

Propiedades termodinámicas de un fluido de Lennard-Jones con núcleo duro mediante simulación Monte Carlo y teoría RHNC

J. Largo y J. R. Solana*

Departamento de Física Aplicada
Universidad de Cantabria 39005 Santander (España)

Entre las teorías más fructíferas para obtener las propiedades termodinámicas y estructurales de fluidos (y sólidos), se encuentran las teorías de perturbaciones,¹ en las cuales el potencial $u(r)$ de interacción entre dos partículas se divide en dos contribuciones: un potencial de referencia $u_0(r)$ y un potencial perturbativo $u_1(r)$, de modo que el potencial total es

$$u(r) = u_0(r) + u_1(r). \quad (1)$$

Si introducimos un parámetro de acoplamiento α , con $0 \leq \alpha \leq 1$, podemos construir una familia de potenciales de la forma

$$u(r, \alpha) = u_0(r) + \alpha u_1(r), \quad (2)$$

de manera que tomando $\alpha = 0$ el potencial se reduce al potencial de referencia $u_0(r)$ y para $\alpha = 1$ se recupera el potencial completo $u(r)$. La energía libre del fluido con potencial $u(r, \alpha)$ viene dada por la expresión

$$F(\alpha) = F_0 + 2\pi N\rho \int_0^\alpha d\alpha' \int_0^\infty u_1(r)g(r; \alpha')r^2 dr, \quad (3)$$

que puede desarrollarse en serie de Taylor con el resultado

$$\beta F(\alpha) = \beta F_0$$

$$+ 2\pi N\rho \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\beta^n}{n!} \int_0^\infty u_1(r) \frac{\partial^{n-1} g(r; \alpha)}{\partial \alpha^{n-1}} \Big|_{\alpha=0} r^2 dr, \quad (4)$$

expresión que en sí misma es exacta. El problema que se presenta es la determinación de las derivadas que aparecen en ella. Por ello, en general las teorías de perturbaciones se ven obligadas a recurrir a aproximaciones más o menos drásticas. Sin embargo, bastante recientemente se ha propuesto^{2,3} un procedimiento consistente en determinar $g(r; \alpha)$ para diversos valores de α próximos a cero mediante la solución numérica de la ecuación de Ornstein-Zernike en la aproximación RHNC y realizar numéricamente las mencionadas derivadas. Los resultados obtenidos para fluidos con diversos modelos de potencial resultan ser superiores a los obtenidos con otras teorías de perturbaciones.⁴⁻⁸

Resulta pertinente realizar un análisis exhaustivo de las ventajas e inconvenientes de la citada teoría de perturbaciones. A este respecto, la primera cuestión que se plantea es si la teoría representa alguna ventaja sobre la

RHNC en la que se basa. Al objeto de tratar de aclarar este aspecto, hemos elegido el modelo de potencial

$$u(r) = \infty, \quad r \leq \sigma, \\ = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], \quad r > \sigma, \quad (5)$$

es decir, se trata de un potencial de Lennard-Jones con núcleo duro. Esta última condición es requerida por la naturaleza de la propia teoría RHNC.

El primer paso a realizar con el objetivo propuesto consiste en analizar la precisión de la propia teoría RHNC. A tal fin, en primer lugar hemos obtenido las propiedades termodinámicas y estructurales de un fluido con el potencial (5) mediante Monte Carlo para diferentes temperaturas y densidades. A continuación hemos calculado dichas propiedades mediante la teoría RHNC, consistente en resolver la ecuación de Ornstein-Zernike con la condición de cierre

$$c(r) = h(r) - \ln y(r) + B_0(r), \quad (6)$$

donde $B_0(r)$ es la función puente del fluido de referencia, en nuestro caso el fluido de esferas duras. Para esta última hemos utilizado la parametrización de Malijevský y Labík.⁹

Los resultados así obtenidos para la ecuación de estado, la energía de exceso y la función de distribución radial, los cuales se presentan en este trabajo, se encuentran en excelente concordancia con los datos de simulación.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN), Proyecto No. FIS2009-09616.

* ramon.solana@unican.es

¹ J. R. Solana, *Perturbation theories for the thermodynamic properties of fluids and solids*, CRC Press (2013).

² S. Zhou, Phys. Rev. E **74**, 031119 (2006).

³ S. Zhou, J. Chem. Phys. **155**, 144518 (2006).

⁴ S. Zhou and J. R. Solana, Phys. Rev. E **78**, 021503 (2008).

⁵ J. R. Solana, J. Chem. Phys. **129**, 244502 (2008).

⁶ S. Zhou and J. R. Solana, J. Chem. Phys. **131**, 134106 (2008).

⁷ S. Zhou and J. R. Solana, J. Chem. Phys. **138**, 244115 (2013).

⁸ S. Zhou and J. R. Solana, J. Phys. Chem. B **117** 9305 (2013).

⁹ A. Malijevský and S. Labík, Mol. Phys. **60**, 663 (1987).