

CALCULO APROXIMADO DE LA FUNCION RADIAL DE DISTRIBUCION

por ANTONIO E. RODRIGUEZ
Instituto de Física - La Plata
(Recibido el 16-11-1949)

The present paper is concerned with the calculation of the radial distribution function for Argon in the liquid region. The author uses here some results obtained in a previous paper.

The results are shown in diagrams and a short discussion is given to compare these results with those obtained with X-Rays experiments.

Introducción.

En una serie de trabajos publicados recientemente, Max Born y H. S. Green (^{1 2 3 4 5}) han desarrollado una teoría cinética de líquidos, capaz de describir las propiedades dinámicas y en equilibrio de un sistema estadístico de moléculas. Entre otros resultados importantes se ha establecido que todas las propiedades termodinámicas del sistema pueden expresarse en función de la función de distribución $n_2(x^{(1)}, x^{(2)})$, que expresa la probabilidad de encontrar dos moléculas en posiciones dadas por $x^{(1)}$, $x^{(2)}$. Para fluidos monoatómicos en equilibrio esta función depende solamente de la distancia r , y es idéntica a la función radial de distribución determinada experimentalmente por medio de la difracción de rayos X por líquidos de ese tipo. En consecuencia la termodinámica de un líquido se reduce al conocimiento de esta función.

En otro trabajo que forma parte de esa misma serie, el autor (⁶) ha desarrollado un método aproximativo que permite calcular numéricamente las integrales que contienen la función radial de distribución y ha calculado dos isothermas para el Argon usando el potencial de Lennard-Jones para describir la interacción entre los átomos de dicho gas. El mismo método se ha

utilizado en este trabajo para calcular la función radial de distribución para el Argon líquido a una temperatura de 130° K y a una presión de 30 atmósferas, correspondiente a la isoterma teórica calculada en el trabajo mencionado (6). El cálculo de la función radial de distribución resulta menos complicado que el de una isoterma y no es necesario introducir más aproximaciones de las que resultan de aceptar la suposición de Kirkwood (7), aparte de las que se hacen en el cómputo numérico. Por esta razón y aún usando el mismo número de términos en el desarrollo en serie que se tomó anteriormente para el cálculo de las isotermas, se pueden esperar mejores resultados. Además las curvas teóricas obtenidas pueden compararse directamente con las que se obtienen experimentalmente por difracción de rayos X (8).

En el texto se indican brevemente las fórmulas empleadas y los resultados se muestran en diagramas. Para una exposición más detallada del método aproximativo y desarrollos se dirige al lector al trabajo del autor que se menciona más arriba.

1. La ecuación integral para la función de distribución.

Si se acepta como válida la superposición de Kirkwood, es decir si se supone que la probabilidad relativa de la ocurrencia de una molécula en conjunción con otras dos es igual al producto de las probabilidades relativas de la ocurrencia de la misma molécula en conjunción con cada una de las otras separadamente, se obtiene para la función radial de distribución $n_2(r)$ la ecuación integral:

$$(1.1) \quad \log \frac{n_2(r)}{n_1^2} + \frac{\Phi(r)}{kT} = \frac{\pi}{n_1^3} \int_0^{\infty} \int_0^s (s^2 - t^2) \frac{t+r}{r} \{n_2(t+r) - n_1^2\} dt n_2(s) \frac{\Phi'(s)}{kT} ds$$

en donde $\Phi(r)$ es la energía potencial mutua de dos átomos o moléculas a la distancia r uno de otro y n_1 la densidad.

Ensayando para $n_2(r)$ una expresión de la forma

$$(1.2) \quad n_2(r) = e^{-\Phi(r)/kT + f(r)}$$

se obtiene para $f(r)$ la expresión

$$(1.3) \quad r \cdot f(r) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon^2 s \beta^2(s) \operatorname{sen}(rs) ds}{\lambda - \varepsilon \beta(s)}$$

en donde

$$(1.4) \quad r \beta(r) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} s \{e^{-\Phi(s)/kT} - 1\} \operatorname{sen}(rs) ds$$

y

$$(1.5) \quad \lambda = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} n_1}$$

siendo $\varepsilon = 1$ un parámetro definido como el valor medio de la misma función $f(r)$.

Definiendo convenientemente a la función $\beta(r)$ en el plano complejo, e indicando con z_u las raíces complejas de la ecuación

$$(1.6) \quad \beta(z) = \lambda/\varepsilon,$$

se encuentra para $f(r)$ la expresión

$$(1.7) \quad r f(r) = -\varepsilon r \{e^{-\Phi(r)/kT} - 1\} - (2\pi)^{1/2} \frac{\lambda^2}{\varepsilon} \sum_u \frac{z_u}{\beta'(z_u)} e^{irz_u}$$

en donde la sumatoria está extendida sobre las raíces en el semi-plano superior complejo, y para ε la siguiente expresión

$$(1.8) \quad \varepsilon = \frac{\int_0^{\infty} r^2 \alpha(r) dr}{\int_0^{\infty} r^2 \alpha(r) dr + \int_0^{\infty} r^2 \alpha(r^2) dr + (2\pi)^{1/2} \left(\frac{\lambda}{\varepsilon}\right)^2 \sum_u \frac{\beta'(z_u)}{z_u} \int_0^{\infty} r \alpha(r) e^{irz_u} dr}$$

en donde hemos escrito

$$\alpha(r) = e^{-\Phi(r)/kT} - 1.$$

2. Método de cálculo.

Desarrollemos ahora la función $\alpha(s)$ en la forma

$$(2.1) \quad s \cdot \alpha(s) = \sum_k C_k e^{is \xi_k}.$$

Eligiendo ξ_k en el semiplano superior complejo, se determinan los coeficientes C_k mediante un análisis armónico de Fourier (ya que se supone conocida la función $\alpha(s)$; para esto último se toma para $\Phi(s)$ la expresión dada por Lennard-Jones⁽⁹⁾):

$$(2.2) \quad \Phi(s) = \left(\frac{a}{s^6} - \frac{b}{s^{12}} \right).$$

Conocidos los C_k se obtiene para $\beta(z)$ la expresión

$$(2.3) \quad \beta(z) = - \frac{2}{(2\pi)^{1/2}} \sum_{k=0}^n \frac{C_k}{\xi_k^2 - z^2}.$$

Usando (2.3) y teniendo en cuenta la (1.6), se pueden determinar las raíces z_u dando valores a λ/ϵ . Luego se calcula el valor correspondiente para ϵ mediante la (1.8). Finalmente se obtienen $f(r)$, reemplazando los valores calculados en la (1.7).

3. *Aplicación. La función $n_2(r)$ para el Argón a una temperatura de 130° K y a una presión de 30 atmósferas sobre la curva del vapor saturado.*

Adoptando para las constantes a y b los valores que da Lennard-Jones para el Argón

$$(3.1) \quad \begin{cases} b = 1620 \times 10^{-10} \text{ ergs } \text{Å}^{12} \\ a = 1.03 \times 10^{-10} \text{ ergs } \text{Å}^6 \end{cases}$$

se ha calculado la función $\Phi(r)/kT$ y luego $\alpha(r)$; enseguida se han calculado los coeficientes del desarrollo en serie de Fourier usando 12 valores de la función $r\alpha(r)$ igualmente espaciados en

el intervalo $0 \leq r \leq 7.2 \text{ \AA}$. Luego se han calculado las tres primeras raíces de la ecuación (1.6), de las cuales la primera es real, puesto que λ corresponde a la densidad del líquido. Por último se han obtenido las funciones $f(r)$ y $-\phi(r)/kT + f(r)$, y se han dibujado en la figura 1.

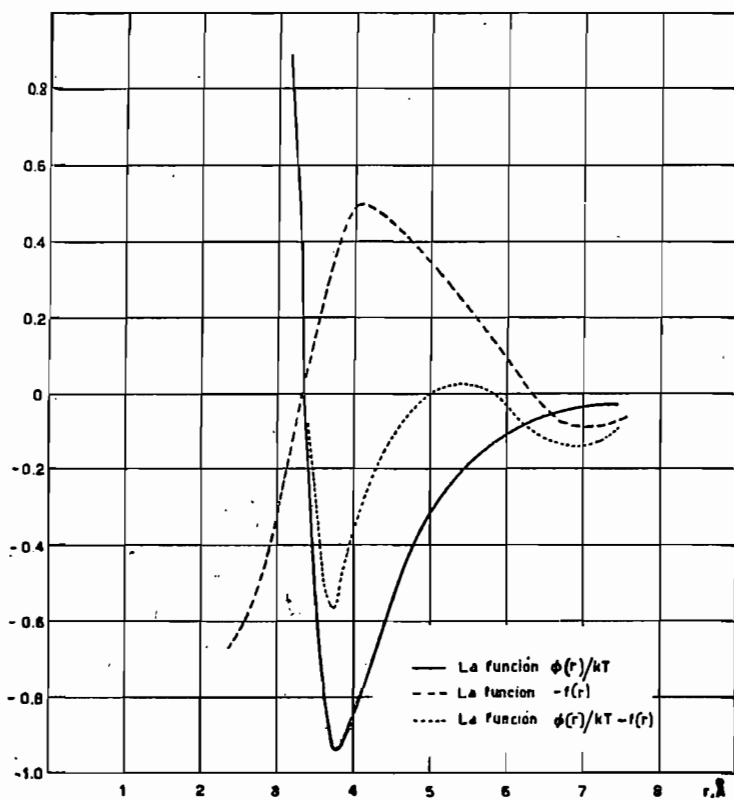


Fig. 1

En la figura 2 se ha dibujado la función radial de distribución.

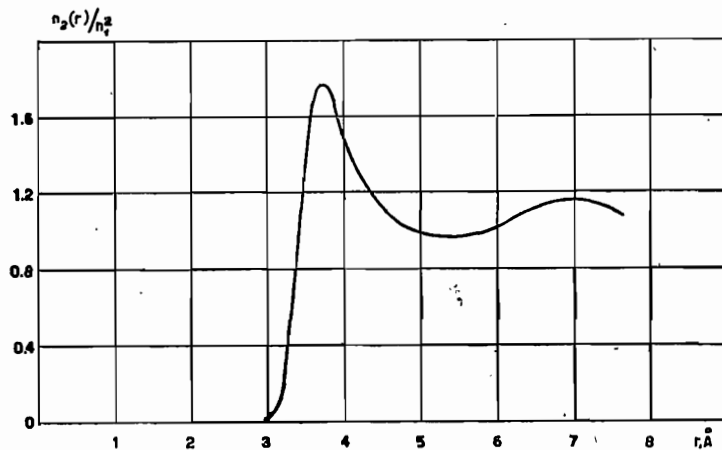


Fig. 2

Discusión.

Si se compara la curva teórica obtenida en la figura 2 con las obtenidas experimentalmente, por ejemplo la que dan Eisenstein y Gingrich^(10 11) para aproximadamente la misma temperatura y presión, se observa que ambas poseen la misma forma con los dos máximos ubicados igualmente a 3,6 Å y 7 Å, respectivamente. Sin embargo, la relación entre las ordenadas de los máximos en la curva teórica es de 1.5, mientras que experimentalmente se obtiene un valor de 1.8. En vista de los resultados obtenidos, el autor ha considerado interesante hacer un cálculo más exacto, teniendo en cuenta en el cálculo las cinco primeras raíces de la ecuación (1.6). Este trabajo se halla ahora en preparación y los resultados se publicarán oportunamente.

La Plata, noviembre 14 de 1949.

R E F E R E N C I A S

- (¹) BORN, M. & GREEN, H. S. 1946 Proc. Roy. Soc. A, 188, 10.
- (²) GREEN, H. S. 1947 Proc. Roy. Soc. A, 189, 103.
- (³) BORN, M. & GREEN, H. S. 1947 Proc. Roy. Soc. A, 190, 455.
- (⁴) BORN, M. & GREEN H. S. 1947 Proc. Roy. Soc. A, 191, 168.
- (⁵) GREEN, H. S. 1948 Proc. Roy. Soc. A, 194, 244.
- (⁶) RODRÍGUEZ, A. E. 1949 Proc. Roy. Soc. A, 196, 73.
- (⁷) KIRKWOOD, J. G. & BOGGS, E. M. 1942 J. Chem. Phys. 10, 394.
- (⁸) GINGRICH, N. S. 1943 Rev. Mod. Phys., 15, 90.
- (⁹) LENNARD-JONES, J. E. 1924 Proc. Roy. Soc. A, 106, 463.
- (¹⁰) EISENSTEIN, A. & GINGRICH, N. S. 1940 Phys. Rev. 58, 307.
- (¹¹) EISENSTEIN, A. & GINGRICH, N. S. 1942 Phys. Rev. 62, 261.