext}} \quad (4.17a)$$

introduciendo (4.14a), (4.16a) en (4.17a) y reorganizando PV, se obtiene:

$$PV = \frac{2}{3} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \left[\vec{r}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} U(\vec{r}) \right] \quad (4.18a)$$

Por definición de promedio temporal y usando (4.13a), el segundo término del lado derecho de (4.18a) es:

$$\sum_{i=1}^N \left[\vec{r}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} U(\vec{r}) \right] = -\frac{1}{t} \int_0^t \left[\vec{r}_i(t') \cdot \vec{F}_i(t') \right] dt' \quad (4.19a)$$

Para potenciales impulsivos, $\vec{F}_i(t') = m_i \frac{d\vec{v}_i(t')}{dt'}$ es cero, excepto en el instante de la colisión entre las partículas i y j , es decir, la suma en el lado derecho de (4.19a) solo tiene dos términos, uno para la partícula i y otro para la partícula j .

$$\sum_{i=1}^N \left[\vec{r}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} U(\vec{r}) \right] = -\frac{1}{t} \left[\int_0^t m_i \vec{r}_i(t') \frac{d\vec{v}_i(t')}{dt'} dt' + \int_0^t m_j \vec{r}_j(t') \frac{d\vec{v}_j(t')}{dt'} dt' \right] \quad (4.20a)$$

si t_n denota el tiempo en el cual ocurre esta colisión, sumando sobre todas las colisiones $N_c = N_c(t)$ que ocurren en el tiempo t y cambiando los límites de integración haciendo $\vec{v}_i^f(t_n)$ y $\vec{v}_i^i(t_n)$ la velocidad antes y después de la colisión respectivamente, la ecuación (4.20a) resulta:

$$\sum_{i=1}^N \left[\vec{r}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} U(\vec{r}) \right] = -\frac{1}{t} \sum_{n=1}^{N_c} \left[\int_{\vec{v}_i^i(t_n)}^{\vec{v}_i^f(t_n)} m_i \vec{r}_i(t_n) d\vec{v}_i(t_n) + \int_{\vec{v}_j^i(t_n)}^{\vec{v}_j^f(t_n)} m_j \vec{r}_j(t_n) d\vec{v}_j(t_n) \right] \quad (4.21a)$$

integrando (4.21a) y haciendo

$$\Delta \vec{v}_i(t_n) = \vec{v}_i^f(t_n) - \vec{v}_i^i(t_n) \quad (4.22a)$$

se obtiene:

$$\sum_{i=1}^N \left[\vec{r}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} U(\vec{r}) \right] = -\frac{1}{t} \left[\sum_{n=1}^{N_c} m_i \vec{r}_i(t_n) \Delta \vec{v}_i(t_n) + \sum_{n=1}^{N_c} m_j \vec{r}_j(t_n) \Delta \vec{v}_j(t_n) \right] \quad (4.23a)$$

Para colisiones elásticas, a partir de la ecuación (2.15)

$$\Delta \vec{v}_i(t_n) = -\frac{m_j}{m_i} \Delta \vec{v}_j(t_n) \quad (4.24a)$$

sustituyendo (4.24a) en (4.23a) resulta:

$$\sum_{i=1}^N \left[\vec{r}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} U(\vec{r}) \right] = \frac{1}{t} \sum_{n=1}^{N_c} m_j \vec{r}_j(t_n) \cdot \Delta \vec{v}_j(t_n) \quad (4.25a)$$

con

$$\bar{r}_{ij}(t_n) = \bar{r}_i(t_n) - \bar{r}_j(t_n) \quad (4.26a)$$

reemplazando (2.17) en (4.24a) y resolviendo para $\Delta \bar{v}_j(t_n)$ se obtiene:

$$\Delta \bar{v}_j(t_n) = \frac{2\mu b_{ij} \bar{r}_{ij}(t_n)}{m_j \sigma_h^2} \quad (4.27a)$$

al sustituir (2.13) en (4.27a) e introducir el resultado de $\Delta \bar{v}_j(t_n)$ de (4.27a) en (4.25a) se obtiene:

$$\sum_{i=1}^N \left[\bar{r}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \bar{r}_i} U(\bar{r}) \right] = \frac{2\mu}{t} \sum_{n=1}^{N_c} \bar{r}_{ij}(t_n) \cdot \bar{v}_{ij}(t_n) \quad (4.28a)$$

Finalmente, insertando (4.28a) en (4.18a) resulta:

$$PV = \frac{2}{3} \sum_{i=1}^N \frac{\bar{p}_i^2}{2m_i} - \frac{2\mu}{3t} \sum_{n=1}^{N_c} \bar{r}_{ij}(t_n) \cdot \bar{v}_{ij}(t_n) \quad (4.29a)$$

Esta ecuación, depende de la energía cinética media del sistema así como de la posición y velocidad relativa de las partículas que colisionan. Puede evaluarse directamente en un cálculo de Dinámica Molecular, en unidades reducidas se representa como:

$$P^* = PV/NkT \quad (4.30a)$$

que es el factor de compresibilidad del sistema.

b) FACTOR DE ESFERICIDAD

El factor de esfericidad α ha sido calculado analíticamente para cuerpos convexos [31], se define para una molécula de cualquier forma como:

$$\alpha = RS/3V \quad (4.1b)$$

con:

R la integral de curvatura media.

S el área superficial

Vm el volumen de la molécula.

El valor de α es importante en el estudio de la ecuación de estado.

Para hacer comparaciones entre los valores de P^* obtenidos en la Dinámica Molecular de Potenciales Discontinuos (DMPD) con aquellos obtenidos para nuestros sistemas no convexos mediante ecuaciones analíticas reportadas en la literatura, fue necesario desarrollar un método de Monte Carlo para calcular α .

Dadas las posiciones, el valor de la masa y el diámetro de cada especie atómica en una molécula del sistema, se determina el volumen de la molécula Vm y el área superficial S empleando el método que se describe a continuación. La integral de curvatura media R, se calcula a partir de expresiones para cuerpos convexos.

Se encierra en un cubo de volumen $V_c = X.Y.Z$ cualesquiera de las NM moléculas; los lados del cubo están dados por:

$$X = X_{\max} - X_{\min} \quad (4.2b)$$

$$Y = Y_{\max} - Y_{\min} \quad (4.3b)$$

$$Z = Z_{\max} - Z_{\min} \quad (4.4b)$$

con

$$X_{\max} = X_M + \frac{1}{2} \sigma_{Mx} ; \quad X_{\min} = X_M - \frac{1}{2} \sigma_{Mx} \quad (4.5b)$$

$$Y_{\max} = Y_M + \frac{1}{2} \sigma_{My} ; \quad Y_{\min} = Y_M - \frac{1}{2} \sigma_{My} \quad (4.6b)$$

$$Z_{\max} = Z_M + \frac{1}{2} \sigma_{Mz} ; \quad Z_{\min} = Z_M - \frac{1}{2} \sigma_{Mz} \quad (4.7b)$$

En la molécula, se localiza el átomo de diámetro σ_{Mx} que tiene el mayor valor de la coordenada de X_M (posición del centro del átomo i), para determinar $X_{\max}$ se le suma la mitad de σ_{Mx} ; para $X_{\min}$, se localiza el átomo de diámetro σ_{Mx} que tiene el menor valor de X y se le resta la mitad de σ_{Mx} , de esta forma se calcula X . El mismo procedimiento se hace para las coordenadas Y y Z .

Para determinar el volumen V_m de la molécula se usa el siguiente procedimiento.

i) Se elige un número al azar RND entre 0 y 1 con el cual se asignan las coordenadas X_r , Y_r y Z_r dadas por:

$$X_r = X_{\min} + \text{RND} * X \quad (4.8b)$$

$$Y_r = Y_{\min} + \text{RND} * Y \quad (4.9b)$$

$$Z_r = Z_{\min} + \text{RND} * Z \quad (4.10b)$$

con estas coordenadas, el punto está dentro del cubo.

Se calculan las distancias R_k entre el punto de coordenadas (X_r, Y_r, Z_r) y los centros de cada átomo de diámetro σ_k .

ii) Si para toda k , $R_k > \sigma_k$ significa que el punto está fuera de la molécula y el programa se regresa al inciso i) para tomar otro RND.

iii) Si $R_k < \sigma_k$ implica que el punto está dentro del átomo k de la molécula, y por tanto se incrementa en uno el número de aciertos NA y se suspende la búsqueda con los demás átomos. El programa regresa al inciso i) para tomar otro RND.

El volumen V_m de la molécula será una fracción del volumen del cubo V_c , es decir:

$$V_m = (NA/NT) * V_c \quad (4.11b)$$

donde:

NA es el número de puntos únicamente dentro de la molécula.

NT es el número total de puntos que se generan dentro del cubo. Para el presente trabajo, NT fue de 100000 puntos.

Para determinar el área superficial S de la molécula:

Se considera una esfera de radio R en tres dimensiones y puntos en la superficie dados por las ecuaciones paramétricas

$$X = R \operatorname{sen} \pi u \cos 2\pi v$$

$$Y = R \operatorname{sen} \pi u \operatorname{sen} 2\pi v \quad (4.12b)$$

$$Z = R \cos \pi u$$

con $0 \leq (u, v) \leq 1$.

Se desea elegir un punto $P = (X, Y, Z)$ uniformemente distribuido en la superficie de la esfera.

Para ello, se elige un punto (u, v) en $[0, 1] \times [0, 1]$ muestreando una distribución adecuada, de manera tal que el punto correspondiente (X, Y, Z) en la superficie, provenga de la distribución uniforme en la esfera [32]. En otras palabras, se desea encontrar la probabilidad P (dada sobre el cuadrado unitario) tal que

$$\frac{1}{4\pi R^2} \operatorname{Area}(G) = P[T^{-1}(G)] \quad (4.13b)$$

es decir, hay una transformación T dada por (4.12b) entre puntos (u, v) en la región $T^{-1}(G)$ y puntos (X, Y, Z) en la región G.

Se debe observar que el área A(G) de G es:

$$A(G) = \iint_{T^{-1}(G)} \sqrt{EG - F^2} \, du \, dv \quad (4.14b)$$

donde

$$\begin{aligned} E &= \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)^2 \\ F &= \frac{\partial x}{\partial u} \cdot \frac{\partial x}{\partial v} + \frac{\partial y}{\partial u} \cdot \frac{\partial y}{\partial v} + \frac{\partial z}{\partial u} \cdot \frac{\partial z}{\partial v} \\ G &= \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)^2 \end{aligned} \quad (4.15b)$$

Aplicando (4.15b) a (4.12b), se obtiene:

$$E = \pi^2 R^2 [\cos^2 \pi u (\cos^2 2\pi v + \sin^2 2\pi v) + \sin^2 \pi u]$$

$$F = -2\pi^2 R^2 [-\cos \pi u \sin \pi u \cos 2\pi v \sin 2\pi v + \cos \pi u \sin \pi u \sin 2\pi v \cos 2\pi v] \quad (4.16b)$$

$$G = 4\pi^2 R^2 [\sin^2 \pi u (\sin^2 2\pi v + \cos^2 2\pi v)]$$

de la ecuación (4.16b), se obtiene:

$$E = \pi^2 R^2$$

$$F = 0 \quad (4.17b)$$

$$G = 4\pi^2 R^2 \sin^2 \pi u$$

sustituyendo (4.17b) en (4.14b), el área de G es:

$$A(G) = \iint_{T^{-1}(G)} 2\pi^2 R^2 \sin \pi u \, du \, dv \quad (4.18b)$$

con $0 \leq \sin \pi u \leq 1$ si $0 \leq u \leq 1$

Comparando las ecuaciones (4.13b) y (4.18b) se concluye que la distribución buscada esta dada por:

$$P[T^{-1}(G)] = \iint_{T^{-1}(G)} \frac{2\pi^2 R^2}{4\pi R^2} \sin \pi u \, du \, dv \quad (4.19b)$$

En particular, si $T^{-1}(G)$ es una región formada por el cuadrado $[a,b] \times [c,d] \subset [0,1] \times [0,1]$, de la ecuación (4.19b) se tiene que:

$$P[a < u < b, c < v < d] = \int_c^d \int_a^b \frac{\pi}{2} \sin \pi u \, du \, dv \quad (4.20b)$$

En resumen, el punto (X,Y,Z) de las ecuaciones (4.12b) proviene de una distribución uniforme en la esfera sólo si:

- 1) ψ proviene de una distribución uniforme en $[0,1]$
- 2) u proviene de la distribución en $[0,1]$ dada por la densidad

$$\frac{\pi}{2} \sin \pi u \quad (4.21b)$$

- 3) u y v son independientes.

Ahora bien, la función de distribución que corresponde a la densidad dada por la ecuación (4.21b) es:

$$F(u) = \begin{cases} 0 & \text{si } u < 0 \\ \int_0^u \frac{\pi}{2} \sin \pi t \, dt & \text{si } 0 \leq u \leq 1 \\ 1 & \text{si } u > 1 \end{cases} \quad (4.22b)$$

Entonces la distribución uniforme $F(u)$ de puntos u entre 0 y 1 estará dada por:

$$F(u) = \int_0^u \frac{\pi}{2} \sin \pi t \, dt \quad (4.23b)$$

integrando (4.23b) y resolviendo para u :

$$u = \frac{1}{\pi} \cos^{-1} [1 - 2F(u)] \quad (4.24b)$$

Eligiendo $F(u)$ al azar entre cero y uno en la ecuación (4.24b), se puede estar seguro que u se encuentra distribuido adecuadamente entre cero y uno. El valor de v es cualquier número al azar entre cero y uno.

Con los valores de u y v determinados, se calculan las coordenadas X , Y y Z por medio de las ecuaciones (4.12b) con $R = \sigma_k/2$ siendo σ_k el diámetro de la especie atómica k ; el punto calculado de esta forma, estará en la superficie de una esfera de radio $R = \sigma_k/2$.

Se calcula la distancia RS entre el punto de coordenadas (X, Y, Z) en la superficie del átomo y las coordenadas del centro de este; se elige la RS de tal forma que el punto se encuentre en la superficie exterior de la molécula, es decir, que el punto no se encuentre dentro de ningún átomo de la molécula.

Una vez que se está seguro de que el punto se encuentra en la superficie exterior, se suma 1 al número de aciertos favorables NPS.

La superficie S_k del átomo k de diámetro σ_k es $\pi \sigma_k^2$, la contribución de cada átomo al área superficial S de la molécula es:

$$Sfk = (NPS/NT) * S_k \quad (4.25b)$$

donde:

NPS es el número de puntos que se encuentran en la superficie exterior

NT es el número total de puntos

El programa se regresa para tomar otro RND y continúa el proceso hasta que el número de puntos es igual a NT.

Entonces, el área superficial es:

$$S = \sum_{k=1}^n Sfk \quad \text{con } n \text{ el número de átomos en la molécula}$$

La integral de curvatura media R es calculada del cuerpo convexo equivalente, es decir, el cuerpo convexo que envuelve a la molécula, ya que calcularlo por algún método similar al obtenido para S y V_m resulta imposible para el caso de cuerpos no convexos como los que aquí nos ocupan. Por tanto R , será reemplazado por la integral de curvatura media R_c del cuerpo convexo.

Para moléculas lineales, R_c se calcula a partir de la expresión del esferocilindro equivalente, tal como están dados por Boublik [33],

$$R_c = \sigma_0 \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{4} L^* \right] \quad (4.26b)$$

Con L^* la longitud del esferocilindro y σ_0 el diámetro mas grande de los átomos en la molécula, como se vé en la figura 2a.

El R_c de moléculas hexagonales es el mismo que tiene el esferocilindro oblato correspondiente, se calcula como indica Wojcik [34] para un modelo con las mismas dimensiones que el nuestro.

$$R_c = \sigma_0 \left[1 + \frac{\pi}{4} L^* \right] \quad (4.27b)$$

Para sistemas tetrahédricos, R_c toma el valor reportado por Lustig [35-a] para un sistema equivalente al nuestro. Lustig calcula analíticamente el área superficial S y el volumen de la molécula V_m para tetrahedros formados por esferas del mismo radio.

Con los valores de $R = R_c$, S y V_m se calcula el factor de esfericidad α dado por la ecuación (4.1b).

En la Tabla 1 se muestra la comparación de S y V_m obtenidos con el método de Monte Carlo con aquéllos reportados en la literatura para sistemas de dos y tres átomos, hexagonales y tetrahédricos. Para el caso de esferas fusionadas duras homonucleares, Boublik [33] obtiene las siguientes expresiones analíticas para S y V_m .

$$S = \sigma_0^2 \pi [1 + L^*] \quad \text{y} \quad V_m = \frac{\pi \sigma_0^3}{6} \left[1 + \frac{3}{2} L^* - \frac{1}{2} L^{*3} \right] \quad (4.28b)$$

Nezbeda-Smith [35-b] reportan S y Vm para esferas fusionadas heteronucleares y moléculas lineales triatómicas, con las cuales comparamos los resultados obtenidos con el método de Monte Carlo.

Las comparaciones de S y Vm de nuestro sistema hexagonal se hacen con los resultados del esferocilindro oblató obtenidos por las ecuaciones de Wojcik. Como era de esperarse, los resultados de Monte Carlo, son inferiores a los de Wojcik debido a la diferente forma molecular. Para el sistema tetrahédrico S y Vm son comparados con los valores reportados por Lustig para un sistema con la misma L*.

		L*	Sc	St	%Es	Vmc	Vmt	%Ev
[33]	EFD	0.45	4.5553	4.5553	0.046	0.8535	0.8532	0.035
		0.60	4.0230	5.0265	0.069	0.9378	0.9383	0.053
[35b]	EFHN	0.625	3.6722	3.6717	0.013	0.5823	0.5818	0.085
[35b]	LINT	1.60	8.1666	8.1681	0.018	1.5133	1.5121	0.079
[34]	HEXA	0.83	7.9834	8.3196	4.041	1.8311	2.0886	12.329
[35a]	TETRA	0.85	9.5681	9.7657	2.023	2.0028	1.9939	0.395

TABLA 1. Comparación del área superficial Sc y volumen de la molécula Vmc obtenidas con el método de MC y los calculados a partir de la referencia que se indica en el paréntesis.

EFD: Esferas fusionadas duras
 EFHN: Esferas fusionadas heteronucleares
 LINT: Moléculas lineales triatómicas
 HEXA: Moléculas hexagonales
 TETRA: Moléculas tetrahédricas

$$\%Ex = \frac{\chi_i - \chi_j}{\chi_i} \times 100$$

$\sigma_0 = 1.0$ en todos los sistemas

En la Tabla 2, se reportan los valores de R_c , S , V_m y α obtenidos para los sistemas que se estudian en este trabajo, calculados como se explica en esta sección.

	R_c	S	V_m	α	L^*
[33] C3	0.7050	5.7197	1.1294	1.1901	0.82
[33] C4	0.8075	7.0041	1.4337	1.3149	1.23
[33] C5	0.9100	8.3041	1.7344	1.4523	1.64
[35] TC	0.8877	9.5681	2.0018	1.4143	0.85
[34] BEN	0.8259	7.9834	1.8311	1.2002	0.83

TABLA 2. Factor de esfericidad con S y V_m obtenidos como se explica en la sección IV b). En los paréntesis, se indican las referencias de donde se calcularon los valores de R_c de los cuerpos convexos correspondientes.

c) FUNCIONES DE DISTRIBUCION RADIAL

La función de distribución radial tiene importancia central en la teoría de líquidos por dos razones:

i) Si consideramos que la energía potencial es aditiva por pares, esto es,

$$U(\vec{r}) = \sum_{i < j} \varphi(r_{ij}) \quad (4.1c)$$

entonces, todas las funciones termodinámicas del sistema pueden ser escritas en términos de $g_{\alpha\beta}(r)$ [8,36]

ii) La función de distribución radial $g_{\alpha\beta}(r)$, puede ser determinada por estudios de difracción de rayos X y dispersión de neutrones sobre líquidos [28].

Se considera un sistema de N partículas en un volumen V y a una temperatura T. La probabilidad de que la partícula 1 esté entre $\vec{r}_1$ y $\vec{r}_1 + d\vec{r}_1$, la partícula 2 este entre $\vec{r}_2$ y $\vec{r}_2 + d\vec{r}_2$ está dada por:

$$P^{(N)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = \frac{e^{-\beta U(\vec{r})} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{Z_N} \quad (4.2c)$$

donde
$$Z_N = \int e^{-\beta U(\vec{r})} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (4.3c)$$

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (4.4c)$$

La probabilidad de que la partícula 1 esté entre r_1 y $r_1 + dr_1$, la partícula n esté entre r_n y $r_n + dr_n$, sin importar la configuración de las N-n partículas, se obtiene al integrar (4.2c) sobre las coordenadas de las partículas n+1 hasta N.

$$P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{\int \dots \int e^{-\beta U(\vec{r})} d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{Z_N} \quad (4.5c)$$

La probabilidad de que cualquier partícula este entre r_1 y $r_1 + dr_1$ y de que cualquier partícula esté entre r_n y $r_n + dr_n$, sin importar la configuración del resto de las partículas es:

$$P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad (4.6c)$$

a $P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ se le llama función de distribución. La

función de distribución mas simple es $\rho^{(1)}(\vec{r}_1)$. La cantidad $\rho^{(1)}(\vec{r}_1)d\vec{r}_1$ es la probabilidad de que una partícula sea encontrada en $d\vec{r}_1$. Para un cristal, esta es una función periódica con un máximo mas pronunciado en los sitios del arreglo; para un fluido, es independiente de $\vec{r}_1$.

Para un fluido, a partir de (4.2c) y (4.6c):

$$\rho^{(1)} = \frac{1}{V} \int \rho^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \frac{N}{V} = \rho \quad (4.7c)$$

Definiendo una función de correlación por

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \rho^n g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad (4.8c)$$

a $g^{(n)}$ se le llama función de correlación, ya que si las partículas fueran independientes, $\rho^{(n)}$ seria igual a ρ^n , por tanto el factor de $g^{(n)}$ en (4.8c) corrige la "no independencia" entre las partículas.

$g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ es particularmente importante, ya que puede ser determinada experimentalmente. En líquidos para partículas esféricamente simétricas, $g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, depende solo de las distancias relativas entre las partículas 1 y 2, es decir, r_{12} la cual se denota simplemente como r , por tanto:

$$g^{(2)}(\vec{r}_{12}) = g(r) \quad (4.9c)$$

Si hay una partícula en r , $\rho g(r) dr$ es la probabilidad de observar una segunda partícula en $r + dr$.

El número diferencial de partículas en un elemento de volumen esférico $dv = 4\pi r^2 dr$ a una distancia entre r y $r + dr$ de la partícula central es:

$$dN_r = \rho g(r) 4\pi r^2 dr \quad (4.10c)$$

La función $g(r)$ puede interpretarse como el factor que multiplica la densidad total para dar una densidad local alrededor de una partícula fija.

Para valores de r menores que algún valor mínimo r_0 , $g(r)$ y $\rho(r)$ son cero, para valores grandes de r , debido a que no hay fuerzas de largo alcance, $g(r) \rightarrow 1$ si $r \rightarrow \infty$; a $g(r)$ se le llama función de distribución radial del fluido.

De acuerdo a (4.10c), el número promedio de átomos de especies atómicas α entre $r - \delta r$ y r alrededor de un átomo central de especie β , puede expresarse como:

$$N_{\alpha\beta} = \rho_\alpha \int_{r-\delta r}^r 4\pi^2 g_{\alpha\beta}(r) dr \quad (4.11c)$$

donde:

$$\rho_\alpha = \frac{N}{V} = \chi_\alpha \rho \quad \text{es el número de la densidad de átomos}$$

$g_{\alpha\beta}(r)$ es la función de distribución radial atómica para los pares $\alpha\beta$, es decir, la probabilidad de encontrar un átomo de la especie atómica α a una distancia r de un átomo de la especie β de otra molécula.

Integrando (4.11c) y considerando que $g_{\alpha\beta}(r)$ es constante para valores de Δr muy pequeños, obtenemos:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{3N_{\alpha\beta}}{4\pi\rho_{\alpha}[r^3 - (r - \Delta r)^3]} \quad (4.12c)$$

En la DMPD, cuando los sistemas han alcanzado el equilibrio, se calculan las funciones de distribución radial átomo-átomo intra e intermolecular $g_{\alpha\beta}(r)$, así como la del centro de masa $g_{MM}(r)$, basándonos en la ecuación (4.12c)

V. PROPIEDADES PARA FLUIDOS POLIATOMICOS

Los resultados obtenidos en DMPD se discuten en esta sección. En primer lugar, se presenta la descripción de los sistemas estudiados y a continuación se dan los resultados del factor de compresibilidad y las funciones de distribución radial para dichos sistemas; se discuten también las comparaciones respectivas en cada caso.

Los sistemas en consideración los podemos estudiar en tres grupos diferentes.

El primer grupo, corresponde a sistemas lineales que distinguiremos como C3, C4 y C5 para moléculas de tres, cuatro y cinco átomos respectivamente, los diámetros de cada átomo son los mismos que se encuentran experimentalmente para los grupos CH₃ y CH₂, las distancias de enlace son idénticas a las encontradas experimentalmente para los carbonos en los alcanos correspondientes [26]. En estos modelos, consideramos a las moléculas como lineales y no tomamos en cuenta para efectuar la simulación, la presencia de los hidrógenos. Analizaremos siete sistemas de C3, cinco de C4 y cuatro de C5.

En el segundo grupo, estudiamos cuatro sistemas de moléculas tetrahédricas que distinguiremos como TC; el modelo presentado corresponde a las dimensiones que tiene la molécula de tetracloruro de carbono según Chandler [12].

En el tercer grupo, se analizan cinco sistemas de moléculas hexagonales que identificaremos como BEN, los parámetros de la molécula son similares a aquéllos del benceno [12], con la excepción de que no tiene hidrógenos en su estructura.

En los tres grupos, el potencial de interacción es una combinación de barrera repulsiva y pozo cuadrado como está especificado en la ecuación (2.1), los parámetros usados en la simulación se encuentran en la tabla 3 y su representación en la figura 1.

Para los modelos C3 y C4 se consideran dos especies atómicas distintas, los extremos A y los centrales B; en C5 hay tres especies atómicas diferentes, dos similares al modelo C4 y la especie C correspondiente al átomo central de la cadena. Estos modelos pueden verse en la figura 2 a-c.

En TC son dos especies atómicas, una correspondiente al carbono y la otra al cloro; los sistemas TC se estudian con tres potenciales átomo-átomo, siendo el primero para C-C, el

segundo para C-Cl y el tercero para Cl-Cl; los parámetros para estos potenciales, se encuentran en la tabla 3 y se muestran en la figura 1-c.

En los modelos para BEN, hay solo una especie atómica y un tipo de potencial como se vé en la figura 1-b y la tabla 3.

C3			TC			BEN	
k	σ_{C-C}	k	σ_{C-C}	σ_{C-Cl}	σ_{Cl-Cl}	k	σ_{C-C}
1	0.36	1	0.96	0.47	0.75	1	0.36
2	0.46	2		0.57	0.95	2	0.46
3	0.76	3		0.98	1.00	3	0.67
4	0.86					4	0.77
5	1.00					5	0.78
						6	0.88
						7	1.00

$U_k = \pm 10000$; el signo (+) si k es impar y el signo (-) si k es par.

TABLA 3. Parámetros σ_R y U_k del potencial de interacción en unidades reducidas por σ_0 (el diámetro mayor de las especies atómicas en la molécula). Los parámetros para C4 y C5 son equivalentes a los de C3.

En la tabla 4, se presenta la identificación con que se distinguen los sistemas, el número de átomos, la densidad reducida $\rho^* = \rho \sigma_0^3$ con $\rho = N/V$ y σ_0 el diámetro mayor de las especies atómicas en la molécula, la elongación reducida $L^* = L/\sigma_0$ siendo L la distancia de enlace en la molécula, la fracción de empaquetamiento $\eta = \rho V_m$ con V_m el volumen de la molécula, calculado como se explica en IV b); también se presenta la temperatura reducida $T^* = kT/\epsilon$, los factores de compresibilidad obtenidos por DMPD, por la ecuación de Boublik [37] y la Wojcik [34], en estas ecuaciones, se usa el factor

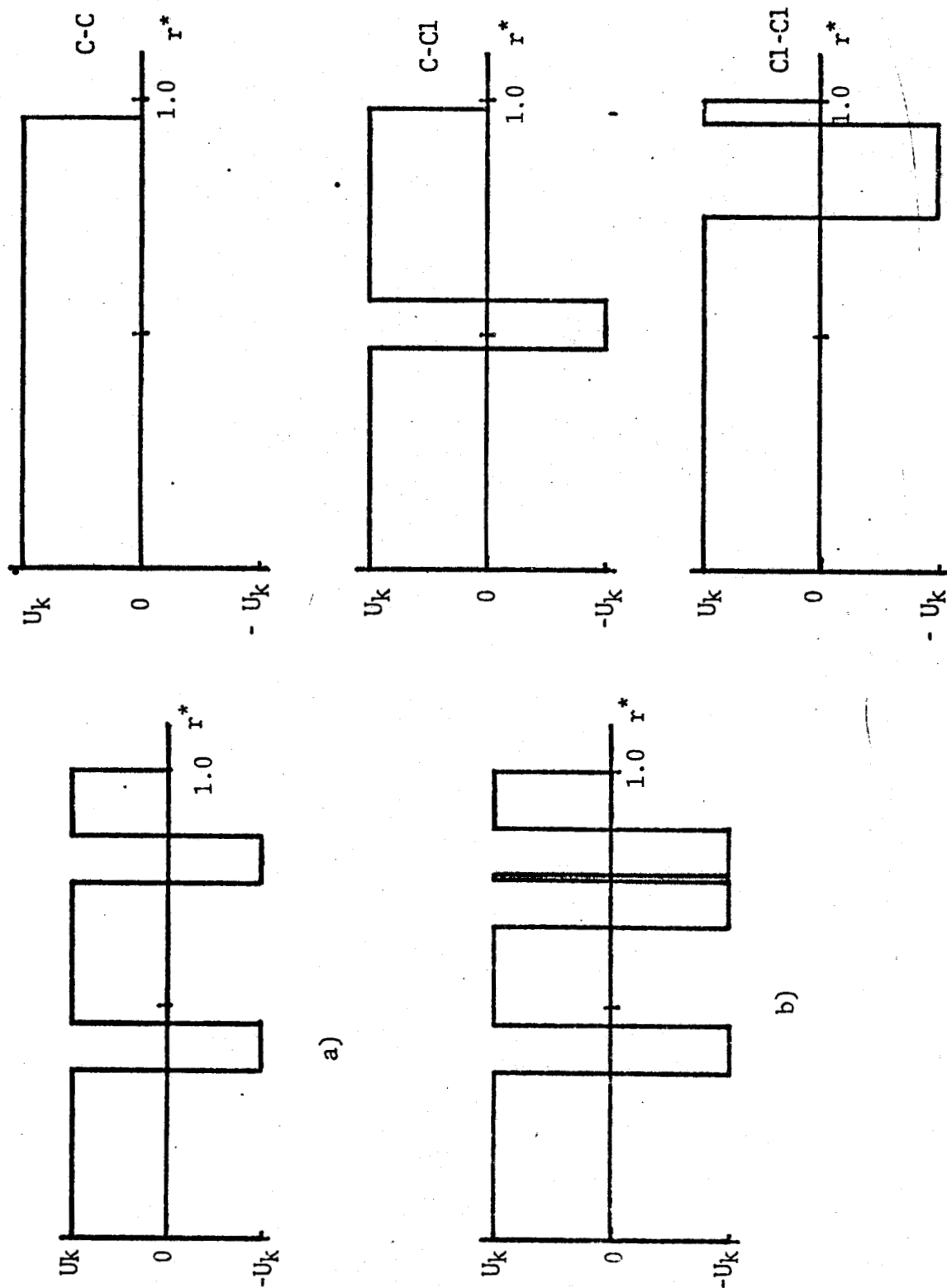


Figura 1. Potenciales de interacción para: a) Moléculas Lineales con $\sigma_0 = 3.77$ A y $L_{C-C} = 1.5$ A; b) Moléculas Hexagonales con $\sigma_0 = 3.40$ A y $L_{C-Cl} = 1.40$ A; c) Moléculas Tetrahédricas con $\sigma_{Cl-Cl} = 3.4$ A, $\sigma_{C-C} = 3.2$ A y $L_{C-Cl} = 1.77$ A.

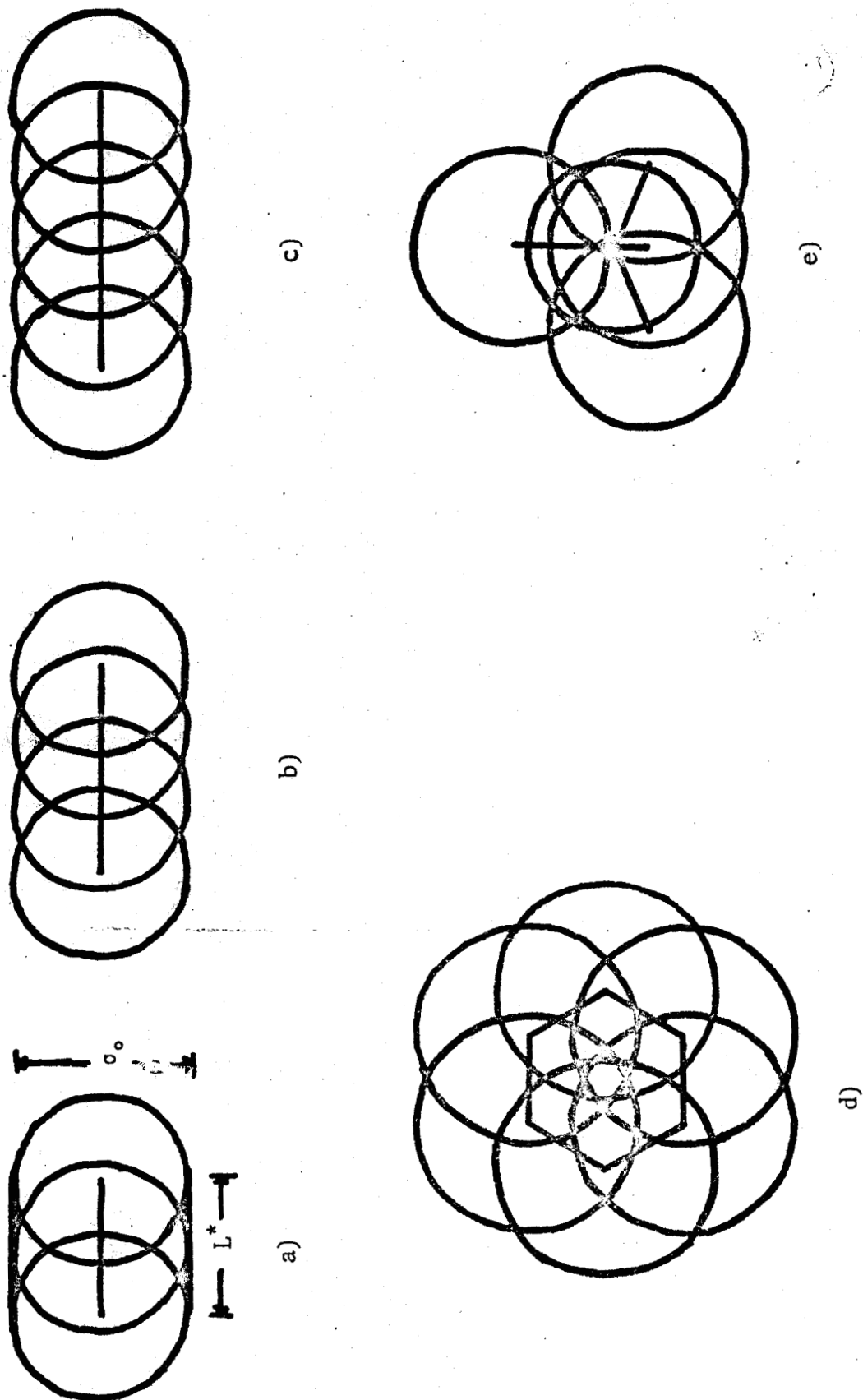


Figura 2 a-c, moléculas lineales; 2 d, moléculas hexagonales y 2 e, moléculas tetrahedricas, las dimensiones corresponden a las especificadas en la figura 1.

IDENT	NAT	ρ^*	L^*	η	T^*	P^*_{DM}	P^*_B	ΔP^*	$\%E_B$	No. de Colis	Seg. CP 100 Col
TC1	540	0.24	0.52	0.48	0.8234	17.90	17.714	1.2150	1.04	48000	45.4
TC2	160	0.24	0.52	0.48	0.8283	17.93	17.714	0.8423	1.20	32300	45.5
TC3	160	0.20	0.52	0.40	0.8283	10.50	10.233	0.3556	2.54	94000	37.7
TC4	160	0.15	0.52	0.30	0.8283	5.47	5.443	0.2169	0.49	94000	43.2

IDENT	NAT	ρ^*	L^*	η	T^*	P^*_{DM}	P^*_B	P^*_{MCW}	ΔP^*	$\%E_B$	$\%E_{MCW}$	No. de Colis	Seg. CP 100 Col
BEN1	648	0.26	0.83	0.476	1.760	14.15	13.876	13.027	0.802	1.94	7.93	60000	60.0
BEN2	192	0.26	0.83	0.476	1.776	14.13	13.876	13.027	2.457	1.80	7.80	60000	58.3
+BEN3	192	0.26	0.82	0.476	1.228	14.02	13.876	13.027	2.149	1.03	7.08	80000	57.9
BEN4	192	0.20	0.83	0.366	1.228	7.07	6.850	6.708	1.684	3.11	5.13	60000	59.3
BEN5	192	0.15	0.83	0.275	1.228	4.48	4.042	4.022	2.031	9.77	10.23	60000	56.2

TABLA 4. PROPIEDADES DE LOS MODELOS ESTUDIADOS

+ Sistemas con $f^* = 0.05$

$$\%E_B = \left(\frac{P_1 - P_2}{P_1} \right) * 100 \quad \text{con } P_1 \text{ el mayor valor entre } P^*_{DM} \text{ y } P^*_B$$

$$\%E_{MCW} = \left(\frac{P_1 - P_2}{P_1} \right) * 100 \quad \text{con } P_1 \text{ el mayor valor entre } P^*_{DM} \text{ y } P^*_{MCW}$$

IDENT	NAT	ρ^*	L^*	n	T^*	P^*_{DM}	P^*_B	ΔP^*	$\%E_B$	No. de Colis	Seg 100 Co
C31	96	0.40	0.81	0.452	1.2285	12.02	11.679	0.9137	2.83	85000	26.1
+C32	96	0.40	0.81	0.452	1.2285	11.51	11.679	0.7546	1.45	40000	22.3
C33	96	0.40	0.75	0.452	1.2285	11.53	11.679	0.3987	1.27	99000	26.0
C34	96	0.35	0.81	0.396	1.2285	8.29	8.156	0.6732	1.62	80000	23.8
C35	96	0.30	0.81	0.340	1.2285	5.92	5.817	1.6000	1.74	45000	22.3
C36	96	0.30	0.75	0.340	1.2285	5.75	5.817	0.8367	1.15	60000	23.4
C37	96	0.25	0.81	0.283	1.2285	4.35	4.196	0.3369	3.53	85000	25.1
C41	128	0.35	0.81	0.502	1.2285	18.84	18.778	0.7628	3.30	40000	33.3
C42	128	0.35	0.75	0.502	1.2285	18.60	18.778	0.8134	0.95	70000	33.1
C43	128	0.30	0.81	0.431	1.2285	11.77	11.488	0.7986	2.40	50000	33.0
C44	128	0.30	0.75	0.431	1.2285	11.05	11.488	0.2263	3.81	84000	33.5
C45	128	0.25	0.81	0.358	1.2285	7.27	7.197	0.6356	1.01	50000	33.1
C51	250	0.32	0.81	0.555	1.2958	33.24	32.484	1.573	2.27	50000	39.2
C52	250	0.30	0.81	0.520	1.2958	24.86	24.706	1.396	0.62	50000	43.1
C53	250	0.25	0.81	0.434	1.2958	13.57	13.291	0.5815	2.20	12000	42.2
C54	250	0.20	0.75	0.347	1.	7.19	7.497	0.859	4.09	50000	43.5

TABLA 4. (CONTINUACION)

de esfericidad calculado como se explica en la sección IV b); se reporta también, la desviación estandar ΔP^* en el factor de compresibilidad y el número de colisiones cuando el sistema está en equilibrio.

En cadenas lineales, se muestran sistemas con $L^* = 0.75$, es decir, los átomos no vecinos se encuentran a una distancia de enlace menor que los correspondientes a $L^* = 0.81$. Los átomos vecinos están a la misma distancia en ambos modelos. Con $L^* = 0.75$ se tienen moléculas de tamaño menor que con $L^* = 0.81$, con una (+) se indica a los sistemas que tienen $f^* = 0.05$, donde $f^* = (\sigma_{k+1} - \sigma_k) / \sigma_0$ con σ_0 dado por el potencial definido por la ecuación (2.1). El cuadrado de la desviación estandar ΔP^* del factor de compresibilidad P^* está dado por:

$$\Delta P^2 = \frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (P_i^* - P^*)^2 \quad (5.1)$$

en la cual, P_i^* son los promedios parciales del factor de compresibilidad, se efectúan cada 1000 colisiones después de que el sistema ha alcanzado el equilibrio, P^* es el promedio final del factor de compresibilidad y n es el número de promedios parciales. El valor de ΔP^* se considera el error experimental que se tiene del factor de compresibilidad en DMPD al hacer su determinación.

La ecuación de estado para fluidos moleculares densos, tales como esferas, esferas fusionadas, esferocilindros y cuerpos convexos, ha sido estudiada ampliamente.

Para esferas duras, se ha resuelto analíticamente por medio de la ecuación integral de Percus-Yevik [38], por medio de la Teoría de la Partícula Escalada TPE [7] y con la expresión del virial por Carnahan-Starling [39], el resultado obtenido en los tres casos, tiene la siguiente forma:

$$\frac{P}{\rho kT} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3} \quad (5.2)$$

donde $\eta = \rho V_m$ es la fracción de empaquetamiento, $V_m = \frac{\pi \sigma^3}{6}$ es el volumen de la esfera y $\rho = N/V$ es la densidad.

Se han propuesto ecuaciones de estado por medio de la expresión del virial para esferas fusionadas duras [40-44], por medio de la teoría de perturbaciones con potencial de referencia no esférico [45] y en general para cuerpos convexos [37,46,47] haciendo una extensión a la teoría de la partícula escalada, en este mismo contexto, se ha estudiado la ecuación de estado para fluidos lineales duros con interacción por sitios [48].

Para moléculas triatómicas duras, la ecuación de estado se ha estudiado por medio de la expansión del virial [49].

La TPE, que en esencia consiste en evaluar el trabajo de insertar una partícula escalada con una "cierta" orientación, dentro de un fluido de partículas de solvente con orientaciones diferentes, ha sido la mas utilizada para estudiar cuerpos convexos de diferentes formas.

Un cuerpo convexo, se define como aquél cuerpo donde es posible insertar un segmento de línea recta de tal forma que todos los puntos de ésta, estén contenidos dentro del cuerpo; para un análisis detallado de cuerpos convexos, consultar la referencia [31].

Muchas modificaciones de la ecuación (5.2) han sido propuestas, Boublik [37] extiende la TPE a moléculas convexas y obtiene:

$$\frac{P}{\rho kT} = \frac{1 + (3\alpha - 2)\eta + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)\eta^2 - \alpha^2\eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (5.3)$$

donde $\alpha = RS/3V_m$ con R igual a la integral de curvatura media y S el área superficial de la molécula; si $\alpha = 1$, la ecuación (5.3) se reduce a la ecuación (5.2) para esferas duras.

Para esferocilindros prolatos, Nezbedá [50] propone una ecuación que obtiene por medio de la expansión del virial, la cual tiene la siguiente forma:

$$\frac{P}{\rho kT} = \frac{1 + (3\alpha - 2)\eta + (\alpha^2 + \alpha - 1)\eta^2 - \alpha(5\alpha - 4)\eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (5.4)$$

Rigby [47] propone calcular α a partir del segundo coeficiente del virial exacto para moléculas no esféricas, y sustituirla en la ecuación (5.3) y de esta forma, tener una ecuación para moléculas no esféricas.

Para esferocilindros oblatos, Wojcik [34] obtiene:

$$\frac{P}{\rho kT} = \frac{1 + f_2\eta + f_3\eta^2 + f_4\eta^3 + f_5\eta^4 + f_6\eta^5}{(1 - \eta)^m} \quad (5.5)$$

Los coeficientes f_i los elige tal que produzcan los coeficientes viriales exactos $B_1, B_2, \dots$ en forma correcta.

Para $m = 3$ en la ecuación (5.5) los f_i tienen los siguientes valores:

$$\begin{aligned} f_2 &= B_1^* - 3 \\ f_3 &= B_3^* - 3 B_2^* + 3 \\ f_4 &= B_4^* - 3 B_3^* + 3 B_2^* - 1 \end{aligned} \quad (5.6)$$

$$f_5 = B_5^* - 3 B_4^* + 3 B_3^* - B_2^*$$

$$f_6 = B_6^* - 3 B_5^* + 3 B_4^* - B_3^*$$

donde

$$B_i^* = \frac{B_i}{V^{1-i}} \quad (5.7)$$

Al hacer el ajuste, obtiene para f_i :

$$f_2 = 3 d^{-2}$$

$$f_3 = 1.74003 - 4.79728 d + 4.05307 d^2$$

$$f_4 = -0.74444 + 2.96809 d - 2.88011 d^2 \quad (5.8)$$

$$f_5 = -29.32660 + 61.21752 d - 32.82739 d^2$$

$$f_6 = 28.80272 - 51.09278 d + 22.70836 d^2$$

Los parámetros de esfericidad para esferocilindros oblatos son:

$$R = \sigma_0 \left[1 + \frac{\pi}{4} L^* \right]$$

$$S = \pi \sigma_0^2 \left[1 + \frac{\pi}{2} L^* + \frac{1}{2} L^{*2} \right] \quad (5.9)$$

$$V_m = \frac{\pi \sigma_0^3}{6} \left[1 + \frac{3}{4} L^* + \frac{3}{2} L^{*2} \right]$$

con $L^* = L/\sigma_0$ y L la longitud del esferocilindro oblato y σ_0 su diámetro.

En esta parte, los resultados del factor de compresibilidad obtenidos mediante DMPD, se comparan con la ecuación de Boublik para todos los casos presentados en este trabajo. Para los sistemas de benceno, además, se comparan con la ecuación de Wojcik. En ambas ecuaciones usamos el factor de esfericidad y el volumen de la molécula, calculados como se explica en la sección IV b).

a) Lineales (propano, butano y pentano).

En las figuras 3-5 se presentan los factores de compresibilidad P^* vs η para los sistemas C3, C4 y C5, con puntos se indican P^* obtenidos mediante DMPD para moléculas con

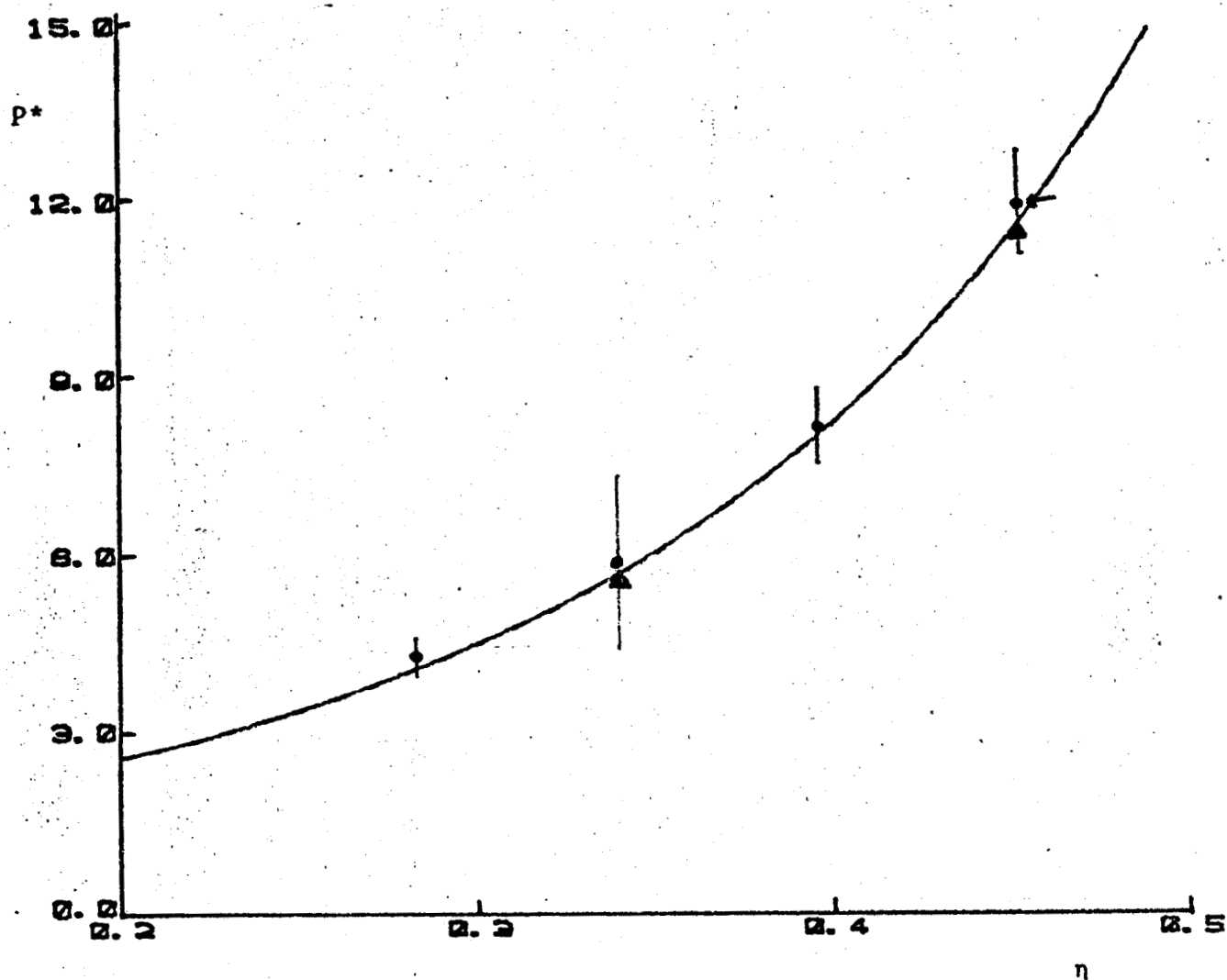


Figura 3. Factor de compresibilidad P^* v.s. Fracción de empaque η para C3. (—) obtenidos con la ecuación (5.3) con $d = 1.1901$; (●) y (▲) obtenidos con DMPD para $L^* = 0.81$ y $L^* = 0.75$ respectivamente.

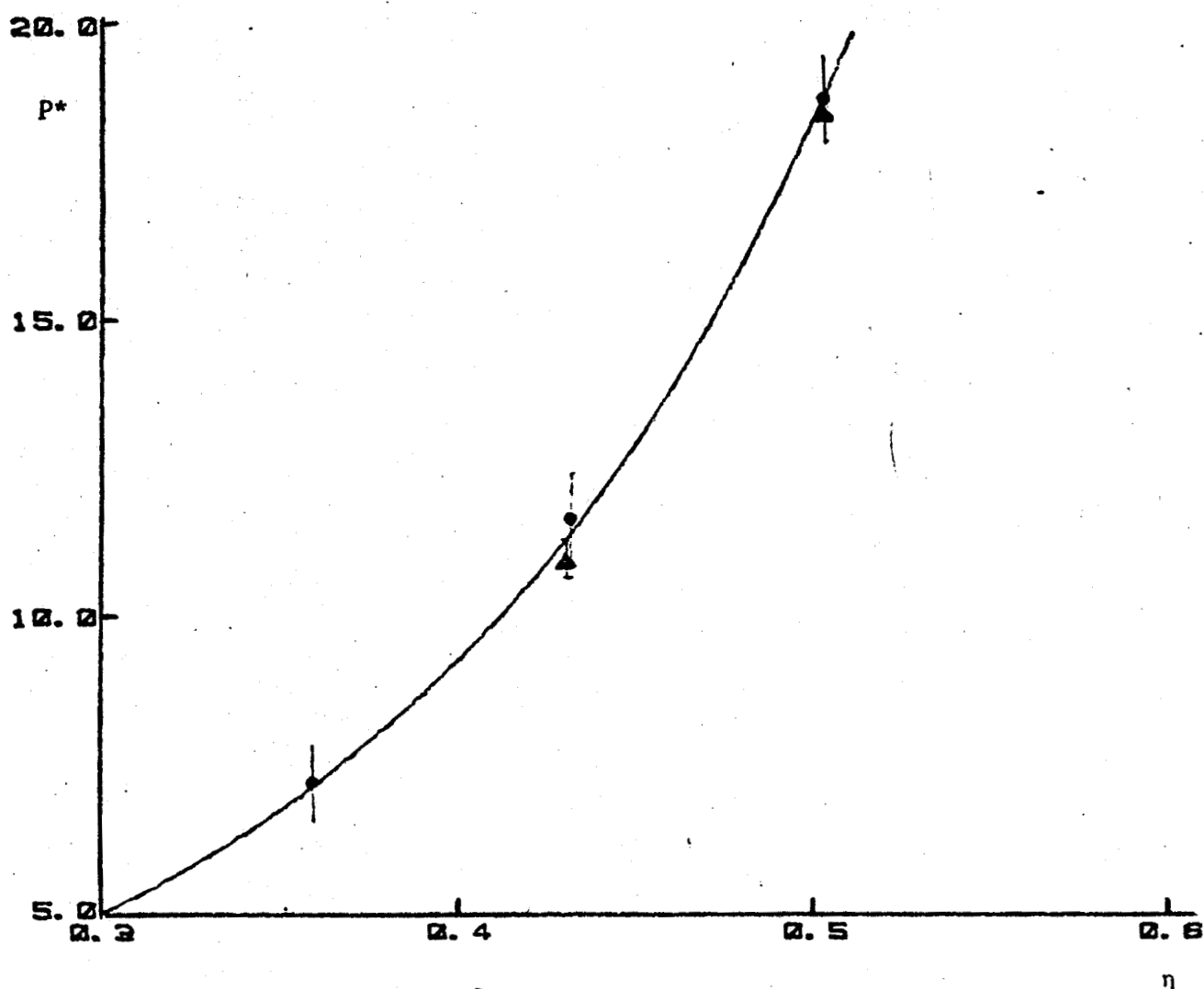


Figura 4. Factor de compresibilidad para C4. (—) obtenidos con la ecuación (5.3) con $\alpha = 1.3149$; (.) y (▲) obtenidos con DMPD para $L^* = 0.81$ y $L^* = 0.75$ respectivamente.

070120

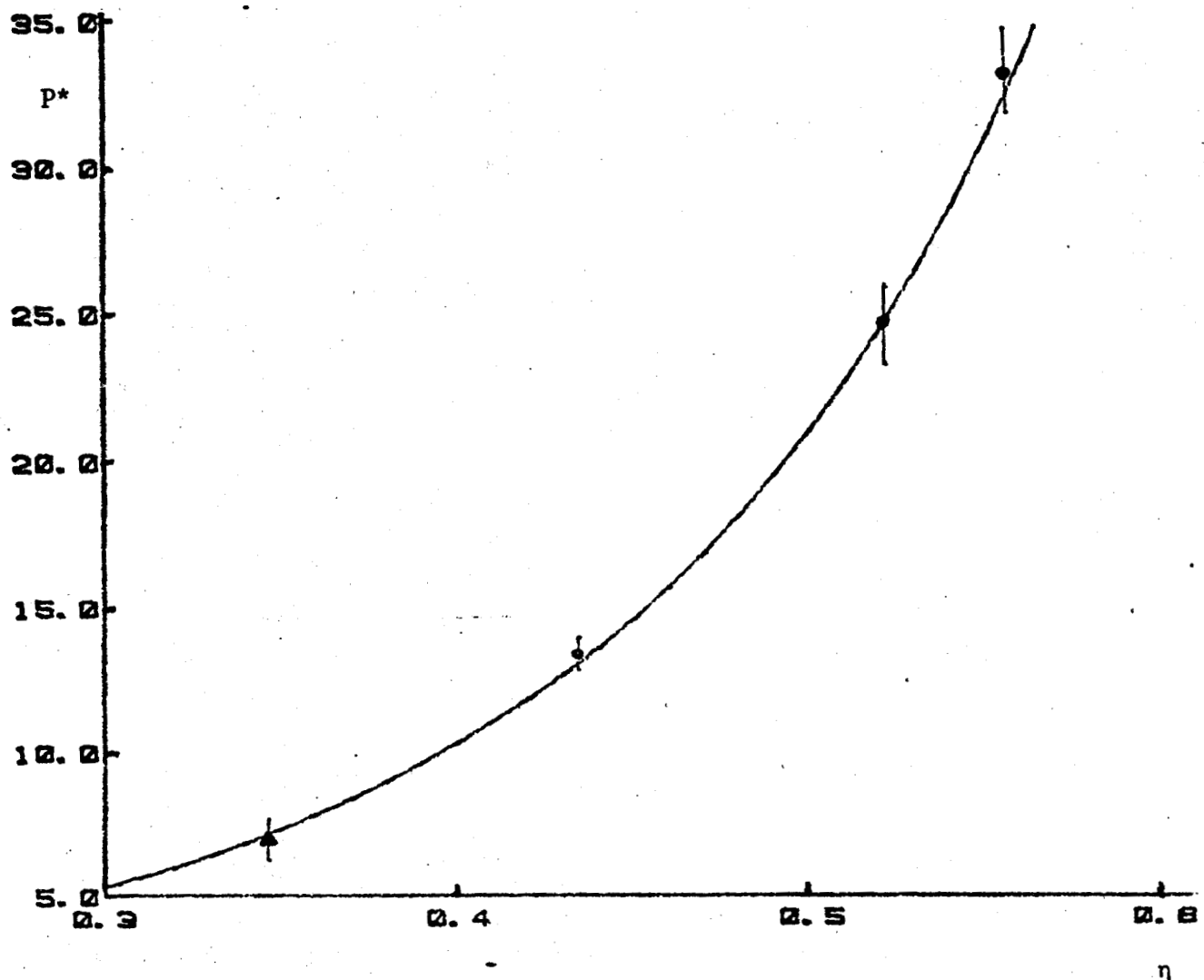


Figura 5. Factor de compresibilidad para C5. (—) obtenidos con la ecuación (5.3) con $\alpha=1.4523$; (.) y (▲) obtenidos con DMPD para $L^* = 0.81$ y $L^* = 0.75$ respectivamente.

$L^* = 0.81$ y con triángulos las de $L^* = 0.75$; con línea continua representamos a P^* obtenida por medio de la ecuación de Boublik, las barras indican la desviación estándar de P^* en DMPD. En estas figuras, los valores de P^* de DMPD con moléculas de $L^* = 0.81$ se encuentran ligeramente por encima de los obtenidos por Boublik, mientras que los P^* de moléculas con $L^* = 0.75$ se encuentran por abajo. Esta variación puede explicarse debido a que con $L^* = 0.75$ se tienen moléculas mas pequeñas y este efecto se ve manifiesto en la disminución de P^* . En la figura 3, el punto marcado con una flecha, corresponde a dos sistemas diferentes, uno con $L^* = 0.75$ y $f^* = 0.1$, el otro con $L^* = 0.81$ y $f^* = 0.05$; el punto que se encuentra en la parte superior a éstos, corresponde a $L^* = 0.81$ y $f^* = 0.1$, comparando estos dos puntos, también observamos una disminución en P^* .

Entonces, la P^* se ve afectada por dos factores, primero el tamaño y segundo la flexibilidad de la molécula (ver sección VI). Para formas moleculares iguales si la densidad en el sistema es la misma, entre más pequeñas y rígidas sean, la P^* disminuye.

b) Tetrahédricas (Tetracloruro de Carbono)

Los resultados de P^* para CCl_4 se muestran en la figura 6, el valor de $\alpha = 1.4143$ en la ecuación de Boublik se ajusta muy bien a los resultados de DMPD marcados con puntos.

c) Hexagonales (Benceno)

En la figura 7, resultados de P^* para benceno se indican con puntos para DMPD, el triángulo indica al sistema marcado con (+) en la tabla 4, es decir, $L^* = 0.82$ y $f^* = 0.05$; con línea continua se marca P^* obtenida de la ecuación de Boublik y con línea discontinua las P^* de la ecuación de Wojcik; el valor de $\alpha = 1.2002$ es usada en ambas ecuaciones.

Al igual que en las cadenas lineales, los P^* de DMPD se encuentran por encima de la ecuación de Boublik y aún más que los de la ecuación de Wojcik, siendo la primera la que se ajusta mejor a los resultados de simulación, a η grandes, las discrepancias entre ambas ecuaciones es muy apreciable; como era de esperarse, en el punto marcado con triángulo, la presión disminuye a consecuencia de los dos factores indicados para cadenas lineales.

En la figura 8; se muestran los factores de compresibilidad P^* de las cinco clases de sistemas estudiados, las líneas indican el valor de P^* con la ecuación de Boublik usando los factores de esfericidad calculados como se indica en IV b). En esta gráfica, pueden verse algunas

características importantes:

El valor de P^* no guarda una relación en cuanto al número de átomos en la molécula, ni depende en forma regular de la forma de ella; el factor de esfericidad α es el determinante en el comportamiento del factor de compresibilidad, tal como lo predicen las ecuaciones analíticas (Boublik, Wojcik,...).

Para un mismo valor de η , P^* aumenta si lo hace también el factor de esfericidad.

No obstante que las moléculas en los modelos presentados aquí, no son cuerpos convexos, los resultados obtenidos entre DMPD y las ecuaciones analíticas son muy parecidos.

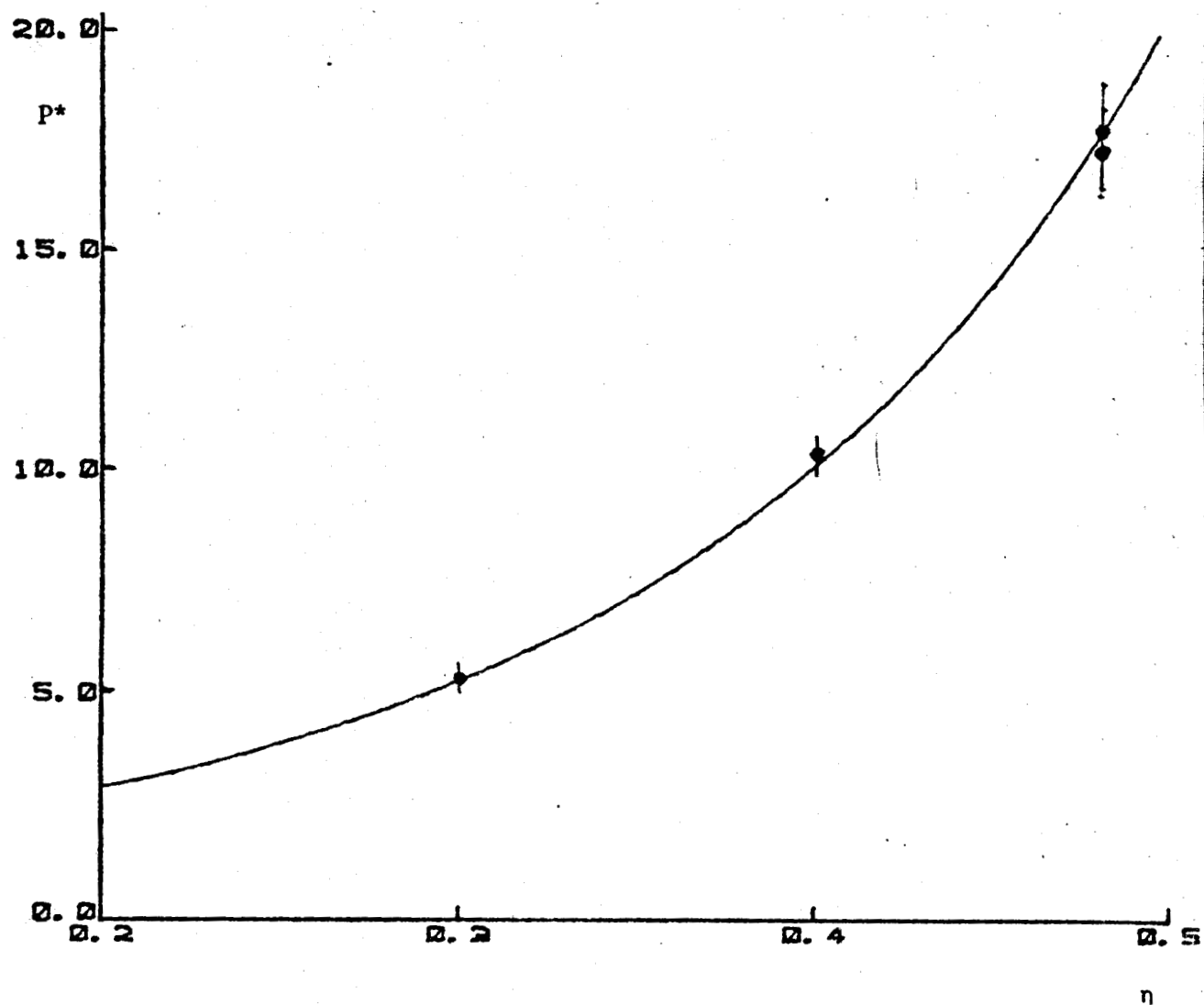


Figura 6. Factor de compresibilidad para TC. (—) obtenidos con la ecuación (5.3) con $\alpha = 1.4143$ y (•) con DMPD.

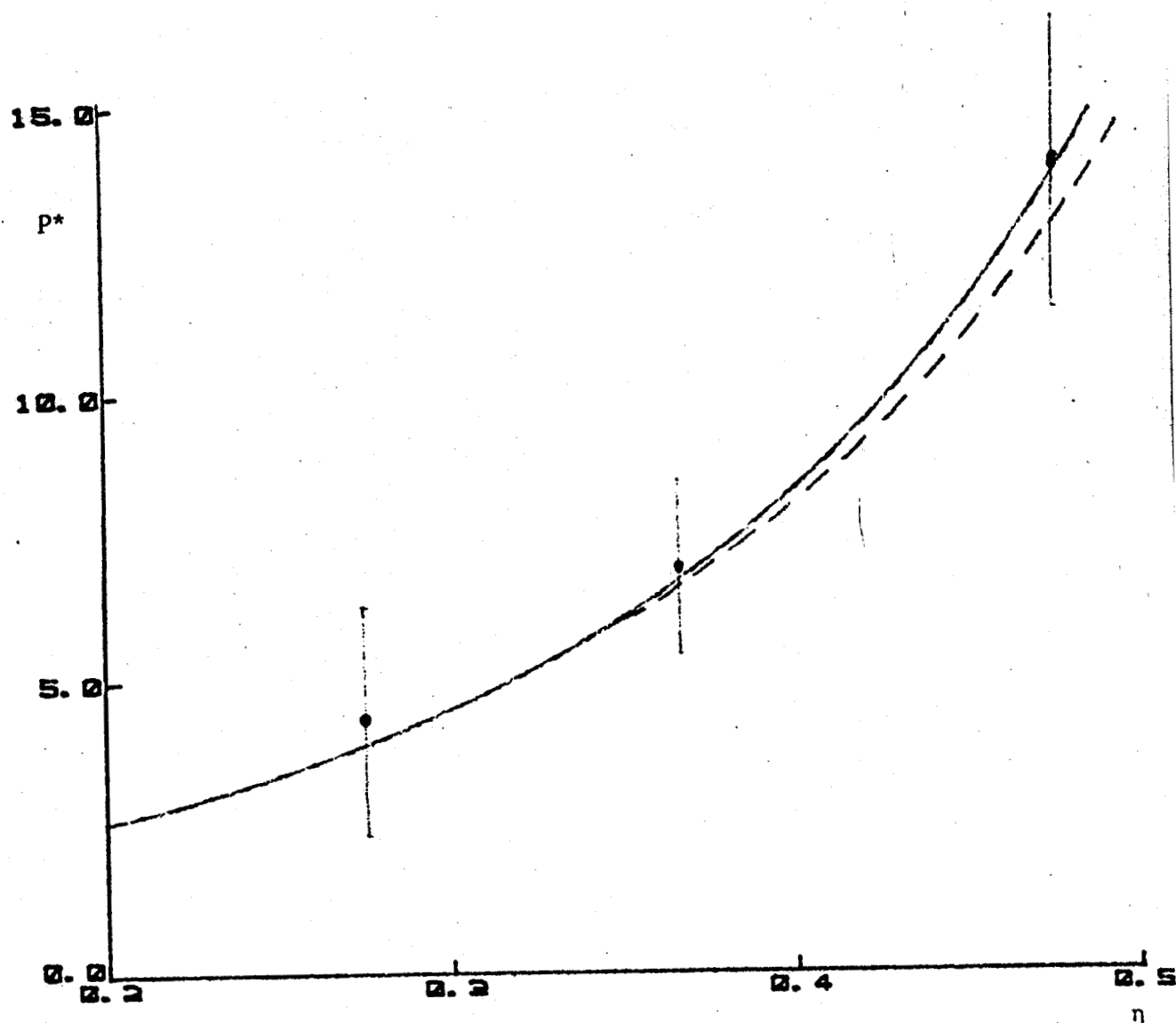


Figura 7. Factor de compresibilidad para BEN. (—) obtenidas con la ecuación (5.3), (---) con la ecuación (5.5) con $\alpha = 1.2002$ en ambas ecuaciones y (.) con DMPD.

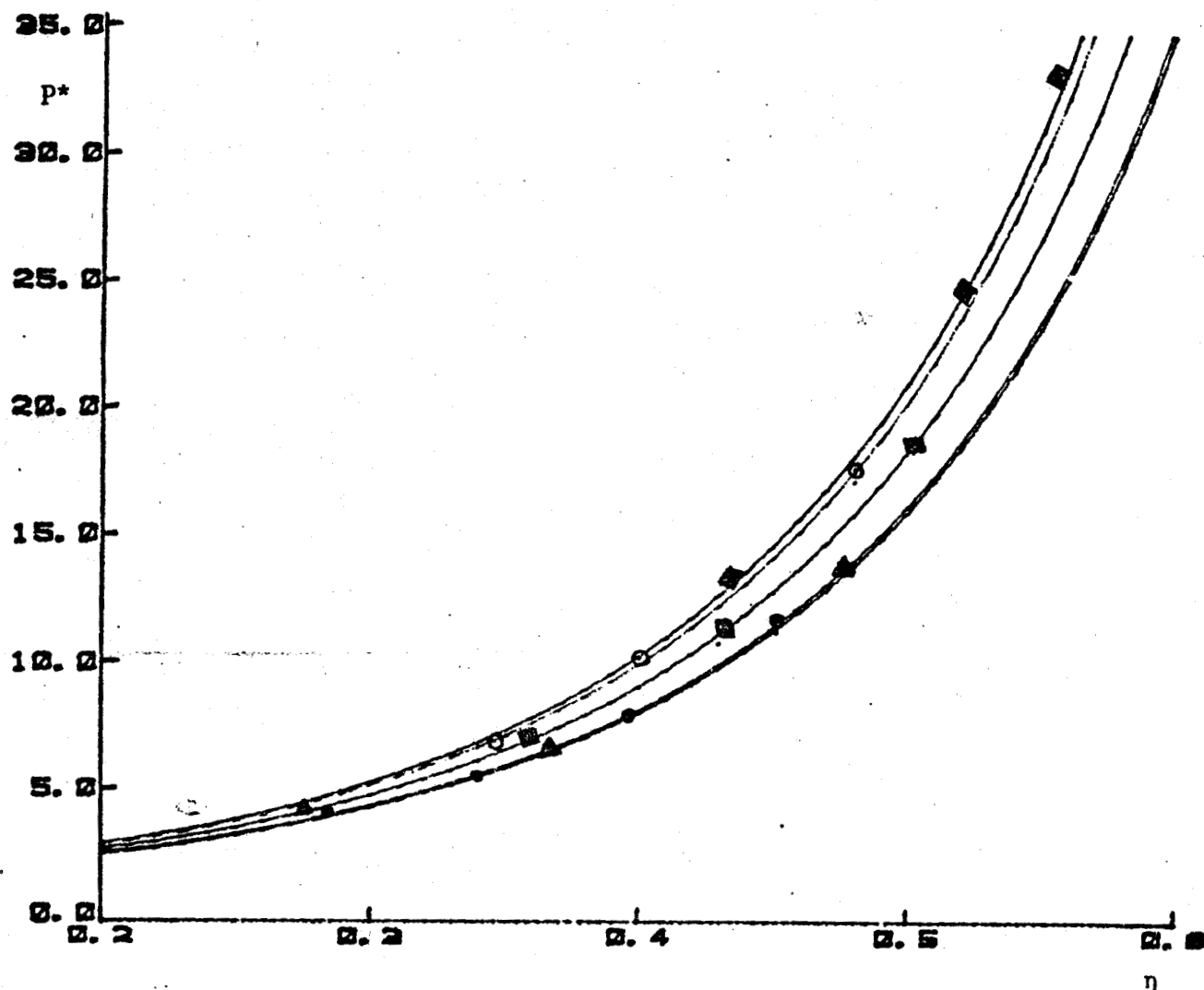


Figura 8. Factor de compresibilidad para todos los sistemas. (.) corresponden a C3, (Δ) a BEN, ($\square$) a C4, ($\circ$) a TC y ($\blacklozenge$) a C5; el valor de α utilizado en las ecuaciones (5.3) y (5.5) es el calculado como se explica en la sección IV b).

Los resultados de las funciones de distribución radial, se discuten a continuación para cada uno de los sistemas considerados.

a) Cadenas Lineales.

C3. Propano

El potencial de interacción y los parámetros para este sistema, se muestran en la figura 1-a. El diámetro de cada átomo es el mismo que se obtiene para el grupo CH_3 o CH_2 y es igual a $\sigma = 3.77 \text{ \AA}$. La longitud de enlace es la que se encuentra experimentalmente para la unión C-C en alcanos [26], es decir, $L_{\text{C-C}} = 1.5 \text{ \AA}$. El valor de U_k se asigna de tal forma que los átomos queden confinados en los pozos de potencial correspondiente; en nuestro caso $U_k = \pm 10000$, el signo positivo se aplica para k impar y el negativo para k par.

Como se ve en la figura 2-a, dentro de una molécula, las especies atómicas A-B se encuentran ligadas entre las discontinuidades para $k=1$ y $k=2$ de la figura 1-a, mientras que las especies atómicas A-A que son los extremos, están entre $k=3$ y $k=4$.

En las figuras 9 a 11, se muestran las funciones de distribución radial átomo-átomo y molécula-molécula, para cuatro sistemas de propano a diferentes densidades, cada uno con 32 moléculas. Se puede observar la función intramolecular en el intervalo $0.36 \leq r^* \leq 0.46$ para las especies A-B y en el intervalo $0.76 \leq r^* \leq 0.86$ para las especies A-A, estos es debido a la descripción del potencial de la figura 1-a; la función intermolecular aparece para $r^* > 1.0$.

Los valores de g_{AA} , g_{AB} y g_{BB} , en las figuras 9, 10 y 11 en el punto de contacto, van disminuyendo a medida que la densidad disminuye, esta es una propiedad de la función de distribución intermolecular. Para una misma densidad, $g_{AA} > g_{AB} > g_{BB}$ en el punto de contacto. La función intramolecular para $0.36 \leq r^* \leq 0.46$ aumenta a medida que la densidad disminuye.

Lowden y Chandler [12] hacen un análisis estructural por medio de la ecuación RISM para moléculas lineales, en particular para CS_2 y CSe_2 . Comparando nuestros resultados con los de ellos, la forma de g_{AA} es muy parecida a la de $g_{\text{S-S}}$ y $g_{\text{Se-Se}}$, lo mismo ocurre con g_{A-B} al compararla con $g_{\text{C-S}}$ y $g_{\text{C-Se}}$ y g_{B-B} es similar a $g_{\text{C-C}}$ en ambos casos. Los máximos de g_{A-}

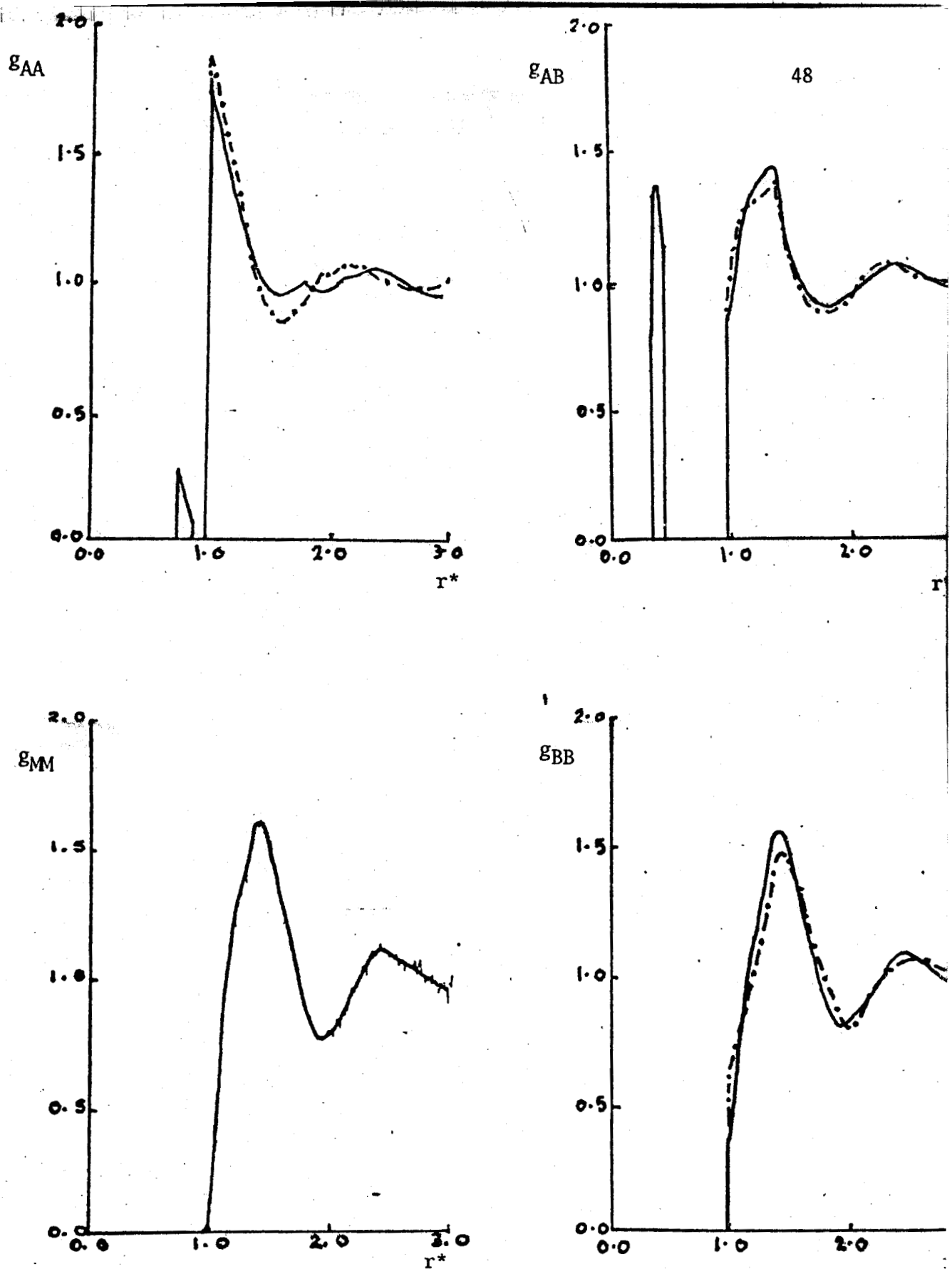
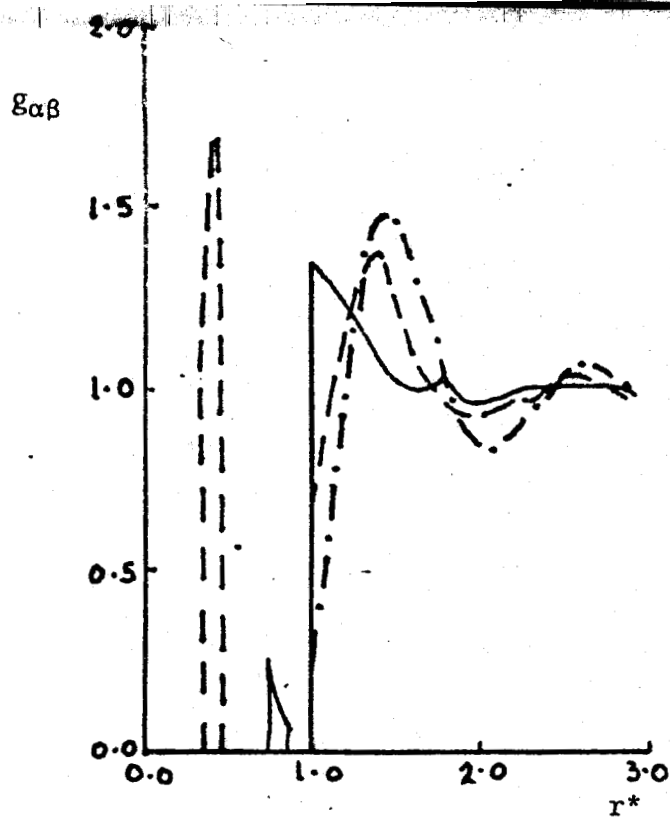
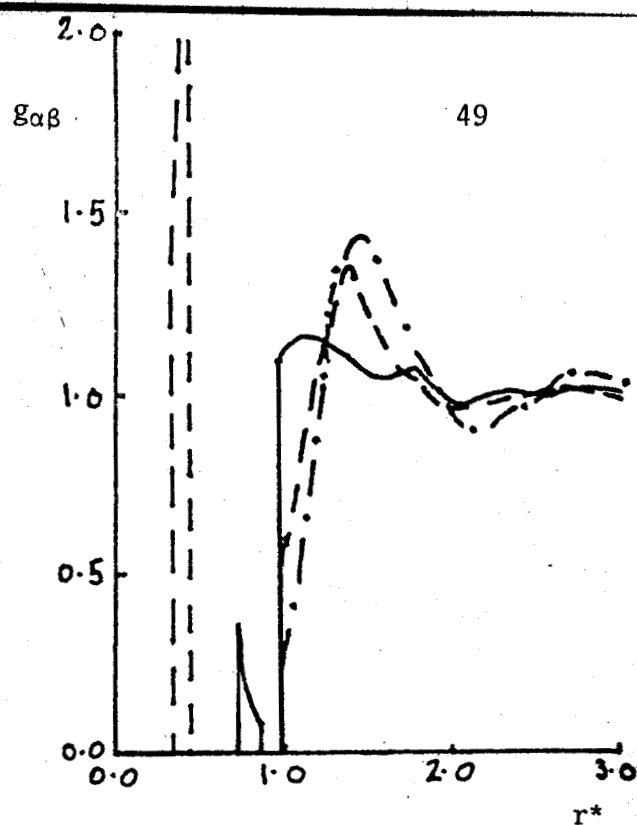


Figura 9. Funciones de Distribucion Radial para C3. g_{AA} , g_{AB} , g_{BB} y g_{MM} son mostradas. (—) resultados obtenidos por DMPD con $\eta = 0.4518$ y $L^* = 0.81$, (---) resultados de MC tomados de [51] con $\eta = 0.469$ y $L^* = 0.897$. Las funciones intramoleculares son divididas por diez.



a)



b)

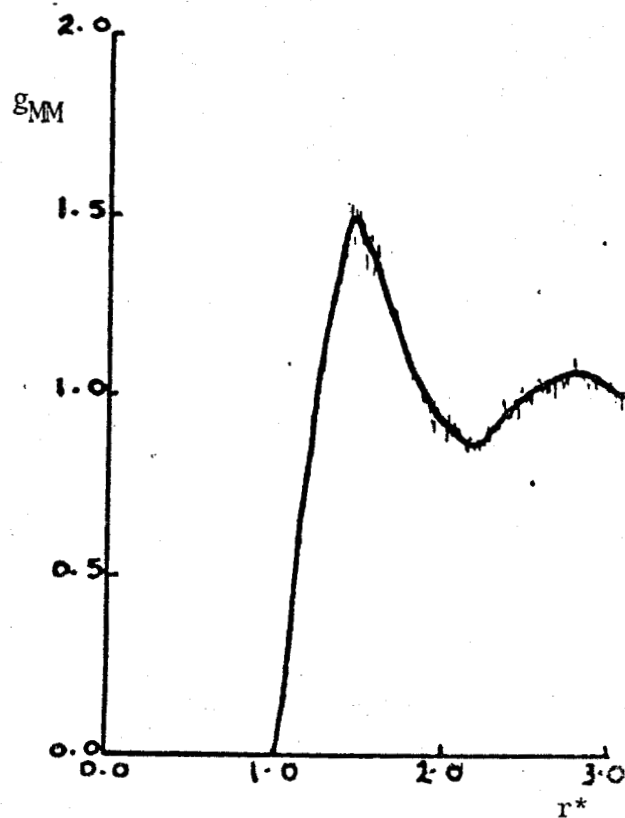
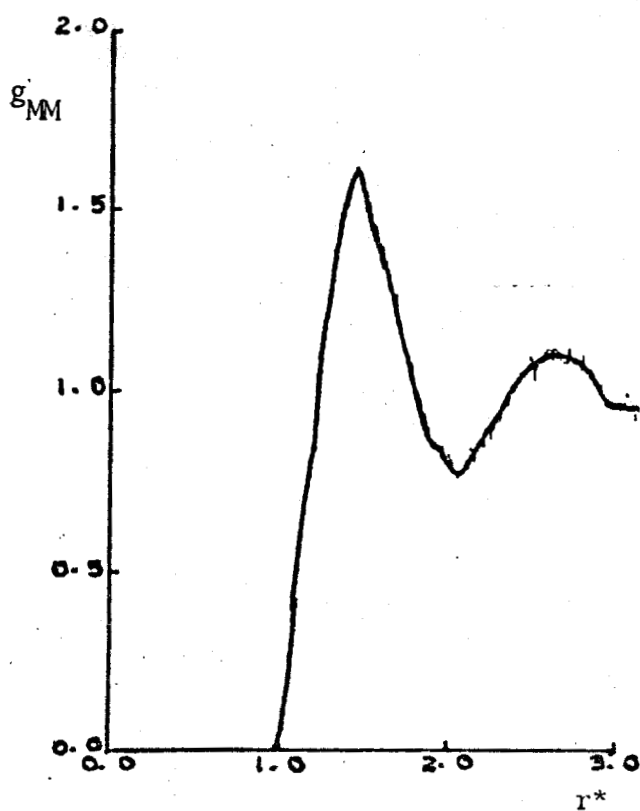


Figura 10. Funciones de Distribución Radial para C3 obtenidas con DMPD: (—) g_{AA} , (---) g_{AB} y (-·-) g_{BB} para $\rho^* = 0.35$ en a) y $\rho^* = 0.30$ en b); g_{MM} se muestra en la parte inferior en cada caso. Las funciones intramoleculares están divididas por diez.

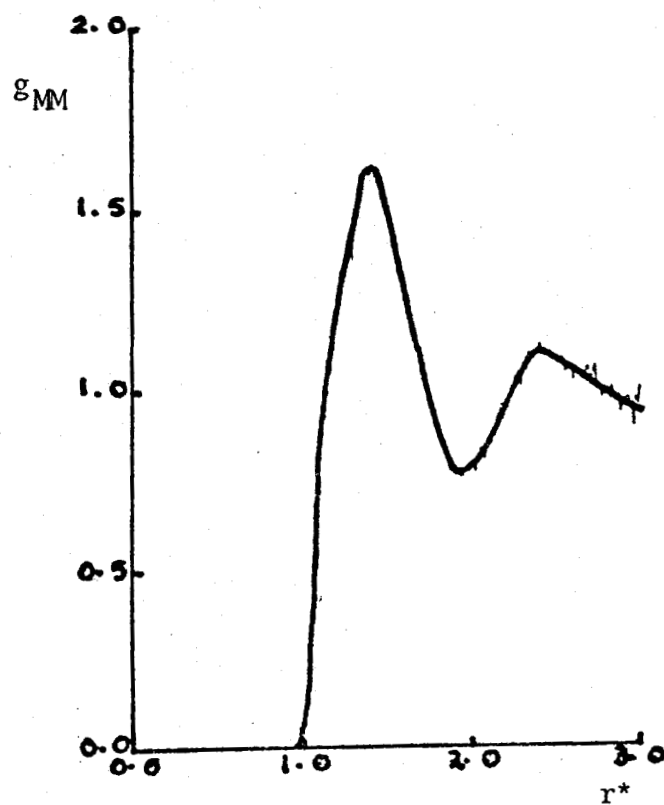
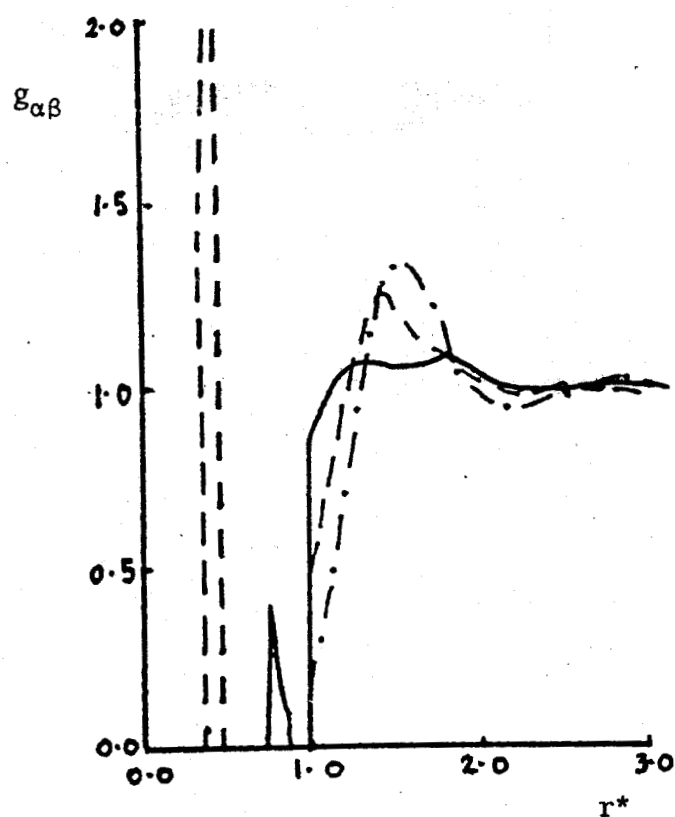


Figura 11. Funciones de Distribución Radial para C3 obtenidas con DMPD, (—) gAA, (---) gAB y (-.-) gBB para $\rho^* = 0.25$; en la parte inferior se muestra gMM. Las funciones intramoleculares están divididas por diez.

B y gB-B en $r^* = 1.4$ y gA-A en $r^* = 1.8$ así como los puntos de contacto bajos para gA-B y gB-B indican que la estructura local entre las moléculas es paralela, lo cual está de acuerdo con la conclusión de [12]

En la figura 9, comparamos la función de distribución radial átomo-átomo entre los resultados obtenidos por nosotros con DMPD y los de MC calculados por Street y Tildesley [51]. Los cálculos de DMPD se realizaron con $\eta = 0.452$ y $\psi^* = 0.81$, mientras que los de MC se reportan para $\eta = 0.469$ y $\psi^* = 0.897$. En el punto de contacto, $g_{\alpha\beta}(r)$ de MC es mayor que las de DMPD, lo cual es debido a la mayor fracción de empaquetamiento; los máximos en $g_{\alpha\beta}(r)$ de MC están ligeramente a la derecha de los de DMPD, ya que L es mayor. Sin embargo, el parecido de las curvas es apreciable. No hay valores para comparar nuestra gM-M.

C4. Butano

Las dimensiones del potencial de interacción consideradas para realizar la simulación de este modelo, son las mismas que se muestran en la figura 1-a y que se explican con detalle para C3 en la sección anterior. Se tienen dos especies atómicas, como se muestra en la figura 2-b, los extremos A, que no se encuentran atrapados en ningún pozo de potencial entre ellos y los medios B, que interaccionan entre sí y con los extremos A.

Hsu, Pratt y Chandler [26] en 1978, resolvieron la ecuación integral RISM para butano y determinaron la función intermolecular átomo-átomo. Estudiaron también, la estructura conformacional trans-gauche [52] por medio de un modelo de dos cavidades, es decir, consideraron al grupo CH₃-CH₂ como una sola unidad esférica de diámetro $\sigma = 4.38$ Å; las cavidades interaccionaban por medio de un potencial semiempírico determinado por Scott y Scheraga [53], el cual, reproduce la configuración trans-gauche; calcularon la función de distribución de la cavidad para n-butano disuelto en tetracloruro de carbono y hexano.

En la figura 12, se hace una comparación de $g_{\alpha\beta}(r)$ entre nuestros valores de DMPD y los obtenidos por Hsu, Pratt y Chandler [26] con RISM, hay marcadas diferencias debido a que los modelos no son iguales, el nuestro lineal y el de [26] angulado, el corrimiento del segundo pico en gAB y gBB a $r^* = 1.41$ y $r^* = 1.51$ respectivamente, en nuestros resultados, puede ser debido a que el butano lineal, no presenta la conformación trans-gauche. El punto de contacto alto en gAA con pendiente

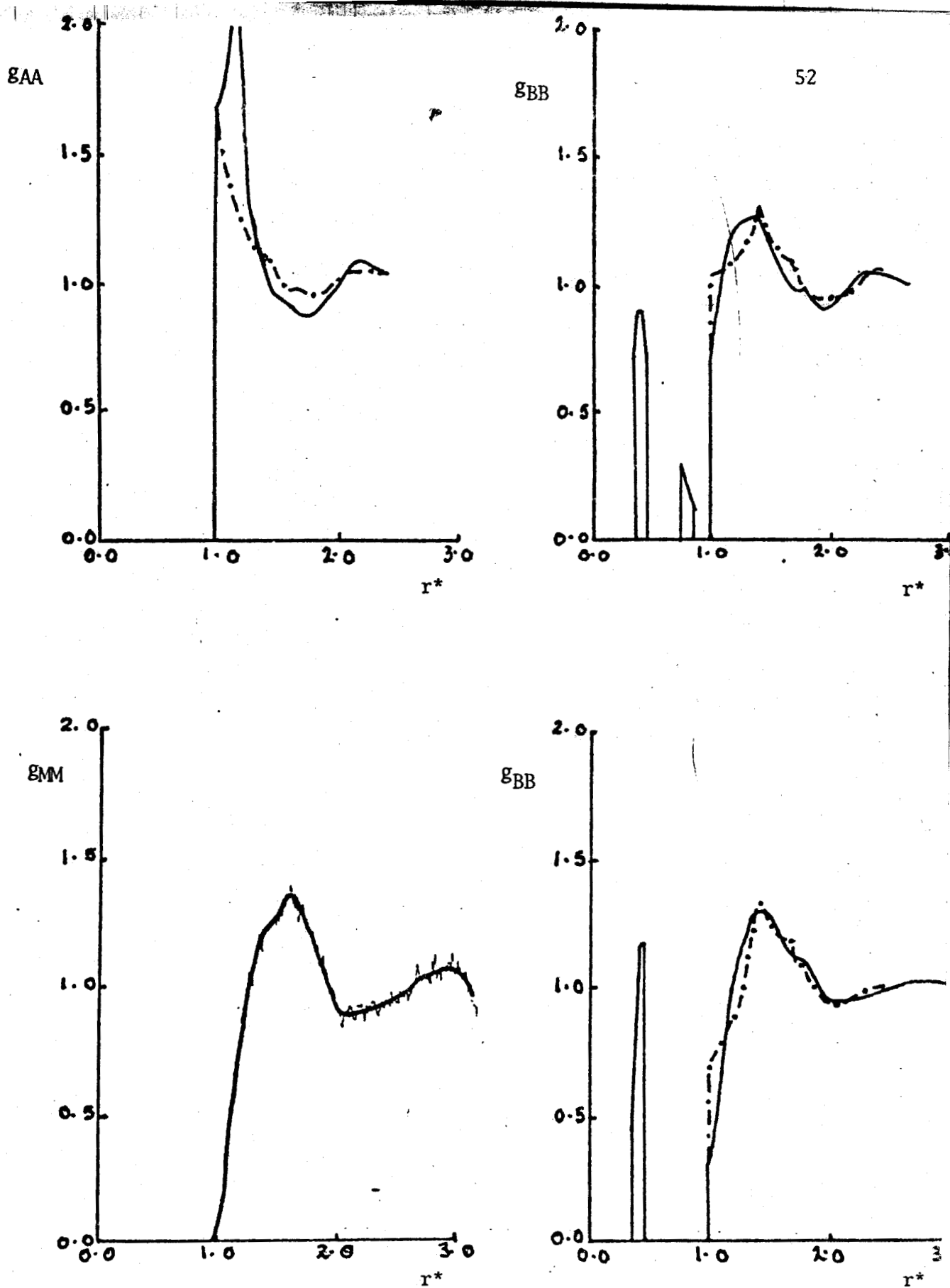
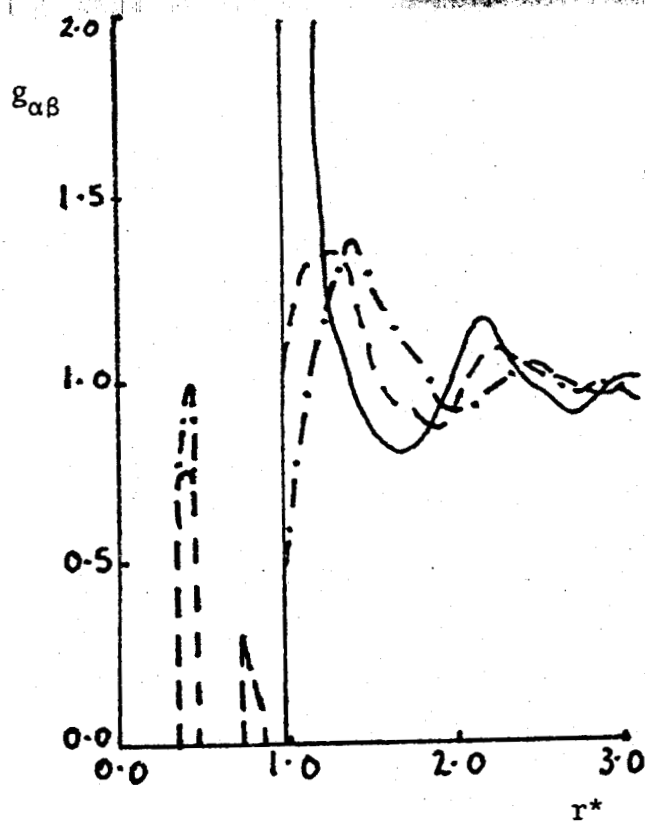
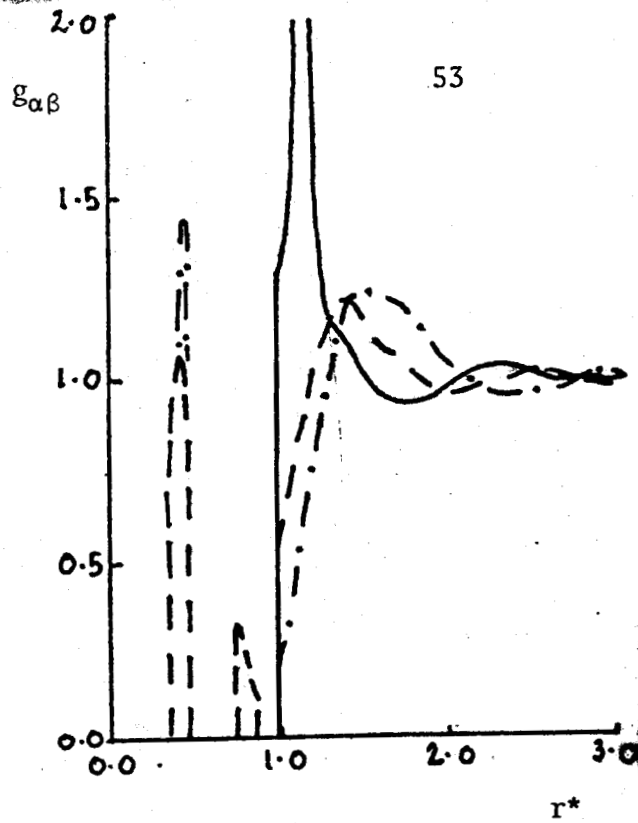


Figura 12. Funciones de Distribución Radial para C4. g_{AA} , g_{AB} , g_{BB} y g_{MM} son mostradas. (—) obtenidas por DMPD con $\rho^* = 0.30$ y $L^* = 0.81$, (—•—) como se encuentran en [26]. Las funciones intramoleculares están divididas por diez.



a)



b)

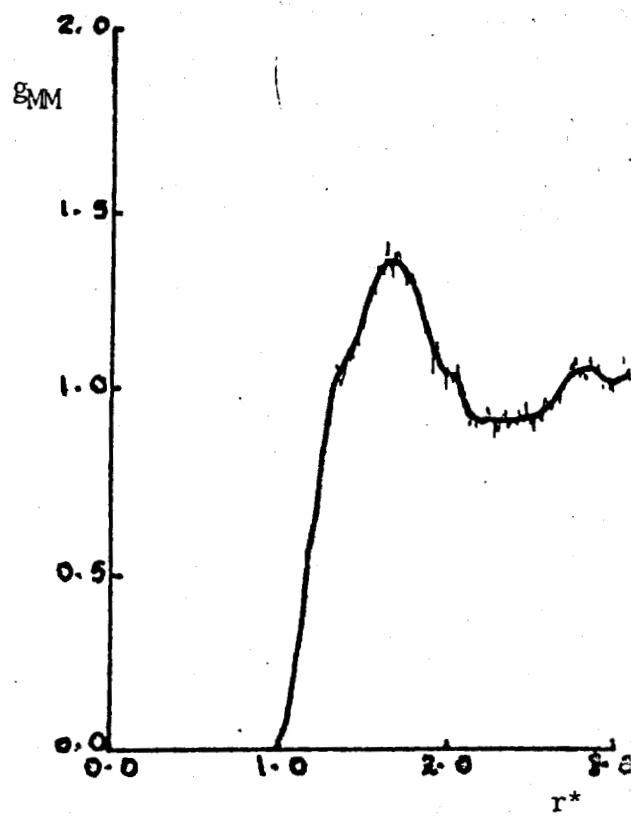
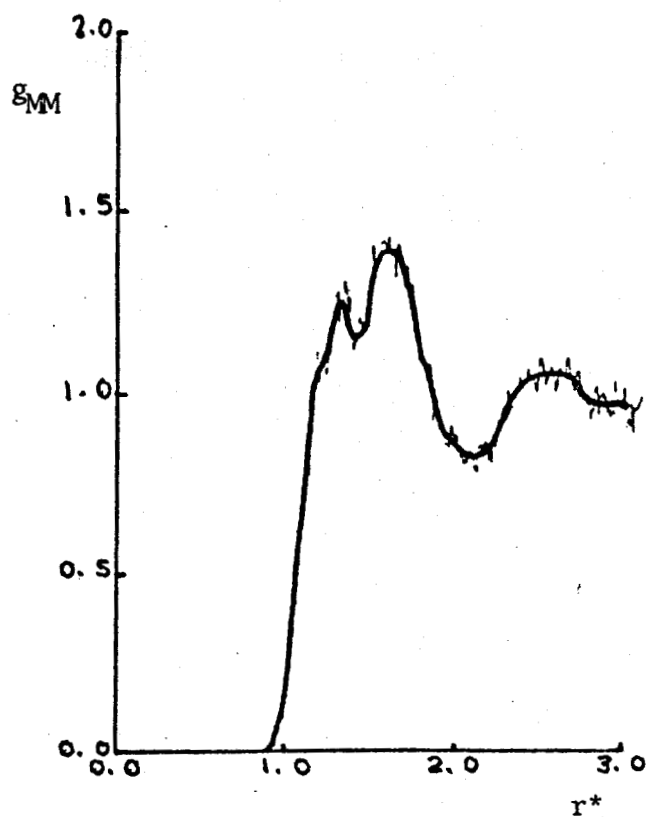
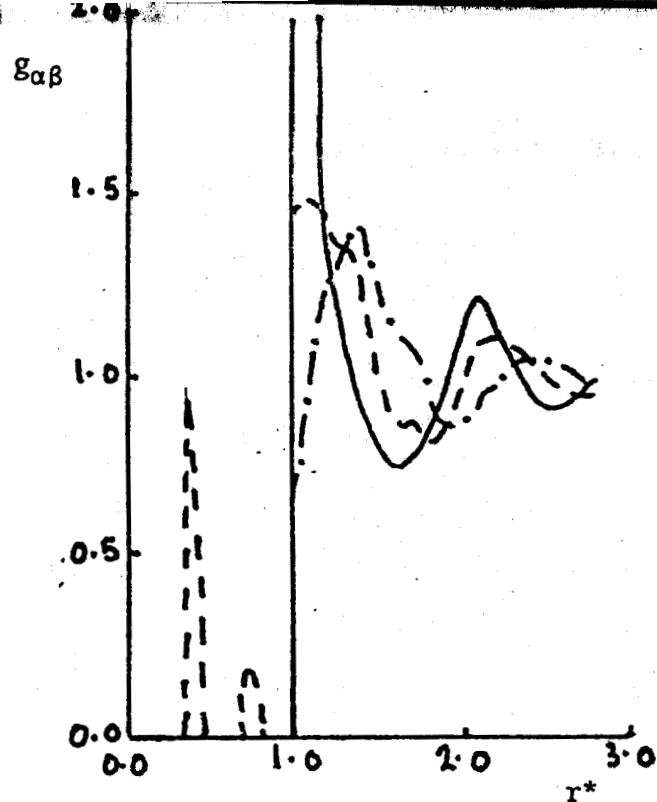
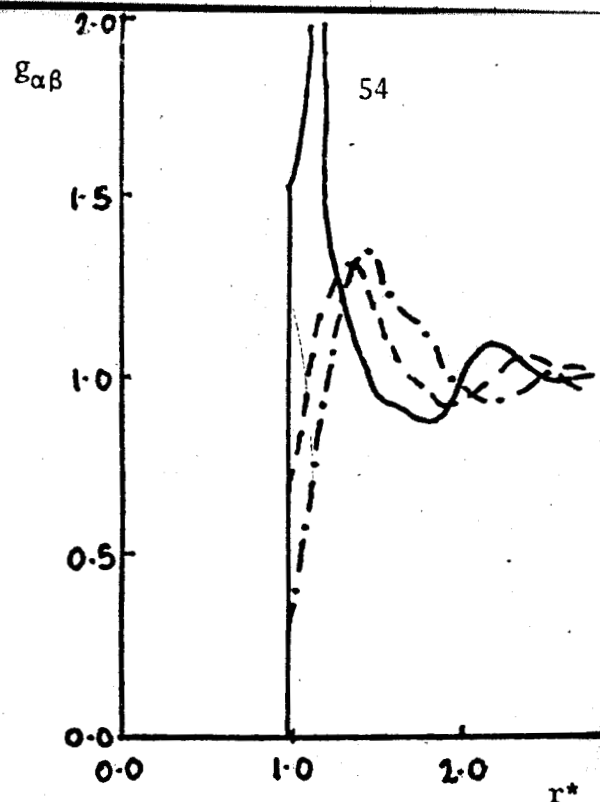


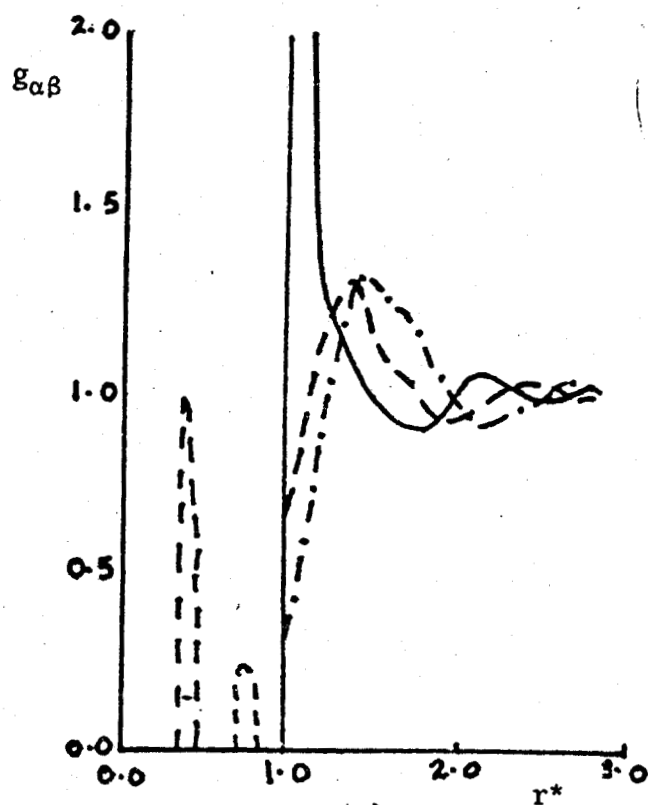
Figura 13. Funciones de Distribución Radial para C4 obtenidas con DMPD. (—) g_{AA} , (---) g_{AB} y (-.-) g_{BB} para $\rho^* = 0.35$ en a) y $\rho^* = 0.25$ en b); g_{MM} se muestra en la parte inferior en cada caso; $L^* = 0.81$. Las funciones intramoleculares están divididas por diez.



a)



b)



c)

Figura 14. Funciones de Distribución Radial para C4 obtenidas con DMPD. (—) g_{AA} , (---) g_{AB} y (-.-) g_{BB} para $\rho^* = 0.35$ en a), 0.30 en b) y 0.25 en c) con $L^* = 0.75$ en los tres casos. Las funciones intramoleculares están divididas por diez.

negativa después de $r^* = 1.0$ y bajo para g_{AB} y g_{BB} con pendientes positiva, indican, por comparación con el análisis de Lowden y Chandler [12] para moléculas lineales, que en la estructura local del butano lineal, las moléculas tienden a alinearse paralelamente unas con otras, sin embargo, para dar mas información acerca de la estructura, es necesario hacer estudios de funciones de distribución angular, los cuales, se podrán hacer en el futuro con este método de DMPD.

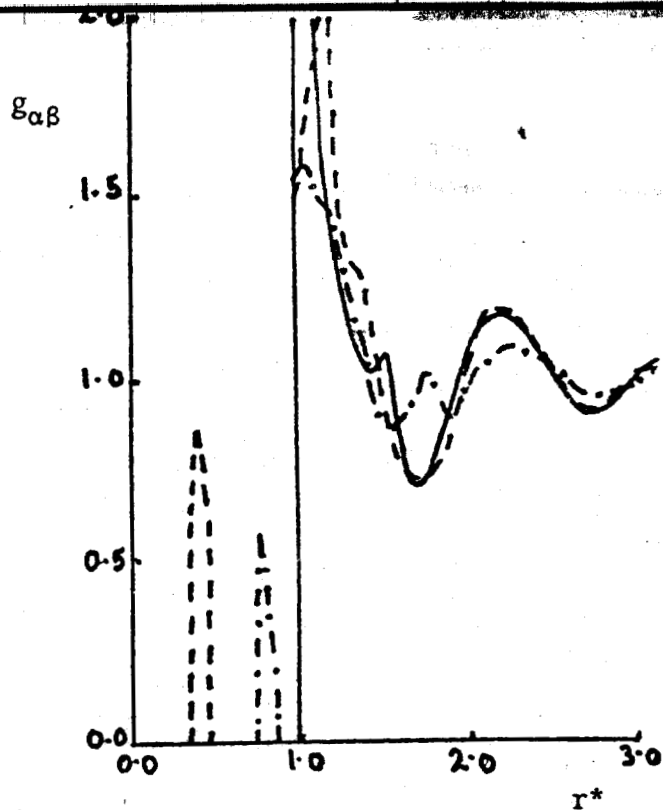
Funciones de distribución para sistemas de butano lineal a diferentes densidades, se muestran en la figura 13; la forma de ellas es muy parecida a las mostradas en la figura 12, sin embargo, se presenta en gMM de la figura 13-a dos picos bien definidos en $r^* = 1.41$ y $r^* = 1.65$.

En la figura 14 se muestran $g_{\alpha\beta}(r)$ de tres sistemas de butano lineal a diferentes densidades. En las moléculas, se mantiene la distancia entre carbonos vecinos y se reduce la distancia entre los carbonos 1-3 y 2-4 de tal forma que $L^* = 0.75$, es decir, estas moléculas son mas pequeñas en relación a los sistemas presentados con $L^* = 0.81$. No hay grandes diferencias en la forma de $g_{\alpha\beta}(r)$ para las dos L^* diferentes, hay que notar que los máximos de g_{AB} y g_{BB} , en la figura 14-a se desplazan a $r^* = 1.2$ y $r^* = 1.4$ respectivamente.

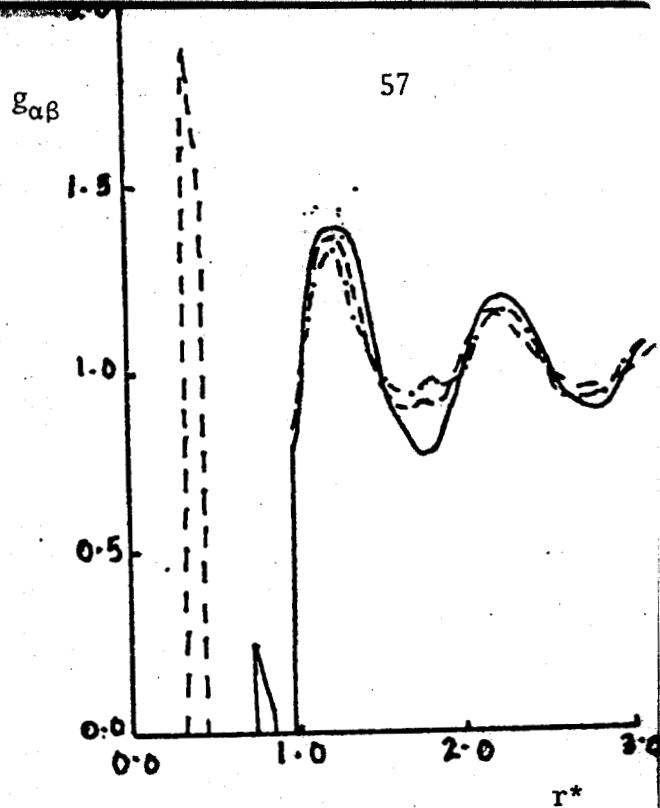
C5. Pentano

Para este sistema, no se han reportado resultados de $g_{\alpha\beta}(r)$ con los cuales podamos comparar los nuestros. En las figuras 15 a 17, se muestran las funciones de distribución radial intra e intermolecular para pentano lineal a diferentes densidades, tomando en cuenta las tres especies atómicas y la del centro de masa. Se puede observar que g_{AA} , g_{AB} y g_{AC} tienen valores elevados en el punto de contacto y pendientes negativas después de $r^* = 1.0$, mientras que g_{BB} , g_{BC} y g_{CC} los tienen bajos y con pendientes positivas.

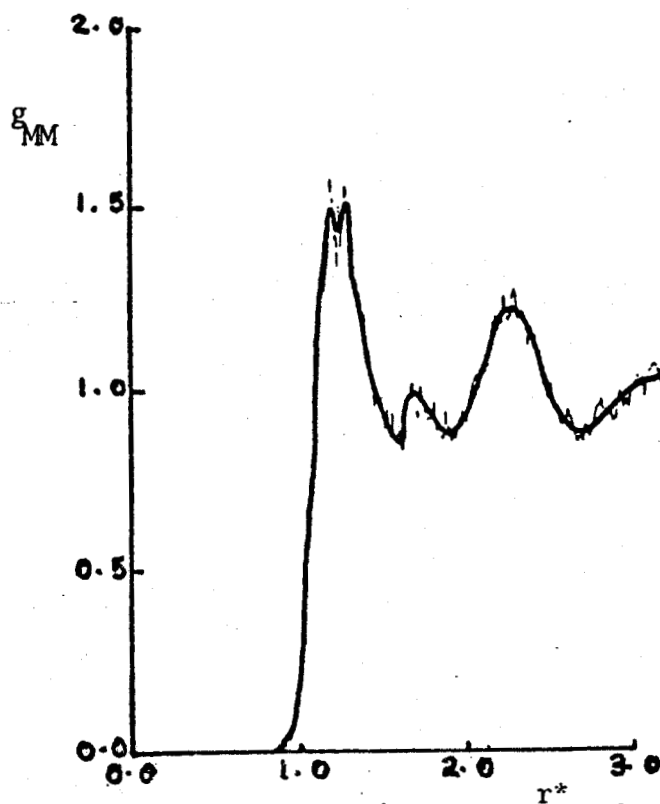
El pico de g_{AA} en $r^* = 1.5$, el de g_{AB} en $r^* = 1.15$ así como el punto de inflexión en $r^* = 1.35$ y el máximo en $r^* = 1.8$ para g_{AC} sugieren que las moléculas se acomodan paralelamente unas a otras; los máximos de gMM en $r^* = 1.3$, $r^* = 1.7$ y $r^* = 2.3$ pueden dar información de la no linealidad de las moléculas.



a)

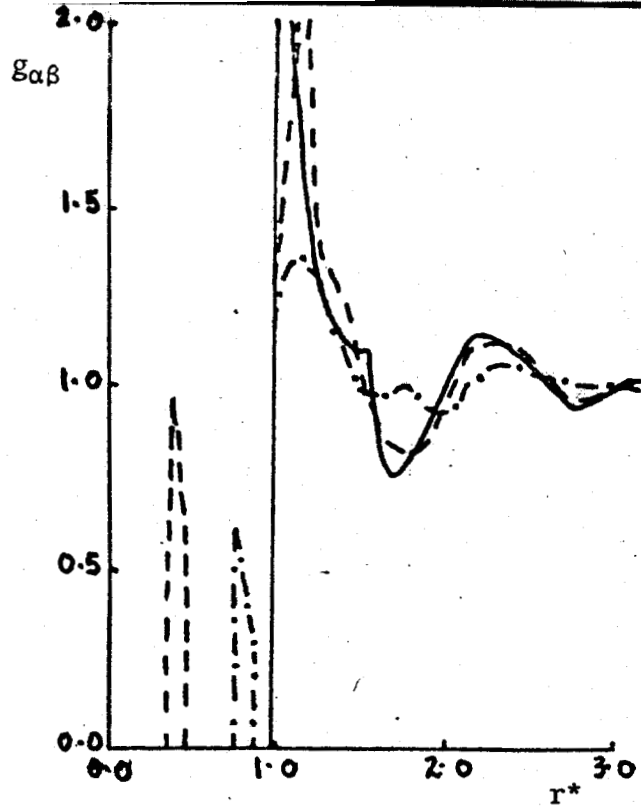


b)

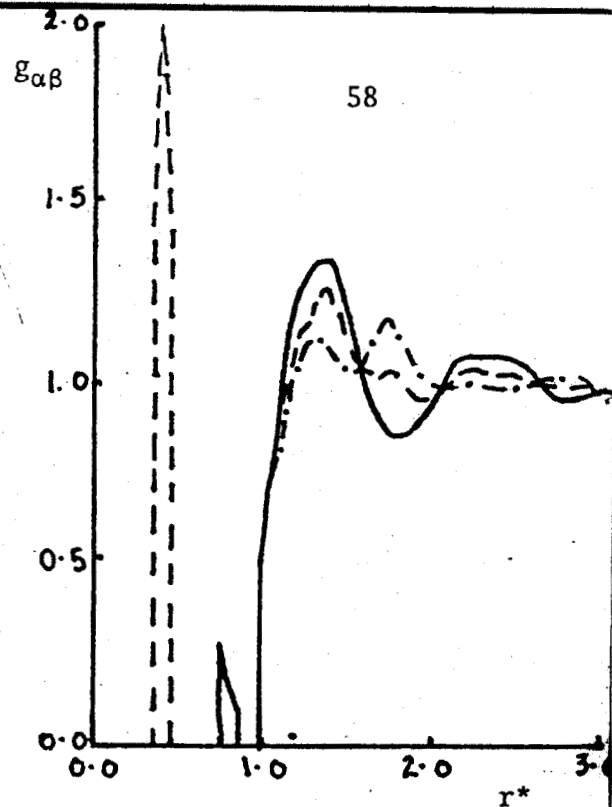


c)

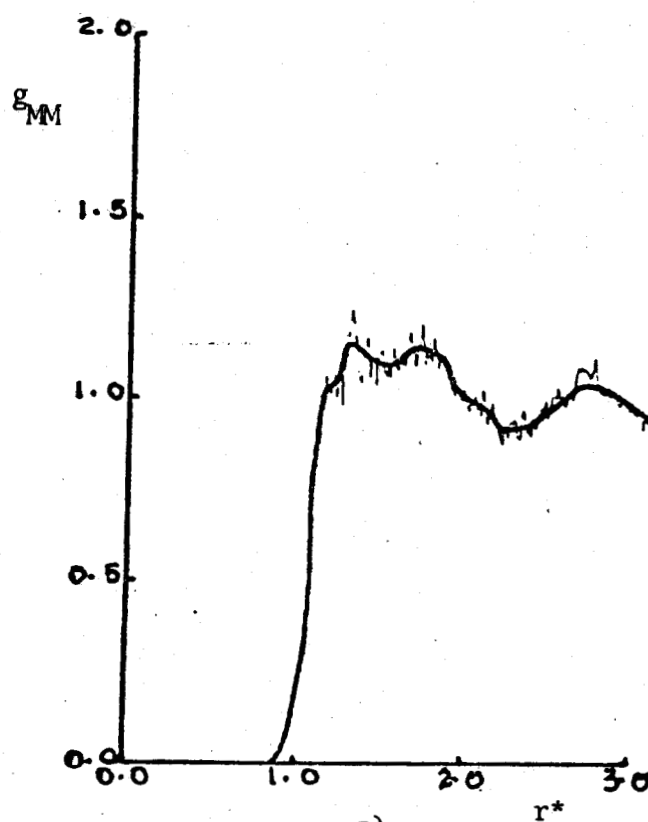
Figura 15. Funciones de Distribución Radial para C5, obtenidas con DMPD para $\rho^* = 0.32$ y $L^* = 0.81$. En a) (—) g_{AA} , (---) g_{AB} y (-·-) g_{AC} ; en b) (—) g_{BE} , (---) g_{Bc} y (-·-) g_{CC} ; g_{MM} se muestra en c). Las funciones intramoleculares están divididas por diez.



a)

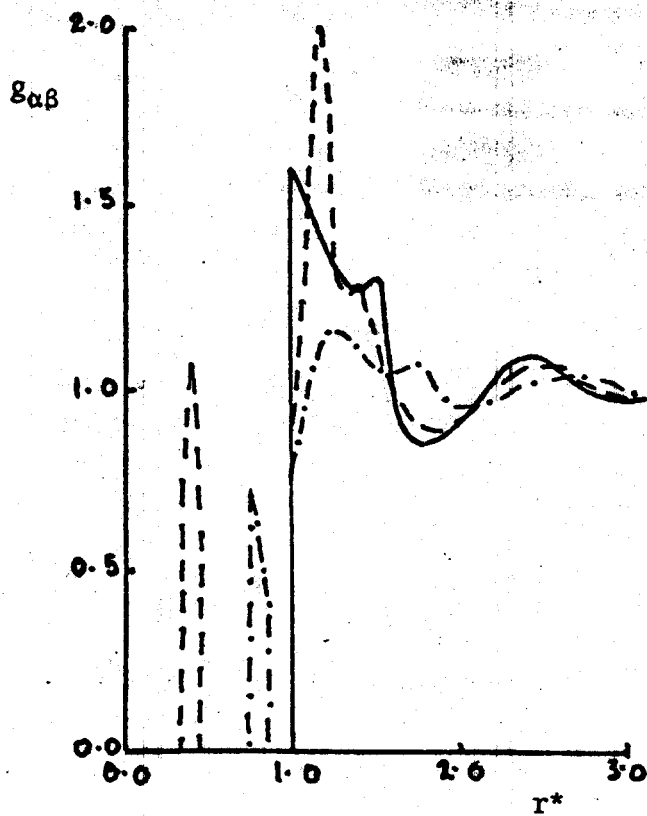


b)

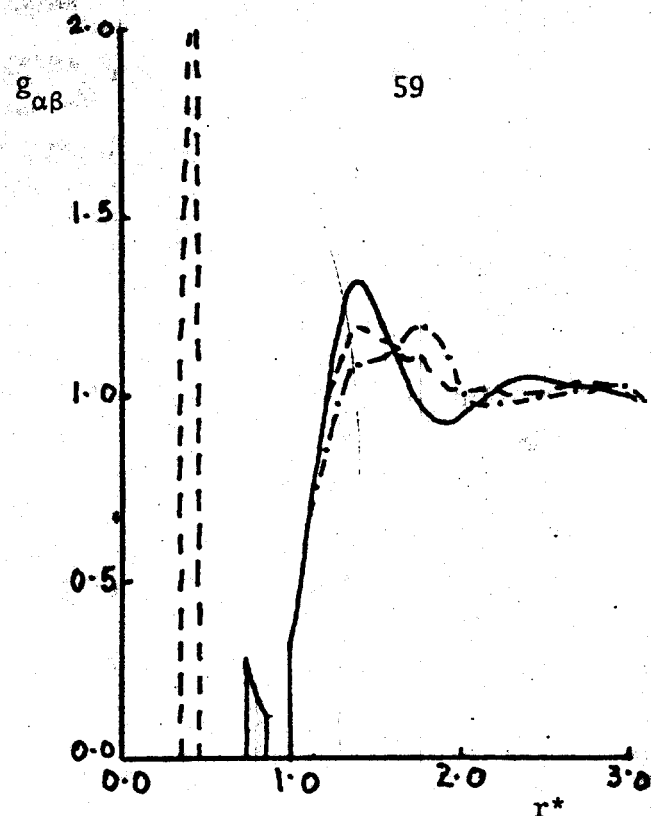


c)

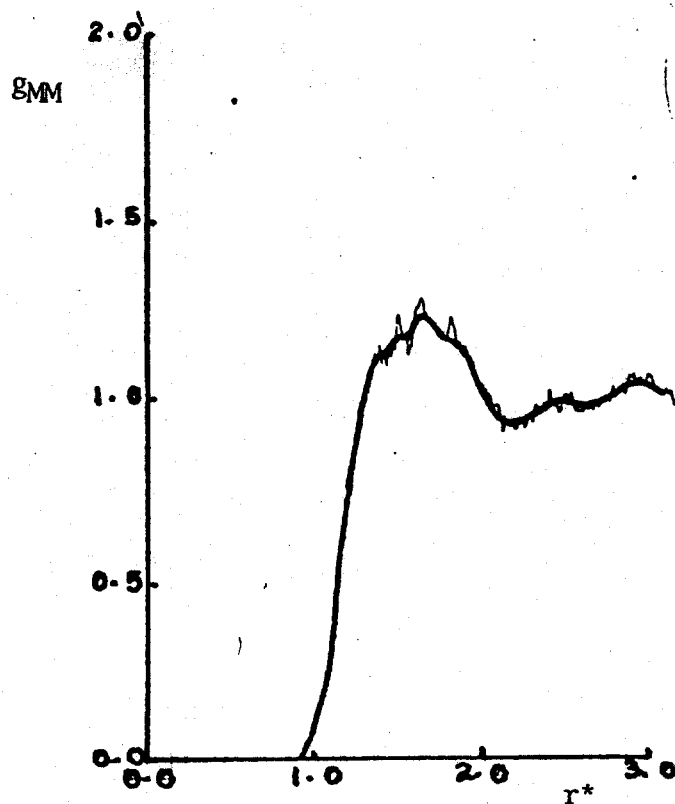
Figura 16. Funciones de Distribución Radial para CS, obtenidas con DMPD para $\rho^* = 0.30$ y $L^* = 0.81$. En a) (—) g_{AA} , (---) g_{AB} y (-.-) g_{AC} , en b) (—) g_{BB} , (---) g_{BC} y (-.-) g_{CC} ; en c) se muestra g_{MM} . Las funciones intramoleculares están divididas por diez.



a)



b)



c)

Figura 17. Funciones de Distribución Radial para C5 obtenidas con DMPD para $\rho^* = 0.25$ y $L^* = 0.81$. La descripción de las figuras es similar a las Figuras 15 y 16.

b) Tetrahédricas

TC. Tetracloruro de Carbono

El tetracloruro de carbono (CCl_4) líquido fue estudiado por Narten, Danford y Levy [54] por medio de dispersión de rayos X y proponen un modelo específico de la estructura. Posteriormente, Egelstaff, Page y Powles [55] usaron dispersión de neutrones y propusieron una estructura diferente, el modelo llamado apolo.

Lowden y Chandler [12] obtuvieron un modelo simple para la molécula de CCl_4 basados sobre esferas duras fusionadas de diámetros apropiados y resolvieron la integral RISM correspondiente, encontraron concordancia al comparar la estructura con los resultados de Narten. McDonald et al [56] estudiaron CCl_4 en fase condensada, asumiendo que las interacciones moleculares pueden ser representadas por sitios Lennard-Jones coincidentes con los núcleos atómicos. Sin considerar la interacción octopolo-octopolo, obtuvieron resultados muy buenos para $g_{\text{C-C}}$ y $g_{\text{C-Cl}}$ y buenos para $g_{\text{Cl-Cl}}$ al comparar sus valores con los de Lowden y Chandler [12].

Para simular nuestro modelo de CCl_4 con DMPD, usamos las dimensiones reportadas por Lowden y Chandler [12] para resolver RISM. Se tienen tres tipos diferentes de potencial, para C-C, C-Cl y Cl-Cl como se muestra en la figura 1-c. Los resultados obtenidos con DMPD se muestran en las figuras 18-19.

En la figura 18 se comparan $g_{\text{Cl-Cl}}$, $g_{\text{C-Cl}}$ y $g_{\text{C-C}}$ obtenidos por DMPD con aquellos de [12] con $\rho^* = 0.24$; no se reportan valores con los cuales comparar gMM.

Los valores obtenidos por DMPD y los de [12] son muy parecidos, teniendo mayor diferencia en el punto de contacto de $g_{\text{Cl-Cl}}$, sin embargo, apoya las conclusiones dadas por Lowden y Chandler, las cuales a su vez concuerdan con las de Narten, en cuanto a la estructura local del líquido y contradicen a las de Egelstaff, Page y Powles.

En la figura 19 a) se presenta un sistema con $\rho^* = 0.20$ y en la figura 19 b) otro con $\rho^* = 0.15$ ambos con $L = 0.52$. Se pueden observar los cambios esperados, tal como la disminución del punto de contacto en la función intermolecular y el incremento de la función intramolecular cuando disminuye la densidad, como es explicado en la sección de C3.

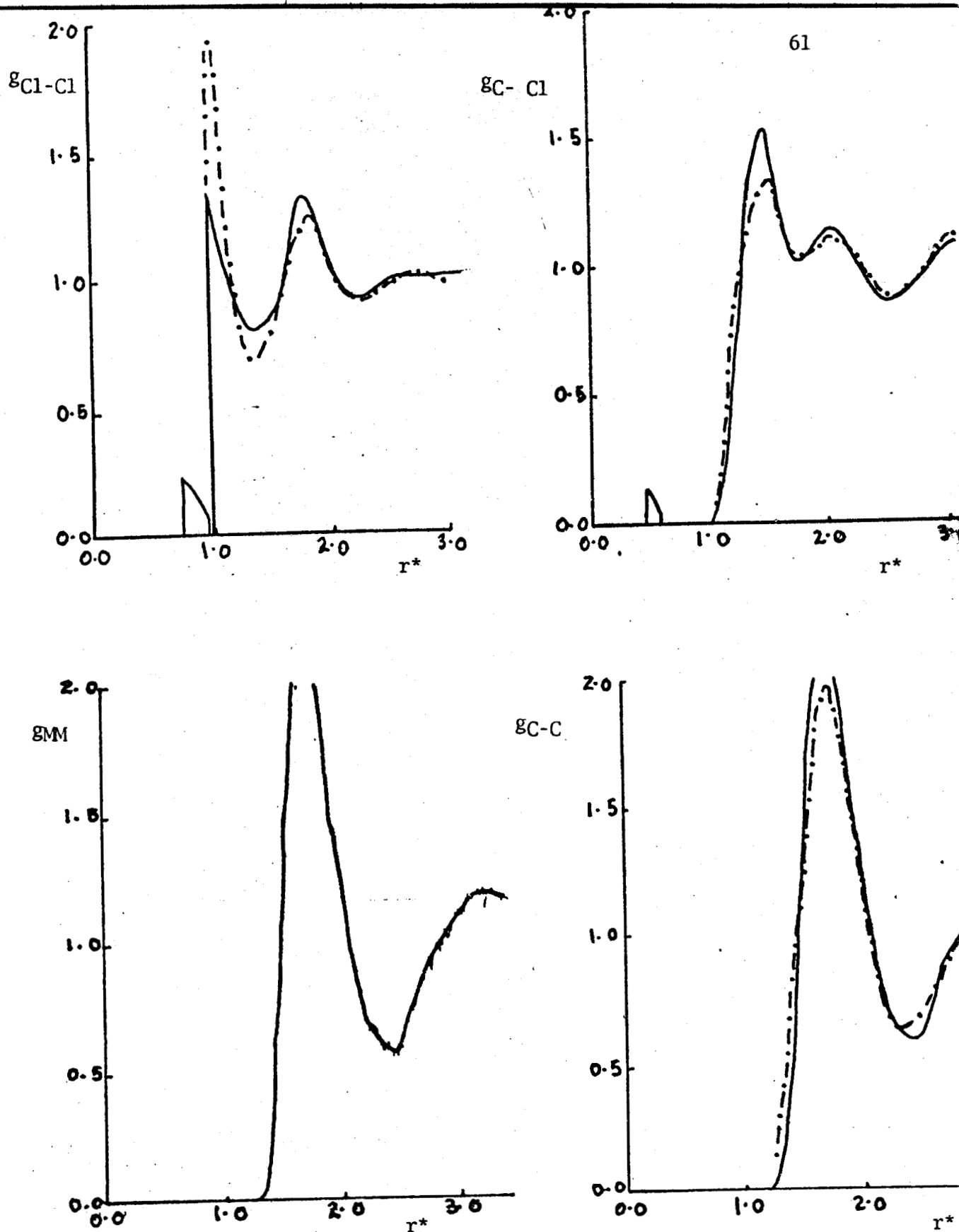
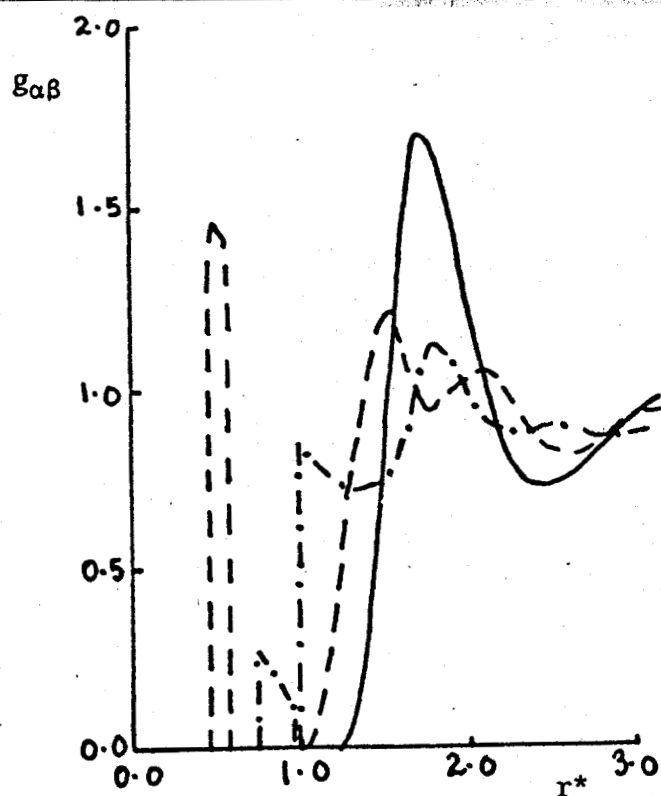
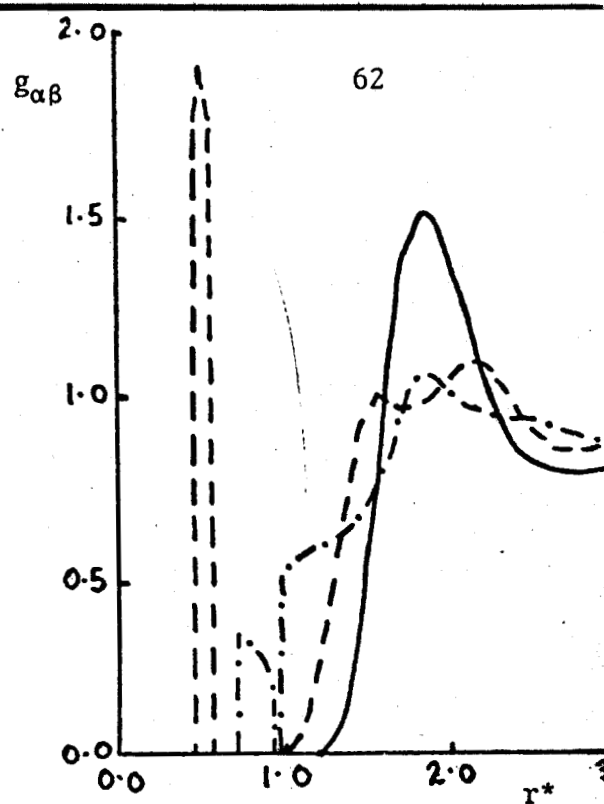


Figura 18. Funciones de Distribución Radial para TC. (—) obtenidas con DMPD y (---) por RISM [12], se muestran g_{Cl-Cl} , g_{C-Cl} , g_{C-C} y g_{MM} ; las funciones intramoleculares son divididas por diez.



a)



b)

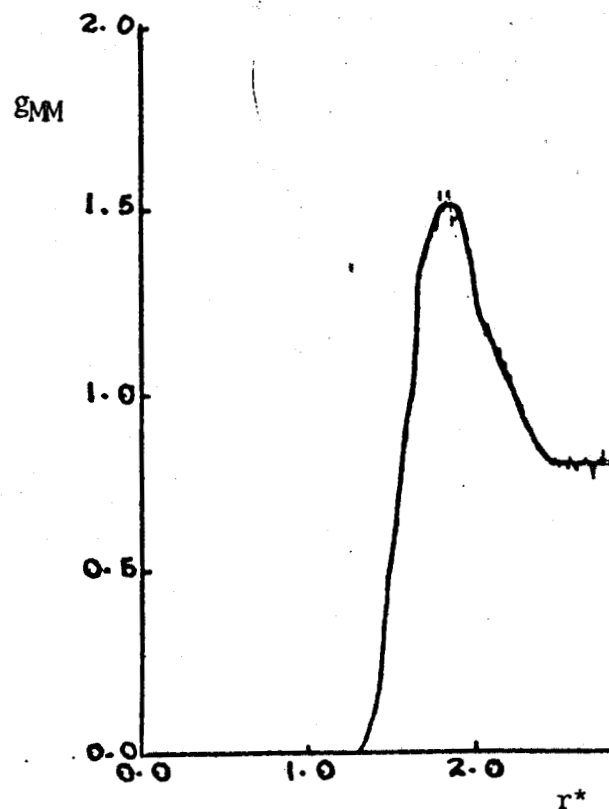
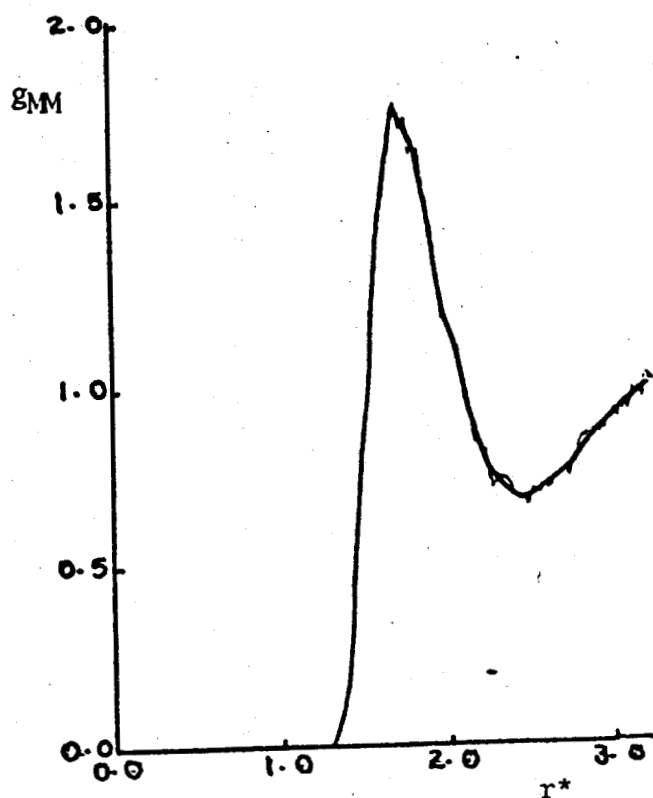


Figura 19. Funciones de Distribución radial para TC obtenidas con DMPD. (—) g_{Cl-Cl} , (---) g_{C-Cl} y (-.-) g_{C-C} para $\rho^* = 0.20$ en a) y $\rho^* = 0.15$ en b); g_{MM} de cada una se muestra en la parte inferior, $L^* = 0.52$. Las funciones intramoleculares están divididas por diez.

c) Hexagonales

BEN. Benceno

Con el objeto de estudiar las propiedades dinámicas y estructurales del benceno, se han desarrollado cálculos con técnicas experimentales así como con simulación por computadora.

Narten [57], a partir de 1968, ha proporcionado una buena cantidad de datos experimentales para benceno en fase líquida, todos ellos basados en estudios de difracción de rayos X.

En 1974, Lowden y Chandler [12], calcularon las funciones de distribución radial átomo-átomo y molécula-molécula, así como el factor de estructura resolviendo la ecuación integral RISM, hacen un análisis detallado de la estructura local de las moléculas para benceno líquido.

Cálculos de MC de la estructura de benceno líquido son desarrollados en 1976 por Evans y Watts. [58]. El potencial de interacción es del tipo Lennard-Jones y los sitios son localizados a distancia de un tercio del enlace C-H; el hexágono formado por estos sitios tiene lados $B = 1.756$ y el diámetro de cada grupo CH es $\sigma = 3.5$ A, hay que notar que B no corresponde a la longitud del enlace C-C, cuya magnitud es $L_{C-C} = 1.395$ A; la longitud de enlace para C-H es 1.108 A.

En [58] reportaron las funciones de distribución radial grupo CH-grupo CH, centro de masa-grupo CH y la distribución para el centro de masa, con este modelo, encontraron diferencias con relación a los valores de Lowden y Chandler, sobre todo en la función de distribución del centro de masa gMM.

En los resultados de EW, que se muestran con línea discontinua en la figura 21, tiene dos puntos de inflexión, en $r^* = 1.14$ y $r^* = 1.51$, el pico principal, esta en $r^* = 1.83$ y el valor del mínimo en $r^* = 2.28$.

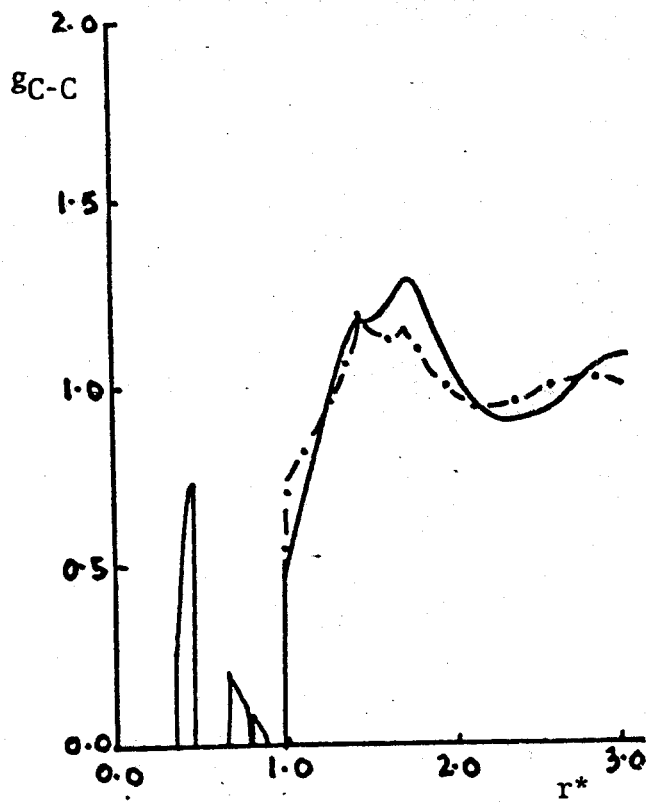
Los valores de Lowden y Chandler para gMM, que se muestran en la figura 20 b y 20 d con línea discontinua, no tienen puntos de inflexión, el pico principal esta en $r^* = 1.57$ y el mínimo en $r^* = 2.20$. La función de distribución grupo CH-grupo CH de EW y gC-C de Lowden y Chandler son muy parecidos.

Claessens, Ferrario y Ryckaert [59] en 1983, desarrollaron un cálculo de DM para benceno líquido usando tres tipos de potencial, el primero, fue el mismo LJ usado por EW, en el segundo, los sitios LJ coinciden con los núcleos de carbono, y el tercero, es similar al segundo, sólo que en el centro del hexágono, se coloca un cuadrupolo puntual; para los tres modelos usaron $L_{c-c} = 1.41$ Å y $L_{c-H} = 1.08$ Å. Calcularon en todos los casos, la función intermolecular gC-C y la del centro de masa gMM. Compararon con los valores experimentales de Narten y concluyeron que con el potencial del tercer modelo se explica mejor la estructura perpendicular de las moléculas propuesta por Narten.

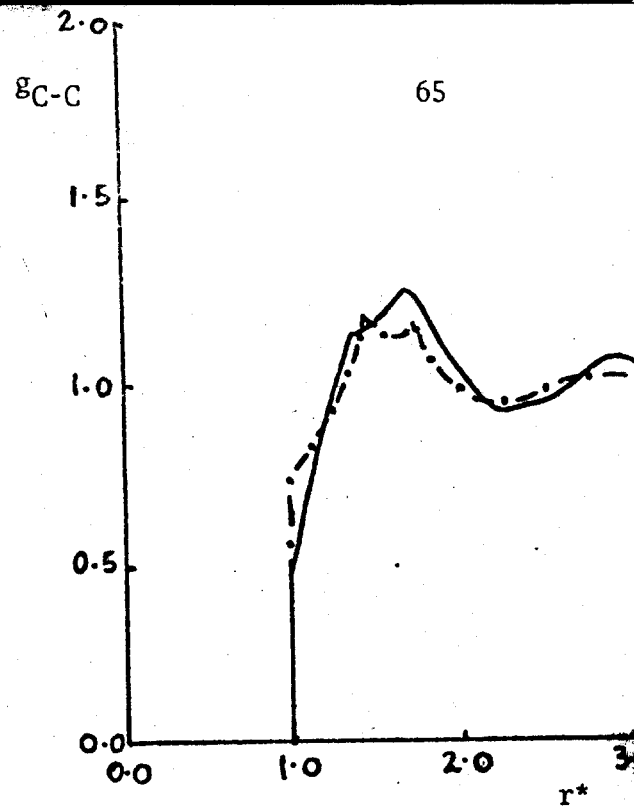
En este trabajo, hacemos una simulación de DMPD para benceno usando las mismas dimensiones que Lowden y Chandler [12], el grupo CH se representa como una esfera de diámetro $\sigma = 3.4$ Å y la distancia carbón-carbón $L_{c-c} = 1.40$ Å, el potencial de interacción y sus parametros se muestran en la figura 1 b.

Al comparar los resultados gC-C de DMPD con los de Lowden y Chandler en la figura 20 a, se ve que el valor de $r^* = 1.45$ y $r^* = 1.78$, en los cuales se encuentran los picos, es el mismo para ambos modelos, sólo que la forma que tienen está invertida, el primer pico en los datos de Lowden y Chandler es mas alto que el segundo. Con nuestros resultados de DMPD, ocurre lo contrario; nuestro punto de contacto es mas bajo. En la figura 20 b se muestran los resultados de gMM para el mismo modelo, la forma de las curvas es muy parecida, la diferencia fundamental se encuentra en el desplazamiento del máximo, de $r^* = 1.56$ para Lowden y Chandler a $r^* = 1.74$ para DMPD, creimos que este efecto era debido a la flexibilidad que tenía la molécula, por lo cual diseñamos una corrida con las mismas características que la anterior, pero con la longitud de los pozos de potencial disminuidos a la mitad, es decir, $f^* = 0.05$ y haciendo $L^* = 0.82$; con esto obtenemos una molécula menos flexible y mas pequeña.

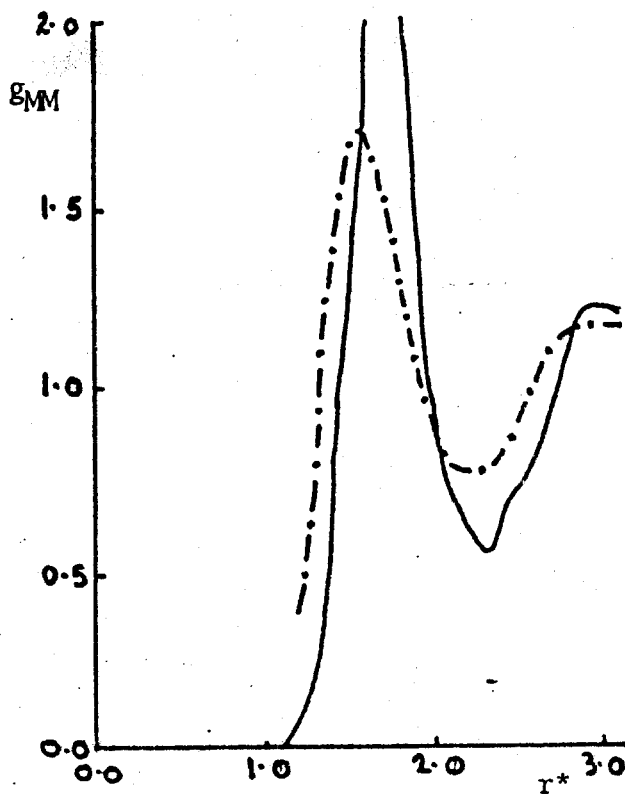
En la figura 21 a-b, se comparan gMM de DMPD para el primer y segundo modelo, con los resultados de Evans y Watts [58], tienen un gran parecido, los puntos de inflexión corresponden mas o menos a los mismos valores de r^* , aunque con diferentes valores de gMM. El máximo principal de los datos de DMPD en ambas figuras, está desplazado a la izquierda de los resultados de EW, esto puede ser debido a las mayores dimensiones del diámetro C-C que usan.



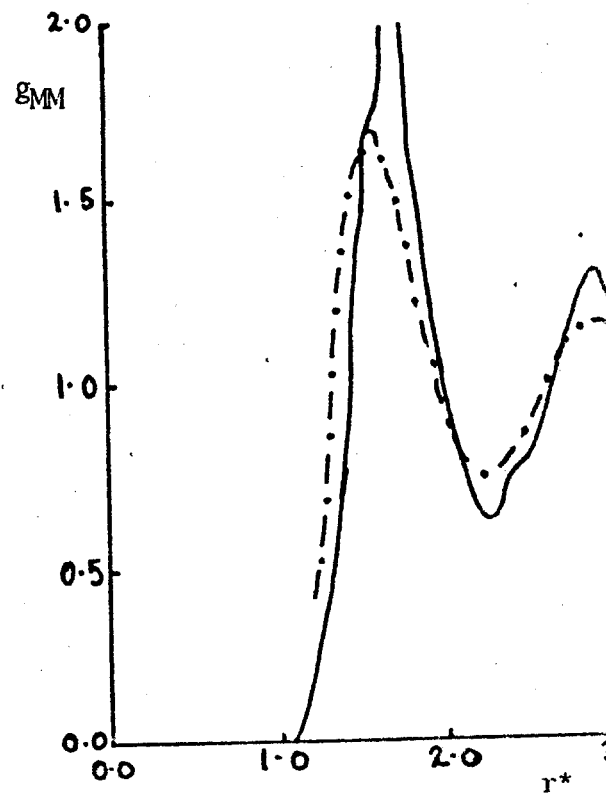
a)



c)



b)



d)

Figura 20. Funciones de Distribución Radial para BEN. (—) obtenidas por DMPD y (---) por RISM [121]. En a) se muestra g_{C-C} y en b) g_{MM} con $L^* = 0.83$; g_{C-C} se ilustra en c) y en d) g_{MM} para $L^* = 0.82$.

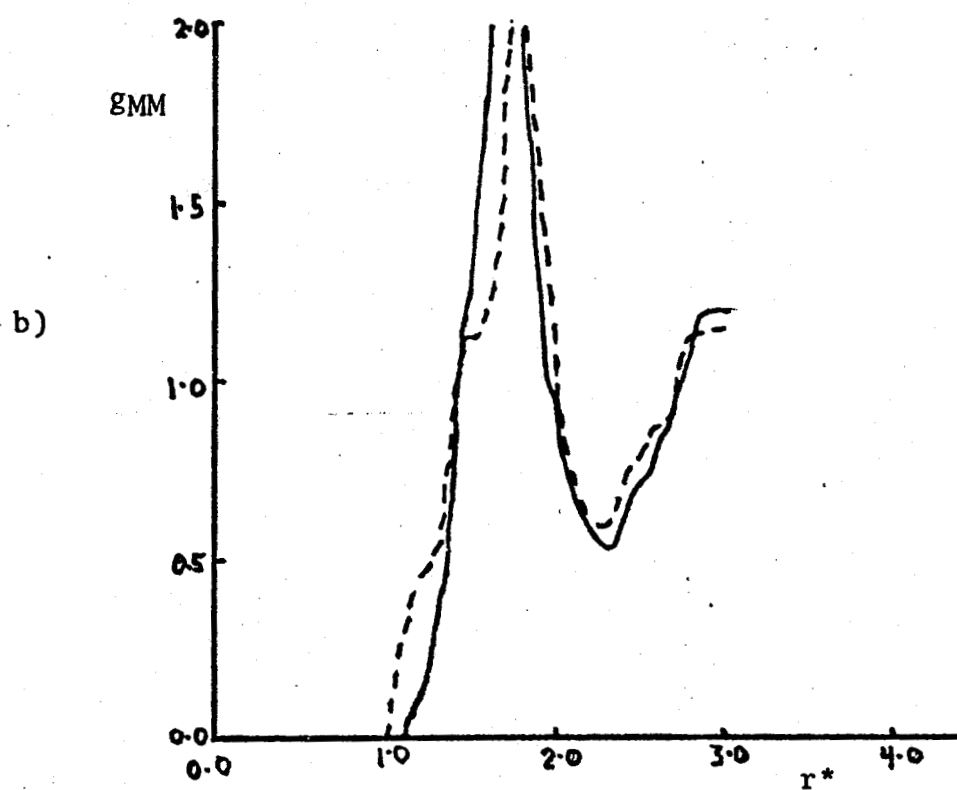
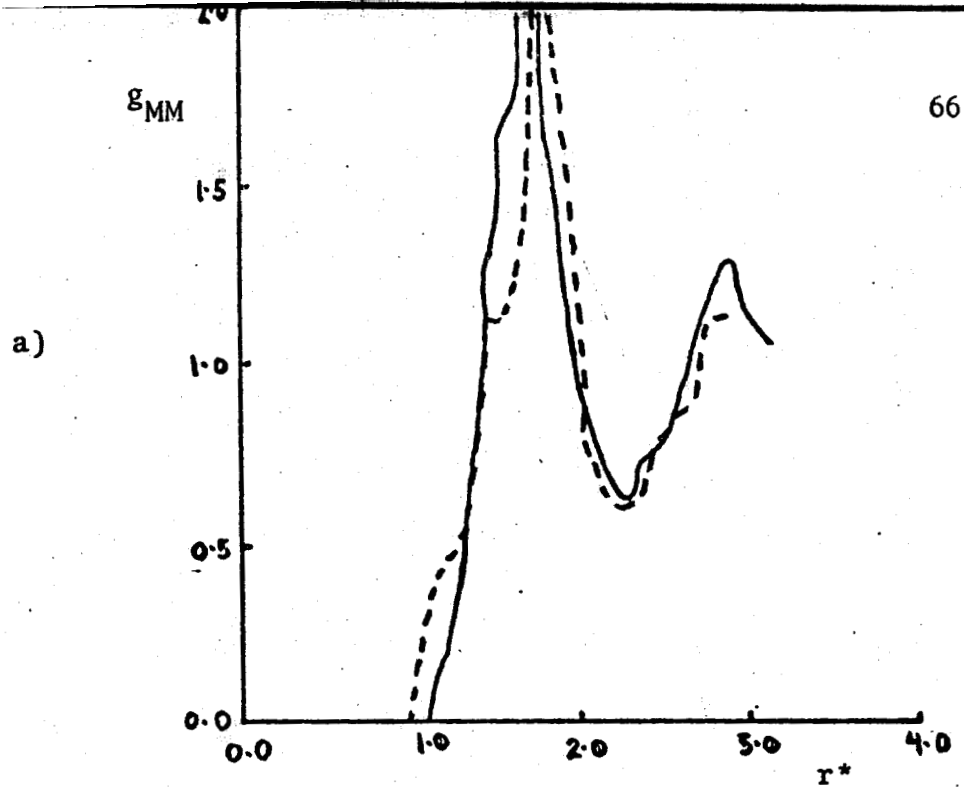


Figura 21. Funciones de Distribución Radial para BEN. obtenidos por DMPD y (---) por MC [56]. En a) se muestra g_{MM} con $L^* = 0.83$ y en b) g_{MM} con $L^* = 0.82$.

VI. ANALISIS DE LA FLEXIBILIDAD

En esta sección, se da una breve descripción de los factores que intervienen en la flexibilidad de las moléculas, en particular para la molécula de benceno y una molécula lineal.

La cantidad $f^* = (\sigma_{e_{ii}} - \sigma_e) / \sigma_e$ con $i = 1, 3, \dots, Nd-1$, es un parámetro ajustable al potencial definido por la ecuación (2.1) y tiene como finalidad, variar la anchura del pozo de potencial, la cual se incrementa con el aumento en f^* .

En general, la flexibilidad de una molécula, va a depender de f^* ; será totalmente rígida si $f^* \rightarrow 0$ y lo contrario si $f^* \rightarrow 1$.

Por flexibilidad, se entiende la capacidad que tienen los átomos de una molécula a vibrar dentro de ella, la vibración se favorece si $f^* \rightarrow 1$.

Para analizar la vibración, se eligen dos sistemas, una cadena lineal de tres átomos y una molécula de benceno. Estos sistemas se encuentran marcados con (+) en la tabla 2; se hacen dos corridas de cada sistema con la misma ρ^* , una con $f^* = 0.1$ y otra con $f^* = 0.05$. Para tener una idea mas clara de la forma de las moléculas, se hace una rotación de ejes coordenados en la molécula, empleando los ángulos de Euler para tener una figura en el plano, el procedimiento es general para cualquier sistema [60] y aunque es un procedimiento estandar, lo reproducimos aquí por claridad.

Primero se fija el centro de coordenadas en el centro de masa de la molécula, se elige al azar un átomo a y se hace una rotación alrededor del eje Z un ángulo φ , ver figura 22 a. El ángulo lo se determina a partir de las coordenadas de cada átomo en el plano XY, como se indica:

$$\sin \varphi = y / R_{xy} \quad (6.1)$$

$$\cos \varphi = x / R_{xy} \quad (6.2)$$

$$R_{xy} = \sqrt{x^2 + y^2} \quad (6.3)$$

si $U = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$ son las coordenadas del punto inicial, entonces:

$$U' = A U \quad (6.4)$$

determina las coordenadas del punto después de la rotación,

donde A es la matriz de rotación dada por:

$$A = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

Después, se efectúa una rotación alrededor del eje Y' un ángulo θ , ver figura 22 b. De la figura, determinamos θ en el plano ZX'.

$$\sin \theta = z/R \quad (6.6)$$

$$\cos \theta = R_{xy}/R \quad (6.7)$$

$$R = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (6.8)$$

Las coordenadas de este nuevo punto son:

$U'' = B A U$ con B la matriz de esta segunda rotación, dada por:

$$B = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (6.9)$$

es decir:

$$\begin{pmatrix} X'' \\ Y'' \\ Z'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta \cdot \cos \varphi & \cos \theta \cdot \sin \varphi & \sin \theta \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ -\sin \theta \cdot \cos \varphi & -\sin \theta \cdot \sin \varphi & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \quad (6.10)$$

Con estas dos rotaciones, se tiene al eje X'' en la línea que une al centro de masa de la molécula con las coordenadas del átomo a a una distancia R. Se elige un átomo b en la molécula y se hace una rotación alrededor del eje X'' un ángulo α en el plano ZY para asegurar que la molécula quede proyectada en el plano XY. El átomo a, queda colocado en el punto (X, 0) como puede verse en la figura 22.c.

El ángulo es calculado por :

$$\sin \alpha = z/R_{yz} \quad (6.11)$$

$$\cos \alpha = y/R_{yz} \quad (6.12)$$

$$R_{yz} = \sqrt{y^2 + z^2} \quad (6.13)$$

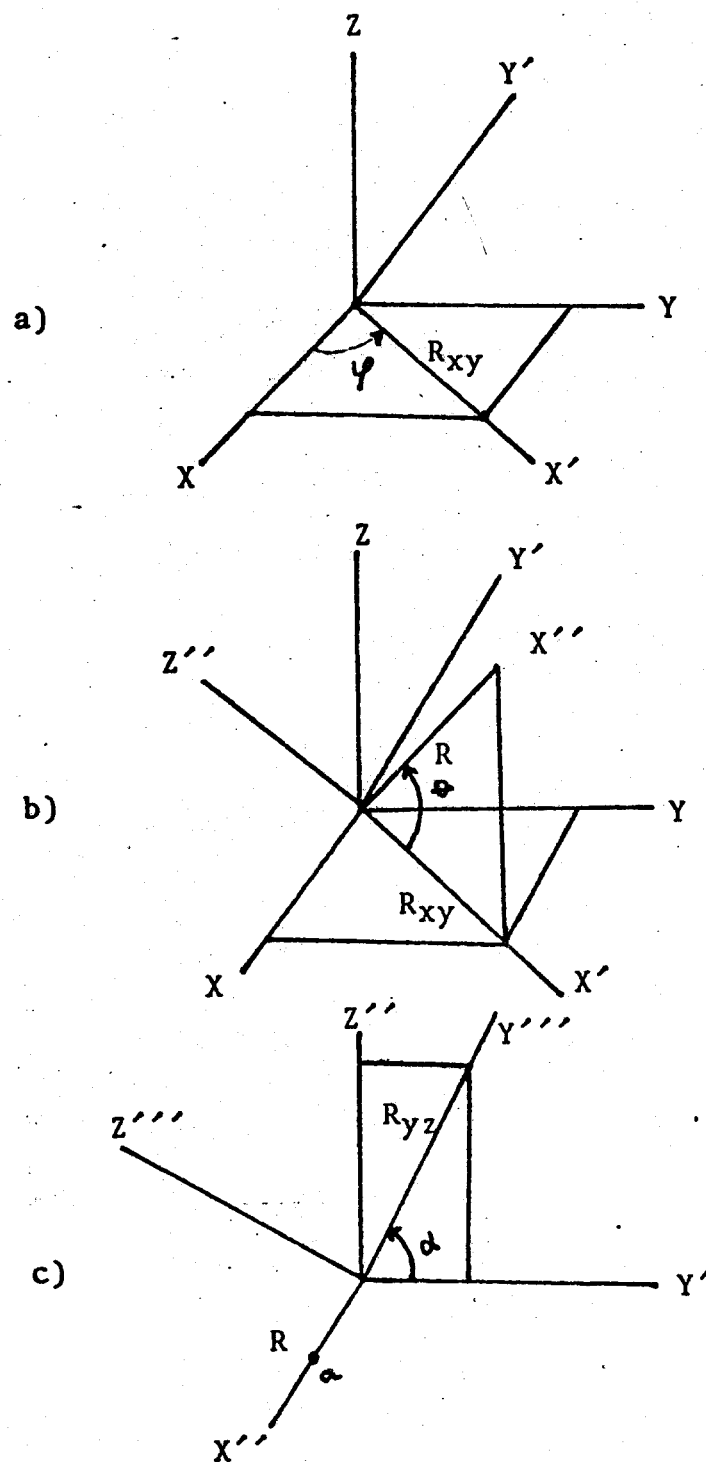


Figura 22. Sistemas de coordenadas en los cuales se ilustran las rotaciones efectuadas en la molécula lineal y la de benceno.

Las coordenadas de este último punto son :

$$U''' = C B A U$$

con

$$C = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & \sin \alpha \\ 0 & -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (6.14)$$

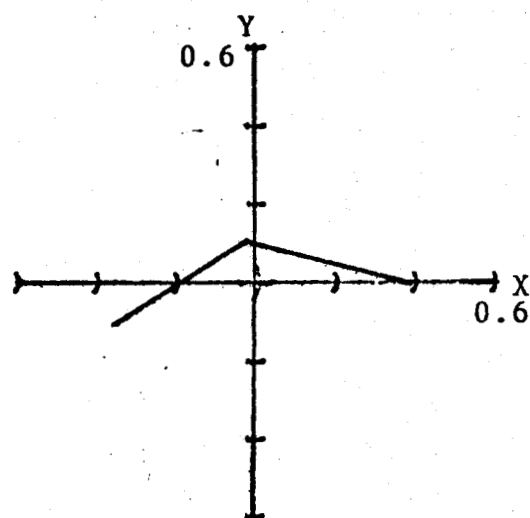
con estas rotaciones hechas, se pueden graficar los puntos en el plano $X'''Y'''$.

Para obtener las gráficas de la forma de las moléculas, se elige al azar una de ellas y se efectúan las rotaciones correspondientes como se indicó anteriormente.

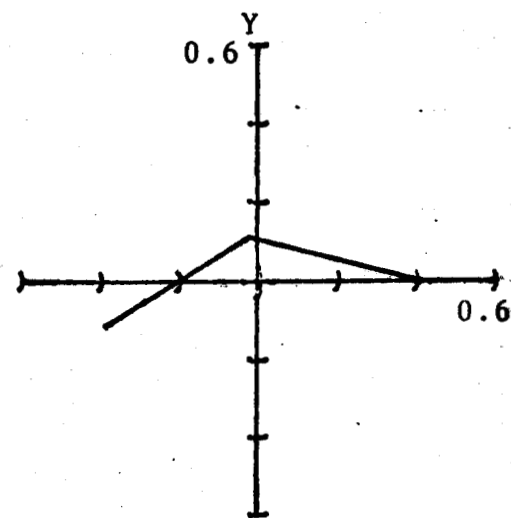
Para la molécula lineal de tres átomos y para el benceno sus gráficas se muestran en la figura 23 y 24 respectivamente. En la figura 23 a-b, se muestran las gráficas de las moléculas lineales con $f^* = 0.1$ y en 23 c-d las de $f^* = 0.05$. en la figura 24 a-b se presentan las moléculas de benceno con $f^* = 0.1$ y en 24 c-d las de $f^* = 0.05$. La deformación de las moléculas es mayor en el primer caso, lo cual implica, que los átomos se mueven mas facilmente dentro de la molécula.

La flexibilidad no tiene mucha influencia en la forma de las funciones de distribución, como puede compararse en la figura 20 para el benceno; para la molécula lineal, $g_{\alpha\beta}(r)$ no sufre ninguna variación, los resultados son practicamente los mismos que los mostrados en la figura 9. Sin embargo, si hay una disminución apreciable en el factor de compresibilidad, como puede verse en la figura 3 y 7.

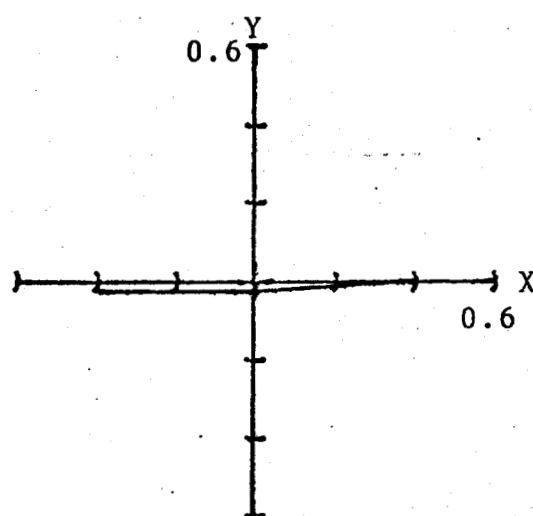
Esta es una forma cualitativa de atacar el estudio de flexibilidad, habra que desarrollar un método cuantitativo en el futuro, tal vez por medio del estudio en las longitudes y ángulos entre los átomos durante la ejecución de la de la dinámica .



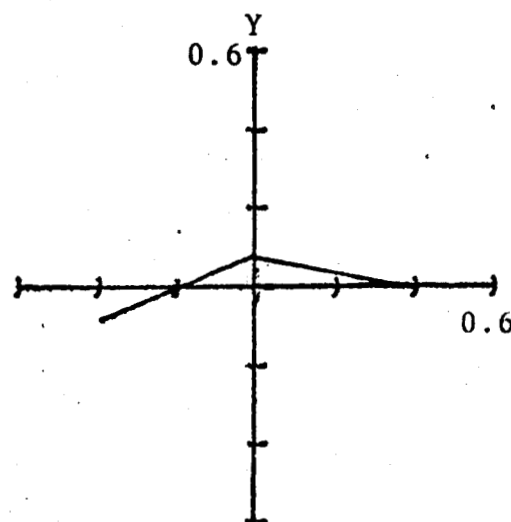
a)



b)

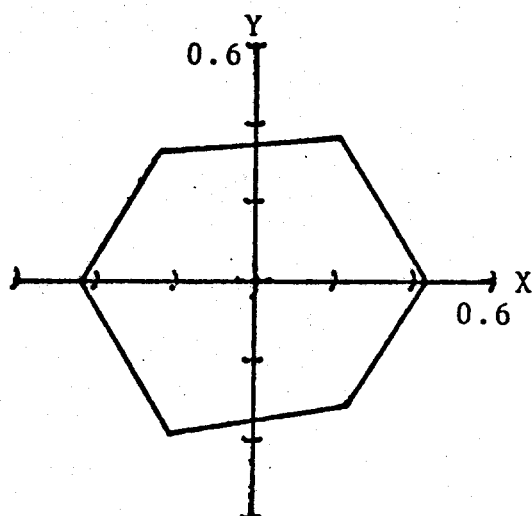


c)

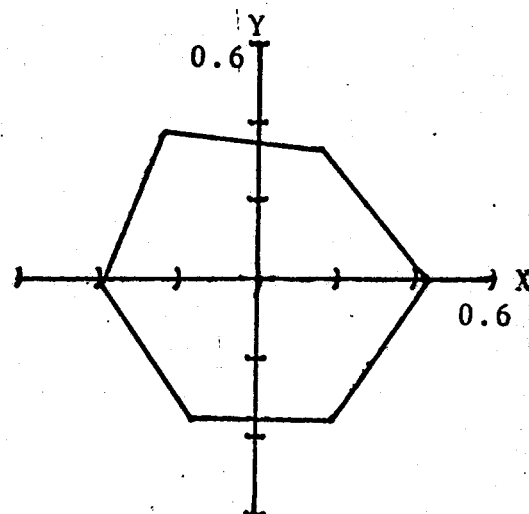


d)

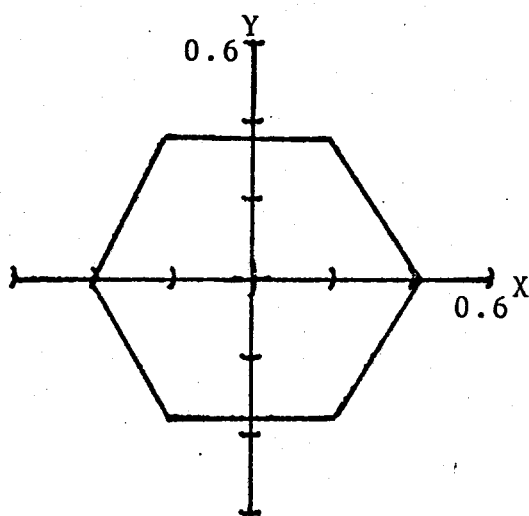
Figura 23. Moléculas lineales con $L^y = 0.81$ y $f^* = 0.1$ son mostradas en a) y b); en c) y d) se muestran aquellas con $L^y = 0.81$ y $f^* = 0.05$.



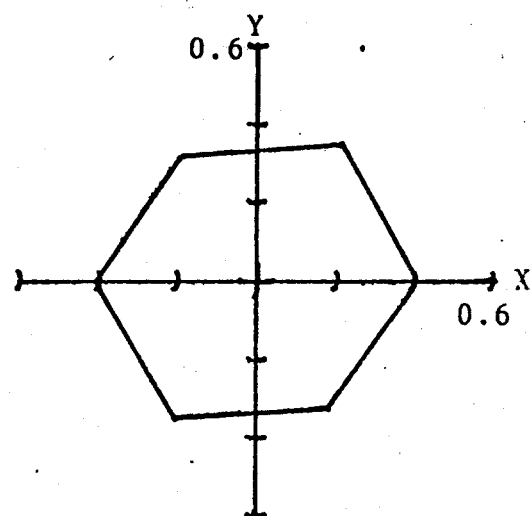
a)



b)



c)



d)

Figura 24. En a) y b) se encuentran las moléculas de benceno con $L^* = 0.83$ y $f^* = 0.1$; en c) y d) las de $L^* = 0.82$ y $f^* = 0.05$.

VII. CONCLUSIONES

La simulación de fluidos poliatómicos de diferente forma molecular ha sido desarrollada en este trabajo con el método de DMFD, los resultados obtenidos para el factor de compresibilidad y las funciones de distribución radial, muestran que el método es alternativo para calcular propiedades termodinámicas y de estructura en el equilibrio y cuyos resultados pueden ser utilizados para comparar los resultados de teorías analíticas.

El método presenta una gran flexibilidad para simular fluidos y mezclas de fluidos de forma molecular complicada, basta con definir el potencial de interacción para cada molécula para realizar la simulación. El tiempo de CPU varía en forma lineal con el número de átomos en la molécula sin importar la forma de ella. El factor de compresibilidad se calcula a partir del virial, lo que constituye un mejor método comparado con el usado en Monte Carlo. Propiedades de transporte tales como velocidad de autocorrelación y coeficientes de difusión pueden ser obtenidos; también se pueden calcular funciones de distribución angular.

El presente trabajo, es el primero realizado para obtener propiedades termodinámicas y de estructura de sistemas moleculares de forma complicada con potenciales discontinuos y el método puede ser una herramienta poderosa para simular sistemas con potenciales realistas.

Se obtuvo información inicial cualitativa acerca de la importancia que tiene la anchura en los pozos de potencial en la influencia de la flexibilidad de las moléculas, la disminución en la anchura, produce mayor rigidez y a la vez una disminución en el factor de compresibilidad, en las funciones de distribución radial este efecto, parece no ser importante.

El método de MC propuesto para calcular el factor de esfericidad permite obtener factores de compresibilidad de sistemas no convexos, tales como los presentados en este trabajo.

En los sistemas de moléculas lineales, el efecto de grupos CH₃ o CH₂ en la función de distribución radial parece no tener contribuciones en forma equivalente para los sistemas C₃, C₄ y C₅.

Trabajos de DMFD con potenciales mas realistas, serán presentados en el futuro.

VIII. BIBLIOGRAFIA.

- [1] Zwanzig, R.W., 1954, J.Chem.Phys., 22, 1420.
- [2] Barker, J.A. y Henderson, D., 1967, J.Chem.Phys., 47, 4714.
- [3] Weeks, J.D., Chandler, D. y Andersen, H.C., 1971, J.Chem.Phys., 54, 5237.
- [4] Smith, W.R., Perram, J.W. y White, L.R., 1974, Molec.Phys., 28, 527.
- [5] Nezbeda, I. y Smith, W.R., 1982, Molec.Phys., 45, 681.
- [6] Tildesley, D.J., 1980, Molec.Phys., 41, 341.
- [7] Reiss, H., Frisch, H.L. y Lebowitz, J.L., 1959, J.Chem.Phys., 31, 369.
- [8] Munster, A., 1974, Statistical Thermodynamics, Vol. II. Ed. Academic Press, Cap. XVI.
- [9] Chandler y Andersen, H.C., 1972, J.Chem.Phys., 57, 1930.
- [10] Lowden, L.J y Chandler, D., 1973, J.Chem.Phys., 59, 6587.
- [11] Chapela, G.A. y Martinez-Casa, S.E., 1983, Molec.Phys., 11, 1; 1981, Kinam (Mexico) A., 3, 115.
- [12] Lowden, L.J. y Chandler, D., 1974, J.Chem.Phys., 61, 5228.
- [13] Cummings, P.T., Stell, G., 1982, Molec.Phys., 46, 383.
- [14] Alder B.J. y Wainwright, T.E., 1959, J.Chem.Phys., 31, 459.
- [15] Rahman, A., 1964, Phys.Rev.A., 136, 405.
- [16] Verlet, L., 1967, Phys.Rev., 159, 98.
- [17] McNeil, W.J. y Madden, W.W.G., 1982, J.Chem.Phys., 76, 6221.
- [18] Street, W.B. y Tildesley, D.J., 1976, Proc.R.Soc.London A., 348, 485.
- [19] Street, W.B. y Tildesley, D.J., 1977, Proc.R.Soc.London A., 355, 239.

- [20] Street, W.B. y Tildesley, D.J., 1978, J. Chem. Phys., 68, 1275.
- [21] Harp, G.D. y Berne, B.J., 1970, Phys. Rev. A., 2, 975.
- [22] Rahman, A. y Stillinger, F.H., 1971, J. Chem. Phys., 55, 3336.
- [23] Barojas, J., Levesque, D. y Quentrec, B., 1973, Phys. Rev. A., 7, 1092.
- [24] Chapela, G.A., Martinez-Casas, S.E y Alejandro, J., 1984, Molec. Phys., 53, 139.
- [25] Street, W.B y Tildesley, D.J., 1984, (comunicacion privada).
- [26] Hsu, C.S., Pratt, L.R y Chandler, D., 1978, J. Chem. Phys., 68, 4213.
- [27] Rebertus, D.W. y Berne, B.J., 1979, J. Chem. Phys., 70, 3395.
- [28] Rowlinson, J.S. y Rushbrooke, G.S., 1968, Physics of Simple Liquids. Ed. Temperley, H.N.V, Amsterdam.
- [29] Chapela, G.A., Martinez-Casas, S.E., Saavedra Barrera, R.H. Soto, R.; Reporte Interno., 1980, CBI/UAM.
- [30] Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F. y Bird, R.B., 1964, Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York; Erpenbeck, J.J. y Wood, W.W., 1977, Statistical Mechanics, parte B, ed. B.J. Berne (Plenum); Wood, W.W., 1975, Computer Studies en Fluid Systems of Hard Core Particles, Fundamental Problems in Statistical Mechanics, Vol. 3, editado por E.D.G. Cohen (North-Holland. Pub. Co.)
- [31] Kihara, T., 1963, Advan. Chem. Phys., 5, 147.
- [32] Bricio, H.D., 1984 (Comunicacion Privada)
- [33] Boublik, T., 1981, Molec. Phys., 44, 1369.
- [34] Wojcik, M y Gubbins K.E., Molec Phys, 53, 397.
- [35] a) Lustig, R. b) Nezbeda-Smith., 1984 (Comunicacion Privada)
- [36] McQuarrie, A.D., 1976, Statistical Mechanics, ed. Harper and Row.
- [37] Boublik, T., 1975, J. Chem. Phys., 63, 4084.
- [38] Wertheim, M.S., 1963, Phys. Rev. Letters., 10, 321.
- [39] Carnahan, N.F. y Starling, K.E., 1969, J. Chem. Phys., 51, 635.

- [40] Nezbeda, I. y Boublik, T., 1977, Czech. J. Phys., 27, 1071.
- [41] Nezbeda, I., 1976, Chem. Phys. Letters., 41, 55.
- [42] Nezbeda, I., 1977, Molec. Phys., 33, 1287.
- [43] Barboy, B. y Gelbart, W.M., 1979, J. Chem. Phys., 71, 3053.
- [44] Tildesley, D.J. y Street, W.B., 1980, Molec. Phys., 41, 85.
- [45] Tildesley, D.J., 1980, Molec. Phys., 41, 341.
- [46] Gibbons, R.M., 1969, Molec. Phys., 17, 81.
- [47] Rigby, M., 1976, Molec. Phys., 32, 575.
- [48] Boublik, M., 1981, Molec. Phys., 44, 1369.
- [49] Nezbeda, I. y Labik, S., 1982, Molec. Phys., 47, 1087.
- [50] Nezbeda, I., 1976, Chem. Phys. Lett., 41, 55.
- [51] Street, W.B. y Tildesley, D.J. (Comunicacion Privada)
- [52] Pratt, L.R., Hsu, C.S. y Chandler, D., 1978, J. Chem. Phys., 68, 4302.
- [53] Scott, R.A. y Scheraga, H.A., 1966, J. Chem. Phys., 44, 3054.
- [54] Narten, H.A., Danford, D.M. y Levy, H.A., 1967, J. Chem. Phys., 46, 4875.
- [55] Egelstaff, P.A., Page, D.I. y Powles, J.G., 1971, Molec. Phys., 20, 881.
- [56] McDonald, I.R., Bounds, D.G. y Klein, M.L., 1982, Molec. Phys., 45, 521.
- [57] Narten, H.A., 1968, J. Chem. Phys., 48, 1630.
- [58] Evans, D.J. y Watts, R.O., 1976, Molec. Phys., 32, 93.
- [59] Claessens, M., Ferrario, M. y Ryckaert, J.P., 1983, Molec. Phys., 50, 217.
- [60] Butkov, E., 1968, Mathematical Physics, Ed. Addison-Wesley Publishing Co.

APENDICE I.

En este apéndice, se explica con detalle como efectuar una simulación en tres dimensiones de un sistema de esferas fusionadas vibrantes heteronucleares con Dinámica Molecular de Potenciales Discontinuos. La forma en la cual se efectúa, esta automatizada en base a procedimientos desarrollados en la CYBER 173 de la Universidad Autónoma Metropolitana. Primero se describe como efectuar la simulación y después se da una explicación de los procedimientos utilizados, así como el listado de cada uno de ellos.

Para llevar a cabo la simulación se tienen dos programas. En el primero llamado MDD, se produce la configuración inicial, en el segundo llamado MD se calculan las propiedades termodinámicas y de estructura.

Obtención de la configuración inicial.

El sistema cuya densidad reducida es 0.5, consta de 108 esferas fusionadas vibrantes heteronucleares colocadas en una celda fundamental de un arreglo FCC, la celda ha sido dividida en 6 partes. Las moléculas se agrupan evitando que no se traslapen unas con otras. Se tienen dos especies atómicas y una especie molecular. Los átomos en las esferas fusionadas se encuentran a una distancia de enlace $L^* = 0.4$ y con diámetros $\sigma^* = 0.5$ y $\sigma^* = 1.0$ para las dos especies atómicas respectivamente. Se tienen tres potenciales de interacción con $U_k = \pm 10000$, $U_k > 0$ si k es impar y $U_k < 0$ si k es par.

A continuación se da la Lista 1 con los datos necesarios para producir la configuración inicial de la mezcla.

```

TMAX=      .10000
NBO,NB1,NB2,NB3,CLVM,IWALL      2      1      2      2      .5      0
IBLK      0
LEE DE TAPE ?(4/5)
? 5
IDENT
? EFV
# DE DIV. EN LA CAJA
? 6
# DE ATOMOS
? 216
# DE MOLECULAS
? 108
# DE DIMENSIONES
? 3
DENSIDAD RED.
```

? 3
 DENSIDAD RED.
 ? .5
 # DE ESPECIES AT.
 ? 2
 # DE ESPECIES MOLECULA
 ? 1
 # DISCONT. POTENCIAL 1 1
 ? 1
 SIG 1 DEL POT. 1 1
 ? 1.0
 TAMANO DEL POZO 1 DEL POT. 1 1
 ? 10000
 # DISCONT. POTENCIAL 1 2
 ? 3
 SIG 1 DEL POT. 1 2
 ? 0.35
 SIG 2 DEL POT. 1 2
 ? 0.45
 SIG 3 DEL POT. 1 2
 ? 0.75
 TAMANO DEL POZO 1 DEL POT. 1 2
 ? 10000
 TAMANO DEL POZO 2 DEL POT. 1 2
 ? -10000
 TAMANO DEL POZO 3 DEL POT. 1 2
 ? 10000
 # DISCONT. POTENCIAL 2 2
 ? 1
 SIG 1 DEL POT. 2 2
 ? .5
 TAMANO DEL POZO 1 DEL POT. 2 2
 ? 10000
 MASA ATOMICA ESPECIE # 1
 ? 1.0
 MASA ATOMICA ESPECIE # 2
 ? 1.0
 # DE MOLEC. ESP 1
 ? 108
 # AT. DE LA MOLEC. ESP. 1
 ? 2
 TIPO MOLEC. ESP. 1
 CADENA LINEAL # 1
 BENCENO # 2
 CADENA CON ANGULO # 3
 TETRAHEDRO # 4
 ? 1
 ESP. DEL AT. # 1 EN LA MOLEC. ESP. 1
 ? 1
 ESP. DEL AT. # 2 EN LA MOLEC. ESP. 1
 ? 2

La obtención de resultados se efectúa con el segundo programa. A partir de la configuración inicial se hace evolucionar el sistema hasta que llega al equilibrio, después de lo cual, se calculan las propiedades tal como se explica en la sección III y IV. Se debe tener cuidado que las moléculas no se traslapen, lo cual se observa con los valores constantes de temperatura o energía cinética del sistema. Si no son constantes, la simulación debe pararse y determinar los errores. Algunos errores comunes son debidos a la mala elección de t_{max} o a un valor elevado en la densidad reducida.

Los resultados obtenidos en la segunda parte se muestran en la Lista 2 para las primeras dos colisiones.

IDENT EFV

NB 1

N1,N2,NCT,NST,K9,K8

27 205 297 60 2 1

CLOK,TTAB,T .1440111E-01 .8559889E-01 .1440111E-01

TR,PT,PI 1.427647 1.056636 1.056636

ETI,EKI,EPI -1079537 925.1151 -1080000

IDENT EFV

NB 2

N1,N2,NCT,NST,K9,K8

129 171 305 221 2 1

CLOK,TTAB,T .1456579E-01 .8543421E-01 .1646803E-03

TR,PT,PI 1.427647 1.113173 6.057261

ETI,EKI,EPI -1079537 925.1151 -1080000

En la lista 2 se muestra la identificación EFV del sistema el número de colisión NB que ocurre entre las partículas N1 y N2 en las discontinuidades k9 y k8 del potencial definido por la ecuación (2.1); se indica también el número NCT de colisiones en la Tabla de Colision TC, el tiempo CLOK de evolución del sistema el tiempo TTAB durante el cual puede haber colisiones en TC, el tiempo de colision T (el cual se resta a TTAB y se suma a CLOK) la temperatura reducida TR, el factor de compresibilidad PT y la contribucion al virial PI en esa colision. La energia potencial EPI, cinetica EKI y total ETI en la colisión, se indican también.

Después de un cierto número de colisiones NB el sistema alcanza el equilibrio, el cual se determina empíricamente observando una muy pequeña fluctuacion en el factor de compresibilidad PT. Una vez en el equilibrio, se inicializan NB los valores de las funciones de distribución radial y se calcula durante un nuevo número NB de colisiones cada NB2 colisiones (vea descripcion TAPEB)

Para facilitar la forma de efectuar una simulación, se cuenta con varios procedimientos. En todos ellos, P1 indica el nombre que identifica al sistema, en este caso EFV; la letra B al final del programa fuente indica al programa objeto. Los procedimientos son utilizados para obtener:

- configuración inicial (MDPI)
- resultados por pantalla (MDP)
- resultados por JOBS (MDS y MDSB)
- gráficas por pantalla (MDGRF)

TAPE4 lo produce MDDB si los datos de la lista 1 se proporcionan por la pantalla (TAPE5). También produce TAPE15 el cual contiene los mismos datos que TAPE16, solo que TAPE16 esta en binario.

TAPE8 lo produce el programador asignando los valores de: tiempo máximo de colisión TMAX, número NBO de colisiones totales, la frecuencia de impresión NB1 de los resultados de la lista 2 en pantalla, frecuencia del cálculo de las funciones de distribución NB2 y la frecuencia de protección de los resultados en disco NB3. Si IBLK es cero, se almacenan los valores de las funciones de distribución, si es igual a uno, se inicializan.

Para producir resultados con JOBS, se usa MDS para iniciar la simulación después de haber obtenido la configuración inicial y MDSB para inicializar las funciones de distribución una vez que se ha alcanzado el equilibrio. Ambos procedimientos, usan el JOB MDSS.

LISTADO DE PROCEDIMIENTOS.

```

PROC,MDPI,P1.
GET,Mddb,TAPE4=P1_4,TAPE8=P1_8.
Mddb.
REPLACE,TAPE8=P1_8,TAPE9=P1_9,TAPE15=P1_15,TAPE16=P1_16.

```

```

PROC,MDP,P1.
GET,MDB,TAPE8=P1_8,TAPE9=P1_9,TAPE16=P1_16.
MDB.
REPLACE,TAPE8=P1_8,TAPE9=P1_9,TAPE15=P1_15,TAPE16=P1_16.

```

```

PROC,MDS,P1,P2=#DATA.
GET,MDSS.
XEDIT(MDSS,I=P2)
SUBMIT,MDSS,B.
RETURN,MDSS,P1_8.
DATA
C/XXXXXXXX/P1/*
E
EOF

```

```

PROC,MDSB,P1,P2=#DATA.
GET,MDSS,P1_8.
XEDIT(MDSS,I=P2)
XEDIT(P1_8,I=P2)
REPLACE(P1_8)
SUBMIT,MDSS,B.
RETURN,MDSS,P1_8.
DATA
C/XXXXXXXX/P1/*
E
EOR
B
C/O/1/
E
EOR

```

```

PROC.MDGRP,P1.
GET,MDGB,MDGRB,TAPE8=P1_8,TAPE9=P1_9,TAPE16=P1_16.
MDGB.
GET,TAPES=P1_5.
MDGRB.

```

JOB MDSS.

```
/JOB
ABSQJOB.
USER(102C025,CHAP888)
SETTL,* .
GET,MDB,TAPE8=XXXXXXXX8,TAPE9=XXXXXXXX9,TAPE16=XXXXXXXX16.
REPLACE,TAPE16=XXXXXXXX17.
SET(R1=0)
SET(R2=10)
WHILE,R1.LT.R2,E.
SET(R1=R1+1)
DISPLAY,R1.
MDB.
REPLACE,TAPE8=XXXXXXXX8,TAPE9=XXXXXXXX9,TAPE16=XXXXXXXX16.
REPLACE,TAPE15=XXXXXXXX15.
ENDW,E.
GET,MDGB,MDGRB.
MDGB.
GET,TAPE5=XXXXXXXX5.
MDGRB.
DAYFILE(XXXXXXXXDF)
REPLACE,XXXXXXXXDF.
EXIT.
DAYFILE,L=XXXXXXXXDF.
REPLACE,XXXXXXXXDF.
/EOR
/EOF
```