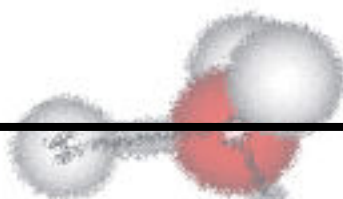
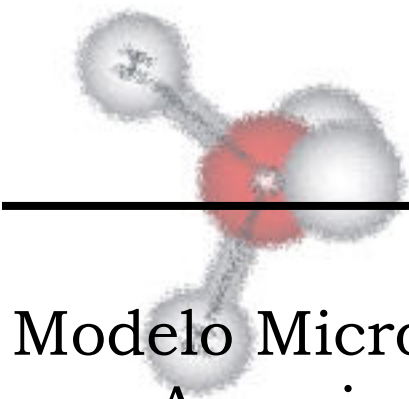
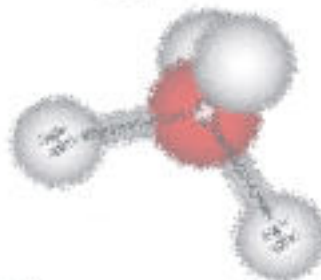


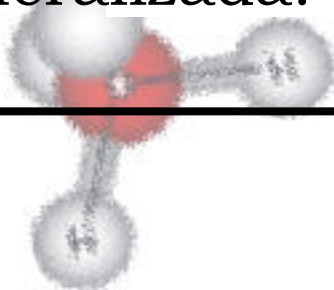
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



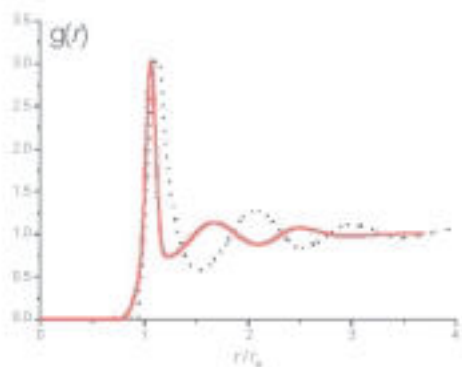
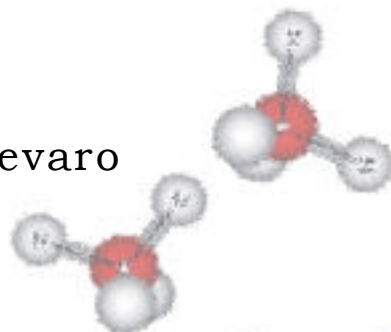
---

# Modelo Microscópico de Agua Líquida: Aproximación Esférica Media Generalizada.

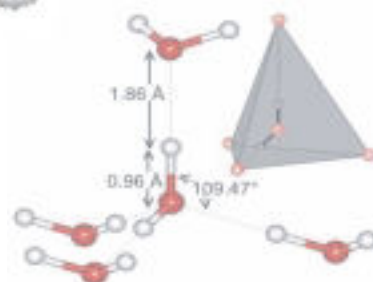
---



Carlos Manuel Carlevaro



2002



Esta Tesis para optar por el grado de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, ha sido realizada en el Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos (CONICET-CICPBA-UNLP) bajo la dirección del Dr. Fernando Vericat, desempeñándose como asesor científico por la Facultad de Ciencias Exactas el Dr. José Raúl Grigera.

El presente trabajo fue posible gracias al apoyo del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, organismo del cual el autor fue becario.

*a mis padres Norma y Carlos,*

*a mi abuela Teresa,*

*a mi hermano Facundo,*

*a Florencia,*

*y a Marisa.*

## Agradecimientos

Durante el largo recorrido transitado en la realización de esta Tesis, muchas personas han contribuido con este trabajo de innumerables maneras, tanto centrales como sutiles.

En primer lugar, mi mayor agradecimiento es hacia *Fernando Vericat*, quien me ha guiado con particular maestría a lo largo de este sinuoso camino, pero también, y mucho más importante aún, me ha honrado con su generosa amistad y confianza.

A *Raúl Grigera*, mi codirector de becas y asesor científico, quien siempre respondió con excelente predisposición a mis consultas.

También quiero agradecer especialmente a *Lesser Blum*, quien ha realizado aportes importantes a este trabajo tanto en sus visitas al Instituto como en mi estadía en Puerto Rico, donde me recibió con generosa cordialidad.

A mi amigo *César Stoico*, gracias a quien comencé este extenso camino, y por su permanente disposición a brindar todo su empeño para ayudar, siempre.

A mis compañeros de ruta, *Danilo Renzi* y *Luis Pugnaroni*, con quienes compartimos estos años construyendo amistades que me enorgullecen.

A *Augusto Melgarejo*, *Diego Vallejo* y *Ernesto Caffarena*, los que generosamente dedicaron su tiempo para dar una mano. A toda la gente del Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos, por generar un ambiente de trabajo extraordinario, en particular al *Vasco Zarragoycochea*, *Eitel Peltzer*, *Alejandro Mesón*, *Ileana Márquez*, *Víctor Kuz*, *Silvia Fasano*, *Mónica Seglie*, *Rosa Vicente*, *Rubén Hernández* y a *Dolores Solís* (quien alimentó mucho más que mi espíritu).

A mi primer profesor de Física, el Profesor *Luis Nin*, el maestro que siempre estará en mi recuerdo.

A mi familia, *Norma*, *Carlos*, *Facundo*, y mi abuela *Teresa*, quienes desde siempre me apoyaron incondicionalmente, y por supuesto, a *Marisa*, quien en todo momento me recuerda de qué se trata la vida.

A todos, **muchas gracias**.

# Prefacio

---

Desde los primeros intentos por comprender el universo de modo racional, el agua ha ocupado un lugar fundamental. Los pensadores presocráticos del mundo clásico entendían por *physis* lo que llamaríamos “realidad”. La etimología de *physis* indica que procede de un verbo que significa “brotar”, “crecer”, o sea, algo que se genera, que está en cambio, en movimiento. Así es como le aparece al griego lo que lo rodea, lo que es él mismo, la realidad tanto material como social. Frente a este incesante fluir de las cosas, surge la filosofía para dar la razón del cambio. Lo que buscaban Tales de Mileto (el primer filósofo con nombre) y sus sucesores, alrededor del año 600 a.C. es lo que llamaríamos un principio, un *arjé*, que significa en griego, por un lado, “origen” y, por otro, “mando”. Buscan entonces el principio que funda y gobierna las cosas. Tales ha planteado este interrogante, y responde diciendo que el *arjé* es el agua, tal como afirma Aristóteles:

*«La mayoría de los primeros filósofos creyeron tan sólo principios a aquéllos que se dan bajo la forma de materia; pues afirman que el elemento y principio primero de todas las cosas es aquel a partir del cual todas las cosas existen y llegan por primera vez al ser y en el que terminan por convertirse en su corrupción, subsistiendo la sustancia pero cambiando sus accidentes; porque tal naturaleza se conserva siempre [...], pues es necesario que haya alguna sustancia natural, una o múltiple, de la que nazcan las demás, mientras ésta se conserva. Respecto al número y a la forma de tal principio no todos están de acuerdo, sino que Tales, el iniciador de tal tipo de filosofía, dice que es el agua (por lo demás, manifestó que también la Tierra está sobre el agua), tomando, tal vez, dicha suposición de la observación de que el alimento de todas las cosas es húmedo y que el calor del mismo surge de éste y vive por éste (el principio de todas las cosas es aquello donde nacen); de aquí dedujo su suposición y del hecho de que la semilla de todas las cosas tiene una naturaleza húmeda; y el agua es el principio natural de las cosas húmedas» [1]*

Un poco más tarde, el agua pierde el papel protagónico exclusivo con Empédocles<sup>1</sup>, de la siciliana Agrigento, en la primera mitad del siglo V a.C., al establecer éste los cuatro elementos clásicos del saber de entonces: agua, aire, fuego y tierra. Éstos constituían las cuatro raíces del ser, presentes en todo, en mayores o menores proporciones de trozos mezclados, entre los empujones contrapuestos del amor y la discordia, moviéndose en un sutil fluido —el éter, que tan importate sería para el pensamiento romántico, y luego para las hipótesis científicas que justificarían con él el avance de las ondas electromagnéticas a través

---

<sup>1</sup> Según el Estagirita, habría sido Empédocles el primero en demostrar la existencia del aire atmosférico, realizando un experimento con la clepsidra (reloj de agua). Por ello, algunos historiadores han propuesto a Empédocles como el fundador de la ciencia experimental.

de los vacíos cósmicos—. Incluso así explicaría Empédocles la aparición de los animales – por el amor– y su selección a lo Darwin, por supervivencia de los más aptos –discordia–; la salud, la enfermedad, etcétera.

No fue hasta el siglo XVIII que se estableció que la tierra y el agua eran mezclas, y que el fuego era simplemente la manifestación de un cambio químico. Recién en 1871 Priestley sintetizó el último de los elementos clásicos, y poco después Lavoisier y Cavendish disociaron agua líquida en “aire ordinario” (oxígeno) y “aire inflamable” (hidrógeno). Aunque estos experimentos clásicos establecieron el hecho que el agua no puede considerarse un elemento en el sentido aceptado actualmente, es indiscutible el papel excluyente que posee entre los compuestos químicos.

La importancia del agua en relación con la vida es indiscutible. Es un constituyente necesario de las células de todos los animales y de tejidos vegetales. La vida no puede existir, ni siquiera por un período limitado, en ausencia de agua.

Hoy en día, el papel del agua en los procesos de la vida no se conoce completamente. Además de actuar como un medio para el intercambio protónico, el agua se mueve a través de los organismos y funciona como lubricante en forma de películas y jugos viscosos (por ejemplo, como soluciones diluídas de mucopolisacáridos). Cumple un papel determinante, aunque no del todo comprendido, en la formación de estructuras biológicas a niveles intracelular, celular y multicelular. Particularmente interesante es la función que cumple el agua en la estabilización de estructuras nativas de biopolímeros.

El contenido de agua en los organismos vivos varía entre 96–97% en algunos invertebrados marinos hasta menos del 50% en esporas bacteriales. El humano adulto tiene un contenido de agua de 65–70%, pero distribuida de un modo irregular: el tejido nervioso contiene un 84%, hígado 73%, músculo 77%, piel 71%, tejido conectivo 60% y tejido adiposo 30%. El contenido de agua de fluidos biológicos como plasma, saliva y jugos gástricos es de 90–99.5%. Aproximadamente el 45–50% del organismo está compuesto de agua intracelular, el 5% de agua en el plasma, 30–35% de sustancias no acuosas, y el resto de agua intersticial o extracelular. La hidratación cambia durante el desarrollo. Un embrión humano posee un contenido de agua del 93% durante su primer mes, y a medida que el niño se desarrolla hasta la madurez, el agua intracelular aumenta a costa del líquido extracelular. Luego, estos niveles se mantienen constantes hasta la vejez, en donde este proceso se revierte.

El agua es el solvente en el que ocurre la hidrólisis biológica (digestión) en que se disocian proteínas y carbohidratos; los lípidos, aunque no se modifican químicamente, se solubilizan en el medio acuoso. Por otro lado, la biosíntesis del agua resulta del proceso de polimerización, como por ejemplo en la formación de proteínas a partir de la unión peptídica de aminoácidos. Por lo tanto, la energía requerida para esta biosíntesis deriva, en parte, de la energía de formación de agua.

Otra función importante del agua es la regulación térmica de los organismos vivos. Su gran capacidad calorífica junto con el alto contenido presente en el organismo son responsables del mantenimiento de condiciones isotérmicas, y la alta conductividad térmica del agua evita fluctuaciones térmicas locales serias. El alto calor latente de vaporización permite grandes pérdidas de calor: el adulto medio elimina 300–400 g de agua diariamente por respiración, y 600–800 g por evaporación cutánea, con una pérdida de calor asociada de aproximadamente el 20% del calor total producido en un día. Además, gran parte del agua

presente en organismos vivos actúa como irrigante, distribuyendo nutrientes y removiendo material de desecho.

Para cualquier estudio sistemático de sistemas acuosos, es imprescindible contar con un modelo realista de agua, que dé cuenta de las propiedades de este líquido tan particular. Desde el punto de vista teórico, resulta de gran interés disponer de modelos analíticos ya que son muy útiles en diversas ramas de la ciencia y la tecnología que necesitan en sus cálculos estimaciones de magnitudes estructurales y termodinámicas de agua y soluciones acuosas (en ciertos casos hasta en condiciones prácticamente inaccesibles desde un punto de vista experimental).

En este trabajo proponemos y resolvemos en forma cuasianalítica un modelo de agua líquida que consiste en una variante del modelo *Yukagua* introducido por Blum, Vericat y Degreève hace pocos años. Utilizando el formalismo de la mecánica estadística de líquidos, pretendemos reproducir, teóricamente, lo mejor posible, los datos experimentales disponibles sin recurrir a cálculos muy complejos ni a excesivos tiempos de cómputo. Esto se consigue, básicamente, describiendo la compleja interacción entre las moléculas de agua mediante un potencial que preserve las características esenciales de la física involucrada, pero a su vez, lo suficientemente simple como para poder manipularlo matemáticamente.

La Plata, noviembre de 2002.

Carlos Manuel Carlevaro

# Indice

---

<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2. Agua: propiedades y modelos</b>	<b>7</b>
2.1. La molécula de agua. ....	8
2.2. Uniones puente de hidrógeno. ....	9
2.3. Funciones de distribución de pares para el agua líquida. ....	10
2.4. Modelos teóricos de agua líquida. ....	15
2.4.1. Modelos heurísticos. ....	15
2.4.2. Modelos de interacción. ....	16
<b>3. Descripción mecánico-estadística de líquidos moleculares</b>	<b>21</b>
3.1. Introducción. ....	21
3.2. Funciones de correlación de pares moleculares. ....	22
3.3. Desarrollo invariante. ....	25
3.4. Aproximación esférica media generalizada. ....	26
<b>4. Aproximación Esférica Media Generalizada: Solución formal</b>	<b>29</b>
4.1. Forma irreducible de la ecuación OZ. ....	29
4.2. Factorización de Baxter-Wertheim. ....	31
4.3. Matrices de Baxter. ....	33
4.4. Condiciones de contorno. ....	36
4.5. Funciones de distribución radial. ....	39
4.5.1. Funciones de correlación total sitio–sitio en el espacio k. ....	39
4.5.2. Funciones de correlación total sitio–sitio en el espacio real. ...	42
<b>5. Modelo Yukagua modificado</b>	<b>44</b>
5.1. Potencial de interacción. ....	44



5.2. Conjunto cerrado de invariantes rotacionales.....	48
5.3. Clausuras GMSA.....	48
5.4. Matrices irreducibles.....	49
5.5. Condiciones de contorno.....	53
5.5.1. Parte esférico–octupolar:.....	53
5.5.2. Parte dipolar:.....	54
5.5.3. Parte cuadrupolar:.....	54
<b>6. Resultados numéricos y conclusiones</b>	<b>55</b>
6.1. Algoritmo de cálculo.....	55
6.2. Funciones de distribución sitio–sitio.....	57
6.3. Número de coordinación.....	59
6.4. Energía de exceso.....	61
6.5. Estudio de agua a alta temperatura y presión.....	63
6.5.1. Funciones de correlación.....	63
6.5.2. Constante dieléctrica.....	64
6.6. Conclusiones.....	65
<b>Apéndice A: Factorización de Baxter-Wertheim</b>	<b>68</b>
<b>Apéndice B: Método de Perram</b>	<b>72</b>
<b>Apéndice C: Propiedades físicas del agua</b>	<b>73</b>
<b>Referencias</b>	<b>75</b>

# Capítulo 1

## Introducción

---

A pesar de tratarse del más común de los líquidos y de su importancia fundamental en todos los fenómenos y actividades que se desarrollan en nuestro planeta, no existe todavía una teoría microscópica de agua en estado líquido y de las soluciones acuosas que sea completamente satisfactoria. Esto es así aún si incluimos en la categoría de teoría a las simulaciones realizadas mediante computadoras, y a pesar de los enormes esfuerzos realizados por muchos investigadores desde los trabajos pioneros realizados a fines del siglo XIX.

Posiblemente las primeras propuestas sobre la estructura del agua líquida, hechas con el fin de explicar el peculiar comportamiento de su densidad con la temperatura, se deban a Vernon [2] y Röntgen [3]. En sendos trabajos publicados en 1891 y 1892, respectivamente, ellos postularon que las moléculas de agua eran capaces de formar agregados con una estructura similar a la del hielo, los cuales estaban suspendidos en un medio fluido. De este modo, explicaron la densidad máxima del agua en forma cualitativa. La idea subyacente de que el agua, especialmente el agua fría, podía representarse por una mezcla en equilibrio de constituyentes distinguibles, fue utilizada desde entonces en diversos modelos capaces de describir cada vez con mayor precisión las propiedades de ésta. Algunos de estos modelos serán mencionados brevemente en el próximo Capítulo.

Además de los modelos de mezclas, existen también modelos continuos en los cuales la estructura del agua se describe en términos de distribuciones de ángulos, distancias y energías de enlace. Este enfoque continuo tiene sus raíces en el famoso trabajo de Bernal y Fowler de 1933 [4], quienes se basaron en estudios estructurales realizados a partir de experimentos de difracción de rayos X en sólidos y líquidos, y también en teorías de líquidos polares desarrolladas sobre la base de resultados de espectroscopía Raman.

De hecho, durante toda la década de 1930, se realizaron numerosas experiencias de rayos X [5] y espectroscopía en el infrarrojo [6] en diversos líquidos. En el mismo período se realizaron los primeros estudios concernientes a las entropías molares parciales negativas [7, 8, 9] exhibidas por una variedad de solutos simples en soluciones acuosas.

Estos estudios culminaron en un trabajo de Frank y Evans [10] en 1945, quienes introdujeron el concepto de *icebergs* inducidos en agua por las moléculas de soluto. En 1948, Hall [11] introdujo el primer concepto detallado de un modelo de mezcla para el agua, es decir, un modelo basado en el concepto de agua como una mezcla de dos especies distinguibles. Pople [12], inspirado en el trabajo de Bernal y Fowler, propuso para el agua un modelo de red ligada por puentes de hidrógeno, con el propósito de describir la dependencia con la temperatura de la constante dieléctrica y otras propiedades.

Hasta la década del 60, existían en la literatura muchos datos experimentales del agua líquida pura y soluciones acuosas. Sin embargo, no existía entonces una base teórica para la comprensión de las propiedades del agua. El primer intento de aplicación de la mecánica estadística al desarrollo de una descripción cuantitativa fue realizado por Nemethy y Scheraga [13, 14] en 1962. Este trabajo puede considerarse como un primer intento de estudio cuantitativo en contraste con los enfoques cualitativos previos.

En los años sesenta comenzaron a aparecer resultados de estudios Raman de alta resolución [15]. Las bandas espectrales fueron analizadas cuidadosamente en un esfuerzo por encontrar evidencia a favor o en contra de los modelos continuos o de mezcla. Hasta 1970, existían en la literatura más de treinta teorías diferentes, la mayoría de las cuales describían al agua o bien como una mezcla, o bien como un continuo. Gran parte estos estudios, tanto teóricos como experimentales, fueron compilados en el libro de Eisenberg y Kauzmann [16] y, muy particularmente, en los siete volúmenes editados por Felix Franks [17], donde puede obtenerse la mayoría los detalles sobre el agua conocidos hasta esa fecha, así como también muchas referencias valiosas.

El año 1970 constituye un punto crítico en los estudios teóricos (en el sentido de no experimentales) del agua. Las computadoras digitales se han difundido lo suficiente, y se realiza el primer estudio de dinámica molecular de agua [18]. Se hacen posibles cálculos más sofisticados y confiables que antes, y comienzan a emerger modelos muy diferentes a los anteriores, los cuales se construyen a partir de los potenciales de interacción entre las moléculas.

Desde entonces, el agua y las soluciones acuosas continúan siendo objeto de extensivos estudios experimentales y teóricos. Gracias al desarrollo de las técnicas computacionales, pueden calcularse ahora interacciones agua-agua y agua-soluto con métodos cuánticos *ab-initio*. Sistemas de moléculas de agua con y sin solutos pueden simularse utilizando métodos de dinámica molecular o Monte Carlo, obteniéndose información estructural y dinámica de la fase líquida, basada en la descripción de interacciones moleculares.

Si bien las simulaciones mediante Monte Carlo y dinámica molecular dieron un impulso notable al estudio del agua y las soluciones acuosas, estos métodos requieren de computadoras suficientemente rápidas y con bastante memoria, dado que conllevan una cantidad de cálculo muy importante.

Existen muchos problemas en los que interviene el agua cuyo estudio mediante simulaciones es, por esta razón, bastante problemático al presente. Por ejemplo, el análisis de soluciones electrolíticas en concentraciones fisiológicas, o el estudio de hidratación y plegamiento de proteínas requiere de la inclusión de muchas moléculas de agua. Pero un tratamiento computacional de estos problemas se enfrenta a demandas de memoria y tiempo de cálculo todavía difíciles de obtener en estos días a pesar de los notables avances logrados en cuanto a la capacidad de las computadoras.

En este contexto, un modelo de agua líquida, lo suficientemente simple como para permitir tratamientos con menos cantidad de cálculo efectivo, resultaría muy útil como herramienta para su uso en otras ramas de la ciencia, en el sentido de permitir a los investigadores de otras disciplinas el acceso, en forma relativamente fácil, a diversos parámetros que necesitan en sus trabajos, y que son muy costosos sino imposibles de obtener experimentalmente. Un ejemplo paradigmático en este sentido es la ampliamente difundida teoría de Debye-Hückel de las soluciones electrolíticas y su posterior reemplazo en las últimas

décadas por la Aproximación Esférica Media (MSA) para el llamado modelo primitivo de electrolitos, cuya solución se debe a L. Blum[19]

Lo que nos proponemos en esta Tesis es recorrer una pequeña parte del largo camino hacia la obtención de una teoría analítica del agua líquida que sea lo suficientemente simple como para ser transferida a investigadores no especializados, y por otro lado lo suficientemente adecuada para reproducir razonablemente los resultados experimentales disponibles. Con este propósito, tomamos como punto de partida para nuestro trabajo el modelo *Yukagua* presentado en 1999 por Blum, Vericat y Degève[20] ya que las simulaciones de Monte Carlo de este modelo brindan excelentes resultados comparados con curvas experimentales. Más concretamente, consideramos una versión simplificada del modelo *Yukagua* que nos permitirá obtener soluciones analíticas.

Debemos señalar al respecto que, a lo largo de esta Tesis, referiremos como analíticos aquellos métodos o soluciones que demanden una cantidad de cálculo numérico sustancialmente menor que el requerido por las simulaciones o por diversos cálculos *ab-initio*. Específicamente, consideramos que un método analítico es aquél que operacionalemente requiere, a lo sumo, resolver numéricamente unas pocas integrales unidimensionales o invertir matrices relativamente pequeñas digamos, para fijar ideas, matrices de  $N \times N$  con  $N < 10$ .

Nuestros resultados parecieran demostrar que estamos en el buen camino, y nos autorizan a ser optimistas en cuanto a esperar que posteriores avances en la simplificación del tratamiento analítico permitan alcanzar esa meta.

El Capítulo 2 constituye una muy breve (y necesariamente incompleta) introducción al conocimiento del que se dispone actualmente acerca de la molécula de agua y de la información experimental y teórica sobre la estructura del agua en estado líquido. Comenzamos describiendo la molécula de agua y la unión puente de hidrógeno. A continuación analizamos con cierto detalle la información estructural contenida en las funciones de correlación de pares experimentales. Finalizamos el Capítulo con una breve revisión de los modelos propuestos de agua líquida.

En el Capítulo 3 revisamos las principales herramientas de la mecánica estadística utilizadas en esta Tesis. Describimos las funciones de correlación de pares, que son las funciones sobre las que centramos nuestro estudio, y la ecuación fundamental de Ornstein–Zernike. Mostramos un aspecto clave en el tratamiento de líquidos moleculares, que es el desarrollo de las funciones de correlación en términos de los invariantes rotacionales de Blum y Torruella [21]. Concluimos el Capítulo con una escueta descripción de la clausura necesaria para cerrar la ecuación de Ornstein–Zernike denominada Aproximación Esférica Media Generalizada (GMSA).

El Capítulo 4 constituye el núcleo de la solución del modelo. Aplicamos el formalismo de la mecánica estadística reseñado en el Capítulo 3 a un sistema compuesto por moléculas cuyo potencial de interacción de pares es arbitrario, dependiendo de la posición y orientación de las mismas. Establecemos las relaciones entre las distintas magnitudes que describen el problema, y obtenemos las ecuaciones a resolver para determinar completamente la solución. El primer paso es transformar la ecuación de Ornstein–Zernike de su representación invariante a la irreducible. Luego utilizamos la técnica de factorización de Baxter-Wertheim, de la que se presentan los detalles en el Apéndice A. Posteriormente se obtienen las condiciones de borde necesarias para resolverlo numéricamente. Debemos remarcar aquí

que, si bien la metodología general para la solución formal de la GMSA había sido desarrollada previamente [20], nuestra contribución en esta Tesis en relación con la solución formal ha sido reescribir varias de las expresiones y obtener otras nuevas, con el objetivo de simplificar los resultados y permitir la obtención de relaciones entre las funciones de correlación invariantes y las de correlación átomo-átomo y con la termodinámica. Una vez obtenida la solución en términos de las componentes invariantes de las funciones de correlación, es necesario proyectar dichas componentes para calcular las funciones de distribución sitio-sitio, que son las que pueden compararse directamente con las curvas experimentales, y constituyen nuestro principal resultado.

En el Capítulo 5 presentamos el potencial de interacción con el que modelamos el agua líquida. Se trata de la versión modificada del modelo *Yukagua* de Blum, Vericat y Degève [20] que usaremos en lo que resta de la Tesis. Esta versión modificada incluye interacciones electrostáticas, y modeliza la capacidad del agua líquida de formar uniones del tipo puente de hidrógeno a través de interacciones con simetría octupolar. A continuación consideramos los términos que son necesarios incluir en los desarrollos invariantes, en función de los que constituyen los desarrollos del potencial de interacción y los necesarios para cerrar el conjunto requerido por la convolución que implica la ecuación de Ornstein-Zernike. Luego establecemos las tres clausuras del tipo GMSA que consideramos en esta Tesis. Definimos los términos a incluir en la definición de la función de correlación directa y aplicamos el formalismo de la mecánica estadística reseñado en el Capítulo 4 a nuestro modelo de agua líquida, escribiendo las matrices de Baxter específicas para nuestro potencial y las condiciones de contorno resultantes.

Los resultados del modelo se presentan en el Capítulo 6. En él mostramos el algoritmo de cálculo implementado en la solución numérica de las ecuaciones de borde, y los distintos resultados obtenidos con esta metodología. Mostramos las funciones de distribución obtenidas para cada una de las aproximaciones consideradas, comparándolas con resultados experimentales de dispersión de neutrones y rayos X, y también con resultados obtenidos utilizando otras teorías. Calculamos el número de coordinación, la energía de exceso y estudiamos situaciones de altas temperaturas y presiones calculando las funciones sitio-sitio y la constante dieléctrica. Cerramos el Capítulo presentando las conclusiones de esta Tesis. Dejamos para los apéndices algunos detalles técnicos con la finalidad de no complicar más la lectura del texto principal.

# Capítulo 2

## Agua: propiedades y modelos

---

El agua ( $H_2O$ ) es la tercera molécula en abundancia en el universo (después de  $H_2$  y  $CO$ ), la sustancia más abundante en la Tierra y la única que se encuentra como líquido inorgánico en forma natural. Es claro que la vida en la Tierra depende de su particular estructura y de las propiedades anómalas del agua líquida. En particular, su gran capacidad calorífica y el alto contenido de agua en los organismos contribuye a la regulación térmica de los mismos, y evita fluctuaciones locales de temperatura. El alto calor latente de evaporación produce resistencia a la deshidratación y evita enfriamientos considerables por evaporación.

El agua es un excelente solvente debido a su polaridad, alta constante dieléctrica y tamaño molecular pequeño, particularmente para compuestos iónicos y polares, y sales (lo que hace que sea difícil obtener agua pura). Además tiene la capacidad de ionizarse, permitiendo fácilmente el intercambio protónico entre moléculas, contribuyendo de este modo las interacciones iónicas en biología.

Posee también propiedades únicas de solvatación, las que determinan, en buena medida, las estructuras tridimensionales de macromoléculas biológicas (en especial proteínas y ácidos nucleicos) en solución, y por lo tanto sus funciones. Esta capacidad de hidratación contribuye a la formación de geles que pueden experimentar reversiblemente transiciones de fase del tipo sol-gel, y que son la base de varios mecanismos moleculares [22].

El hecho de que la densidad máxima del agua se encuentra a  $4^\circ C$ , por encima de la densidad del hielo, resulta en: (i) la necesidad de que toda una masa de agua (y no sólo su superficie) esté cerca de  $0^\circ C$  antes de que se congele, (ii) que el congelamiento de ríos, lagos y océanos ocurra desde la superficie hacia abajo, lo que aísla el agua evitando que se produzca más congelamiento y permitiendo el rápido descongelamiento, y (iii) que el proceso de convección térmica producido por las diferentes densidades del agua con la temperatura ocasione las mezclas estacionales de aguas templadas profundas. La gran capacidad calorífica de mares y océanos les permite actuar como reservorios térmicos, de modo que las variaciones de temperatura marina son un tercio de las variaciones de la tierra, y por lo tanto moderan nuestro clima. La compresibilidad del agua reduce el nivel del mar en aproximadamente 40 metros, dándonos un 5% más de tierra [23]. En el Apéndice C damos una tabla con los valores numéricos de las principales propiedades físicas del agua.

En estado condensado, las moléculas de agua forman una gran red unida por puentes de hidrógeno, formando agregados (clusters) localizados y estructurados. Dedicaremos este Capítulo a presentar una breve descripción de la molécula de agua, la unión puente de hidrógeno y las propiedades estructurales del agua descritas en términos de la función de distribución radial. Finalmente, haremos una breve reseña de los diferentes modelos propuestos para explicar las propiedades del agua líquida.

## 2.1. La molécula de agua.

---

El agua tiene la fórmula molecular  $H_2O$ , pero los átomos de hidrógeno están intercambiándose constantemente debido a procesos de protonización/deprotonización. Estos procesos son catalizados por ácidos y bases, y aún cuando ocurren muy lentamente (a pH 7), el tiempo de residencia es del orden del milisegundo. Este período resulta mucho mayor que los tiempos encontrados en otros fenómenos como las uniones puente de hidrógeno o propiedades de hidratación, por lo que el agua es considerada como una estructura permanente.

Las moléculas de agua son simétricas con dos planos especulares de simetría y un eje de rotación doble. Los átomos de hidrógeno pueden poseer espín nuclear paralelo (agua orto) o antiparalelo (agua para). A cero grado Kelvin, la razón orto:para es 0:1, llegando a 3:1 a temperaturas más altas.

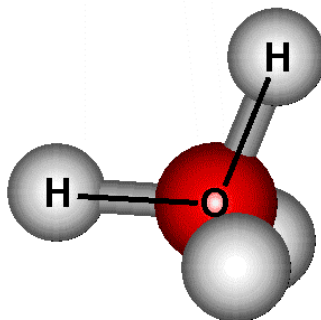


Figura 2.1: Molécula de agua.

Se suele describir a la molécula de agua con cuatro orbitales híbridos  $sp^3$ , dos de los cuales se asocian con los átomos de hidrógeno, quedando libres los dos restantes, tal como se representa en la Figura 2.1. En un arreglo tetraédrico perfecto, los ángulos entre las uniones atómicas y orbitales libres deberían ser de  $109.47^\circ$ , y así se encuentran en fases condensadas como el hielo hexagonal. En la Figura 2.2 se esquematiza la distribución de densidad electrónica (omitiendo la densidad alrededor del oxígeno por claridad). Para una molécula aislada, la longitud O–H calculada es de  $0.9584 \text{ \AA}$ , y el ángulo H–O–H es de  $104.45^\circ$  [24]. Los valores experimentales para la molécula de agua en estado gaseoso son de  $0.95718 \text{ \AA}$  para la unión O–H, y  $104.474^\circ$  para el ángulo H–O–H [25].

Estos valores no se mantienen en el líquido, donde cálculos *ab-initio* (longitud O–H  $0.991 \text{ \AA}$ , ángulo H–O–H  $105.5^\circ$  [26]) y estudios de difracción de neutrones (longitud O–H  $0.970 \text{ \AA}$ , ángulo H–O–H  $106^\circ$  [27]) arrojan valores levemente mayores, que son causados por las uniones puente de hidrógeno que debilitan la unión covalente.

Se ha realizado un gran esfuerzo en determinar la estructura de pequeños agregados (clusters) aislados de agua. El más favorable energéticamente es el mostrado en la Figura 2.3 a través de un corte en la distribución de la densidad electrónica. Se aprecia la geometría tetraédrica de la unión.

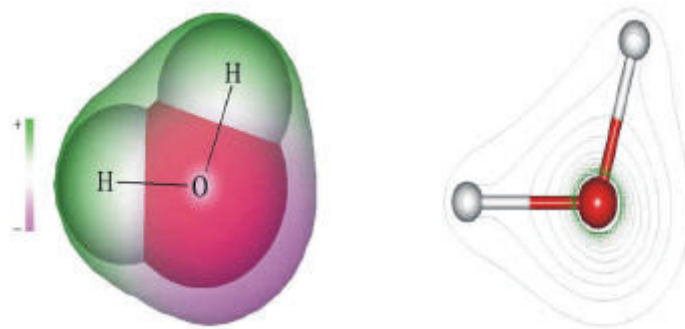


Figura 2.2: Distribución de densidad electrónica.

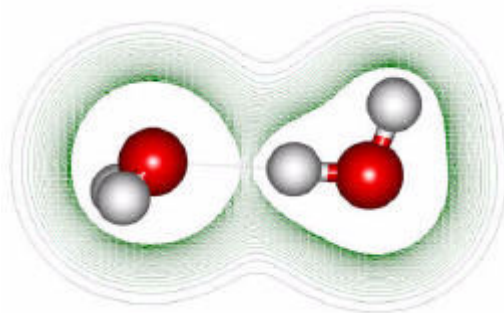


Figura 2.3: Dímero de agua.

## 2.2. Uniones puente de hidrógeno.

---

Los puentes de hidrógeno ocurren cuando un átomo de hidrógeno es atraído por fuerzas intensas a dos átomos en vez de a uno, de modo que puede considerarse actuando como una ligadura entre ambos [28]. Típicamente, esto ocurre cuando el átomo de hidrógeno parcialmente cargado positivo se encuentra entre átomos de oxígeno y nitrógeno, cargados parcialmente negativos, pero también se encuentra en otras sustancias, como por ejemplo entre los átomos de flúor en  $\text{HF}_2^-$  y entre agua y los iones  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$  (por ejemplo,  $\text{HO}-\text{H}\cdots\text{Br}^-$  [29]), y en mucha menor proporción,  $\text{I}^-$  [30].

En agua, el átomo de hidrógeno se encuentra ligado en forma covalente al oxígeno de la molécula (aproximadamente 492 kJ/mol [31]), pero tiene una atracción adicional (aproximadamente 23.3 kJ/mol [32]) hacia un oxígeno cercano de otra molécula. Esta unión es en parte electrostática (aproximadamente el 90%) y en parte covalente (aproximadamente el 10%) [33]. Las distancias y ángulos que caracterizan un puente de hidrógeno se muestran en la Figura 2.4.

Los patrones de puentes de hidrógeno son aleatorios en el agua (y también en hielo Ih), para cualquier molécula elegida al azar existe la misma probabilidad de que sus cuatro puentes



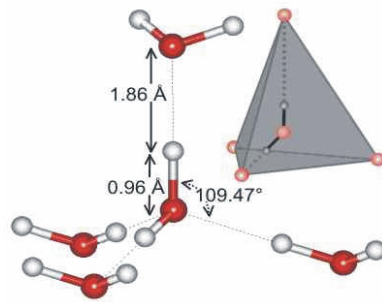


Figura 2.4: Pentámero de agua formado por puentes de hidrógeno.

de hidrógeno (dos hidrógenos donores y dos aceptores) estén localizados en cualquiera de los cuatro sitios alrededor del oxígeno.

Las moléculas de agua rodeadas por cuatro puentes de hidrógeno tienden a agruparse formando clusters, tanto por razones estadísticas como energéticas. Las cadenas unidas por puentes de hidrógeno (es decir,  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ ) son cooperativas, esto es, romper el primer puente es lo más costoso, el segundo es más débil y así sucesivamente. Tal cooperación es una propiedad fundamental del agua líquida, donde las uniones formadas por puentes de hidrógeno son hasta 250% más fuertes que la misma unión en un dímero [34].

Aunque los movimientos moleculares en el agua líquida requieren romper y reorganizar constantemente los puentes de hidrógeno individuales, en un intervalo del orden del picosegundo, el grado instantáneo de ligaduras por puentes es muy alto (más del 95% cerca de  $0^\circ\text{C}$  hasta aproximadamente 85% a  $100^\circ\text{C}$  [32]), formando clusters cuyo tamaño medio estimado a  $0^\circ\text{C}$  es de 400 moléculas [34] con un tiempo vida media por puente de hidrógeno de 1 – 20 picosegundos.

### 2.3. Funciones de distribución de pares para el agua líquida.

El estudio experimental de la estructura del agua líquida se realiza a través de mediciones de dispersión de radiación. Particularmente, pueden destacarse tres técnicas: difracción de rayos X, difracción de neutrones y dispersión de luz.

La principal característica de los experimentos de difracción de rayos X es que la energía de la radiación incidente es mucho mayor que la energía térmica de las moléculas y, por lo tanto, el proceso de dispersión es efectivamente elástico. Con esta técnica es imposible estudiar fenómenos dependientes del tiempo, pero brinda información acerca de la estructura estática del fluido.

Por contraste, en el caso de los neutrones térmicos, la energía de las partículas incidentes es comparable a la térmica de las moléculas, y por lo tanto la sección eficaz de la dispersión puede medirse como función tanto de la transferencia de energía como de momento. Por este medio es posible obtener información sobre los números de onda y fluctuaciones dependientes de la frecuencia en líquidos a longitudes de onda comparables con la distancia entre partículas. La difracción de neutrones es una herramienta poderosa para el estudio de

propiedades microscópicas dependientes del tiempo, pero la interpretación de los resultados suele resultar una tarea muy compleja.

Los experimentos de dispersión de luz, por su parte, conducen a resultados similares a los de difracción de neutrones, pero el rango accesible de transferencia de momentos limita el método a estudios de fluctuaciones de longitudes de onda del orden de  $10^{-5}$  cm, correspondientes al régimen hidrodinámico. Tales experimentos son útiles para el análisis de fenómenos críticos.

La determinación de la estructura de un líquido mediante experimentos de dispersión de radiación consiste en relacionar el patrón de difracción observado con el factor de estructura que caracteriza la disposición espacial de los centros de dispersión de la muestra en estudio, y a su vez, el factor de estructura con la función de correlación de pares atómica [17, 35]. Concretamente, la intensidad difractada se compone de dos factores, uno es el factor de forma atómico y otro el factor de estructura. Este último resulta la transformada de Fourier de la función de correlación de pares. En el caso de materiales ordenados, como los cristales, el arreglo regular de la red produce una serie de picos bien definidos, gobernados por las condiciones de Laue. Para los materiales parcialmente desordenados, como los líquidos y sólidos amorfos, el patrón observado se compone de una estructura oscilatoria más amplia que contiene la información estructural a través de las diferencias de fase provenientes de la interferencia de las ondas dispersadas.

Para el caso de los líquidos moleculares, existen dos enfoques alternativos para el análisis de la estructura. Uno de ellos considera la molécula como un todo, y el otro como formada por un cierto número de sitios. Las posibles interrelaciones espaciales entre dos moléculas idénticas tipo se representan esquemáticamente en la Figura 2.5.

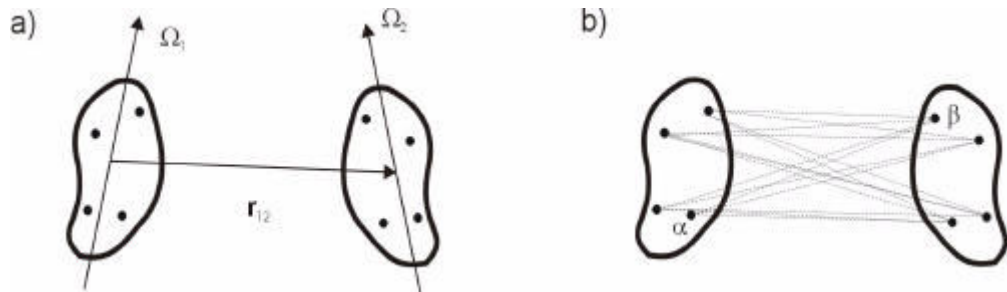


Figura 2.5: Representación de las distribuciones espaciales en líquidos moleculares.

Si consideramos el enfoque que describe a la molécula como un todo (ver la Figura 2.5 a), entonces la función de correlación molecular completa se escribe como  $g(\mathbf{r}_{12}, -\mathbf{1}, -\mathbf{2})$ , donde  $\mathbf{r}_{12}$  representa la posición relativa de los centros moleculares y  $-\mathbf{1}$  y  $-\mathbf{2}$  son los ángulos de Euler correspondientes a la orientación de los ejes moleculares. La función  $g(\mathbf{r}_{12}, -\mathbf{1}, -\mathbf{2})$  es proporcional a la densidad de probabilidad de encontrar a dos moléculas cuyos centros están en posiciones relativas  $\mathbf{r}_{12}$  y orientadas según los ángulos  $-\mathbf{1}$  y  $-\mathbf{2}$ . Esta función da una descripción completa del sistema, pero depende de múltiples variables y no puede determinarse a partir de las observaciones de patrones de difracción. Teóricamente, la función de correlación molecular completa puede escribirse, en general, en términos de armónicos esféricos, y es el enfoque que abordaremos en esta Tesis.

A los efectos de comparar con resultados experimentales, es conveniente utilizar un formalismo sitio–sitio (Figura 2.5 b) basado en las funciones de correlación de pares parciales dependientes de la relación espacial entre átomos individuales. En este caso, los átomos (o grupos de átomos) de cada molécula son individualizados y se obtienen entonces funciones de correlación de pares correspondientes a las distribuciones espaciales de sitios atómicos diferentes. Para el caso del agua existen tres funciones de correlación de pares independientes:  $g_{OO}(r)$ ,  $g_{OH}(r)$  y  $g_{HH}(r)$ . Las funciones de correlación sitio-sitio  $g_{\alpha\beta}(r)$  son proporcionales a la densidad de probabilidad de encontrar un sitio (o átomo)  $\beta$  de una de las moléculas a una distancia  $r$  del sitio (átomo)  $\alpha$  de otra molécula. Se relacionan, via transformadas de Fourier, con los correspondientes factores de estructura parciales  $S_{\alpha\beta}(k)$  obtenidos a partir de los experimentos de difracción mencionados.

La representación de la estructura líquida de esta forma enfatiza la separación entre los sitios o átomos de moléculas próximas, pero no contiene información acerca de su orientación relativa. Es por lo tanto, en ciertos aspectos, una descripción incompleta del sistema. Sin embargo, alguna información acerca de las correlaciones de orientación puede deducirse a partir de las posiciones de los picos en las funciones  $g_{\alpha\beta}$  parciales, tal como indicaremos más adelante.

El principal objetivo de los experimentos de difracción en líquidos moleculares es, entonces, obtener una evaluación precisa de las funciones parciales  $g_{\alpha\beta}$  que caracterizan la estructura en estudio. Nosotros, desde el punto de vista teórico, calcularemos la función de correlación molecular completa, y luego usaremos esta función para calcular las proyecciones sitio–sitio con la finalidad de comparar los resultados teóricos así obtenidos con los correspondientes datos experimentales.

Para líquidos atómicos simples, la función de distribución radial (FDR)  $g(r)$  da la probabilidad de encontrar un átomo a una distancia  $r$  de otro dado. Una FDR típica para un líquido simple con una función potencial isotrópica puede verse en la Figura 2.6 (línea de puntos) correspondiente al argón líquido.

La interpretación de la función es simple: las posiciones de los picos indican las distancias más probables a los átomos vecinos, los anchos de los picos dan cuenta de la dispersión de dichas distancias, y las áreas están relacionadas con el número de átomos dentro de un intervalo específico de distancias. La posición del primer pico corresponde a la distancia más probable al primer vecino, que denominaremos  $r_0$ . El área bajo el primer pico se relaciona con el número de primeros vecinos, o número de coordinación. El segundo pico, que ocurre aproximadamente en  $2.0 r_0$  para el caso de líquidos simples, puede ser explicado geoméricamente en términos de las posibles estructuras determinadas por las restricciones de empaquetamiento en un arreglo denso de átomos esféricos.

Para el caso de líquidos moleculares, según señalamos, la situación se complica por la presencia de dos o más tipos diferentes de centros atómicos. Para este caso, se pueden definir FDRs parciales correspondientes a los diversos átomos de las moléculas involucradas. En particular, para el agua se definen tres FDRs, que son:  $g_{OO}(r)$ ,  $g_{OH}(r)$  y  $g_{HH}(r)$ , donde los subíndices identifican los dos tipos de átomos involucrados. Esto es:  $g_{OH}(r)$  da la probabilidad de encontrar un átomo de hidrógeno de una molécula de agua a una distancia  $r$  del átomo de oxígeno de otra.

La Figura 2.6 muestra también la forma de  $g_{OO}(r)$  de agua a temperatura ambiente y presión normal obtenida de experimentos de difracción de neutrones por Soper [36] (línea

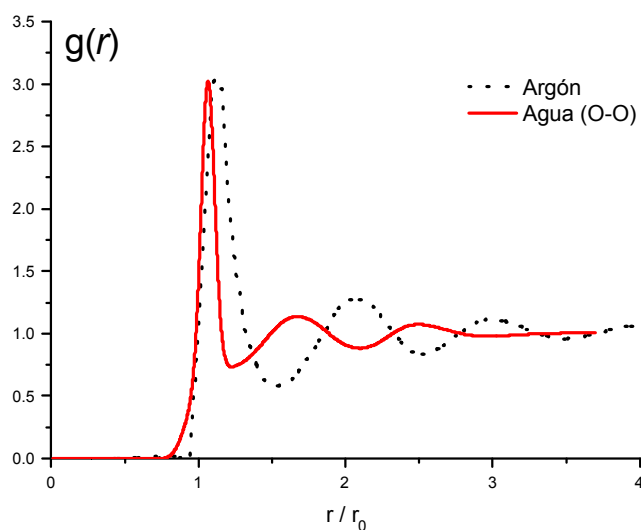


Figura 2.6: Funciones de distribución radial para argón (línea de puntos) y agua (oxígeno–oxígeno, línea llena).

llena). En ambas FDRs, la de argón y la de oxígeno-oxígeno para el agua, se observa un comportamiento oscilatorio, pero las curvas correspondientes al agua presentan dos diferencias importantes. Primero, el primer pico tiene un área menor que el del líquido simple, indicando un número de coordinación entre 4 y 5, dependiendo de la definición del límite superior de integración, mientras que para el caso del líquido simple este valor se encuentra entre 8 y 10. Esto refleja la menor densidad numérica del agua comparada con la de los líquidos cuya estructura se encuentra determinada por restricciones de empaquetamiento. La segunda diferencia importante es que el segundo pico se encuentra desplazado a un valor menor de  $r$ , indicando una diferencia clara en la naturaleza de la geometría de los segundos vecinos.

La posición, área y ancho del segundo pico brinda gran información acerca de la estructura promedio del líquido. La geometría involucrada es la que se muestra en la Figura 2.7(a), que se dibujó suponiendo que el hidrógeno donador está cerca de la línea  $O \cdots O$ .

Para el segundo pico ubicado en  $1.57 r_0$ , el ángulo “ideal”  $\theta_A$  es de  $103.24^\circ$ , que es muy cercano al ángulo tetraédrico de  $109.47^\circ$ . El ancho del segundo pico, estimado como el ancho a la mitad de su altura, sugiere una dispersión angular de  $89^\circ - 125^\circ$ . Esta es una aproximación gruesa (ya que ignoramos, por ejemplo, la dispersión en  $r_0$ ), pero sirve para indicar la existencia de un rango de variación angular del segundo vecino desde casi un ángulo recto hasta por encima del ángulo trigonal de  $120^\circ$ . Por lo tanto,  $g_{OO}(r)$  nos brinda buena información sobre la estructura orientacional de los oxígenos segundos vecinos en el agua líquida.

La función  $g_{OH}(r)$  da información adicional sobre las posiciones de los protones, y por lo tanto, es de suponer que dependa fuertemente de la estructura orientacional. Consideremos, por ejemplo, la configuración del dímero esquematizada en la Figura 2.7(b), dibujada en

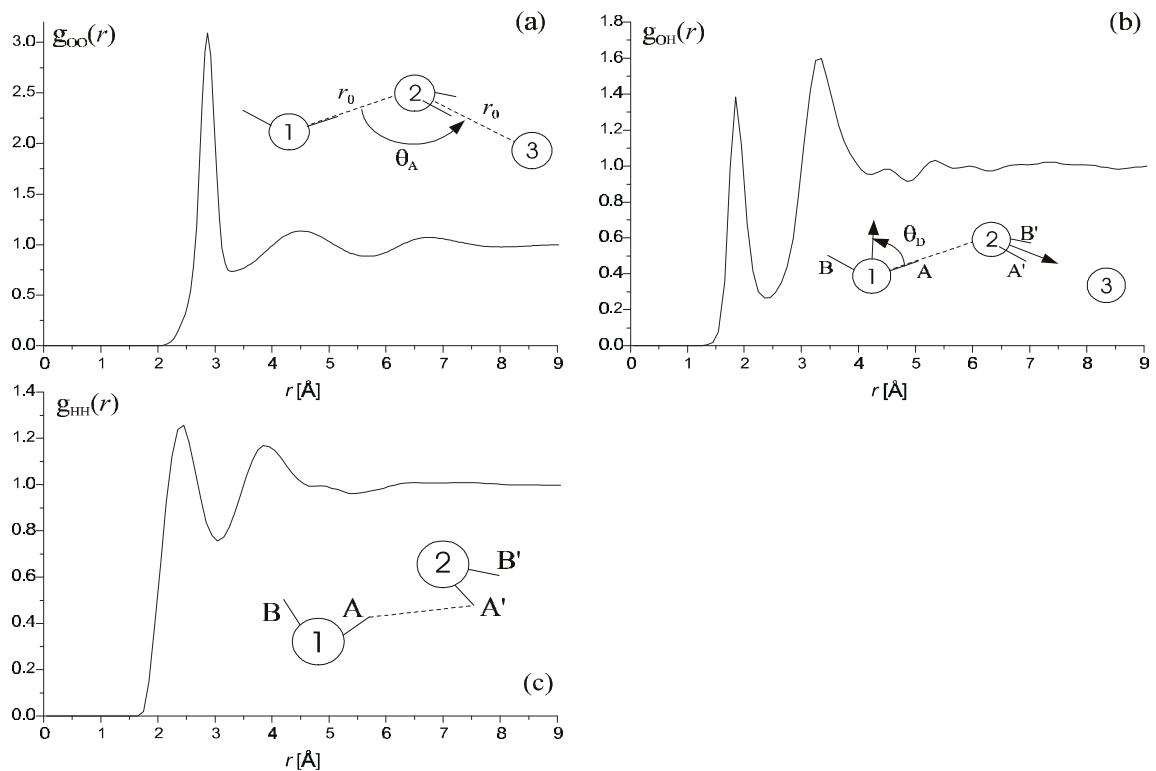


Figura 2.7: Funciones de distribución radial de agua.

correspondencia con una situación tetraédrica ideal ( $\theta_A = 109.47^\circ$ ) con una distancia O–O de 2.87 Å como en el líquido. Ignorando el pico OH intramolecular que ocurre aproximadamente a 1 Å ( $r_{1A} \approx \frac{1}{4} r_{1B} \approx \frac{1}{4} r_{2A} \approx \frac{1}{4} r_{2B}$ ), el primer pico intermolecular de interés se ubica en  $r_{2A} \approx 1.85$  Å. El ancho de este pico, después de la corrección para la dispersión en la distancia  $r_{12}$  entre los oxígenos (conocida de  $g_{OO}(r)$ ), indica el grado en el que el hidrógeno donador se aparta de la línea O<sub>1</sub>–O<sub>2</sub>. Un segundo pico se origina a partir de  $r_{2B}$ ,  $r_{1A}$  y  $r_{1B}$ . Asumiendo la estructura tetraédrica ideal, estas distancias deben ser todas casi iguales (cerca de 3.25 Å). Un tercer elemento en  $r_{3A}$  (idealmente a 3.85 Å) daría información sobre segundos vecinos, pero ninguna información esencialmente adicional a la que brinda un buen conocimiento de  $g_{OO}(r)$  y el primer pico de  $g_{OH}(r)$ . Habrá, sin embargo, una superposición con el segundo pico, lo que hace más difícil una interpretación directa. A partir de aquí, comienzan a contribuir muchas distancias OH y sus efectos resultan menos separables. En términos de interpretación directa,  $g_{OH}(r)$  es muy útil para el entendimiento de la orientación relativa de los segundos vecinos.

La misma conclusión general puede obtenerse de considerar  $g_{HH}(r)$ , donde el número de distancias HH superpuestas crece rápidamente con  $r$ . Con el conocimiento del pico de primeros vecinos de  $g_{OH}$ , el primer pico intermolecular de  $g_{HH}$  es particularmente interesante, ya que brinda información directa de la orientación de la molécula aceptora de primeros vecinos (Figura 2.7(c)). Más allá de este pico, comienzan a superponerse las contribuciones de las moléculas segundas y terceras vecinas.

## 2.4. Modelos teóricos de agua líquida.

---

Con la finalidad de reproducir teóricamente los datos experimentales, se han propuesto diversos modelos de agua líquida. Estos pueden agruparse en dos líneas principales:

- <sup>2</sup> Modelos heurísticos.
- <sup>2</sup> Modelos de interacción.

### 2.4.1 Modelos heurísticos.

Los modelos heurísticos derivan de considerar la estructura del líquido mediante un modelo que tiene en cuenta propiedades experimentales y un gran aporte de intuición. Sobre esta base puede establecerse una función de partición que contiene diversos parámetros que pueden ajustarse para reproducir cierto rango de propiedades experimentales.

Usualmente estos modelos pertenecen a alguno de los siguientes enfoques: uno involucra a los llamados modelos continuos, que describen los puentes de hidrógeno como una distribución continua de ángulos, distancias y energías; y el otro a los modelos de mezcla, en donde el líquido se describe como una mezcla en equilibrio de especies que son distinguibles. Ambos enfoques derivan de considerar cómo se distorsiona la estructura del hielo al pasar al líquido. Una diferencia concreta entre ambos es el desacuerdo en la dependencia angular de la interacción agua-agua.

El primer modelo continuo para el agua fue propuesto por Bernal y Fowler en 1933 [4] representativo de los modelos continuos. El estado incipiente, por entonces, de las teorías mecánico-estadísticas del estado líquido limitó a los autores a utilizar argumentos cualitativos, basados en analogías de estructuras de silicatos conocidas. Este modelo supone que las moléculas están ligadas por enlaces de hidrógeno altamente distorsionados constituyendo un continuo irregular sin definir unidades estructurales.

También en esta línea se encuentra el trabajo de Samoilov [37] según el cual las cavidades formadas en la red de hielo I pueden ser ocupadas por moléculas liberadas en la fusión, constituyendo el punto de partida para los modelos intersticiales. Esta idea fue ampliada más tarde por Forslind [38] para incluir defectos en la red. Como último ejemplo de modelos continuos cabe mencionar el trabajo de Pople [12] quien desarrolló un modelo consistente en una red tetraédrica distorsionada. En este modelo todas las moléculas estaban ligadas a otras cuatro a través de puentes de hidrógeno. Estas ligaduras se distorsionan en virtud del cambio de energía de las uniones con la temperatura y presión debido a los cambios en la distribución de las longitudes y ángulos de las ligaduras.

Un modelo en el que más lejos se llevó el enfoque de mezclas y que brinda buenos resultados en la predicción de propiedades termodinámicas del agua pura y de soluciones diluidas de electrolitos es el presentado por Nemethy y Scheraga [14], en 1962. Constituye el primer intento de aplicación de la mecánica estadística para el desarrollo de una descripción molecular cuantitativa, en 1962. En este modelo se considera al líquido constituido por moléculas libres y *clusters* o agregados. Estas moléculas se encuentran distribuidas en cinco clases, dependiendo del número de puentes de hidrógeno que forman. La especie monomérica constituye una clase, mientras que las restantes cuatro especies componen el *cluster*. En el interior del cluster las moléculas están ligadas con cuatro puentes de hidrógeno, mientras que

en la superficie las moléculas se ligan con uno, dos y tres puentes. La vida media de los *clusters* es de  $10^{-10}$  ;  $10^{-11}$  segundos.

Los modelos de la línea heurística perdieron vigencia, a partir de la década del 70, con la disponibilidad de la gran capacidad de cálculo que han brindado desde entonces las computadoras. La potencialidad de los modelos de interacción se hizo entonces claramente evidente cuando fueron utilizados conjuntamente con las computadoras modernas, en las diversas técnicas de simulación con que se cuenta actualmente.

## 2.4.2 Modelos de interacción.

Los modelos de interacción parten de la definición del potencial de interacción, que consisten en potenciales de pares puros o efectivos. Excepto para el caso de cálculos *ab-initio* mencionado más adelante, los potenciales descriptos aquí pertenecen al nivel de descripción de Born–Oppenheimer [39], que consiste en suponer que los movimientos electrónicos y nucleares no están acoplados, dado que los electrones poseen mucho menos masa y se mueven mucho más rápido que los núcleos. Esto permite describir la configuración de estructuras moleculares en términos de las posiciones nucleares de los átomos. Por lo tanto, la descripción de una molécula en términos de longitudes de uniones o ángulos depende de la validez de la aproximación de Born–Oppenheimer.

Una vez definidos estos potenciales intermoleculares, pueden seguirse dos líneas: los métodos de simulación como dinámica molecular o Monte Carlo, o métodos basados en la solución, para las funciones de distribución, de ecuaciones integrales obtenidas a partir de diversas aproximaciones realizadas en el formalismo mecánico-estadístico exacto de los líquidos.

Existe una gran diversidad de modelos diseñados específicamente para ser usados con métodos de simulación. En general pueden dividirse en cuatro grupos dependiendo de la forma en que se evalúa la función potencial total: potencial de pares puro, potencial de pares puro extendido, potencial de pares efectivo y potenciales polarizables. Además, se pueden distinguir también según cómo se defina el potencial intramolecular que define la geometría molecular. En este sentido, existen dos enfoques: un modelo rígido en el que las longitudes y ángulos de las uniones se mantienen fijos, y otro no rígido en el que es necesario definir un potencial intramolecular. Sin embargo este último consume mucho tiempo de cálculo ya que los movimientos intramoleculares (vibraciones) son mucho más rápidos que los modos rotacionales y traslacionales. También hay ciertos estudios en la literatura en donde se utilizan modelos muy simples que representan de un modo simplificado algunos aspectos del potencial de interacción del agua, a los que se los denominan modelos simples. En la Tabla 1 se hace una clasificación de estos modelos con una breve descripción. En general, en los trabajos de simulación pueden encontrarse cualquier combinación de potencial con geometría rígida/no rígida.

Los modelos utilizados en simulación consisten por lo general en describir las moléculas como un conjunto de cargas en cuyos centros se definen potenciales que dan cuenta de la energía de dispersión y repulsión (por ejemplo del tipo Lennard–Jones (LJ)). Como ejemplo de estos modelos podemos mencionar el de Ben–Naim Stillinger (BNS) [40], quienes representan la molécula de agua por cuatro cargas que dan cuenta de las interacciones electrostáticas no centrales más un potencial de LJ central. Un refinamiento de este modelo dio lugar a uno de los modelos de agua más utilizados: el ST2 [41]

Tabla 1: Clasificación de modelos.

<b>Potencial:</b>	<p><b>A</b> – <u>Potencial de pares puro</u>: se basa en la interacción real entre dos moléculas de agua. No se incluyen términos no aditivos.</p> <p><b>B</b> – <u>Potencial de pares puro extendido</u>: como A pero refinado con términos de interacciones de tres cuerpos o superiores.</p> <p><b>C</b> – <u>Potencial de pares efectivo</u>: se incluyen términos no aditivos en forma promediada. No representa la interacción real de dos moléculas de agua.</p> <p><b>D</b> – <u>Modelos polarizables</u>: se incorporan términos no aditivos en forma detallada, introduciendo el concepto de polarizabilidad.</p> <p><b>E</b> – <u>Modelos simples</u>: tienen en cuenta aspectos cualitativos del potencial de interacción del agua en forma simplificada.</p>
<b>Geometría:</b>	<p><b>1</b> – <u>Modelos rígidos</u>: las longitudes y ángulos de las uniones se mantienen fijas.</p> <p><b>2</b> – <u>Modelos no rígidos</u>: la geometría molecular se describe mediante un potencial de interacción intramolecular.</p>

Un modelo simple compuesto por tres cargas puntuales es el SPC (Simple Point Charge) [42]. El uso de cargas puntuales es una de las maneras más simples de describir el momento dipolar permanente y la direccionalidad de las interacciones electrostáticas. En esta descripción las cargas se localizan sobre las masas atómicas, y se agrega un potencial LJ 6-12 en la posición del átomo de oxígeno. La inclusión del término de autoenergía condujo a una reparametrización del modelo SPC dando origen a otro de los modelos más utilizados en simulaciones denominado SPC/E (Extended Simple Point Charge) [43].

Para finalizar mencionamos una familia de potenciales de tres cargas TIPS (Transferable Intermolecular Potentials) y TIP3P, y de cuatro cargas, TIPS2 y TIP4P que fue desarrollada por Jorgensen [44]. Estos potenciales fueron diseñados para simular soluciones acuosas de compuestos orgánicos pequeños, como alcoholes y éteres.

Esta lista de potenciales utilizados en simulación no pretende ser completa, debido a la gran variedad de modelos propuestos con ese fin, sólo es una enumeración de los más representativos.

Un hito importante en el estudio del agua, que no podemos dejar de mencionar, lo constituye el trabajo de Laasonen, Sprik, Parrinello y Car [45], quienes realizaron simulaciones de agua líquida utilizando el método *ab-initio* de Car y Parrinello (CP) [46]. Esta técnica combina dinámica molecular con teoría de funcional de la densidad para determinar el potencial de interacción en el nivel de descripción de Schrödinger. En este trabajo, el potencial de interacción no se establece a priori, sino que las fuerzas interatómicas quedan determinadas a partir de cálculos precisos de la estructura electrónica durante la simulación.

En principio, podrían derivarse de este modo potenciales inter e intramoleculares de todo tipo de moléculas con gran precisión. Sin embargo, debido a la enorme complejidad de los cálculos involucrados, esta tarea no resulta práctica, e incluso muchas veces es imposible. Actualmente sólo pueden realizarse cálculos *ab-initio* para pequeñas moléculas, o pequeñas partes de moléculas grandes, y en bajas cantidades, con un gran esfuerzo.

Los potenciales que pueden tratarse teóricamente (excluyendo ahora de la definición de teoría a las simulaciones), están limitados por la complejidad del cálculo. Una vez



especificado el potencial de interacción, se utiliza el formalismo de la mecánica estadística realizando un número definido de aproximaciones hasta obtener funciones que describan las propiedades macroscópicas. En particular, señalamos las que utilizan funciones de distribución de pares, por ser éstas las que permiten estudiar la microestructura del fluido. Dichas funciones se obtienen como solución de ecuaciones integrales que resultan de ciertas aproximaciones. De estas aproximaciones, posiblemente las más utilizadas para describir líquidos atómicos simples han sido la de Perkus-Yevick (PY) [47], la de hipercadena (HNC) [48] y la aproximación esférica media (MSA) [49].

Cuando este tratamiento teórico se extiende para describir a fluidos moleculares, se presentan dos enfoques posibles en correspondencia con tipo de potencial de pares considerado, es decir, según la molécula se describa como un todo dando su posición y orientación o bien considerándola formada por sitios.

Si consideramos la interacción entre los diversos sitios del par de moléculas en cuestión (ver Sección 2.3), el tratamiento mecánico estadístico conduce a diversos sistemas de ecuaciones integrales para las funciones de correlación sitio-sitio. Posiblemente el más difundido de estos sistemas es el subyacente en la aproximación conocida como RISM (Reference Interaction-Site Model) que fuera propuesta por Chandler y Andersen [50]. Esta aproximación puede considerarse, en cierto modo, análoga a la aproximación PY de los líquidos atómicos. Un ejemplo de la aplicación de esta teoría al agua líquida es el trabajo de Morris y Perram [51].

Si en cambio determinamos a las moléculas mediante su posición y orientación, el procedimiento normalmente seguido consiste en desarrollar el potencial de interacción y las funciones de distribución en una base de funciones angulares adecuada [52] (ver Sección 2.3). Con esta metodología es posible abordar potenciales que dependen de la orientación de las moléculas como el caso del agua. En este sentido, el modelo más simple de agua consiste en moléculas constituidas por esferas rígidas y un dipolo puntual en los centros de las esferas, resuelto por Wertheim en la MSA [53]. Modelos más avanzados que incluyen cuadrupolos fueron investigados por Carnie, Chan y Walker [54] y por Carnie y Patey [55], quienes resolvieron numéricamente ecuaciones integrales en la aproximación HNC. En esta Tesis enfocaremos la descripción de las moléculas y de sus interacciones desde este punto de vista.

Un modelo particularmente interesante en esta línea es el desarrollado por Bratko, Blum y Luzar [56] consistente en esferas rígidas con un dipolo puntual y un pozo atractivo estrecho con la simetría de un octupolo tetraédrico. Este modelo, estudiado con Monte Carlo [57], compara aceptablemente bien con los datos experimentales de Soper [36]. Una versión suavizada de este modelo (con un pozo atractivo tetraédrico parabólico y un núcleo repulsivo esférico) fue analizada por Degrève y Blum con simulación de Monte Carlo [58].

El correspondiente formalismo en la aproximación MSA, para el caso en el que el pozo es infinitamente delgado (potencial sticky), fue desarrollado por Blum, Cummings y Bratko [59]. Versiones simplificadas de este modelo fueron consideradas por Blum y Vericat [60, 61], quienes obtuvieron las funciones de distribución radial  $g_{OO}(r)$ ,  $g_{OH}(r)$ , y  $g_{HH}(r)$ . Estos resultados se muestran en la Figura 2.8, donde puede apreciarse que el acuerdo entre estas funciones y las curvas experimentales es, en algunos aspectos, cualitativamente aceptable, considerando la simpleza del modelo. Específicamente, el número de coordinación es cercano al valor experimental, así como las posiciones de los máximos y mínimos, y

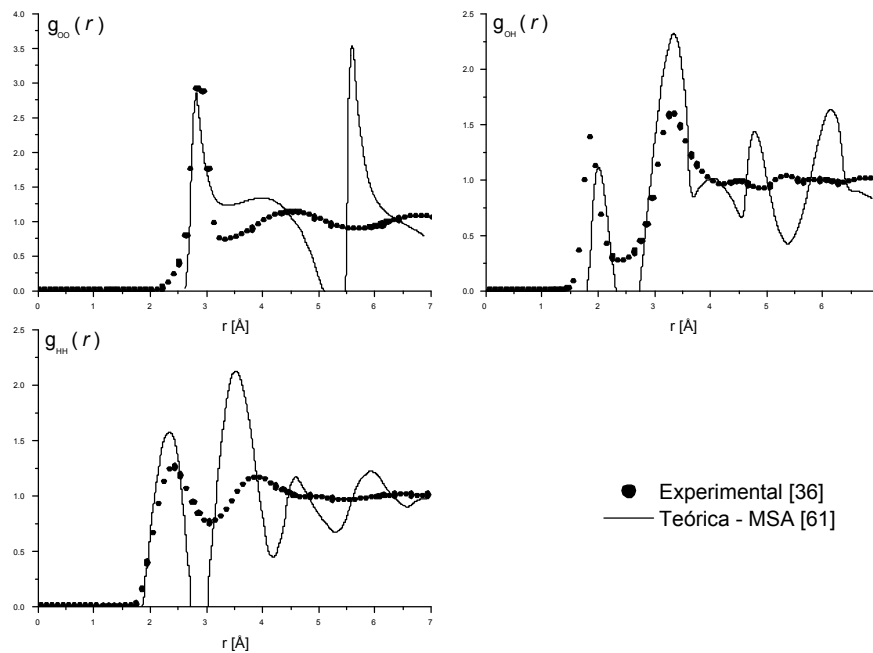


Figura 2.8: Funciones de distribución radial sitio–sitio experimentales y para el modelo sticky obtenidas teóricamente en la MSA.

los valores al contacto. Sin embargo, aparece una singularidad en  $g_{OO}(r)$  debido al uso de funciones  $\delta$  de Dirac para representar el pozo infinitamente delgado.

En 1999, Blum, Vericat y Degrève [20] propusieron un modelo que consiste en un refinamiento del anterior en el que el potencial sticky es reemplazado por funciones de tipo Yukawa con simetría tetraédrica. Este modelo fue idiomáticamente denominado *Yukagua* por sus autores, y no ha sido resuelto analíticamente aún. Sin embargo, simulaciones de Monte Carlo dan excelentes resultados en comparación con las curvas experimentales (ver Figura 2.9), y es de esperar que en las soluciones analíticas desaparezcan las singularidades en la función  $g_{OO}(r)$ . Como ya señalamos, en esta Tesis presentamos un modelo de agua que es justamente una variante del modelo *Yukagua*.

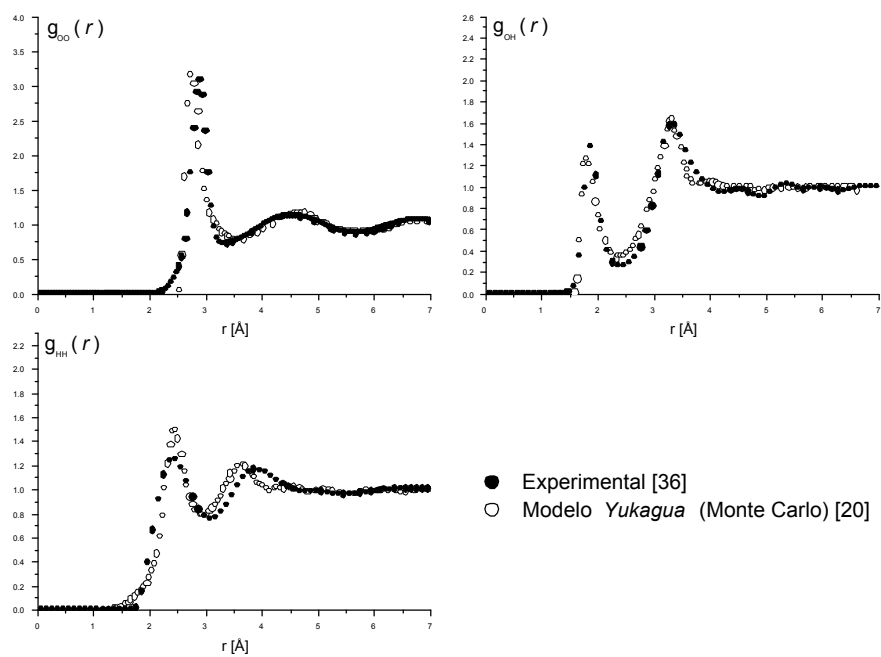


Figura 2.9: Funciones de distribución radial sitio–sitio experimental y del modelo *Yukagua* (Monte Carlo).

# Capítulo 3

## Descripción mecánico-estadística de líquidos moleculares

---

### 3.1. Introducción.

---

La termodinámica, dinámica y estructura de toda fase condensada depende en última instancia de las interacciones interatómicas o intermoleculares. Una teoría del estado líquido adecuada debe ser capaz de calcular la estructura y propiedades en un cierto estado termodinámico usando solamente el conocimiento del potencial de interacción. La estructura de líquidos “simples” como los gases inertes está determinada principalmente por un centro repulsivo en la función potencial; los detalles de la estructura pueden considerarse como perturbaciones de una estructura “ideal”.

La simpleza (relativa) de los líquidos simples se debe fundamentalmente a la naturaleza isotrópica de la función potencial  $V$ . Consideraremos la aproximación en que las energías potenciales intermoleculares son aditivas. En este caso, podemos escribir para un sistema compuesto de  $N$  moléculas una función potencial

$$V_N(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{N}) = \sum_{i < j} V_2(\mathbf{i}, \mathbf{j}) + \sum_{i < j < k} V_3(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}) + \dots \quad (3.1.1)$$

donde  $\mathbf{i}$  representa el conjunto de coordenadas de la  $i$ -ésima molécula. El primer término es una suma de interacciones de pares, el segundo una suma de interacciones triplete, etc. Nosotros consideraremos sólo interacciones de pares, ignorando efectos de tres cuerpos -que para estos sistemas pueden considerarse como una perturbación.

Para los líquidos atómicos simples, como los gases raros, la energía potencial de un par de partículas está determinada únicamente por su separación  $r$ , es decir,

$$V = V(r) \quad (3.1.2)$$

Esta simetría esférica, junto con una dureza suficiente de su núcleo repulsivo, implica que las estructuras de las fases condensadas (líquida y sólida) de los líquidos atómicos simples están determinadas en gran parte por consideraciones de empaquetamiento. De aquí podemos explicar entonces, en forma cualitativa, el comportamiento líquido “normal” como

la contracción al congelarse, la expansión al calentarse y el incremento de la viscosidad con la presión.

Para líquidos moleculares, esta simplicidad se pierde a medida que el potencial se expresa como una función más compleja de la posición relativa y de la orientación del par de moléculas. El apartamiento de la “normalidad” del comportamiento de líquidos moleculares dependerá de la naturaleza de las interacciones intermoleculares. En general se mantendrá la “normalidad” en términos de cambios de volumen en el congelamiento y expansión al calentarse. El agua, sin embargo, es claramente diferente, ya que estas propiedades no siguen el comportamiento normal esperado, y de hecho, varias de las llamadas propiedades “anómalas” (por ejemplo, la expansión al congelarse) son cruciales para los procesos de la vida y el mantenimiento del ambiente.

Dado que las propiedades de los líquidos dependen en última instancia de las interacciones moleculares, es razonable buscar el origen de estas propiedades anómalas en la función potencial agua–agua. De hecho, se originan en la direccionalidad del potencial de interacción y en la existencia de fuerzas de corto alcance atractivas que compiten con las fuerzas repulsivas que determinan la estructura de los líquidos simples.

En la sección siguiente introducimos las funciones de correlación de pares y la ecuación de Ornstein–Zernike, que constituye la ecuación central sobre la que se basa la descripción mecánico estadístico de los líquidos. A continuación describimos la información estructural contenida en las funciones de distribución radial sitio-sitio obtenidas experimentalmente. En las últimas dos secciones damos una breve síntesis del desarrollo invariante y ciertas condiciones de simetría que cumplen los líquidos, y presentamos la clausura de la ecuación de Ornstein–Zernike conocida como Aproximación Esférica Media Generalizada.

## 3.2. Funciones de correlación de pares moleculares.

---

Introduciremos ahora las funciones de correlación moleculares. Estas funciones son el objeto principal en nuestra descripción del agua como líquido molecular, ya que constituyen un puente entre las propiedades microscópicas y macroscópicas de la materia.

Supondremos que nuestro sistema está formado por  $N$  moléculas contenidas en un recipiente de volumen  $V$  y a una temperatura  $T$  dada. Denotaremos por  $\mathbf{i} \equiv (\mathbf{r}_i, \Omega_i)$  la posición  $\mathbf{r}_i$  y la orientación  $\Omega_i$  de la  $i$ -ésima molécula. Si la molécula es lineal,  $\Omega_i \equiv (\theta_i, \phi_i)$ , donde  $\theta_i$  y  $\phi_i$  son los ángulos polares usuales; si es no lineal,  $\Omega_i \equiv (\theta_i, \phi_i, \chi_i)$  donde  $\theta_i$ ,  $\phi_i$  y  $\chi_i$  son los ángulos de Euler. Las coordenadas  $\mathbf{r}_i$  se toman a menudo en el centro de masa molecular o algún otro punto de alta simetría en la molécula, pero esta elección es completamente arbitraria.

La función de distribución de una molécula es

$$\rho^{(1)}(\mathbf{1}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{i} - \mathbf{1}) \right\rangle. \quad (3.2.1)$$

donde  $\delta(\mathbf{1})$  es la función delta de Dirac y  $\langle \dots \rangle$  simboliza el promedio sobre el conjunto canónico.  $\rho^{(1)}(\mathbf{1}) d\mathbf{1}$  es el número medio de moléculas que ocupan un diferencial  $d\mathbf{1}$  alrededor de la configuración  $\mathbf{1}$ . Para un fluido homogéneo e isótropo tenemos

$$\rho^{(1)}(\mathbf{1}) = \frac{N}{\Omega V} = \frac{\rho}{\Omega}. \quad (3.2.2)$$

Aquí  $\rho = N/V$  y  $\Omega \equiv \int d\Omega_i$ .

La función de distribución de dos moléculas, por su parte, se escribe:

$$\rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_2) \delta(\Omega_i - \Omega_1) \delta(\Omega_j - \Omega_2) \right\rangle. \quad (3.2.3)$$

$\rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) d\mathbf{1} d\mathbf{2}$  es la probabilidad de encontrar una molécula dentro de un diferencial  $d\mathbf{1}$  alrededor de la configuración  $\mathbf{1}$ , y otra partícula en un diferencial  $d\mathbf{2}$  alrededor de la configuración  $\mathbf{2}$ . Por lo tanto, esta función brinda información directa acerca del ordenamiento local de las moléculas.

En nuestro caso resulta mucho más útil usar la denominada función de correlación de pares  $g(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ . Podemos definirla considerando que, para un fluido desordenado, la presencia de dos moléculas dadas con coordenadas  $\mathbf{1}$ , y  $\mathbf{2}$  tal que estén infinitamente alejadas una de la otra, constituyen sucesos independientes, es decir,

$$\rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \rho^{(1)}(\mathbf{1}) \rho^{(1)}(\mathbf{2}), \quad r_{12} \rightarrow \infty. \quad (3.2.4)$$

Para cualquier distancia finita  $r_{12}$ , la factorización (3.2.4) no es válida, y debe introducirse una correlación entre los dos eventos. Para un fluido homogéneo e isótropo:

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) &= \rho^{(1)}(\mathbf{1}) \rho^{(1)}(\mathbf{2}) g(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \\ &= \frac{\rho^2}{\Omega^2} g(\mathbf{1}, \mathbf{2}). \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

De (3.2.4) y (3.2.5) se ve que  $g(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \rightarrow 1$ , cuando  $r_{12} \rightarrow \infty$ , que es otra manera de decir que dos moléculas están asintóticamente decorrelacionadas a grandes distancias. Muchas veces es más conveniente trabajar con una función que tienda asintóticamente a cero. Definimos la función de correlación total (FCT):

$$h(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = g(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - 1. \quad (3.2.6)$$

Integrando la función de distribución de pares  $g(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  sobre las variables angulares se obtiene una función  $g_c(r)$  (con  $r \equiv |r_{12}| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ ) que describe la función de distribución radial de los centros moleculares:

$$g_c(r) = \frac{1}{\Omega^2} \int g(\mathbf{1}, \mathbf{2}) d\Omega_1 d\Omega_2 \equiv \langle g(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \rangle_{\Omega_1 \Omega_2}. \quad (3.2.7)$$

En esta expresión y a lo largo de la Tesis utilizaremos la notación  $\langle \cdot \cdot \cdot \rangle_{\Omega_1 \Omega_2}$  para denotar el promedio sobre las variables angulares  $\Omega_1, \Omega_2$ , es decir:

$$\langle \cdot \cdot \cdot \rangle_{\Omega_1 \Omega_2} \equiv \frac{1}{\Omega} \int \cdot \cdot \cdot d\Omega_1 d\Omega_2. \quad (3.2.8)$$

Esta función está directamente relacionada con el factor de estructura estático, que para un fluido homogéneo se define:

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho \int \exp[i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] g_c(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.2.9)$$

que también puede ser escrita como

$$S(\mathbf{k}) = 1 + (2\pi)^3 \rho \delta(\mathbf{k}) + \rho \tilde{h}_c(\mathbf{k}), \quad (3.2.10)$$

donde

$$\tilde{h}_c(\mathbf{k}) = \int \exp[i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] h_c(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.2.11)$$

con  $h_c(\mathbf{r}) = g_c(\mathbf{r}) - 1$ .

En 1914, Ornstein y Zernike [62] propusieron dividir la FCT  $h(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  en dos partes. Una tiene en cuenta el efecto directo de la primera molécula sobre la segunda, y la otra parte da cuenta de la interacción indirecta de la primera molécula sobre la segunda a través de moléculas intermedias. Esto se representa matemáticamente del siguiente modo:

$$h(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = c(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + \frac{1}{\rho} \int \rho^{(1)}(\mathbf{3}) c(\mathbf{1}, \mathbf{3}) h(\mathbf{3}, \mathbf{2}) d\mathbf{3}. \quad (3.2.12)$$

La función  $c(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ , que representa la parte de interacción directa de la FCT, se denomina función de correlación directa (FCD). El término de la integral en la ecuación (3.2.12) representa la correlación indirecta. La ecuación (3.2.12) es la ecuación de Ornstein–Zernike (OZ). Puede considerarse como la definición de la FCD.

La función  $c(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  no tiene un significado físico intuitivo. Sin embargo es plausible suponer que el rango de  $c(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  es comparable con el del potencial de pares, y por lo tanto resulta que  $h(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  es generalmente de un rango mucho mayor que el potencial, debido a los efectos de la correlación indirecta. Usualmente,  $c(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  no sólo es de menor rango que  $h(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  (para el caso de potenciales no coulombianos) sino que también es matemáticamente más simple [65].

### 3.3. Desarrollo invariante.

Existen diversas maneras de escribir las funciones de correlación, que dependen de cómo se eligen los sistemas de referencia, y del tipo de coordenadas usadas, polares o cartesianas. Sin embargo, independientemente de estos detalles, existen algunas simetrías que determinan la forma general de estas funciones. Blum y Torruella [21] presentaron un desarrollo para las funciones de correlación que es invariante bajo las operaciones de simetría del fluido. Este desarrollo no depende de ningún sistema de referencia particular usado para definir la orientación de las moléculas.

Consideremos un fluido isotrópico y uniforme; indicaremos con  $f(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  una función que depende de las coordenadas de dos moléculas tal como la FCT o la FCD.

Dado que la representación irreducible del grupo de rotación (o armónicos generalizados de Wigner)  $D_{\mu\mu'}^l(\Omega)$  constituye un sistema ortogonal respecto de sus índices[63], podemos desarrollar:

$$f(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \sum_{mn} \sum_{\substack{\mu\mu' \\ \nu\nu'}} A_{\mu\mu'\nu\nu'}^{mn}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) D_{\mu\mu'}^m(\Omega_1) D_{\nu\nu'}^n(\Omega_2). \quad (3.3.1)$$

Los valores de los índices están limitados por las condiciones de proyección de momentos angulares ( $|\mu|, |\mu'| \leq m; |\nu|, |\nu'| \leq n$ ). El desarrollo (3.3.1) es una expresión general para las funciones de pares. Debido a las simetrías del sistema, varios términos de (3.3.1) se cancelan. Las simetrías son:

- Invariancia traslacional
- Invariancia rotacional
- Invariancia bajo la permutación de moléculas
- Invariancia bajo las transformaciones de simetría de las moléculas individuales

La invariancia traslacional implica, para un fluido homogéneo,

$$f(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = f(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2; \Omega_1, \Omega_2), \quad (3.3.2)$$

por lo tanto podemos desarrollar las funciones  $A_{\mu\mu'\nu\nu'}^{mn}(\mathbf{r}_{12})$  en (3.3.1), en términos de los armónicos esféricos  $D_{0\lambda}^l(\Omega_{12})$ , siendo  $\Omega_{12}$  la orientación del vector  $\mathbf{r}_{12}$ , y obtener:

$$f(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \sum_{mnl} \sum_{\substack{\mu\nu\lambda \\ \mu'\nu'}} f_{\mu\mu'\nu\nu'}^{mnl}(r_{12}) D_{\mu\mu'}^m(\Omega_1) D_{\nu\nu'}^n(\Omega_2) D_{0\lambda}^l(\Omega_{12}), \quad (3.3.3)$$

donde los índices  $m, n$  y  $l$  deben satisfacer la condición triangular  $|m - n| \leq l \leq m + n$ .

Debido a la isotropía del fluido,  $f(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  debe ser invariante bajo la proyección en la representación totalmente simétrica del grupo continuo de rotaciones. El operador proyección se construye integrando todos los operadores  $D(\Omega)$  del grupo de rotación:  $\mathcal{P} \propto \int D(\Omega) d\Omega$ , con  $D(\Omega)$  definido por el producto directo  $D(\Omega) \equiv D^m(\Omega)D^n(\Omega)D^l(\Omega)$ . La invariancia bajo rotaciones implica que  $f(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \mathcal{P} f(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ , y se obtiene



$$f(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \sum_{mnl} \sum_{\mu\nu} f_{\mu\nu}^{mnl}(r_{12}) \widehat{\Phi}_{\mu\nu}^{mnl}(\mathbf{1}, \mathbf{2}), \quad (3.3.4)$$

donde los invariantes rotacionales  $\widehat{\Phi}_{\mu\nu}^{mnl}(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  están dados por

$$\widehat{\Phi}_{\mu\nu}^{mnl}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = [(2m+1)(2n+1)]^{1/2} \sum_{\mu'\nu'\lambda'} \begin{pmatrix} m & n & l \\ \mu' & \nu' & \lambda' \end{pmatrix} D_{\mu\mu'}^m(\Omega_1) D_{\nu\nu'}^n(\Omega_2) D_{0\lambda'}^l(\Omega_{12}), \quad (3.3.5)$$

siendo  $\begin{pmatrix} m & n & l \\ \mu' & \nu' & \lambda' \end{pmatrix}$  la notación usual para los símbolos 3-j.

La invariancia bajo permutación de moléculas similares significa que  $f(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = f(\mathbf{2}, \mathbf{1})$ , y conduce a la siguiente relación entre coeficientes radiales:

$$f_{\mu\nu}^{mnl}(r_{12}) = (-)^{m+n} f_{\nu\mu}^{nml}(r_{12}). \quad (3.3.6)$$

Finalmente, el efecto de la simetría molecular es reducir el número de coeficientes en el desarrollo (3.3.4). De acuerdo con el grado de simetría molecular, existen orientaciones distintas que son equivalentes. Por ejemplo, para ejes de simetría de orden  $n$ , los únicos valores permitidos para  $\mu$  y  $\nu$  son cero o múltiplos de  $n$ . Para moléculas lineales o axialmente simétricas este requerimiento implica que  $\mu = \nu = 0$ .

### 3.4. Aproximación esférica media generalizada.

---

Para resolver la ecuación OZ (3.2.12) es necesario establecer una relación adicional entre  $h$  y  $c$ . A partir de un análisis diagramático [64] puede obtenerse una relación exacta entre estas funciones:

$$c(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -\beta V(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + h(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \log[h(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + 1] + d(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \quad (3.4.1)$$

Aquí,  $\beta = 1/k_B T$  es el factor térmico de Boltzmann,  $V(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  denota el potencial intermolecular y con  $d(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  se representa la suma de los llamados diagramas puente (diagramas libres de círculos nodales) del desarrollo diagramático. La ecuación (3.4.1) junto con la OZ (3.2.12) constituyen una ecuación integral exacta para  $h(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ . Sin embargo esta ecuación integral no puede resolverse debido a que en el desarrollo diagramático en uniones  $h$  aparecen series infinitas de integrales multidimensionales de productos de  $h$ . A partir de aquí se realizan distintas aproximaciones para resolver la ecuación OZ. Por ejemplo, haciendo  $d(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = 0$  en (3.4.1) se obtiene la aproximación hipercadena.

Una gran variedad de modelos de líquidos utilizan un potencial de esferas rígidas para representar la repulsión de corto alcance originada por la superposición de los orbitales electrónicos externos y un potencial atractivo de mayor alcance que da cuenta de las interacciones tipo van der Waals o electrostáticas, esto es:

$$V(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \begin{cases} \infty, & r_{12} < \sigma \\ v(\mathbf{1}, \mathbf{2}), & r_{12} > \sigma \end{cases} \quad (3.4.2)$$

Para estos modelos la probabilidad de encontrar los centros de dos moléculas separadas por una distancia menor que el diámetro de las esferas rígidas es nula. Si llamamos  $\sigma$  a este diámetro, la condición de impenetrabilidad de esferas rígidas significa que  $g(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = 0$  cuando  $r_{12} < \sigma$ , por lo que, a partir de (3.2.6), obtenemos una relación exacta para  $h$ :

$$h(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -1, \text{ para } r_{12} < \sigma. \quad (3.4.3)$$

Estos potenciales de esferas rígidas han sido extensamente estudiados en la aproximación esférica media (MSA: *mean spherical approximation*)[49]. Esta aproximación es la más simple que tiene en cuenta el comportamiento asintótico correcto de  $c(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  para  $r_{12} \rightarrow \infty$  [65] Básicamente la MSA reduce la relación exacta (3.4.1) a:

$$c(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -\beta V(\mathbf{1}, \mathbf{2}), \text{ para } r_{12} > \sigma. \quad (3.4.4)$$

Las ecuaciones (3.4.3) y (3.4.4) constituyen la clausura de la ecuación OZ en la MSA.

En esta Tesis nos interesarán soluciones de la OZ con clausuras que constituyen una generalización de la MSA. Esta generalización consiste en considerar la suma de diagramas de los últimos tres términos en (3.4.1) como una función parametrizada, es decir,

$$h(\mathbf{1}, \mathbf{2}) - \log [h(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + 1] + d(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = W(\mathbf{1}, \mathbf{2}; \tilde{K}_0, \dots, \tilde{K}_n, z_0, \dots, z_m), \quad (3.4.5)$$

donde  $W$  es una función conveniente de  $(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ . Entonces, la relación de clausura para  $c$  es:

$$c(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -\beta v(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + W(\mathbf{1}, \mathbf{2}; \tilde{K}_0, \dots, \tilde{K}_n, z_0, \dots, z_m) \quad r_{12} > \sigma. \quad (3.4.6)$$

donde  $\tilde{K}_0, \dots, \tilde{K}_n, z_0, \dots, z_m$  son parámetros ajustables. Las clausuras (3.4.3) y (3.4.6) definen la GMSA (*generalized MSA*) para la solución de la ecuación OZ. Si la forma de  $W(\mathbf{1}, \mathbf{2}; \tilde{K}_0, \dots, \tilde{K}_n, z_0, \dots, z_m)$  se elige convenientemente, es posible obtener soluciones analíticas. Una forma general adecuada a este fin es:

$$W(\mathbf{1}, \mathbf{2}; \{\tilde{\mathcal{K}}_{\mu\nu;\chi}^{mn(\delta)}\}, \{z_\chi^{(\delta)}\}) = \sum_{mnl;\mu\nu} w_{\mu\nu}^{mnl}(r_{12}; \{\tilde{\mathcal{K}}_{\mu\nu;\chi}^{mn(\delta)}\}, \{z_\chi^{(\delta)}\}) \hat{\Phi}_{\mu\nu}^{mnl}(\Omega_1 \Omega_2 \Omega_r), \quad (3.4.7)$$

donde  $\{\tilde{\mathcal{K}}_{\mu\nu;\chi}^{mn(\delta)}\}$  y  $\{z_\chi^{(\delta)}\}$  denotan conjuntos de parámetros, y

$$w_{\mu\nu}^{mnl}(r_{12}; \{\tilde{\mathcal{K}}_{\mu\nu;\chi}^{mn(\delta)}\}, \{z_\chi^{(\delta)}\}) = \sum_{\chi=-\inf(mn)}^{\inf(mn)} \sum_{\delta=1}^M \tilde{\mathcal{K}}_{\mu\nu;\chi}^{mn(\delta)} z_\chi^{(\delta)} k_l(z_\chi^{(\delta)} r_{12}), \quad (3.4.8)$$

siendo

$$k_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} K_{l+1/2}(x) = \frac{\pi}{2} \frac{e^{-x}}{x} \sum_{k=0}^l \frac{(l+k)!}{k!(l-k)!} \frac{1}{(2x)^k}. \quad (3.4.9)$$

las funciones esféricas de Bessel modificadas de tercer tipo.

Esta elección conduce a funciones de correlación directa irreducibles (ver 4.1) que tienen forma de funciones Yukawa simples:

$$\mathbf{G}_{\nu\mu;\chi}^{mn}(r_{12}) = \sum_{\delta=1}^M \mathbf{K}_{\mu\nu;\chi}^{mn(\delta)} \frac{e^{-z_{\mathbf{K}}^{(\pm)} r_{12}}}{r_{12}} \quad r_{12} > \sigma, \quad (3.4.10)$$

lo que puede verificarse al reemplazar estas expresiones en las ecuaciones (4.1.10)-(4.1.11) del próximo Capítulo. Aquí los coeficientes  $\mathbf{K}_{\mu\nu;\chi}^{mn(\delta)}$  son proporcionales a  $\tilde{\mathbf{K}}_{\mu\nu;\chi}^{mn(\delta)}$ .

# Capítulo 4

## Aproximación Esférica Media Generalizada: Solución formal

---

En este Capítulo aplicamos el formalismo mecánico-estadístico mostrado en el Capítulo anterior para fluidos cuyas moléculas interactúan a través de un potencial de pares que admite el desarrollo invariante

$$V(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \begin{cases} \sum_{mnl; \mu\nu} v_{\mu\nu}^{mnl}(r_{12}) \hat{\Phi}_{\mu\nu}^{mnl}(\Omega_1 \Omega_2 \Omega_r) & r_{12} < \sigma \\ \infty & r_{12} > \sigma \end{cases}, \quad (4.0.1)$$

con el fin de obtener  $h(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  para  $r_{12} > \sigma$ , a través de las ecuaciones (3.2.12), (3.4.3) y (3.4.6). Para ello utilizaremos la técnica de factorización de Baxter [69], tal como fue generalizada por Blum para fluidos moleculares [70].

### 4.1. Forma irreducible de la ecuación OZ.

---

Debido a la forma de la clausura GMSA, desarrollamos también a las funciones de correlación moleculares en términos de los invariantes rotacionales según (3.3.4), es decir,

$$h(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \sum_{mnl} \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{mnl}(r_{12}) \hat{\Phi}_{\mu\nu}^{mnl}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \quad (4.1.1)$$

y

$$c(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \sum_{mnl} \sum_{\mu\nu} c_{\mu\nu}^{mnl}(r_{12}) \hat{\Phi}_{\mu\nu}^{mnl}(\mathbf{1}, \mathbf{2}). \quad (4.1.2)$$

Para aplicar la técnica de Baxter es conveniente transformar las funciones de correlación de su representación en desarrollo invariante a la representación irreducible. Con este fin, definimos las funciones  $\tilde{H}_{\mu\nu; \chi}^{mn}(k)$  y  $\tilde{C}_{\mu\nu; \chi}^{mn}(k)$  como funcionales de los coeficientes radiales en los desarrollos invariantes de las funciones  $h$  y  $c$  respectivamente. Si representamos por  $\tilde{F}_{\mu\nu; \chi}^{mn}(k)$  ( $f_{\mu\nu}^{mnl}(r)$ ) a la función  $\tilde{H}_{\mu\nu; \chi}^{mn}(k)$  ( $H_{\mu\nu}^{mnl}(r)$ ) o  $\tilde{C}_{\mu\nu; \chi}^{mn}(k)$  ( $c_{\mu\nu}^{mnl}(r)$ ), entonces las funciones irreducibles están relacionadas con los coeficientes del desarrollo invariante por

$$\tilde{F}_{\mu\nu;\chi}^{mn}(k) = 4\pi(i)^{\chi}\rho \sum_{l=|m-n|}^{m+n} \begin{pmatrix} m & n & l \\ \chi & i & \chi & 0 \end{pmatrix} i^l \int_0^{\infty} dr r^2 j_l(kr) f_{\mu\nu}^{mnl}(r_{12}) \quad (4.1.3)$$

y la ecuación OZ conduce a [21]

$$\tilde{H}_{\mu\nu;\chi}^{mn}(k) = \tilde{C}_{\mu\nu;\chi}^{mn}(k) + \sum_{n_1} \sum_{\nu_1=-n_1}^{n_1} (i)^{\chi+\nu_1} \tilde{H}_{\mu\nu_1;\chi}^{mn_1}(k) \tilde{C}_{-\nu_1\nu;\chi}^{n_1n}(k). \quad (4.1.4)$$

En forma matricial, la ecuación anterior se reduce a

$$\tilde{\mathbf{H}}_{\chi}(k) \mathbf{i} \tilde{\mathbf{C}}_{\chi}(k) = (i)^{\chi} \tilde{\mathbf{H}}_{\chi}(k) \mathbf{P}_{\chi} \tilde{\mathbf{C}}_{\chi}(k), \quad (4.1.5)$$

donde  $\tilde{\mathbf{H}}_{\chi}(k)$  y  $\tilde{\mathbf{C}}_{\chi}(k)$  tienen elementos definidos por ((4.1.3)). El elemento  $\alpha, \beta$  de  $\tilde{\mathbf{F}}_{\chi}(k)$  es  $\tilde{F}_{\chi}^{\alpha,\beta}(k) = \tilde{F}_{ij;\mu\nu;\chi}^{mn}(k)$ , donde

$$\begin{aligned} \alpha &= m(m+1) + \mu + 1 \quad i \quad \chi^2 \\ \beta &= n(n+1) + \nu + 1 \quad i \quad \chi^2 \end{aligned} \quad (4.1.6)$$

y

$$P_{\chi}^{\alpha,\beta} = \begin{cases} (i)^{\mu} & \text{si } \begin{cases} \alpha = m(m+1) + \mu + 1 \quad i \quad \chi^2 \\ \beta = n(n+1) + \nu + 1 \quad i \quad \chi^2 \end{cases} \\ 0 & \text{de otro modo.} \end{cases} \quad (4.1.7)$$

Las matrices  $\tilde{\mathbf{H}}_{\chi}$ ,  $\tilde{\mathbf{C}}_{\chi}$  y  $\mathbf{P}_{\chi}$  son de dimensión  $[(m+1)^2 \quad i \quad \chi^2] \times [(n+1)^2 \quad i \quad \chi^2]$ .

Utilizando la representación integral de las funciones esféricas de Bessel

$$j_l(kr_{12}) = \frac{1}{2} i^{-l} \int_0^1 dt P_l(t) [e^{ikr_{12}t} \quad i \quad (i)^l e^{-ikr_{12}t}], \quad (4.1.8)$$

donde  $P_l(t)$  es el polinomio de Legendre de orden  $l$ , podemos convertir la ecuación (4.1.3) en una transformada de Fourier unidimensional

$$\tilde{F}_{\mu\nu;\chi}^{mn}(k) = \int_0^{\infty} dr_{12} [e^{ikr_{12}} R_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12}) + e^{-ikr_{12}} R_{\nu\mu;\chi}^{nm}(r_{12})] \quad (4.1.9)$$

con

$$R_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12}) = 2\pi\rho(i)^{\chi} \sum_{l=|m-n|}^{m+n} \begin{pmatrix} m & n & l \\ \chi & i & \chi & 0 \end{pmatrix} \int_{r_{12}}^{\infty} dt t P_l(r_{12}/t) f_{\mu\nu}^{mnl}(t). \quad (4.1.10)$$

Aquí,  $R$  denota  $J$  cuando  $f' = h$  y  $S$  cuando  $f' = c$ .

Finalmente, definimos la función de correlación en el espacio real irreducible  $F$ , que representará  $H$  cuando  $R = J$  y  $C$  cuando  $R = S$ :

$$F_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12}) = i \frac{(i)^{\chi}}{2\pi r_{12}} \frac{dR_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12})}{dr_{12}}. \quad (4.1.11)$$

Invirtiendo las relaciones anteriores, podemos escribir los coeficientes radiales del desarrollo invariante como funcionales de las funciones de correlación irreducibles:

$$\begin{aligned} \hat{f}_{\mu\nu}^{mnl}(r_{12}) &= \frac{(2l+1)}{\rho} \sum_{\chi=-\inf(mn)}^{\inf(mn)} \begin{pmatrix} m & n & l \\ \chi & i & \chi & 0 \end{pmatrix} \mathfrak{E} \\ &\left\{ F_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12}) + \frac{1}{r_{12}^2} \int_0^{r_{12}} dt t P'_l(t/r_{12}) F_{\mu\nu;\chi}^{mn}(t) \right\} \end{aligned} \quad (4.1.12)$$

## 4.2. Factorización de Baxter-Wertheim.

La ecuación (4.1.12) da las funciones radiales  $h_{\mu\nu}^{mnl}(r_{12})$  del desarrollo invariante (4.1.1) de la función molecular de correlación en términos de las funciones moleculares irreducibles  $H_{\nu\mu;\chi}^{nm}(r_{12})$  o, de acuerdo con la ecuación (4.1.11), en términos de  $J_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12})$  para  $r_{12} > \sigma$ . Del mismo modo, mostraremos en 4.5 que las funciones de correlación átomo – átomo  $g_{OO}(r_{12})$ ,  $g_{OH}(r_{12})$  y  $g_{HH}(r_{12})$  pueden escribirse como funcionales de  $H_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12})$ . Estas funciones dependen de ciertos parámetros que pueden calcularse a partir de condiciones de contorno apropiadas que se expresan en términos de las funciones  $S_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12})$  en  $r_{12} > \sigma$  (ver Subsección 4.4).

La ecuación OZ (4.1.5) puede resolverse mediante la técnica de factorización de Baxter [69, 72], extendida de modo de considerar los polos de  $\tilde{C}_{\chi}(k)$  [74, 75]. Esta técnica consiste en expresar las funciones de correlación en términos de funciones auxiliares  $\tilde{Q}_{\chi}(k)$ . Los detalles de esta técnica se muestran en el Apéndice A. La ecuación OZ (4.1.5) puede escribirse:

$$\left[ \mathbf{I}_{\chi} + (i)^{\chi} \tilde{\mathbf{H}}_{\chi}(k) \mathbf{P}_{\chi} \right] \left[ \mathbf{I}_{\chi} + (i)^{\chi} \tilde{\mathbf{C}}_{\chi}(k) \mathbf{P}_{\chi} \right] = \mathbf{I}_{\chi} \quad (4.2.1)$$

Debido a las propiedades analíticas de  $\tilde{\mathbf{H}}_{\chi}(k)$  y  $\tilde{\mathbf{C}}_{\chi}(k)$ , la matriz  $\mathbf{I}_{\chi} + (i)^{\chi} \tilde{\mathbf{C}}_{\chi}(k) \mathbf{P}_{\chi}$  se factoriza del siguiente modo:

$$\mathbf{I}_{\chi} + (i)^{\chi} \tilde{\mathbf{C}}_{\chi}(k) \mathbf{P}_{\chi} = \tilde{\mathbf{Q}}_{\chi}(k) \tilde{\mathbf{Q}}_{\chi}^{\dagger}(i^{-1}k) \quad (4.2.2)$$

donde los elementos de  $\tilde{\mathbf{Q}}_{\chi}(k)$  son:

$$\tilde{Q}_{\mu\nu;\chi}^{mn}(k) = \delta_{mn} \delta_{\mu\nu} + (i)^{\chi} \int_0^{\infty} e^{ikr} Q_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r) \quad (4.2.3)$$

La matriz  $\mathbf{Q}_{\chi}(r)$  tiene la siguiente forma:

$$Q_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r) = Q_{\mu\nu;\chi}^{mn(0)}(r) + \sum_{\delta=1}^M D_{\mu\nu;\chi}^{mn(\delta)} e^{-z_{\pm} r} \quad (4.2.4)$$

Aquí,  $D_{\mu\nu;\chi}^{mn}$  son constantes y  $Q_{\mu\nu;\chi}^{mn(0)}(r)$  son funciones de corto alcance dadas por:

$$Q_{\mu\nu;\chi}^{mn(0)}(r) = \begin{cases} \sum_{\alpha=1}^{l_{\max}} \frac{1}{\alpha!} q_{\mu\nu;\chi}^{mn;(\alpha)}(r^{\alpha} \mid \sigma^{\alpha}) + \sum_{\delta=1}^M A_{\mu\nu;\chi}^{mn(\delta)} (e^{-z_{\pm} r} \mid e^{-z_{\pm} \sigma}) & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (4.2.5)$$

donde  $q_{\mu\nu;\chi}^{mn;(\alpha)}$  y  $A_{\mu\nu;\chi}^{mn(\delta)}$  son constantes. Entonces, se demuestra (ver Apéndice A) que se cumplen las siguientes relaciones:

$$J_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12}) = Q_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12}) + \sum_{n_1} \sum_{\nu_1=-n_1}^{n_1} \int_0^{\infty} dr J_{\mu\nu_1;\chi}^{mn_1}(r \mid r_{12}) Q_{-\nu_1\nu;\chi}^{n_1 n}(r) \quad (4.2.6)$$

y

$$S_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12}) = Q_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12}) \mid \sum_{n_1} \sum_{\nu_1=-n_1}^{n_1} \int_{r_{12}}^{\infty} dr Q_{\mu\nu_1;\chi}^{mn_1}(r \mid r_{12}) Q_{-\nu_1\nu;\chi}^{n_1 n}(r) \quad (4.2.7)$$

La ecuación integral (4.2.6) puede ser transformada en una expresión más conveniente para evaluar  $H_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12})$  y, a través de (4.1.12),  $h_{\mu\nu}^{mnl}(r_{12})$ . De hecho, definiendo:

$$\mathbf{G}_{\chi}(r_{12}) = (\mathbf{i})^{\chi} [r_{12} \mathbf{H}_{\chi}(r_{12}) \mid r_{12} \mathbf{E}_{\chi}(r_{12})], \quad (4.2.8)$$

donde las componentes de la matriz  $\mathbf{E}_{\chi}(r_{12})$  son funciones analíticas que coinciden con los elementos de  $\mathbf{H}_{\chi}(r_{12})$  para  $r_{12} < \sigma$ . Puede demostrarse, tomando en cuenta la ecuación (4.1.11), que

$$\mathbf{G}_{\chi}(r_{12}) = \begin{cases} \mathbf{0} & r_{12} < \sigma \\ \frac{1}{2\pi} \left[ \sum_{\alpha=1}^{l_{\max}} \frac{1}{(\alpha-1)!} \mathbf{q}_{\chi}^{(\alpha)} r_{12}^{\alpha-1} \mid \sum_{\delta=1}^M z^{(\delta)} \mathbf{A}_{\chi}^{(\delta)} e^{-z^{(\pm)} r_{12}} \right] \\ \quad + \int_0^{r_{12}} \mathbf{G}_{\chi}(r_{12} \mid t) \mathbf{Q}_{\chi}(t) dt & r_{12} > \sigma \end{cases} \quad (4.2.9)$$

Una vez que se determina la matriz de Baxter  $\mathbf{Q}_{\chi}(r_{12})$ , es decir, que se conocen las matrices  $\mathbf{q}_{\chi}^{(\alpha)}$ ,  $\mathbf{A}_{\chi}^{(\delta)}$  y  $\mathbf{D}_{\chi}^{(\delta)}$ , puede integrarse numéricamente la ecuación (4.2.9) utilizando, por ejemplo, el método de Perram[73]. Los detalles se muestran en el Apéndice B.

### 4.3. Matrices de Baxter.

En la sección anterior se obtuvieron expresiones para las funciones invariantes  $h_{\mu\nu}^{mnl}(r)$  y  $c_{\mu\nu}^{mnl}(r)$  como funcionales de la matriz de Baxter  $\mathbf{Q}_\chi(r)$ . Por lo tanto, la solución del problema en la GMSA consiste en encontrar esta matriz.

Consideremos la ecuación (4.1.10) con  $R = J$  y  $f = h$  para  $r < \sigma$ . Si representamos los polinomios de Legendre del siguiente modo:

$$P_l(x) = \sum_{\alpha=0}^l a_\alpha^{(l)} x^\alpha, \quad (4.3.1)$$

donde los coeficientes están dados por

$$a_\alpha^{(l)} = \begin{cases} \frac{(-1)^{l-i} i! (l+i)!}{2^l i! [(l-i)/2]! [(l+i)/2]!} & \text{si } l-i \text{ es } 0, \text{ par} \\ 0 & \text{de otro modo.} \end{cases} \quad (4.3.2)$$

podemos escribir las funciones  $J_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r)$  como un polinomio:

$$J_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r) = \sum_{\alpha=0}^{l \max} B_{\mu\nu;\chi}^{mn,(\alpha)} r^\alpha. \quad (4.3.3)$$

En esta expresión, los coeficientes del polinomio están definidos por:

$$B_{\mu\nu;\chi}^{mn,\alpha} = (i)_\chi^{m+n} \sum_{l=|m-n|}^{m+n} \binom{m \quad n \quad l}{\chi \quad i \quad \chi \quad 0} a_l^{(\alpha)} b_{\mu\nu}^{mnl;\alpha}, \quad (4.3.4)$$

donde

$$b_{\mu\nu}^{mnl;\alpha} = 2\pi\rho \int_r^\infty t^{1-\alpha} h_{\mu\nu}^{mnl}(t) dt. \quad (4.3.5)$$

Reemplazamos  $J_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12})$  y  $Q_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12})$  en la ecuación (4.2.6) por sus expresiones de las ecuaciones (4.3.3), (4.2.4) y (4.2.5), respectivamente, y derivamos  $s$  la ecuación resultante. Entonces, evaluando en  $r = 0$ , obtenemos:

$${}_s \mathbf{B}_\chi^s = \frac{1}{(s-1)!} \mathbf{q}_\chi^{(s)} + \sum_{\alpha=s}^{l \max} (i)_\chi^{\alpha-s} \frac{\alpha!}{(\alpha-i-s+1)!(s-1)!} \mathbf{B}_\chi^{(\alpha)}(\alpha-i-s+1) \{ \mathbf{K}_\chi^{\alpha-s} + \mathbf{P}_\chi^{\alpha-s} \}, \quad (4.3.6)$$

donde las matrices  $\mathbf{K}_\chi^\gamma$  y  $\mathbf{P}_\chi^\gamma$  están definidas por:

$$\mathbf{K}_\chi^\gamma = \int_0^\sigma dt \sum_{\alpha=1}^{l \max} \frac{1}{\alpha!} \mathbf{q}_\chi^{(\alpha)}(t^{\alpha+\gamma}; t^\alpha \sigma^\alpha), \quad (4.3.7)$$



$$\mathbf{P}_x^\gamma = \sum_{\delta=1}^M \mathbf{P}_x^{(\delta)\gamma} = \sum_{\delta=1}^M \left\{ \mathbf{A}_x^{(\delta)} \left[ \frac{\gamma(\gamma+1, z_\delta \sigma)}{z_\delta^{\gamma+1}} \mathbf{i} \frac{\sigma^{1+\gamma} e^{-z_\delta \sigma}}{1+\gamma} \right] + \mathbf{D}_x^{(\delta)} \frac{\gamma!}{z_\delta^{\gamma+1}} \right\}. \quad (4.3.8)$$

siendo  $\gamma(a, x)$  la función gamma incompleta  $\gamma(a, x) = \int_0^x e^{-t} t^{a-1} dt$ .

La ecuación (4.3.6) permite encontrar una expresión para  $\mathbf{q}_x^{(\alpha)}$ ,  $\mathbf{A}_x^{(\delta)}$  y  $\mathbf{D}_x^{(\delta)}$ , que puede escribirse de un modo compacto definiendo las siguientes supermatrices[59]

$$(\underline{\mathbf{B}}_x)_{i(j-i+1)} = \begin{cases} \frac{(-)^i i! j!}{(j-i+1)!(i-1)!} \mathbf{B}_x^{(j)} & j \cdot l_{\max} \\ 0 & j > l_{\max} \end{cases}, \quad (4.3.9)$$

$$[\underline{\mathbf{q}}_x] = \begin{bmatrix} \mathbf{q}_x^1 \\ \mathbf{q}_x^2 \\ \mathbf{q}_x^3/2! \\ \vdots \\ \mathbf{q}_x^{l_{\max}} / (l_{\max} - 1)! \end{bmatrix}, \quad (4.3.10)$$

$$[\underline{\mathbf{P}}_x^{(\delta)}] = \begin{bmatrix} \mathbf{P}_x^{(\delta)0} \\ \mathbf{P}_x^{(\delta)1} \\ \mathbf{P}_x^{(\delta)2} \\ \vdots \\ \mathbf{P}_x^{(\delta)(l_{\max}-1)} \end{bmatrix}, \quad (4.3.11)$$

$$[\underline{\mathbf{K}}_x] = \begin{bmatrix} \mathbf{K}_x^0 \\ \mathbf{K}_x^1 \\ \mathbf{K}_x^2 \\ \vdots \\ \mathbf{K}_x^{(l_{\max}-1)} \end{bmatrix}, \quad (4.3.12)$$

$$[\underline{\mathbf{I}}_x] = \begin{bmatrix} \mathbf{I}_0 \\ \mathbf{0} \\ \vdots \\ \mathbf{0} \end{bmatrix}; \quad \mathbf{I}_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \mathbf{000} & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \mathbf{000} & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.3.13)$$

$$\underline{\mathbf{n}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 2 & \mathbf{000} & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \mathbf{000} & l_{\max} \end{pmatrix}; \quad \mathbf{i} = \begin{pmatrix} i & 0 & \dots & 0 \\ 0 & i & \mathbf{000} & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \mathbf{000} & i \end{pmatrix}. \quad (4.3.14)$$

Con estas definiciones, la ecuación (4.3.7) conduce a:

$$\mathbf{i} \underline{\mathbf{3}}_4^{-1} \underline{\mathbf{n}} [\underline{\mathbf{K}}_x] = \underline{\mathbf{H}}_x \underline{\mathbf{3}}_4 [\underline{\mathbf{q}}_x], \quad (4.3.15)$$

donde  $\underline{H}_\chi$  es la supermatriz de Hilbert definida por:

$$\underline{H}_\chi = \begin{pmatrix} \mathbf{1}/2 & \mathbf{1}/3 & \dots & \mathbf{1}/(\mathbf{1}_{\max}+1) \\ \mathbf{1}/3 & \mathbf{1}/4 & \text{ccc} & \mathbf{1}/(\mathbf{1}_{\max}+2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{1}/(\mathbf{1}_{\max}+1) & \mathbf{1}/(\mathbf{1}_{\max}+2) & \text{ccc} & \mathbf{1}/(2\mathbf{1}_{\max}) \end{pmatrix}, \mathbf{1}/i = \begin{pmatrix} 1/i & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1/i & \text{ccc} & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \text{ccc} & 1/i \end{pmatrix} \quad (4.3.16)$$

y

$$\underline{\mathfrak{H}} = \begin{pmatrix} \mathfrak{H} & \mathbf{0} & \dots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathfrak{H}^2 & \text{ccc} & \mathbf{0} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \text{ccc} & \mathfrak{H}^{\mathbf{1}_{\max}} \end{pmatrix}; \text{ con } \mathfrak{H}^i = \begin{pmatrix} \sigma^i & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \sigma^i & \text{ccc} & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \text{ccc} & \sigma^i \end{pmatrix}. \quad (4.3.17)$$

Entonces, podemos reescribir la ecuación (4.3.6) del siguiente modo:

$$[\underline{\mathbf{q}}_\chi] = \underline{\mathbf{q}}_{\chi,0} \left\{ [\underline{\mathbf{I}}_\chi] \text{ i } \underline{\mathbf{n}} \sum_{\delta=1}^M [\underline{\mathbf{P}}_\chi^{(\delta)}] \right\}, \quad (4.3.18)$$

donde

$$\underline{\mathbf{q}}_{\chi,0} = (\underline{H}_\chi \underline{\mathfrak{H}})^{-1} [\underline{\mathbf{I}}_\chi \text{ i } \underline{H}_\chi \underline{\mathfrak{H}} \underline{\mathbf{B}}_\chi \underline{\mathfrak{H}}]^{-1} (\underline{H}_\chi \underline{\mathfrak{H}} \underline{\mathbf{B}}_\chi). \quad (4.3.19)$$

Por otra parte, a partir de (4.2.6) y utilizando la definición (4.2.8), se puede obtener la siguiente relación entre  $\mathbf{A}_\chi^{(\delta)}$  y  $\mathbf{D}_\chi^{(\delta)}$ :

$$\mathbf{A}_\chi^{(\delta)} + \mathbf{D}_\chi^{(\delta)} = (\mathbf{\Lambda}_\chi^{(\delta)})^\dagger \mathbf{D}_\chi^{(\delta)}, \quad (4.3.20)$$

siendo

$$\mathbf{\Lambda}_\chi^{(\delta)} = \frac{2\pi}{z_\delta} \int_0^\infty \mathbf{G}_\chi(r) e^{-z_\pm r} dr. \quad (4.3.21)$$

Finalmente, podemos encontrar una relación entre  $\mathbf{D}_\chi^{(\delta)}$  y las matrices  $\underline{\mathbf{B}}_\chi$  y  $\mathbf{\Lambda}_\chi^{(\delta)}$ . Esta relación se escribe en forma compacta mediante el uso de supermatrices:

$$[\underline{\mathbf{D}}_\chi] = \underline{\mathbf{M}}_\chi^{-1} [\underline{\mathbf{\Pi}}_\chi], \quad (4.3.22)$$

donde los elementos de las supermatrices  $[\underline{\mathbf{D}}_\chi]$ ,  $\underline{\mathbf{M}}_\chi$  y  $[\underline{\mathbf{\Pi}}_\chi]$  están dados por:

$$[\underline{\mathbf{D}}_\chi] = \begin{bmatrix} \mathbf{D}_\chi^{(1)} \\ \mathbf{D}_\chi^{(2)} \\ \vdots \\ \mathbf{D}_\chi^{(M)} \end{bmatrix}; \quad [\underline{\mathbf{\Pi}}_\chi] = \begin{bmatrix} \mathbf{\Pi}_\chi^{(1)} \\ \mathbf{\Pi}_\chi^{(2)} \\ \vdots \\ \mathbf{\Pi}_\chi^{(M)} \end{bmatrix} \quad (4.3.23)$$

y

$$\underline{\mathbf{M}}_{\chi} = \begin{bmatrix} (\underline{\mathbf{M}}_{\chi})_{1,1} & (\underline{\mathbf{M}}_{\chi})_{1,2} & \cdots & (\underline{\mathbf{M}}_{\chi})_{1,M} \\ (\underline{\mathbf{M}}_{\chi})_{2,1} & (\underline{\mathbf{M}}_{\chi})_{2,2} & \cdots & (\underline{\mathbf{M}}_{\chi})_{2,M} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ (\underline{\mathbf{M}}_{\chi})_{M,1} & (\underline{\mathbf{M}}_{\chi})_{M,2} & \cdots & (\underline{\mathbf{M}}_{\chi})_{M,M} \end{bmatrix}. \quad (4.3.24)$$

Los elementos de matriz son

$$[\underline{\mathbf{\Pi}}_{\chi}]_{\varepsilon} = \underline{\mathbf{\Pi}}_{\chi}^{(\varepsilon)} = z_{\chi}^{(\varepsilon)} \underline{\mathbf{\Lambda}}_{\chi}^{(\varepsilon)} \text{ i } \sum_{\alpha=1}^{l_{\max}} [\underline{\mathbf{R}}_{\chi}^{(\varepsilon)\alpha}]^{\dagger} (\underline{\mathbf{q}}_{\chi,0})_{\alpha,1}, \quad (4.3.25)$$

$$(\underline{\mathbf{M}}_{\chi})_{\varepsilon,\delta} = \text{i} \sum_{\alpha=1}^{l_{\max}} \sum_{\beta=1}^{l_{\max}-1} \underline{\mathbf{R}}_{\chi}^{(\varepsilon)\alpha} (\underline{\mathbf{q}}_{\chi,0})_{\alpha,\beta+1} (\beta+1) \mathbf{I}_{\chi} \mathbf{P}_{\chi}^{(\delta)\beta} + \text{i}_{\chi;\varepsilon,\delta}, \quad (4.3.26)$$

$$\underline{\mathbf{R}}_{\chi}^{(\varepsilon)\alpha} = \frac{z_{\chi}^{(\varepsilon)} \underline{\mathbf{\Lambda}}_{\chi}^{(\varepsilon)}}{\alpha!} \left[ \frac{\gamma(\alpha+1, z_{\chi}^{(\varepsilon)} \sigma)}{z_{\chi}^{(\varepsilon)\alpha+1}} \text{ i } \frac{\sigma^{\alpha}}{z_{\chi}^{(\varepsilon)}} (1 \text{ i } e^{-z_{\chi}^{(\varepsilon)} \sigma}) \right] + \frac{\Gamma(\alpha, z_{\chi}^{(\varepsilon)} \sigma)}{(\alpha \text{ i } 1)! z_{\chi}^{(\varepsilon)\alpha}} \mathbf{I}, \quad (4.3.27)$$

$$\begin{aligned} \text{i}_{\chi;\varepsilon,\delta} = & \left[ \frac{z_{\chi}^{(\delta)} e^{-(z_{\chi}^{(\varepsilon)} + z_{\chi}^{(\delta)}) \sigma}}{(z_{\chi}^{(\varepsilon)} + z_{\chi}^{(\delta)})} \text{ i } e^{z_{\chi}^{(\delta)} \sigma} + \frac{z_{\chi}^{(\varepsilon)}}{(z_{\chi}^{(\varepsilon)} + z_{\chi}^{(\delta)})} \right] \underline{\mathbf{\Lambda}}_{\chi}^{(\varepsilon)} (\underline{\mathbf{\Lambda}}_{\chi}^{(\delta)})^{\dagger} \\ & + \left[ e^{-z_{\chi}^{(\delta)} \sigma} \text{ i } \frac{z_{\chi}^{(\delta)} e^{-(z_{\chi}^{(\varepsilon)} + z_{\chi}^{(\delta)}) \sigma}}{(z_{\chi}^{(\varepsilon)} + z_{\chi}^{(\delta)})} \right] \underline{\mathbf{\Lambda}}_{\chi}^{(\varepsilon)} + \frac{z_{\chi}^{(\delta)} e^{-(z_{\chi}^{(\varepsilon)} + z_{\chi}^{(\delta)}) \sigma}}{(z_{\chi}^{(\varepsilon)} + z_{\chi}^{(\delta)})} (\underline{\mathbf{\Lambda}}_{\chi}^{(\delta)})^{\dagger} \\ & \text{ i } \frac{z_{\chi}^{(\delta)} e^{-(z_{\chi}^{(\varepsilon)} + z_{\chi}^{(\delta)}) \sigma}}{(z_{\chi}^{(\varepsilon)} + z_{\chi}^{(\delta)})} \mathbf{I}_{\chi}. \end{aligned} \quad (4.3.28)$$

La ecuación (4.3.18) (con  $\underline{\mathbf{P}}_{\chi}^{(\delta)}$  dado por la (4.3.8)) y las ecuaciones (4.3.20), (4.3.21) y (4.3.22) determinan completamente la matriz de Baxter a través de las matrices  $\underline{\mathbf{q}}_{\chi}^{(\alpha)}$ ,  $\underline{\mathbf{\Lambda}}_{\chi}^{(\delta)}$  y  $\underline{\mathbf{D}}_{\chi}^{(\delta)}$  ( $\alpha = 1 \cdots l_{\max}$ ,  $\delta = 1 \cdots M$ ), en función de los parámetros matriciales  $\underline{\mathbf{B}}_{\chi}^{(\alpha)}$  y  $\underline{\mathbf{\Lambda}}_{\chi}^{(\delta)}$ . Para determinar estos parámetros es necesario considerar ecuaciones adicionales de borde que se obtienen a partir de la definición precisa del potencial intermolecular y de las expresiones de las clausuras.

#### 4.4. Condiciones de contorno.

Para calcular  $\underline{\mathbf{B}}_{\chi}^{(\alpha)}$  y  $\underline{\mathbf{\Lambda}}_{\chi}^{(\delta)}$ , es necesario considerar condiciones de contorno adicionales que conducen a un sistema de ecuaciones algebraicas para los parámetros  $b_{\mu\nu}^{mnl;\alpha}$  y  $(\underline{\mathbf{\Lambda}}_{\chi}^{(\delta)})_{mn}$ .

La primera de estas relaciones se obtiene a partir de las ecuaciones (4.1.11) y (4.2.7). Invertiendo (4.1.11) para  $R = S$  y  $F = C$  y tomando en cuenta (3.4.10), tenemos

$$\begin{aligned}
S_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r) &= (i)^\chi 2\pi \int_{r_{12}}^{\infty} t \mathbf{C}_{\mu\nu;\chi}^{mn}(t) dt \\
&= (i)^\chi 2\pi \sum_{\delta=1}^M \mathbf{K}_{\mu\nu;\chi}^{(mn)(\delta)} \frac{e^{-z_{\mathbf{A}}^{(\pm)} r_{12}}}{z_{\chi}^{(\delta)}} \quad r_{12} > \sigma
\end{aligned} \tag{4.4.1}$$

Por otro lado, a partir de la ecuación (4.2.7) evaluada en  $r_{12} > \sigma$ , obtenemos

$$S_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r) = \sum_{\delta=1}^M D_{\mu\nu;\chi}^{mn(\delta)} e^{-z_{\mathbf{A}}^{(\pm)} r_{12}} i \sum_{\delta=1}^M \sum_{n_1} \sum_{\nu_1=-n_1}^{n_1} D_{\mu\nu_1;\chi}^{mn_1(\delta)} e^{-z_{\mathbf{A}}^{(\pm)} r_{12}} \int_0^{\infty} e^{-z_{\mathbf{A}}^{(\pm)} t} Q_{-\nu_1\nu;\chi}^{n_1 n}(t) dt \tag{4.4.2}$$

Entonces, igualando coeficientes en  $e^{-z_{\mathbf{A}}^{(\pm)} r_{12}}$ :

$$\mathbf{D}_{\chi}^{(\delta)} \left[ \mathbf{I} i \widehat{\mathbf{Q}}_{\chi}^{\dagger}(s = z_{\chi}^{(\delta)}) \right] = (i)^\chi \frac{2\pi}{z_{\chi}^{(\delta)}} \left[ \mathbf{K}_{\chi}^{(\delta)} \right] \quad (\delta = 1, \dots, M) \tag{4.4.3}$$

Un segundo conjunto de ecuaciones se obtiene integrando por partes la ecuación (4.1.12) (con  $f = c$  y  $\mathbf{F} = \mathbf{C}$ ) y tomando en cuenta la ecuación (4.1.11) (con  $R = S$ ) y la expresión (4.3.1) para los polinomios de Legendre. Tenemos, para  $r_{12} > \sigma$ ,

$$\begin{aligned}
c_{\mu\nu}^{mnl}(r_{12}) &= i \beta v_{\mu\nu}^{mnl}(r_{12}) + \sum_{\chi=-\inf[m,n]}^{\inf[m,n]} \sum_{\delta=1}^M \tilde{\mathbf{K}}_{\mu\nu;\chi}^{mn(\delta)} z_{\chi}^{(\delta)} k_l(z_{\chi}^{(\delta)} r_{12}) = \\
&= \frac{2l+1}{2\pi\rho} \sum_{\chi=-\inf[m,n]}^{\inf[m,n]} \binom{m \quad n \quad l}{\chi \quad i \chi \quad 0} (i)^\chi \left[ i \frac{1}{r_{12}} \frac{dS_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12})}{dr_{12}} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{r_{12}^2} P_l'(1) S_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12}) i \frac{1}{r_{12}^3} \int_0^{r_{12}} P_l^{\infty} \left( \frac{t}{r_{12}} \right) S_{\mu\nu;\chi}^{mn}(t) dt \right] \quad r_{12} > \sigma.
\end{aligned} \tag{4.4.4}$$

Dado que conocemos  $S_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12})$  para  $r_{12} > \sigma$ , separamos la integral  $\int_0^{r_{12}} = \int_0^{\infty} i \int_{r_{12}}^{\infty}$ . Entonces, tomando en cuenta la expresión (4.3.1) para los polinomios de Legendre, la ecuación (4.4.4) da

$$\begin{aligned}
i \beta v_{\mu\nu}^{mnl}(r_{12}) + \sum_{\chi=-\inf[m,n]}^{\inf[m,n]} \sum_{\delta=1}^M \tilde{\mathbf{K}}_{\mu\nu;\chi}^{mn(\delta)} z_{\chi}^{(\delta)} k_l(z_{\chi}^{(\delta)} r_{12}) = \\
= \frac{2l+1}{2\pi\rho} \sum_{\chi=-\inf[m,n]}^{\inf[m,n]} \binom{m \quad n \quad l}{\chi \quad i \chi \quad 0} (i)^\chi \left[ i \frac{1}{r_{12}} \frac{dS_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12})}{dr_{12}} + \frac{1}{r_{12}^2} P_l'(1) S_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12}) \right]
\end{aligned}$$

$$+ \sum_{\alpha=2}^l \frac{\alpha(\alpha-1)}{r_{12}^{\alpha+1}} a_{\alpha}^{(l)} \int_{r_{12}}^{\infty} t^{\alpha-2} S_{\mu\nu;\chi}^{mn}(t) dt + \left[ \sum_{\alpha=2}^l \frac{\alpha(\alpha-1)}{r_{12}^{\alpha+1}} a_{\alpha}^{(l)} S_{\mu\nu;\chi}^{mn;\alpha-2} \right] \quad r_{12} > \sigma, \quad (4.4.5)$$

donde hemos definido

$$S_{\mu\nu;\chi}^{mn;\gamma} = \int_0^{\infty} t^{\gamma} S_{\mu\nu;\chi}^{mn}(t) dt = \left. \frac{\partial^{\gamma} \tilde{S}_{\mu\nu;\chi}^{mn}(k)}{\partial (ik)^{\gamma}} \right|_{ik=0} \quad (4.4.6)$$

con

$$\tilde{S}_{\mu\nu;\chi}^{mn}(k) = \int_0^{\infty} e^{ikr_{12}} S_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12}) dr_{12} \quad (4.4.7)$$

Podemos expresar las constantes  $S_{\mu\nu;\chi}^{mn;\gamma}$  en términos de las transformadas de Fourier de las matrices de Baxter. Tomando la transformada de Fourier de (4.2.7) tenemos

$$\tilde{S}_{\mu\nu;\chi}^{mn}(k) = \tilde{Q}_{\mu\nu;\chi}^{mn}(k) + \tilde{Q}_{\nu\mu;\chi}^{nm}(i k) + \sum_{n_1\nu_1} \tilde{Q}_{\nu\nu_1;\chi}^{nn_1}(k) \tilde{Q}_{\mu\nu_1;\chi}^{mn_1}(i k) \quad (4.4.8)$$

donde

$$\tilde{Q}_{\mu\nu;\chi}^{mn}(k) = \int_0^{\infty} e^{ikr_{12}} Q_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12}) dr_{12}. \quad (4.4.9)$$

Diferenciando esta ecuación con respecto de  $ik$ , y evaluando en  $ik = 0$ , tenemos, en notación matricial,

$$\mathbf{S}_{\chi}^{(\gamma)} = \mathbf{Q}_{\chi}^{(\gamma)} + (i)^{\gamma} [\mathbf{Q}_{\chi}^{(\gamma)}]^{\dagger} + \sum_{s=0}^{\gamma} (i)^s \binom{\gamma}{s} \mathbf{Q}_{\chi}^{(\gamma-s)} [\mathbf{Q}_{\chi}^{(s)}]^{\dagger}. \quad (4.4.10)$$

con

$$\mathbf{Q}_{\chi}^{(\gamma)} = \left. \frac{\partial^{\gamma} \tilde{\mathbf{Q}}_{\chi}(k)}{\partial (ik)^{\gamma}} \right|_{ik=0} = \int_0^{\infty} r_{12}^{\gamma} \mathbf{Q}_{\chi}(r_{12}) dr_{12}. \quad (4.4.11)$$

Utilizando la ecuación (4.4.10) para  $S_{\mu\nu;\chi}^{mn;\alpha-2}$ , y teniendo en cuenta que de acuerdo con (3.4.10) y (4.1.11) es

$$S_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12}) = 2\pi(i)^{\chi} \sum_{\delta=1}^M \mathbf{K}_{\mu\nu;\chi}^{(mn)(\delta)} \frac{e^{-z_{\chi}^{(\pm)} r_{12}}}{z_{\chi}^{(\delta)}} \quad r_{12} > \sigma, \quad (4.4.12)$$

resulta que la ecuación (4.4.5) constituye el segundo conjunto de ecuaciones para encontrar las incógnitas  $b_{\mu\nu}^{mnl;\alpha}$  y  $(\Lambda_{\chi}^{(\delta)})_{mn}$ .

Un tercer conjunto de ecuaciones se obtiene derivando la ecuación (4.2.7) con respecto de  $r_{12}$ . Observamos a partir de (4.1.11) y (4.1.12), que si  $c_{\mu\nu}^{mnl}(r_{12})$  debe ser finita cuando  $r_{12} \rightarrow 0$ , entonces  $S_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12} \rightarrow 0) \gg r_{12}^2$ . Esto significa que  $(dS_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r_{12})/dr_{12})|_{r_{12} \rightarrow 0} \gg r_{12}$ . Por lo tanto, considerando también que  $\mathbf{Q}_\chi(r_{12} \rightarrow 0) = 0$ , tenemos:

$$\frac{d\mathbf{Q}_\chi(r_{12} = 0)}{dr_{12}} + \frac{d\mathbf{Q}_\chi^\dagger(r_{12} = 0)}{dr_{12}} + \mathbf{Q}_\chi(r_{12} = 0)\mathbf{Q}_\chi^\dagger(r_{12} = 0) = 0 \quad (4.4.13)$$

El conjunto de ecuaciones (4.4.3), (4.4.10) (con  $\mathbf{S}_\chi^{(\gamma)}$  dada por (4.4.5)) y (4.4.13), nos permite encontrar el conjunto de parámetros  $\mathbf{B}_\chi^{(\alpha)}$  y  $\Lambda_\chi$  en términos de los cuales quedan determinadas las matrices de Baxter.

## 4.5. Funciones de distribución radial.

Una vez determinados los parámetros matriciales  $\mathbf{B}_\chi^{(\alpha)}$  y  $\Lambda_\chi$ , podemos calcular las matrices  $[\underline{\mathbf{q}}_\chi]$  y  $[\underline{\mathbf{D}}_\chi]$  usando las ecuaciones (4.3.18) y (4.3.22), y  $[\underline{\mathbf{A}}_\chi]$  utilizando la ecuación (4.3.20). Entonces, las ecuaciones (4.2.4) y (4.2.5) permiten obtener la matriz de Baxter  $\mathbf{Q}_\chi(r_{12})$ , que reemplazada en (4.2.9) da la ecuación integral para  $\mathbf{G}_\chi(r_{12})$ . Una vez calculada  $\mathbf{G}_\chi(r_{12})$  (por ejemplo, usando el método de Perram), podemos usar la ecuación (4.2.8) para obtener las funciones de correlación irreducibles  $\mathbf{H}_\chi(r_{12})$  y la ecuación (4.1.12) para calcular los coeficientes radiales  $h_{\mu\nu}^{mnl}(r_{12})$  del desarrollo invariante en la expresión (4.1.1) de la función de correlación molecular  $h(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ .

Para sistemas cuyas moléculas interactúan vía potenciales de pares de la forma dada por (4.0.1), la función de distribución de pares contiene la información más completa que se puede obtener del sistema. Sin embargo, como ya comentamos, la información experimental se presenta frecuentemente en la forma de funciones de correlación entre átomos o grupos de átomos (sitios) que pertenecen a moléculas diferentes. En particular, en el caso del agua líquida, los datos experimentales disponibles consisten usualmente de las funciones de distribución radial oxígeno-oxígeno ( $g_{OO}(r)$ ), oxígeno-hidrógeno ( $g_{OH}(r)$ ) e hidrógeno-hidrógeno ( $g_{HH}(r)$ ). Para comparar los resultados obtenidos para el modelo, es necesario proyectar las funciones de correlación invariantes sobre las sitio-sitio. Aquí mostramos cómo calcular las funciones de distribución radial sitio-sitio.

### 4.5.1 Funciones de correlación total sitio-sitio en el espacio k.

Nuestro objetivo es calcular la función:

$$h_{\alpha\beta}(r) = g_{\alpha\beta}(r) - 1 \quad (4.5.1)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  representan los sitios de las respectivas moléculas. Para el caso del agua,  $\alpha$  y  $\beta$  designarán los sitios ocupados por los átomos de oxígeno e hidrógeno.

Consideremos la situación esquematizada en la Figura 4.1. El vector  $\mathbf{r}_i$  apunta hacia el centro de masa de la  $i$ -ésima molécula, cuya orientación está dada por  $\hat{\mathbf{r}}_i$  ( $i = 1, 2$ ), el

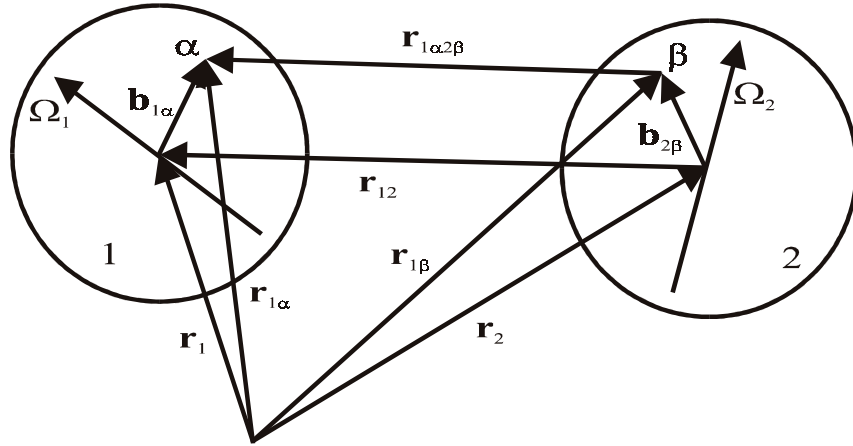


Figura 4.1: Vectores para el cálculo de las funciones de correlación sitio–sitio.

$\mathbf{b}_{1\alpha} = (b_{1\alpha}, \hat{b}_{1\alpha})$  y  $\mathbf{b}_{2\beta} = (b_{2\beta}, \hat{b}_{2\beta})$  son vectores en el sistema de referencia intramolecular que dan la ubicación del sitio  $\alpha$  en la molécula 1 y el sitio  $\beta$  en la molécula 2, respectivamente.

La función de correlación total sitio–sitio puede obtenerse de la función de correlación total molecular a partir de:

$$h_{\alpha\beta}(r) = \int d\mathbf{r}_{12} d\Omega_1 d\Omega_2 h(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \delta(\mathbf{r}_{\alpha\beta} - \mathbf{r}_{12} - \mathbf{b}_{\alpha} + \mathbf{b}_{\beta}) \quad (4.5.2)$$

La transformada de Fourier tridimensional de esta ecuación es

$$\tilde{h}_{\alpha\beta}(k) = \int d\mathbf{r}_{12} d\Omega_1 d\Omega_2 h(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \exp[\mathbf{r}_{\alpha\beta} - \mathbf{r}_{12} - \mathbf{b}_{\alpha} + \mathbf{b}_{\beta}] \quad (4.5.3)$$

Esta expresión puede reducirse a una ecuación que involucra proyecciones conocidas del desarrollo irreducible. Para esto, consideramos el desarrollo invariante (3.3.4) junto con la definición de los invariantes rotacionales (3.3.5) y el desarrollo en armónicos esféricos de las ondas planas[63]

$$\exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\lambda=-l}^l i^l j_l(kr)(2l+1) D_{0\lambda}^l(\hat{k}) [D_{0\lambda}^l(\hat{r})]^* \quad (4.5.4)$$

donde  $\hat{k}$  y  $\hat{r}$  representan las orientaciones de los vectores  $\mathbf{k}$  y  $\mathbf{r}$ , respectivamente. Considerando las propiedades de las matrices de Wigner, y reemplazando las expresiones anteriores en (4.5.3), resulta:

$$\tilde{h}_{\alpha\beta}(k) = \int d\mathbf{r}_{12} r_{12}^2 \int d\hat{\mathbf{r}}_{12} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \sum_{\substack{mnl \\ \mu\nu}} [(2m+1)(2n+1)]^{1/2} h_{\mu\nu}^{mnl}(r_{12})$$

$$\begin{aligned}
& \times \sum_{\mu_1 \nu_1 \lambda_1} \begin{pmatrix} m & n & l \\ \mu_1 & \nu_1 & \lambda_1 \end{pmatrix} D_{\mu\mu_1}^m(\Omega_1) D_{\nu\nu_1}^n(\Omega_2) D_{0\lambda_1}^l(\widehat{r}_{12}) \sum_{l_2} i^{l_2} (2l_2 + 1) j_{l_2}(kr_{12}) \\
& \times \sum_{\lambda_2} D_{0\lambda_2}^{l_2}(\widehat{k}) [D_{0\lambda_2}^{l_2}(\widehat{r}_{12})]^* \sum_{m_2} i^{m_2} (2m_2 + 1) j_{m_2}(kb_\alpha) \sum_{\mu_2} [D_{0\mu_2}^{m_2}(\widehat{b}_\alpha)]^* \\
& \times \sum_{\mu_3} (-)^{\mu_3} [D_{-\mu_2-\mu_3}^{m_2}(\Omega_1)]^* D_{\mu_3 0}^{m_2}(\widehat{k}) \sum_{n_2} (-i)^{n_2} (2n_2 + 1) j_{n_2}(kb_\beta) \\
& \times \sum_{\nu_2} [D_{0\nu_2}^{n_2}(\widehat{b}_\beta)]^* \sum_{\nu_3} (-)^{\nu_3} [D_{-\nu_2-\nu_3}^{n_2}(\Omega_2)]^* D_{\nu_3 0}^{n_2}(\widehat{k}) \quad (4.5.5)
\end{aligned}$$

donde  $\widehat{b}_\alpha$  denota la orientación del vector  $\mathbf{b}_\alpha$ . Esta ecuación puede reducirse considerando que [63]

$$\int d\Omega [D_{m'_1 m_1}^{j_1}(\Omega)]^* D_{m'_2 m_2}^{j_2}(\Omega) = (2j_1 + 1)^{-1} \delta_{j_1 j_2} \delta_{m'_1 m'_2} \delta_{m_1 m_2}$$

y

$$\sum_{m'_1 m'_2 m'_3} D_{m'_1 m_1}^{j_1}(\Omega) D_{m'_2 m_2}^{j_2}(\Omega) D_{m'_3 m_3}^{j_3}(\Omega) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m'_1 & m'_2 & m'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$$

Reemplazando en (4.5.5), y usando:

$$\begin{pmatrix} m & n & l \\ \mu & \nu & \lambda \end{pmatrix} = 0 \text{ a menos que } \mu + \nu + \lambda = 0$$

resulta:

$$\begin{aligned}
\widetilde{h}_{\alpha\beta}(k) &= \sum_{\substack{mnl \\ \mu\nu}} \int dr_{12} r_{12}^2 [(2m+1)(2n+1)]^{1/2} h_{\mu\nu}^{mnl}(r_{12}) i^l j_l(kr_{12}) \\
&\times \begin{pmatrix} m & n & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} i^m j_m(kb_\alpha) D_{\mu 0}^m(\widehat{b}_\alpha) (-i)^n j_n(kb_\beta) D_{\nu 0}^n(\widehat{b}_\beta) \quad (4.5.6)
\end{aligned}$$

Utilizando la transformación de Hankel:

$$\widetilde{h}_{\mu\nu}^{mnl}(k) = 4\pi i^l \int_0^\infty dr r^2 h_{\mu\nu}^{mnl}(r) j_l(kr)$$

y la definición de las matrices en representación irreducible (4.1.3):

$$H_{\mu\nu\chi}^{mn}(k) = \rho \sum_{l=|m-n|}^{m+n} \begin{pmatrix} m & n & l \\ \chi & -\chi & 0 \end{pmatrix} \widetilde{h}_{\mu\nu}^{mnl}(k)$$

la ecuación (4.5.6) resulta:

$$\widetilde{h}_{\alpha\beta}(k) = \frac{1}{4\pi} \sum_{\substack{mn \\ \mu\nu}} i^{m-n} [(2m+1)(2n+1)]^{1/2} D_{\mu 0}^m(\widehat{b}_\alpha) D_{\nu 0}^n(\widehat{b}_\beta) F_{\mu\nu,\alpha\beta}^{mn}(k) \quad (4.5.7)$$

donde



$$F_{\mu\nu,\alpha\beta}^{mn}(k) = \tilde{H}_{\mu\nu;0}^{mn}(k) j_m(k b_\alpha) j_n(k b_\beta) \quad (4.5.8)$$

Observamos que sólo deben considerarse las funciones en el espacio reducido  $\chi = 0$ .

#### 4.5.2 Funciones de correlación total sitio–sitio en el espacio real.

Para obtener las funciones de distribución radial es necesario transformar la ecuación (4.5.7) al espacio real. Para ello utilizamos las ecuaciones (4.1.9) y (4.1.11) con  $F' = H; R' = J; F = H$  y  $\chi = 0$  para tener

$$\tilde{H}_{\mu\nu;0}^{mn}(k) = (i)^\chi \frac{2\pi\rho}{i k} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i k r} r H_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r) dr \quad (4.5.9)$$

Por otro lado, la transformada de Fourier tridimensional (4.5.3) puede escribirse como una unidimensional:

$$\tilde{h}_{\alpha\beta}(k) = 4\pi \int_0^{\infty} r^2 j_0(kr) h_{\alpha\beta}(r) dr \quad (4.5.10)$$

$$= \frac{2\pi}{i k} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i k r} [j_{\alpha\beta}] h_{\alpha\beta}([j_{\alpha\beta}]) dr_{\alpha\beta} \quad (4.5.11)$$

cuya inversa es:

$$h_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) = \frac{i}{4\pi^2 r_{\alpha\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i k r} \tilde{h}_{\alpha\beta}([k]) dk \quad (4.5.12)$$

Reemplazando en esta expresión la relación (4.5.7), se obtiene la siguiente relación entre  $h_{\alpha\beta}([j_{\alpha\beta}])$  y  $\tilde{H}_{\mu\nu;0}^{mn}(k)$ :

$$\begin{aligned} h_{\alpha\beta}([j_{\alpha\beta}]) &= \frac{1}{[j]} \sum_{\substack{mn \\ \mu\nu}} i^{m-n} [(2m+1)(2n+1)]^{1/2} D_{\mu 0}^m(\tilde{b}_\alpha) D_{\nu 0}^n(\tilde{b}_\beta) \\ &\quad \otimes \frac{i}{8\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i k r} [k] \tilde{H}_{\mu\nu;0}^{mn}(k) j_m(k b_\alpha) j_n(k b_\beta) dk \end{aligned} \quad (4.5.13)$$

Considerando (4.1.11) y la representación integral de las funciones modificadas de Bessel

$$j_m(k b) = \frac{1}{2} \frac{1}{i^m b} \int_{-b}^b e^{i k r} P_m\left(\frac{r}{b}\right) dr \quad (4.5.14)$$

se obtiene finalmente:

$$h_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) = \sum_{\substack{mn \\ \mu\nu}} [(2m+1)(2n+1)]^{1/2} F_{\mu\nu;\alpha\beta}^{mn}(r_{\alpha\beta}) D_{\mu 0}^m(\tilde{b}_\alpha) D_{\nu 0}^n(\tilde{b}_\beta) \quad (4.5.15)$$

siendo

$$\begin{aligned}
F_{\mu\nu;\alpha\beta}^{mn}(r_{\alpha\beta}) &= \frac{(i)^x}{8 b_\alpha b_\beta r_{\alpha\beta}} \int_{-b_\alpha}^{b_\alpha} dr_1 \int_{-b_\beta}^{b_\beta} dr_2 (r_{\alpha\beta} \mid r_1 \mid r_2) H_{\mu\nu;0}^{mn}(r_{\alpha\beta} \mid r_1 \mid r_2) \\
&\quad \times P_m\left(\frac{r_1}{b_\alpha}\right) P_n\left(\frac{r_2}{b_\beta}\right)
\end{aligned} \tag{4.5.16}$$

En el Capítulo siguiente presentaremos el potencial de interacción molecular con el que modelamos el agua líquida, y aplicaremos el formalismo general desarrollado en este Capítulo a nuestro problema en particular, obteniendo las relaciones específicas y las condiciones de contorno correspondientes a nuestro modelo.

# Capítulo 5

## Modelo Yukagua modificado

---

En este Capítulo establecemos el modelo molecular de agua líquida a partir del potencial de interacción molecular, y analizaremos las distintas aproximaciones que proponemos en esta Tesis como clausuras de la GMSA. A continuación, aplicaremos el formalismo desarrollado en el Capítulo anterior obteniendo las expresiones específicas necesarias para resolver el modelo.

### 5.1. Potencial de interacción.

---

Nos interesa introducir un modelo de agua que involucre a las características principales de la interacción molecular, pero que permita obtener soluciones analíticas de la ecuación de Ornstein–Zernike en la aproximación GMSA.

En nuestro nivel de descripción de Born–Oppenheimer, el modelo queda completamente determinado por el potencial de interacción de pares molecular y por la estructura intramolecular de la molécula de agua. Modelamos cada molécula como un núcleo esférico impenetrable cuando la distancia al centro es menor que el radio  $r_c = \sigma / 2 = 1.36 \cdot 10^{-8}$  cm, con lo que el diámetro de la parte impenetrable del núcleo esférico es  $\sigma = 2.72 \cdot 10^{-8}$  cm. Para distancias mayores a  $\sigma$ , la interacción intermolecular esférica es atractiva, modelada por una función de tipo Yukawa. En el centro de cada molécula existe un dipolo puntual de momento dipolar  $\mu = 2.25 \cdot 10^{-18}$  ues cm, y un cuadrupolo puntual de simetría tetraédrica, cuyo momento cuadrupolar es  $Q = 1.94 \cdot 10^{-26}$  ues cm<sup>2</sup>. Dado que nuestro modelo es rígido, los efectos de polarizabilidad están incluidos en los valores de estos momentos electrostáticos. Para completar el modelo, incluimos un potencial que represente la interacción molecular involucrada en la unión puente de hidrógeno. Esto se logra mediante un potencial de simetría octupolar correspondiente a la ubicación de las uniones O–H y los orbitales libres del oxígeno en los vértices de un tetraedro regular.

De acuerdo con estas consideraciones, podemos escribir el potencial de pares intermolecular en los siguientes términos:

$$V(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = V^{es}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + V^{dip}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + V^{cua}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + V^{hb}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \quad (5.1.1)$$

donde como antes,  $\mathbf{i}$  denota la configuración de la  $i$ -ésima molécula en un sistema de referencia arbitrario dado por el vector de dimensión seis  $\mathbf{i} \equiv (\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\Omega}_i)$ , siendo  $\mathbf{r}_i$  la posición del centro de masa y  $\boldsymbol{\Omega}_i$  la orientación dada por los ángulos de Euler de la molécula  $i$ . Por lo tanto, el potencial (5.1.1) consiste en la suma de interacciones como repulsiones esféricas

de tipo London (*es*), electrostáticas dipolo–dipolo (*dip*) y cuadrupolo–cuadrupolo (*cua*) y el término que representa la interacción puente de hidrógeno (*hb*).

Explícitamente, para la parte esférica tenemos:

$$V^{es}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = V^{es}(r_{12}) = \begin{cases} \infty & r_{12} < \sigma \\ A^{es} e^{-z r_{12}}/r_{12} & r_{12} > \sigma \end{cases} \quad (5.1.2)$$

donde  $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ , y  $A^{es}$  y  $z$  son parámetros que definen el pozo atractivo. Los demás términos de (5.1.1) dependen no sólo de la distancia entre los centros de las moléculas sino también de las orientaciones de las mismas, los que matemáticamente se escriben en términos de los invariantes rotacionales (3.3.5)  $\hat{\Phi}_{\mu\nu}^{mnl}(\boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2, \boldsymbol{\Omega}_r)$ , donde  $\boldsymbol{\Omega}_r \equiv (\theta_r, \varphi_r)$  es la orientación del vector diferencia  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  (omitimos la dependencia angular para simplificar la notación):

$$V^{dip}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -\sqrt{\frac{10}{3}} \frac{\mu^2}{r_{12}^3} \hat{\Phi}_{00}^{112}, \quad r_{12} > \sigma \quad (5.1.3)$$

$$V^{cua}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = 2\sqrt{\frac{14}{3}} \frac{Q^2}{r_{12}^5} \left[ \hat{\Phi}_{-2-2}^{224} + \hat{\Phi}_{-22}^{224} + \hat{\Phi}_{2-2}^{224} + \hat{\Phi}_{22}^{224} \right], \quad r_{12} > \sigma \quad (5.1.4)$$

y

$$V^{hb}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = z A^{hb} k_3(z r_{12}) \left[ \hat{\Phi}_{0-2}^{033} + \hat{\Phi}_{02}^{033} - \hat{\Phi}_{-20}^{303} - \hat{\Phi}_{20}^{303} \right], \quad r_{12} > \sigma \quad (5.1.5)$$

En estas ecuaciones utilizamos las funciones  $k_n(x) = (\pi/2x)^{1/2} K_{n+1/2}(x)$ , siendo  $K_{n+1/2}(x)$  las funciones esféricas modificadas de Bessel de tercer tipo [66]:

$$k_0(x) = \frac{\pi e^{-x}}{2x}; \quad k_3(x) = \frac{\pi e^{-x}}{2x} \left( 1 + \frac{6}{x} + \frac{15}{x^2} + \frac{15}{x^3} \right) \quad (5.1.6)$$

La combinación de los invariantes rotacionales da la simetría angular requerida para cada caso. En el gráfico 5.1 se muestran los factores angulares en función de la orientación relativa de las moléculas para la contribución dipolo–dipolo (a.), cuadrupolo–cuadrupolo (b.) y octupolo–octupolo (c.).

El factor radial del potencial octupolar (5.1.5) depende de las constantes  $A^{hb}$  y  $z$ , los que se elijen de modo tal que el potencial tenga forma de pozo atractivo, con una profundidad que ajuste la energía de la unión puente de hidrógeno, y un ancho que represente la distancia media entre los oxígenos. La interacción resultante entre moléculas, en la dirección del puente de hidrógeno, se representa en la Figura 5.1(d.). Los valores numéricos utilizados son:

$$\begin{aligned} A^{es} &= -3.11 \cdot 10^9 \text{ KJ/mol} \\ A^{hb} &= -1.47 \cdot 10^9 \text{ KJ/mol} \\ z &= 6.8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

La principal diferencia con el modelo *Yukagua* consiste en que modelamos el potencial esférico (5.1.2) con sólo una función Yukawa atractiva, mientras que en el modelo *Yukagua* se utilizan dos funciones Yukawa de signos diferentes. Además, consideramos aquí el término

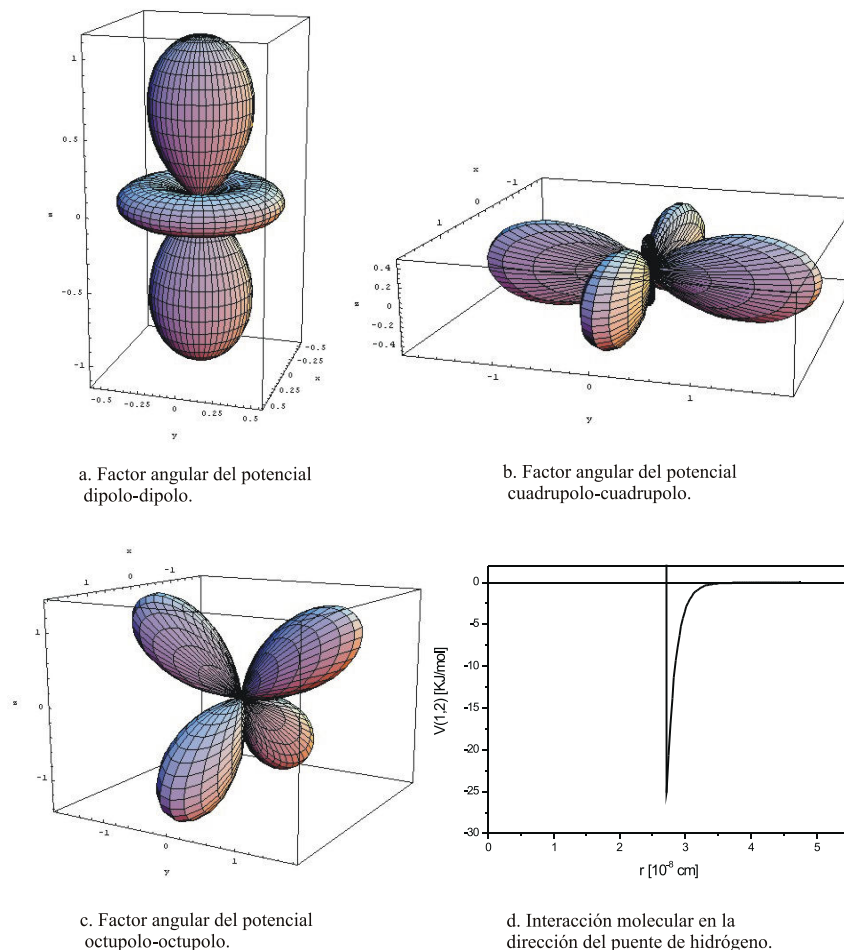


Figura 5.1: Diversos aspectos del potencial de interacción.

electrostático cuadrupolar  $V^{cua}(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  que no existe en el modelo *Yukagua*. Finalmente, en este último se incluye en el término  $V^{hb}(\mathbf{1}, \mathbf{2})$  una contribución dipolo–cuadrupolo de corto alcance y cuya dependencia angular está dada por el invariante rotacional  $\widehat{\Phi}_{0\pm 2}^{123}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r)$ , que en nuestro modelo no consideramos por razones de simplicidad, ya que la inclusión de este término adiciona una gran cantidad de parámetros que hacen muy difícil de resolver las condiciones de borde, por el gran número de ecuaciones no lineales simultáneas que hay que resolver.

Para completar el modelo es necesario establecer la estructura intramolecular del agua, de modo de poder calcular las funciones de distribución sitio–sitio. Para ello es suficiente establecer las posiciones de los centros atómicos en un sistema de referencia ligado a la molécula. Para las coordenadas de dichos centros adoptamos las del modelo de Bratko, Blum y Luzar [56] que figuran en la Tabla 2.

Tabla 2: Estructura intramolecular.

Átomo	Coordenada	$10^{-8}$ cm
O	$x_O$	0
	$y_O$	0
	$z_O$	i 0.0654
H1	$x_{H1}$	0
	$y_{H1}$	0.75
	$z_{H1}$	0.53
H2	$x_{H2}$	0
	$y_{H2}$	i 0.75
	$z_{H2}$	0.53

## 5.2. Conjunto cerrado de invariantes rotacionales.

---

Los invariantes rotacionales utilizados en la definición del potencial de interacción dan una idea de los términos a considerar en los desarrollos invariantes de las funciones  $h$  y  $c$ . En efecto, es suficiente tomar el conjunto de términos constituido por aquéllos que aparecen en la expresión del potencial y aquéllos que hay que agregar de forma tal que el correspondiente conjunto de invariantes rotacionales sea cerrado ante la convolución angular generalizada que implica la ecuación OZ. Esta convolución involucra a integrales del tipo:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{8\pi^2} \int d\Omega_3 \widehat{\Phi}_{\mu\nu}^{mnl}(\Omega_1, \Omega_3, \widehat{\mathbf{k}}) \widehat{\Phi}_{\mu'\nu'}^{m'n'l'}(\Omega_3, \Omega_2, \widehat{\mathbf{k}}) \\ = & (-)^{m+n+n'} \delta_{mm'} \delta_{\nu\nu'} \sum_L \left( \frac{2l+1}{2n+1} \right) \begin{pmatrix} l & l' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ & \times \left\{ \begin{matrix} l' & l & L \\ m & n' & n \end{matrix} \right\} \widehat{\Phi}_{\mu\nu'}^{mn'L}(\Omega_1, \Omega_2, \widehat{\mathbf{k}}) \end{aligned} \quad (5.2.1)$$

donde  $\left\{ \right\}$  es la notación usual de los coeficientes 6-j.

Por lo tanto, podemos desarrollar las funciones de pares como la FCT y la FCD en términos de los invariantes rotacionales que describen la interacción intermolecular más los necesarios para completar el conjunto cerrado. En particular, consideraremos en los desarrollos exclusivamente el conjunto (omitiendo las variables angulares):

$$\begin{aligned} & \{ \widehat{\Phi}_{00}^{000}, \widehat{\Phi}_{\pm 1 \pm 1}^{110}, \widehat{\Phi}_{\pm 1 \pm 1}^{112}, \widehat{\Phi}_{\pm 2 \pm 2}^{220}, \widehat{\Phi}_{\pm 2 \pm 2}^{222}, \widehat{\Phi}_{\pm 2 \pm 2}^{224}, \widehat{\Phi}_{0 \pm 2}^{033}, \widehat{\Phi}_{\pm 20}^{303}, \\ & \widehat{\Phi}_{\pm 2 \pm 2}^{330}, \widehat{\Phi}_{\pm 2 \pm 2}^{332}, \widehat{\Phi}_{\pm 2 \pm 2}^{334}, \widehat{\Phi}_{\pm 2 \pm 2}^{336} \} \end{aligned} \quad (5.2.2)$$

## 5.3. Clausuras GMSA.

---

La aproximación esférica media generalizada (GMSA) consiste en establecer la relación funcional entre  $h$  y  $c$  en la forma dada por la ecuación (3.4.6), que escribimos aquí nuevamente:

$$c(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -\beta V(\mathbf{1}, \mathbf{2}) + W(\mathbf{1}, \mathbf{2}; \widetilde{K}_0, \dots, \widetilde{K}_n, z_0, \dots, z_m) \quad r_{12} > \sigma. \quad (5.3.1)$$

eligiendo los parámetros  $\widetilde{K}_0, \dots, \widetilde{K}_n, z_0, \dots, z_m$  de modo de satisfacer algún criterio. Usualmente el criterio elegido es la consistencia termodinámica. Esto es, los parámetros se ajustan de manera que las magnitudes termodinámicas calculadas siguiendo caminos distintos sean iguales[67]. En este trabajo, ajustaremos los parámetros de modo tal que las soluciones obtenidas ajusten razonablemente algunas de las propiedades estructurales (funciones de distribución sitio-sitio) y la constante dieléctrica experimentales. Estudiaremos tres formas de la función  $W$  que contienen solamente cinco parámetros  $\widetilde{K}_0, \widetilde{K}_1, \widetilde{K}_2, z_0$  y  $z_1$ , definiendo tres clausuras que denominamos GMSA1, GMSA2 y GMSA3.

Explícitamente, estas clausuras son:

$$F_{GMSA1}(\mathbf{1}, \mathbf{2}; \tilde{K}_0, \tilde{K}_1, \tilde{K}_2, z_0, z_1) = z_1 \tilde{K}_1 k_0(z_1 r_{12}) \hat{\Phi}_{00}^{110} + \sqrt{\frac{10}{10}} z_1 \tilde{K}_1 k_2(z_1 r_{12}) \hat{\Phi}_{00}^{112} + z_0 \tilde{K}_0 k_3(z_0 r_{12}) \left[ \hat{\Phi}_{0-2}^{033} + \hat{\Phi}_{02}^{033} + \hat{\Phi}_{-20}^{303} + \hat{\Phi}_{20}^{303} \right] \quad (5.3.2)$$

$$+ z_0 \tilde{K}_2 k_0(z_0 r_{12}) \left[ \hat{\Phi}_{-2-2}^{330} + \hat{\Phi}_{-22}^{330} + \hat{\Phi}_{2-2}^{330} + \hat{\Phi}_{22}^{330} \right] \quad (5.3.3)$$

$$F_{GMSA2}(\mathbf{1}, \mathbf{2}; \tilde{K}_0, \tilde{K}_1, \tilde{K}_2, z_0, z_1) = F_{GMSA1}(\mathbf{1}, \mathbf{2}; \tilde{K}_0, \tilde{K}_1, \tilde{K}_2, z_0, z_1) + \frac{\sqrt{15}}{2} z_0 \tilde{K}_2 k_2(z_0 r_{12}) \left[ \hat{\Phi}_{-2-2}^{332} + \hat{\Phi}_{-22}^{332} + \hat{\Phi}_{2-2}^{332} + \hat{\Phi}_{22}^{332} \right] \quad (5.3.4)$$

y

$$F_{GMSA3}(\mathbf{1}, \mathbf{2}; \tilde{K}_0, \tilde{K}_1, \tilde{K}_2, z_0, z_1) = F_{GMSA2}(\mathbf{1}, \mathbf{2}; \tilde{K}_0, \tilde{K}_1, \tilde{K}_2, z_0, z_1) + z_0 \tilde{K}_2 \left\{ \sqrt{\frac{11}{2}} k_4(z_0 r_{12}) \left[ \hat{\Phi}_{-2-2}^{334} + \hat{\Phi}_{-22}^{334} + \hat{\Phi}_{2-2}^{334} + \hat{\Phi}_{22}^{334} \right] + \frac{\sqrt{429}}{5} k_6(z_0 r_{12}) \left[ \hat{\Phi}_{-2-2}^{336} + \hat{\Phi}_{-22}^{336} + \hat{\Phi}_{2-2}^{336} + \hat{\Phi}_{22}^{336} \right] \right\} \quad (5.3.5)$$

En estas expresiones

$$k_2(x) = \frac{\pi e^{-x}}{2x} \left( 1 + \frac{3}{x} + \frac{3}{x^2} \right); \quad k_4(x) = \frac{\pi e^{-x}}{2x} \left( 1 + \frac{10}{x} + \frac{45}{x^2} + \frac{105}{x^3} + \frac{105}{x^4} \right)$$

y

$$k_6(x) = \frac{\pi e^{-x}}{2x} \left( 1 + \frac{21}{x} + \frac{210}{x^2} + \frac{1260}{x^3} + \frac{4725}{x^4} + \frac{10395}{x^5} + \frac{10395}{x^6} \right) \quad (5.3.6)$$

Los parámetros asociados a los términos dipolares, es decir,  $\tilde{K}_1$  y  $z_1$ , son ajustados de modo de reproducir la constante dieléctrica del agua, mientras que los asociados a los términos octupolares son los que se elijen de modo que ajusten las funciones de distribución radial sitio–sitio obtenidas experimentalmente. Específicamente, elegimos *a priori* que  $z_0$  sea igual al que consideramos en el potencial de pares por simplicidad, esto es,  $z_0 = z$ , reduciendo a cinco los parámetros a obtener.

## 5.4. Matrices irreducibles.

En virtud de la importante observación hecha hace tiempo [21, 68] de que sólo el subespacio  $\chi = 0$  contribuye a las propiedades estructurales de los líquidos y probablemente a la mayor parte de la termodinámica, excepto las propiedades dieléctricas, consideraremos sólo las representaciones irreducibles  $\chi = 0$  para todos los pares  $(m, n)$  excepto aquellas correspondientes a los órdenes dipolar  $(m, n) = (1, 1)$  y cuadrupolar  $(m, n) = (2, 2)$ , para los cuales los subespacios  $\chi = \S 1$  y  $\chi = \S 1, \S 2$ , respectivamente, serán también considerados. Además, por simetría, los términos con  $(\mu, \nu) = (0, +2)$  y  $(0, -2)$  contribuyen de igual



modo, y análogamente los términos con  $(\mu, \nu) = (+2, 0)$  y  $(j, 2, 0)$ , y los términos con  $(\mu, \nu) = (+2, +2)$ ,  $(+2, j, 2)$ ,  $(j, 2, +2)$  y  $(j, 2, j, 2)$ , por lo que las funciones irreducibles serán  $F_{\mu\nu;\chi}^{mn} = F_{\chi}^{mn}$ .

De acuerdo con estas consideraciones, las matrices relevantes tienen la forma (ver Eq. (4.1.3)):

$$\mathbf{F}_{\chi=0} = \mathbf{F}_0 = \begin{pmatrix} F_0^{00} & F_0^{03} & 0 & 0 \\ F_0^{30} & F_0^{33} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & F_0^{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & F_0^{22} \end{pmatrix} \quad (5.4.1)$$

Enfatizamos aquí el hecho que las componentes esférica y octupolar están acopladas, mientras las componentes dipolar y cuadrupolar se encuentran desacopladas entre sí y con la parte esférica–octupolar. Por lo tanto, la solución de la ecuación OZ original (4.1.5), correspondiente a las matrices de la forma dada por (5.4.1), se separa en ecuaciones OZ independientes involucrando matrices de la forma:

i) Parte esférica-octupolar

$$\mathbf{F}_{\chi=0} = \mathbf{F}_0 = \begin{pmatrix} F_0^{00} & F_0^{03} \\ F_0^{30} & F_0^{33} \end{pmatrix} \quad (5.4.2)$$

ii) Parte dipolar

$$\mathbf{F}_{\chi=0} = \mathbf{F}_0 = F_0^{11}; \quad \mathbf{F}_{\chi=\pm 1} = \mathbf{F}_{\pm 1} = F_{\pm 1}^{11} \quad (5.4.3)$$

iii) Parte cuadrupolar

$$\mathbf{F}_{\chi=0} = \mathbf{F}_0 = F_0^{22}; \quad \mathbf{F}_{\chi=\pm 1} = \mathbf{F}_{\pm 1} = F_{\pm 1}^{22}; \quad \mathbf{F}_{\chi=\pm 2} = \mathbf{F}_{\pm 2} = F_{\pm 2}^{22} \quad (5.4.4)$$

En la Sección 5.3 los parámetros fueron elegidos de modo que, en la representación irreducible, las funciones de correlación directa tomen la forma de funciones Yukawa simples para  $r_{12} > \sigma$ . En efecto, utilizando la transformación

$$\mathbf{C}_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r) = \rho \sum_{l=|m-n|}^{m+n} \begin{pmatrix} m & n & l \\ \chi & i & \chi & 0 \end{pmatrix} \left[ c_{\mu\nu}^{mnl}(r) i \frac{1}{r} \int_r^{\infty} P_l' \left( \frac{r}{t} \right) c_{\mu\nu}^{mnl}(r) dt \right] \quad (5.4.5)$$

aplicada a los términos involucrados en (5.3.1)–(5.3.5), se obtienen:

$$\mathbf{C}_0^{00}(r_{12}) = \mathbf{K}_0^{00} \frac{e^{-zr_{12}}}{r_{12}}$$

$$\mathbf{C}_0^{03}(r_{12}) = i \mathbf{C}_0^{30}(r_{12}) = \mathbf{K}_0^{03} \frac{e^{-zr_{12}}}{r_{12}}$$

$$\mathbf{C}_0^{33}(r_{12}) = \mathbf{K}_0^{33} \frac{e^{-zr_{12}}}{r_{12}} \quad (5.4.6)$$

$$\mathbf{C}_0^{11}(r_{12}) = \mathbf{K}_0^{11} \frac{e^{-z_1 r_{12}}}{r_{12}}; \quad \mathbf{C}_{\pm 1}^{11}(r_{12}) = 0$$

$$\mathbf{C}_0^{22}(r_{12}) = 0; \quad \mathbf{C}_{\pm 1}^{22}(r_{12}) = 0; \quad \mathbf{C}_{\pm 2}^{22}(r_{12}) = 0.$$

En estas funciones, los coeficientes  $\mathbf{K}$  están relacionados con los parámetros del potencial y de las clausuras en forma invariante por las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_0^{00} &= i \beta A^{es} \frac{\rho}{2} \frac{1}{\sqrt{3}} \tilde{K}_1 \\ \mathbf{K}_0^{11} &= i \frac{\pi \rho}{2} \tilde{K}_1 \\ \mathbf{K}_0^{03} &= \frac{\pi \rho}{2} \frac{1}{\sqrt{7}} \left( \beta A^{hb} + \tilde{K}_0 \right), \quad \mathbf{K}_0^{33} = \frac{\pi \rho}{2} \frac{1}{\sqrt{7}} \tilde{K}_2 \end{aligned} \quad (5.4.7)$$

El núcleo de la solución dada en 4.3 está constituido por las supermatrices  $\mathbf{B}_\chi$  definidas por las ecuaciones (4.3.9) y (4.3.3). Para este caso, las expresiones explícitas dada por (4.3.3) son:

i) para la parte esférica-octupolar

$$\mathbf{J}_0(r_{12}) = \mathbf{B}_0^{(0)} + \mathbf{B}_0^{(1)} r_{12} + \mathbf{B}_0^{(2)} r_{12}^2 + \mathbf{B}_0^{(3)} r_{12}^3 + \mathbf{B}_0^{(4)} r_{12}^4 + \mathbf{B}_0^{(6)} r_{12}^6 \quad (5.4.8)$$

con

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_0^{(0)} &= \begin{pmatrix} B_0^{00;0} & 0 \\ 0 & B_0^{33;0} \end{pmatrix}; \quad \mathbf{B}_0^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & B_0^{03;1} \\ i B_0^{03;1} & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{B}_0^{(2)} = \begin{pmatrix} \pi \rho & 0 \\ 0 & B_0^{33;2} \end{pmatrix} \\ \mathbf{B}_0^{(3)} &= \begin{pmatrix} 0 & B_0^{03;3} \\ i B_0^{03;3} & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{B}_0^{(4)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & B_0^{33;4} \end{pmatrix}; \quad \mathbf{B}_0^{(5)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{B}_0^{(6)} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & B_0^{33;6} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.4.9)$$

Dado que estamos interesados en funciones de correlación que son derivadas de  $\mathbf{J}$ , la matriz  $\mathbf{B}_0^{(0)}$  es irrelevante. Entonces tenemos cinco incógnitas  $B_0^{03;1}$ ,  $B_0^{33;2}$ ,  $B_0^{03;3}$ ,  $B_0^{33;4}$  y  $B_0^{33;6}$  que están relacionadas con los parámetros  $b^{mnl;\alpha}$  definidos por (4.3.5):

$$\begin{aligned} B_0^{03;1} &= \frac{3}{2} \frac{\rho}{\sqrt{7}} b^{033;1}; \quad B_0^{03;3} = i \frac{5}{2} \frac{\rho}{\sqrt{7}} b^{033;3} \\ B_0^{33;2} &= \sqrt{\frac{6}{70}} b^{332;2} + \sqrt{\frac{225}{616}} b^{334;2} + \frac{5}{8} \frac{\rho}{\sqrt{3003}} b^{336;2}; \end{aligned} \quad (5.4.10)$$

$$B_0^{33;4} = i \frac{35}{8} \sqrt{\frac{10}{385}} b^{334;4}; \quad i \frac{5}{8} \frac{\rho}{\sqrt{3003}} b^{336;4}; \quad B_0^{33;6} = \frac{5}{8} \frac{\rho}{\sqrt{3003}} b^{336;6}$$

Cabe aclarar aquí que si se consideran los subespacios reducidos  $\chi = \S 1$  y  $\S 2$ , entonces el número de incógnitas asciende a ocho, que son:  $b^{033;1}$ ,  $b^{332;2}$ ,  $b^{334;2}$ ,  $b^{336;2}$ ,  $b^{033;3}$ ,  $b^{334;4}$ ,  $b^{336;4}$  y  $b^{336;6}$

ii) para la parte dipolar ( $\chi = 0$ , § 1):

$$J_\chi(r_{12}) = J_\chi^{11}(r_{12}) = B_\chi^{11;0} + B_\chi^{11;2}r_{12}^2 \quad (5.4.11)$$

Dado que sólo son importantes los términos lineales, tenemos sólo una incógnita  $B_0^{11;2}$  (o  $b^{11;2}$ )

$$B_0^{11;2} = \sqrt{\frac{3}{10}}b^{11;2} = i \ 2B_{\pm 1}^{11;2} \quad (5.4.12)$$

iii) para la parte cuadrupolar ( $\chi = 0$ , § 1, § 2):

$$J_\chi(r_{12}) = J_\chi^{22}(r_{12}) = B_\chi^{22;0} + B_\chi^{22;2}r_{12}^2 + B_\chi^{22;4}r_{12}^4 \quad (5.4.13)$$

En este caso tenemos tres incógnitas  $b^{22;2}$ ,  $b^{22;4}$  y  $b^{22;4}$  dadas por las siguientes relaciones

$$\begin{aligned} B_0^{22;2} &= i \frac{9}{126}b^{22;2} + \sqrt{\frac{3}{35}}b^{22;4}; & B_0^{22;4} &= \sqrt{\frac{35}{32}}b^{22;4} \\ B_{\pm 1}^{22;2} &= i \frac{3}{2} \frac{b^{22;2}}{70} + \sqrt{\frac{2}{35}}b^{22;4}; & B_{\pm 1}^{22;4} &= i \sqrt{\frac{35}{72}}b^{22;4} \\ B_{\pm 2}^{22;2} &= i \frac{3}{70}b^{22;2} + \frac{5}{4} \frac{b^{22;4}}{70}; & B_{\pm 2}^{22;4} &= \frac{1}{3} \sqrt{\frac{35}{129}}b^{22;4} \end{aligned} \quad (5.4.14)$$

Las correspondientes supermatrices  $\underline{B}_\chi$  (ecuaciones (4.3.9) y (4.3.3)) son:

i) para la parte esférica–octupolar:

$$\underline{B}_0 = \begin{pmatrix} \mathbf{B}_0^{(1)} & i \mathbf{B}_0^{(2)} & \mathbf{B}_0^{(3)} & i \mathbf{B}_0^{(4)} & \mathbf{B}_0^{(5)} & \mathbf{B}_0^{(6)} \\ 2\mathbf{B}_0^{(2)} & i 3\mathbf{B}_0^{(3)} & 4\mathbf{B}_0^{(4)} & i 5\mathbf{B}_0^{(5)} & 6\mathbf{B}_0^{(6)} & \mathbf{0} \\ 3\mathbf{B}_0^{(3)} & i 6\mathbf{B}_0^{(4)} & 10\mathbf{B}_0^{(5)} & i 15\mathbf{B}_0^{(6)} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ 4\mathbf{B}_0^{(4)} & i 10\mathbf{B}_0^{(5)} & 20\mathbf{B}_0^{(6)} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ 5\mathbf{B}_0^{(5)} & i 15\mathbf{B}_0^{(6)} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ 6\mathbf{B}_0^{(6)} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (5.4.15)$$

ii) para la parte dipolar ( $\chi = 0$ , § 1):

$$\underline{B}_\chi = \begin{pmatrix} 0 & i B_\chi^{11;2} \\ 2B_\chi^{11;2} & 0 \end{pmatrix} \quad (5.4.16)$$

iii) para la parte cuadrupolar ( $\chi = 0$ , § 1, § 2):

$$\underline{B}_\chi = \begin{pmatrix} 0 & i B_\chi^{22;2} & 0 & i B_\chi^{22;4} \\ 2B_\chi^{22;2} & 0 & 4B_\chi^{22;4} & 0 \\ 0 & i 6B_\chi^{22;4} & 0 & 0 \\ 4B_\chi^{22;4} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.4.17)$$

## 5.5. Condiciones de contorno.

Dado que en nuestro modelo las componentes esférico–octupolar, dipolar y cuadrupolar se desacoplan, consideraremos las condiciones de contorno para cada caso.

### 5.5.1 Parte esférico–octupolar:

Tenemos en este caso ocho incógnitas: tres son elementos de la matriz  $\Lambda_0$ :  $\Lambda_0^{00}$ ,  $\Lambda_0^{03}$  y  $\Lambda_0^{30}$  y  $\Lambda_0^{33}$  y cinco elementos de la supermatriz  $\underline{B}_0$ :  $B_0^{03;1}$ ,  $B_0^{33;2}$ ,  $B_0^{03;3}$ ,  $B_0^{33;4}$  y  $B_0^{33;6}$ . Hemos eliminado el superíndice en  $\Lambda_\chi^{(\delta)}$  debido a que el conjunto de parámetros  $\{z_\chi^{(\delta)}\}$  en (3.4.8) contiene sólo un valor  $z_0^{(1)} = z$ , es decir  $M = 1$ .

Para determinar los parámetros incógnitas tenemos:

i) Tres ecuaciones dadas por la ecuación matricial (4.4.3):

$$\mathbf{D}_0 \left[ \mathbf{I}_i \widehat{\mathbf{Q}}_0^\dagger(s = z) \right] = \frac{2\pi}{z} [\mathbf{K}_0] \quad (5.5.1)$$

ii) Cuatro ecuaciones resultan de (4.4.5), para los casos en que  $l \geq 2$ , que en particular de  $(m, n, l) = (0, 3, 3), (3, 0, 3)$  se cumple exactamente que

$$S_0^{03;1} = 0 \quad (5.5.2)$$

Por otro lado, al reemplazar en (4.4.5) las expresiones correspondientes para  $(m, n, l) = (3, 3, 2), (3, 3, 4)$  y  $(3, 3, 6)$ , esta condición de contorno se reduce, para cada caso, a la simple ecuación:

$$\sum_{\chi=-\inf[m,n]}^{\inf[m,n]} \binom{m \quad n \quad l}{\chi \quad i \quad \chi \quad 0} (i)^\chi S_{\mu\nu;\chi}^{mn;\alpha-2} = 0 \quad (\alpha = 2, 4, 6, l) \quad (5.5.3)$$

donde aparecen, en una combinación lineal, las matrices  $S_{\mu\nu;\chi}^{mn;\alpha}$  pertenecientes a distintos subespacios  $\chi$ . La resolución completa de este conjunto de ecuaciones resulta impracticable, ya que consistiría en resolver las matrices de Baxter del problema esférico–octupolar en todos los subespacios  $\chi = i 3, i 1, 0, +1, +3$ , introduciendo numerosas incógnitas enumeradas en la Sección 5.4. Una aproximación razonable para resolver este problema, y que satisface la condición (4.4.5), es suponer que las matrices con diferente  $\chi$  se anulan individualmente, lo que conduce a las condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} S_0^{33;0} &= 0 \\ S_0^{33;2} &= 0 \\ S_0^{33;4} &= 0 \end{aligned} \quad (5.5.4)$$

iii) Una última ecuación proviene de considerar un elemento diagonal de la ecuación (4.4.13):

$$\frac{dQ_0^{33}(r_{12} = 0)}{dr_{12}} + \frac{dQ_0^{33i}(r_{12} = 0)}{dr_{12}} + \mathbf{Q}_\chi(r_{12} = 0)\mathbf{Q}_\chi^\dagger(r_{12} = 0)|_{33} = 0 \quad (5.5.5)$$

### 5.5.2 Parte dipolar:

En este caso, el número de incógnitas es tres:  $\Lambda_0^{11}$ ,  $\Lambda_{\pm 1}^{11}$  y  $B_0^{11;2}(= i 2B_{\pm 1}^{11;2})$ . Para obtener las tres ecuaciones necesarias utilizamos las ecuaciones (4.4.3) y (4.4.5), que se reducen a:

$$\begin{aligned} D_0^{11} \left[ 1 \mid \widehat{Q}_0^{11}(s = z_1) \right] &= \frac{2\pi}{z_1} \mathbf{K}_0^{11} \\ D_{\pm 1}^{11} \left[ 1 \mid \widehat{Q}_{\pm 1}^{11}(s = z_1) \right] &= 0 \\ \left[ 1 \mid Q_0^{11(0)} \right]^2 \mid \left[ 1 \mid Q_{\pm 1}^{11(0)} \right]^2 &= \frac{4\pi}{3} \beta \rho \mu^2 \end{aligned} \quad (5.5.6)$$

### 5.5.3 Parte cuadrupolar:

Por último, el problema cuadrupolar es estrictamente electrostático, ya que no incluimos ningún potencial adicional a la interacción cuadrupolo–cuadrupolo. Las tres incógnitas  $b^{222;2}$ ,  $b^{224;2}$  y  $b^{224;4}$  se obtienen de resolver el sistema de tres ecuaciones generadas por la ecuación (4.4.5):

$$\begin{aligned} \frac{1}{12} S_{\pm 2}^{22;2} \mid \frac{1}{3} S_{\pm 1}^{22;2} + \frac{1}{2} S_0^{22;2} &= \frac{4\pi}{270} \beta \rho Q^2 \\ 2S_{\pm 2}^{22;0} \mid S_{\pm 1}^{22;0} \mid S_0^{22;0} &= 0 \\ S_{\pm 2}^{22;0} \mid 2S_{\pm 1}^{22;0} \mid S_0^{22;0} &= 0 \end{aligned} \quad (5.5.7)$$

En el próximo Capítulo mostraremos el algoritmo de resolución de las ecuaciones de borde mediante el cual obtenemos las funciones irreducibles  $H_{\mu\nu;\chi}^{mn}$ , para las distintas condiciones de clausura en la GMSA. Con estas funciones, evaluaremos numéricamente las integrales de (4.5.16) y calcularemos las funciones de distribución radial sitio–sitio a través de (4.5.15). Presentaremos también el cálculo del número de coordinación, energía de exceso y estudiaremos condiciones de altas temperatura y presión.

# Capítulo 6

## Resultados numéricos y conclusiones

---

En este Capítulo presentamos el algoritmo de resolución numérica de las condiciones de borde. Luego mostramos los resultados obtenidos, comparándolos con resultados experimentales y con otras teorías, y finalmente presentamos las conclusiones de esta tesis.

### 6.1. Algoritmo de cálculo.

---

Para obtener el conjunto de parámetros  $\mathbf{B}_0^{(\alpha)}$  y  $\Lambda_0$ , es necesario resolver simultáneamente un conjunto de ecuaciones cuyo número depende de la clausura elegida. Para el caso de los problemas dipolar y cuadrupolar, éstos se desacoplan completamente de los términos esférico–octupolar, y la resolución de estos casos se realizan en la forma usual [71, 54](resolviendo las ecuaciones (5.5.6) y (5.5.7) con el método de Newton-Raphson), por lo que nos concentraremos en resolver únicamente la parte esférica-octupolar.

Las incógnitas consisten en los elementos de matriz de  $\Lambda_0$ , que por ser simétrica son  $\Lambda^{00}$ ,  $\Lambda^{03}$  (=  $\int \Lambda^{30}$ ) y  $\Lambda^{33}$ , y de los elementos de matriz de  $\mathbf{B}_0^{(\alpha)}$ . El número de incógnitas relacionadas con esta última matriz depende de la clausura utilizada, ya que el índice  $\alpha$  toma su valor máximo en el mayor orden  $l$  del desarrollo invariante. Explícitamente, si escribimos la expresión de  $\mathbf{J}_\chi$  definida en (4.3.3) para el caso de la clausura GMSA3 (que tiene el mayor número de términos del desarrollo invariante), resulta, utilizando las definiciones (5.4.9) y (5.4.10):

$$\begin{aligned}
 \mathbf{J}_0(r) = & \begin{pmatrix} B_0^{00;0} & 0 \\ 0 & B_0^{33;0} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & b_1 \\ i & 0 \end{pmatrix} r \\
 & + \begin{pmatrix} \pi\rho & 0 \\ 0 & b_2 \end{pmatrix} r^2 + \begin{pmatrix} 0 & b_3 \\ i & 0 \end{pmatrix} r^3 + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & b_4 \end{pmatrix} r^4 \\
 & + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & b_6 \end{pmatrix} r^6
 \end{aligned} \tag{6.1.1}$$

En esta expresión utilizamos una notación compacta para representar los elementos de las matrices, que de las definiciones de (5.4.10) consiste en efectuar los siguientes reemplazos:

$$\begin{aligned} b_1 &= B_0^{03;1}, & b_2 &= B_0^{33;2}, & b_3 &= B_0^{03;3} \\ b_4 &= B_0^{33;4}, & b_6 &= B_0^{33;6} \end{aligned} \quad (6.1.2)$$

Segun la aproximación utilizada, algunas de estas incógnitas se anulan. Concretamente, para cada aproximación tenemos el siguiente conjunto de incógnitas (los elementos de la matriz coeficiente de  $r^0$  son irrelevantes):

$$\begin{aligned} | \text{GMSA1} &: \Lambda^{00}, \Lambda^{03}, \Lambda^{33}, b_1, b_3. \\ | \text{GMSA2} &: \Lambda^{00}, \Lambda^{03}, \Lambda^{33}, b_1, b_2, b_3. \\ | \text{GMSA3} &: \Lambda^{00}, \Lambda^{03}, \Lambda^{33}, b_1, b_2, b_3, b_4, b_6. \end{aligned}$$

con lo que el número de ecuaciones a resolver es de cinco, seis y ocho, respectivamente. Estas

ecuaciones, provenientes de las condiciones de borde de la sección 5.5, son no lineales, por lo que su resolución numérica es complicada. Para reducir el número de estas ecuaciones que deben resolverse simultáneamente, implementamos un algoritmo de cálculo de tres etapas en las que dos de ellas consisten en ecuaciones recursivas que permiten obtener los tres elementos de la matriz  $\Lambda_0$ , y la etapa restante es la resolución de un sistema de ecuaciones mediante un método de Newton-Raphson globalmente convergente para obtener las  $b_i$  correspondientes.

En la primera etapa hacemos uso de la condición de borde (5.5.1), de donde despejamos la matriz  $\mathbf{D}$ :

$$\mathbf{D}_0 = \frac{2\pi}{z} \mathbf{K}_0 \left[ \mathbf{I}_i \widehat{\mathbf{Q}}_x^\dagger(s=z) \right]^{-1} \quad (6.1.3)$$

Esta ecuación da la solución correcta para la matriz  $\mathbf{D}$ , ya que  $\mathbf{D} = 0$  cuando  $\mathbf{K} = 0$ . Para la segunda etapa, consideramos una ecuación auxiliar que resulta de realizar la transformada de Laplace de la ecuación (4.2.9):

$$\Lambda_0 = \frac{1}{z} \widehat{\mathbf{q}}_0(z) \left[ \mathbf{I}_i \widehat{\mathbf{Q}}_x(s=z) \right]^{-1} \quad (6.1.4)$$

donde

$$\widehat{\mathbf{q}}_0(z) = \sum_{\alpha=1}^{l_{\max}} \frac{\Gamma(\alpha, z)}{(\alpha-1)! z^\alpha} \mathbf{q}_\alpha \mathbf{i} \frac{e^{-2z}}{2} \left( \Lambda_0^\dagger \mathbf{i} \mathbf{I} \right) \mathbf{D} \quad (6.1.5)$$

Finalmente, en la etapa final resolvemos las condiciones de borde (5.5.2)–(5.5.4) y (5.5.5) según el número de incógnitas de cada clausura. El algoritmo consiste entonces en comenzar con valores iniciales de  $\Lambda_0$  y las  $b_i$ , y calcular  $\mathbf{D}_0$  con la ecuación (6.1.3). Con los valores iniciales de  $\Lambda_0$ ,  $b_i$  y la nueva  $\mathbf{D}_0$ , se calculan los nuevos elementos de matriz de  $\Lambda_0$  utilizando (6.1.4). Con los nuevos valores de  $\mathbf{D}_0$  y  $\Lambda_0$ , y los valores iniciales de  $b_i$ , se obtienen los nuevos valores de las incógnitas  $b_i$  resolviendo las ecuaciones (5.5.2)–(5.5.4) y (5.5.5) utilizando un método de Newton-Raphson globalmente convergente[76]. Con los

valores obtenidos se itera repitiendo las etapas hasta que exista convergencia en todas las cantidades involucradas.

Una vez obtenida la solución del sistema, utilizamos el método de Perram [73] para calcular la función  $G_0(r)$ , y a partir de (4.2.8) se obtienen las funciones irreducibles  $\mathcal{H}_\chi(r)$ , las que se utilizan en las ecuaciones (4.5.15) y (4.5.16) para calcular las funciones de correlación sitio–sitio. En el Apéndice B se describe el método de Perram aplicado a la función  $G_0(r)$ .

En las secciones siguientes mostraremos los resultados obtenidos para las tres clausuras estudiadas, considerando inicialmente que el sistema se encuentra a una temperatura de 298 K ( $\sim 25^\circ$  C), y a una densidad constante de  $0.0333 \text{ \AA}^{-3}$ . Luego presentaremos algunos resultados variando estos parámetros.

## 6.2. Funciones de distribución sitio–sitio.

---

El primer caso que estudiamos es la clausura GMSA1 (5.3.2). Las funciones de correlación obtenidas son las de la Figura 6.1. En este gráfico, las funciones de distribución sitio–sitio se comparan con los resultados experimentales de Soper [36] y, para el caso de la función  $g_{OO}(r)$  se compara también con la función de referencia habitual en teoría de líquidos correspondiente a un líquido compuesto por esferas rígidas.

El acuerdo con los datos experimentales es bueno, especialmente para el caso de la función  $g_{OH}(r)$ . Sin embargo, el segundo máximo de  $g_{OO}(r)$  se ubica en  $4.73 \text{ \AA}$ , alejado del valor experimental de  $4.5 \text{ \AA}$ . Para el caso de la función  $g_{HH}(r)$ , la concordancia es buena teniendo en cuenta la simpleza de la aproximación GMSA1.

En la Figura 6.2 mostramos los resultados para la clausura GMSA2.

En este caso la aproximación empeora la situación del segundo máximo de la función  $g_{OO}(r)$ , que se aleja del valor experimental, aunque la forma de la curva es muy semejante a la obtenida por Soper. La función  $g_{OH}(r)$  presenta una buena ubicación de los primeros dos picos, y tiene una amplitud de oscilación menor que en el caso de la GMSA1 después del segundo pico. En este caso, continúa siendo aceptable el acuerdo entre las funciones experimental y teórica de las funciones  $g_{HH}(r)$ , considerando la simpleza de la clausura.

Finalmente, para el caso de la clausura GMSA3, los resultados obtenidos para las funciones de distribución radial sitio–sitio son los de la Figura 6.3.

Para esta clausura, la función de distribución radial  $g_{OO}(r)$  es una muy buena aproximación a la curva experimental, ajustando con precisión el valor del segundo máximo como puede apreciarse en la zona ampliada del gráfico. La función  $g_{OH}(r)$  es razonablemente buena, con buenas ubicaciones de los dos primeros picos. Sin embargo, la función  $g_{HH}(r)$  difiere de la curva experimental, ya que ambos picos se encuentran hacia la derecha de los valores medidos, y la altura del primer máximo es superior a la experimental.

En el gráfico 6.4 siguiente comparamos nuestros resultados obtenidos utilizando la clausura GMSA3 con las curvas experimentales de Soper y otras curvas teóricas obtenidas con el método de Car-Parrinello [26] y con una variante de la aproximación hipercadena (RHNC) [77] aplicada al modelo SPC/E [43]. Es importante remarcar que ambos métodos requieren un gran esfuerzo de cálculo, especialmente el método de Car-Parrinello que utiliza una simulación de dinámica molecular *ab-initio* con enormes demandas de recursos para el



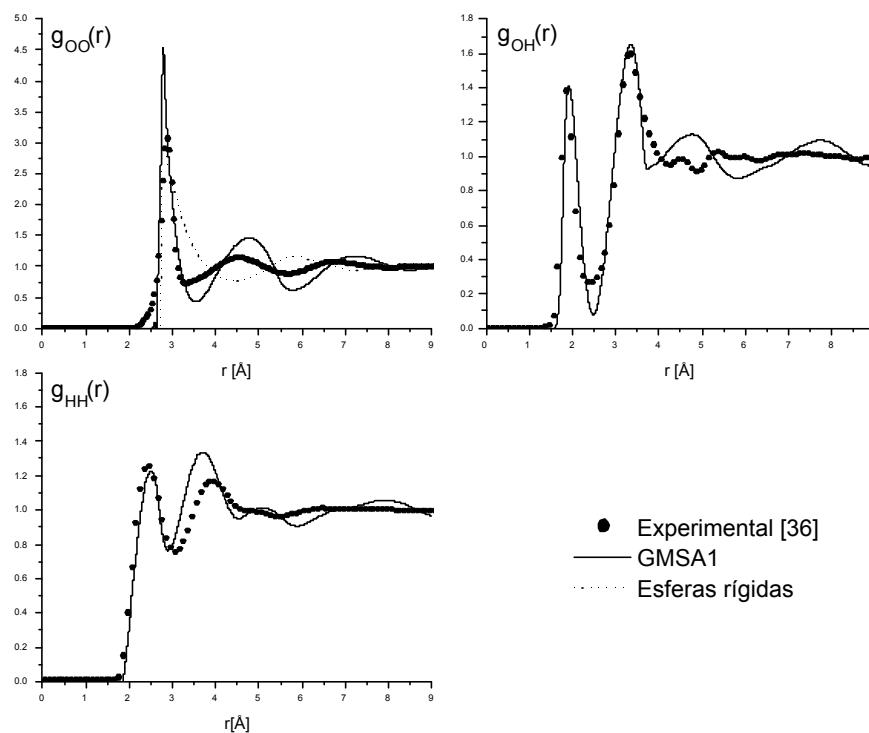


Figura 6.1: Funciones de distribución radial sitio–sitio (GMSA1).

estudio de 64 moléculas de  $D_2O$ , y puede verse que, para el caso de la función  $g_{OO}(r)$ , nuestro resultado es significativamente mejor que RHNC, siendo similar al obtenido por el método CP.

Particularmente, la aproximación GMSA3 ajusta con precisión la ubicación del segundo máximo de la función de distribución oxígeno-oxígeno, mientras que la solución RHNC para el modelo SPC/E se comporta como esferas rígidas. Para el caso de la función  $g_{OH}(r)$ , la curva obtenida es comparable al de las otras teorías. Sin embargo, nuestro modelo no da un buen resultado para el caso de la función de distribución hidrógeno-hidrógeno, siendo en este caso notablemente mejor el resultado obtenido por el método Car–Parrinello, lo que resulta natural debido a que el método *ab-initio* hace un mejor tratamiento cuántico del potencial.

Otra comparación muy interesante es la que resulta de contrastar la función  $g_{OO}(r)$  con experimentos de difracción de rayos X. Este experimento resulta de particular interés debido a que proporciona resultados mucho más directos que la compleja técnica de difracción de neutrones acerca de la estructura del agua relativa a la posición de los oxígenos. En la Figura 6.5 se comparan las curvas experimentales de difracción de neutrones, de rayos X [78], y la teórica obtenida con la clausura GMSA3.

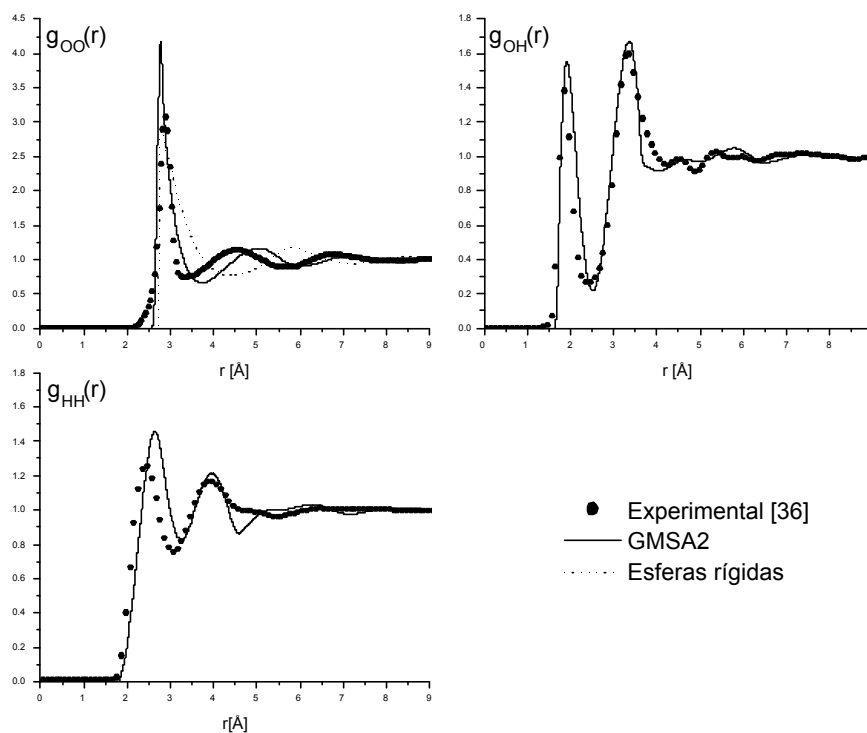


Figura 6.2: Funciones de distribución radial sitio–sitio (GMSA2).

### 6.3. Número de coordinación.

Un parámetro estructural que puede obtenerse fácilmente a partir de las funciones de correlación es el número de coordinación, que da cuenta del número medio de moléculas primeras vecinas de agua que rodean a una molécula central. Para el caso del agua líquida, este número es de aproximadamente 4.5. El sistema de referencia más usado en teoría de líquidos, el potencial de esferas rígidas, posee un número de coordinación entre 10 y 12.

Existen algunas variantes para calcular el número de coordinación. En esta Tesis adoptamos la siguiente definición:

$$N_c = \frac{4\pi\rho}{\sigma^3} \int_0^{r_m} r^2 g_{OO}(r) dr \quad (6.3.1)$$

donde  $r_m$  es el valor donde el integrando alcanza su primer mínimo relativo. En la Tabla 3 se comparan los diversos valores obtenidos mediante las distintas teorías con el valor experimental. Para el caso de la clausura GMSA3, el número de coordinación obtenido resulta cercano a los valores experimentales. Los demás resultados dan valores

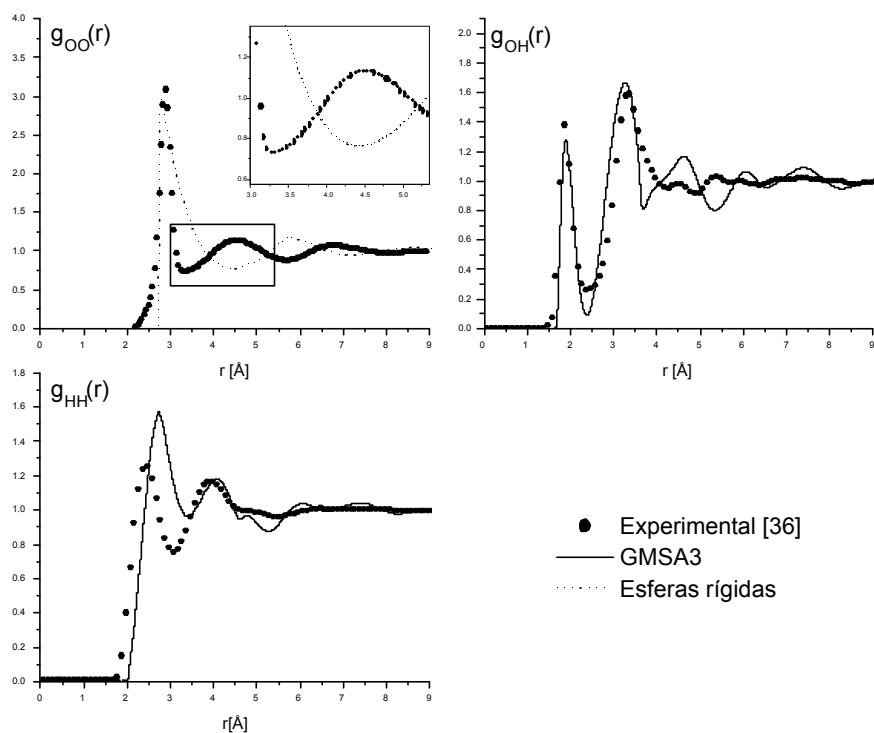


Figura 6.3: Funciones de distribución radial sitio–sitio (GMSA3).

Tabla 3: Número de coordinación.

Teórico / Experimental	Número de coordinación
Esferas rígidas	10–12
RHNC (SPC/E) [77]	6.37
Car–Parrinello [26]	4.21
GMSA1	5.42
GMSA2	6.39
GMSA3	5.12
Experimental[81, 82]	4 – 5

mayores, excepto el obtenido con el método CP, que se ubica dentro del rango de resultados experimentales.

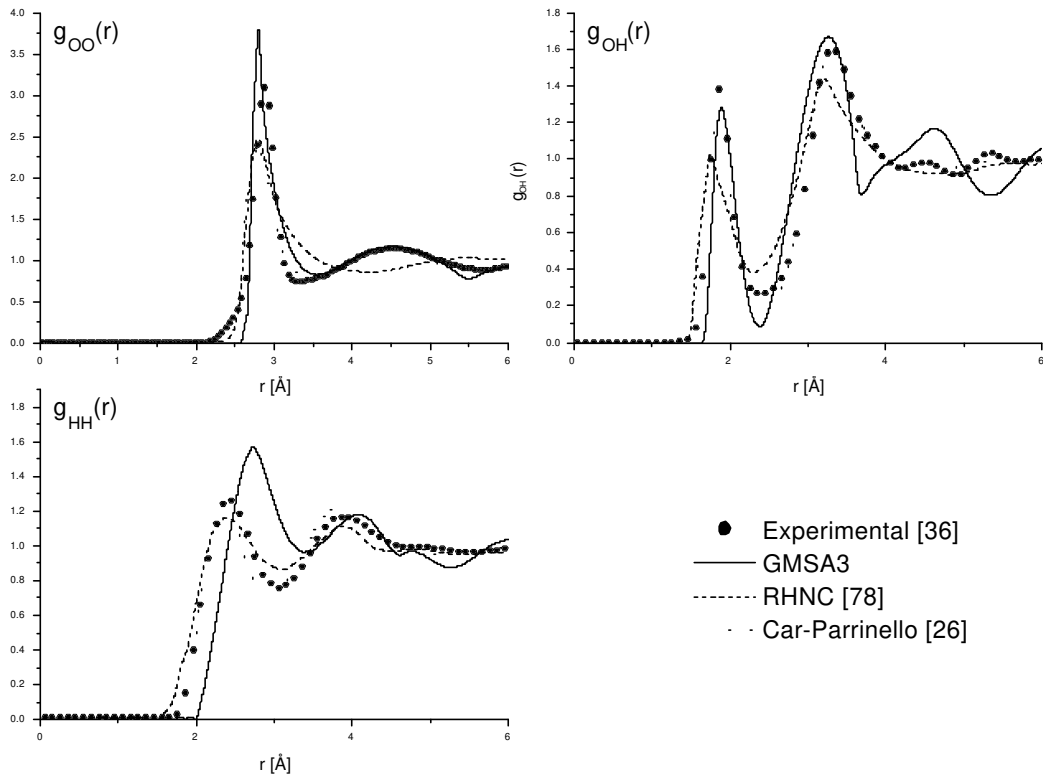


Figura 6.4: Comparación de funciones de distribución radial sitio–sitio teóricas.

## 6.4. Energía de exceso.

A partir del conocimiento de las funciones de correlación, y considerando que la energía potencial total es una suma de términos de interacciones de pares, es posible calcular la energía interna como integral sobre  $g(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ . Para el caso de la energía interna de exceso, está dada por [64]

$$\begin{aligned}
 \frac{U^{ex}}{N} &= \frac{\rho}{2(8\pi^2)^2} \int g(\mathbf{1}, \mathbf{2}) V(\mathbf{1}, \mathbf{2}) dr_{12} d\Omega_1 d\Omega_2 \\
 &= \frac{\rho}{128\pi^4} \left\{ \int V(\mathbf{1}, \mathbf{2}) h(\mathbf{1}, \mathbf{2}) dr_{12} d\Omega_1 d\Omega_2 \right. \\
 &\quad \left. + \int V(\mathbf{1}, \mathbf{2}) dr_{12} d\Omega_1 d\Omega_2 \right\} \quad (6.4.1)
 \end{aligned}$$

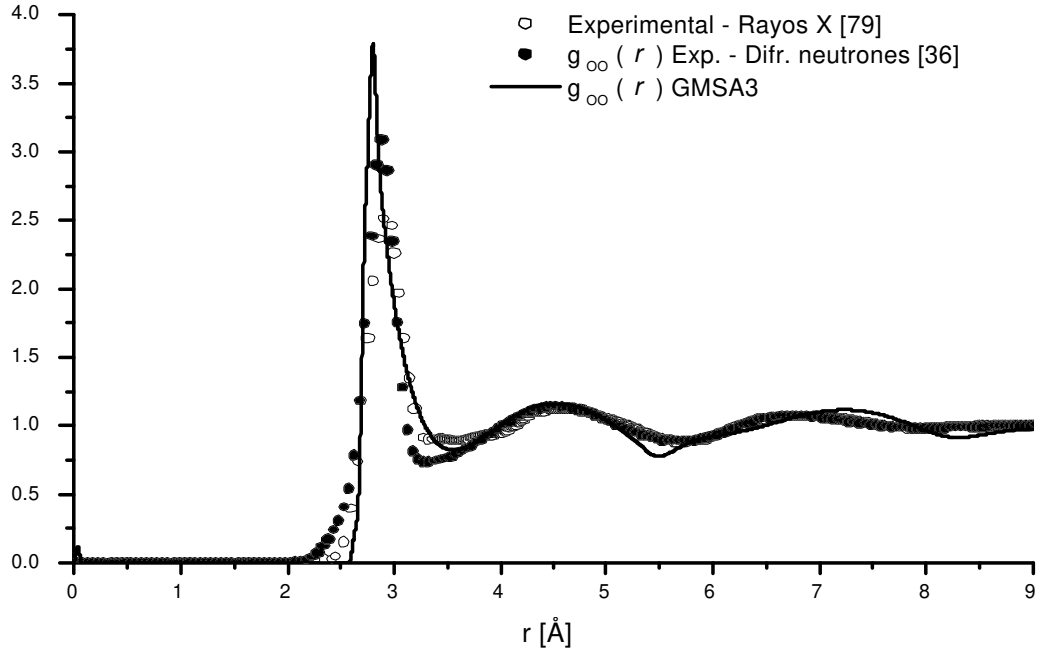


Figura 6.5: Comparación entre las funciones de distribución radial oxígeno-oxígeno experimentales y teórica (GMSA3).

En general, utilizando los desarrollos invariantes (3.3.4) para el potencial de interacción y la función de correlación total, y considerando además la ortogonalidad de los invariantes rotacionales[87]:

$$\int \widehat{\Phi}_{\mu_1\nu_1}^{m_1n_1l_1}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \left[ \widehat{\Phi}_{\mu_2\nu_2}^{m_2n_2l_2}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \right]^* d\Omega_1 d\Omega_2 = \frac{64 \pi^2}{2l_1 + 1} \delta_{\mu_1\mu_2} \delta_{\nu_1\nu_2} \delta_{l_1l_2} \delta_{m_1m_2} \delta_{n_1n_2} \quad (6.4.2)$$

el exceso de energía interna resulta:

$$\frac{U^{ex}}{N} = \frac{\rho}{128 \pi^4} \left\{ \sum_{\substack{mnl \\ \mu\nu}} \frac{64 \pi^4}{2l + 1} \int_{\sigma}^{\infty} v_{\mu\nu}^{mnl}(r) h_{\mu\nu}^{mnl}(r) dr + 64 \pi^4 \int_{\sigma}^{\infty} v_{00}^{000}(r) dr \right\} \quad (6.4.3)$$

Utilizando las definiciones (4.3.5) y (4.3.21), la expresión anterior se reduce a:

$$\begin{aligned} \frac{U^{ex}}{N} = & z A^{es} \Lambda^{00} - \frac{2\pi\rho}{5} \sqrt{\frac{10}{3}} \mu^2 \int_{\sigma}^{\infty} \frac{h_{00}^{112}(r)}{r} dr + \frac{4\pi\rho}{9} \sqrt{\frac{14}{3}} Q^2 \int_{\sigma}^{\infty} \frac{h_{\pm 2 \pm 2}^{224}(r)}{r^3} dr \\ & + \frac{4\pi\rho}{7} z A^{hb} \int_{\sigma}^{\infty} k_3(zr) r^2 h_{0\pm 2}^{033}(r) dr \end{aligned}$$

Tabla 4: Condiciones de temperatura y densidad estudiadas.

Caso	T [K]	$\frac{1}{2}[\text{\AA}^{-3}]$
1	298	0.0333
2	423	0.0308
3	573	0.0240

$$\frac{U^{ex}}{N} = z A^{es} \Lambda^{00} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{10}{3}} \mu^2 b_{00}^{112,2} + \frac{2}{9} \sqrt{\frac{14}{3}} Q^2 b_{\pm 2 \pm 2}^{224,4} + \frac{4\pi\rho}{7} z A^{hb} \int_{\sigma}^{\infty} k_3(zr) r^2 h_{0\pm 2}^{033}(r) dr \quad (6.4.4)$$

En los tres primeros términos de esta expresión aparecen constantes que resultan de la solución del sistema de ecuaciones, es decir,  $\Lambda^{00}$ ,  $b_{00}^{112,2}$ ,  $b_{\pm 2 \pm 2}^{224,4}$ ; mientras que en el último término, la integral sobre  $h_{0\pm 2}^{033}(r)$  debe calcularse numéricamente, obteniendo previamente esta función utilizando la transformación (4.1.12). El valor obtenido luego de evaluar (6.4.4) da un valor para la energía de exceso de  $\approx 60.66$  kJ/mol, resultando superior al valor experimental de  $\approx 41.5$  kJ/mol [83].

## 6.5. Estudio de agua a alta temperatura y presión.

Todos los cálculos anteriores fueron realizados a una temperatura fija de 298 K ( $\sim 25^\circ$  C). Resulta interesante analizar el comportamiento del modelo a través de las funciones de correlación sitio-sitio del agua en condiciones diferentes de la ambiente. En este sentido, estudiamos distintos casos de altas temperaturas y presiones, manteniéndonos siempre por debajo del punto crítico ( $T_c = 646$  K,  $P_c = 221$  bar,  $\rho_c = 0.0107$  moléculas /  $\text{\AA}^3$ ).

### 6.5.1 Funciones de correlación.

Resolvimos las ecuaciones de borde utilizando el mismo método descrito en la Sección 6.1, considerando tres casos con distintas temperaturas y presiones. Comparamos los resultados obtenidos con curvas experimentales obtenidas utilizando difracción de neutrones por Soper, Bruni y Ricci [84]. Las distintas situaciones estudiadas se resumen en la Tabla 4.

Las comparaciones de las tres funciones de correlación sitio-sitio obtenidas se muestran en las figuras 6.6–6.8. En las figuras, cada caso ha sido desplazado una cantidad arbitraria para facilitar la visualización.

Puede observarse un buen acuerdo cualitativo en el comportamiento de las funciones de correlación. Para el caso de  $g_{OO}(r)$ , el segundo máximo tiende a desaparecer para los casos 2 y 3, dando la estructura de un sistema de esferas rígidas. Además, la altura del primer máximo decrece, del mismo modo que se observa en las curvas experimentales.

Para el caso de  $g_{OH}(r)$ , el acuerdo entre las curvas experimentales y teóricas es también bueno. Al aumentar la temperatura se observa en ambos casos la disminución de la altura del primer máximo y el desplazamiento hacia la derecha de la ubicación del segundo. Para la función  $g_{HH}(r)$  las curvas teóricas acuerdan cualitativamente, siguiendo la tendencia de las experimentales, esto es, la desaparición de estructura. En las curvas teóricas, se observa

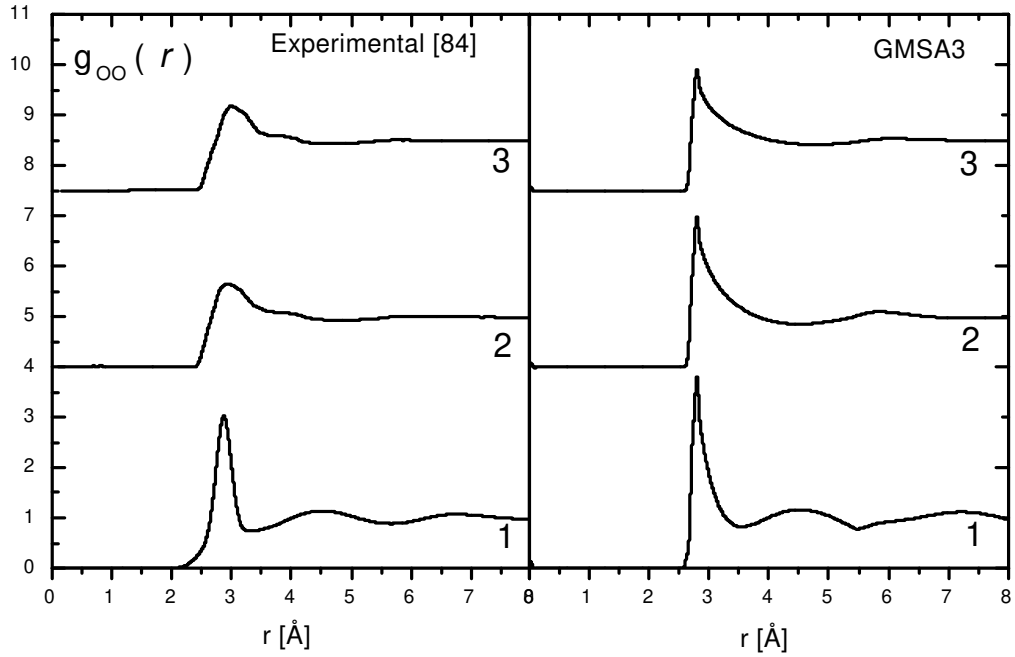


Figura 6.6: Función de correlación oxígeno–oxígeno en condiciones de alta temperatura y presión.

una disminución de las alturas de los picos. Analizamos también el comportamiento de la constante dieléctrica para cada uno de los casos estudiados.

### 6.5.2 Constante dieléctrica.

Para un sistema infinito, la constante dieléctrica  $\varepsilon$  está dada por la relación de Kirkwood [89, 90]

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} = \frac{4}{9}\pi\beta\mu^2\rho g \quad (6.5.1)$$

donde  $g$  es el factor de Kirkwood

$$\begin{aligned} g &= \frac{\langle M^2 \rangle}{N\mu^2} = 1 + \frac{N-1}{\mu^2} \langle \Omega_1 \cdot \Omega_2 \rangle \\ &= 1 + \frac{\rho}{3} \int h_{00}^{110}(r) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (6.5.2)$$

En estas expresiones,  $N$  es el número de partículas,  $\Omega_i$  es el vector unitario que representa la orientación del dipolo de la  $i$ -ésima molécula, y  $M$  es el momento dipolar total del sistema. Comparamos los resultados obtenidos teóricamente utilizando la clausura

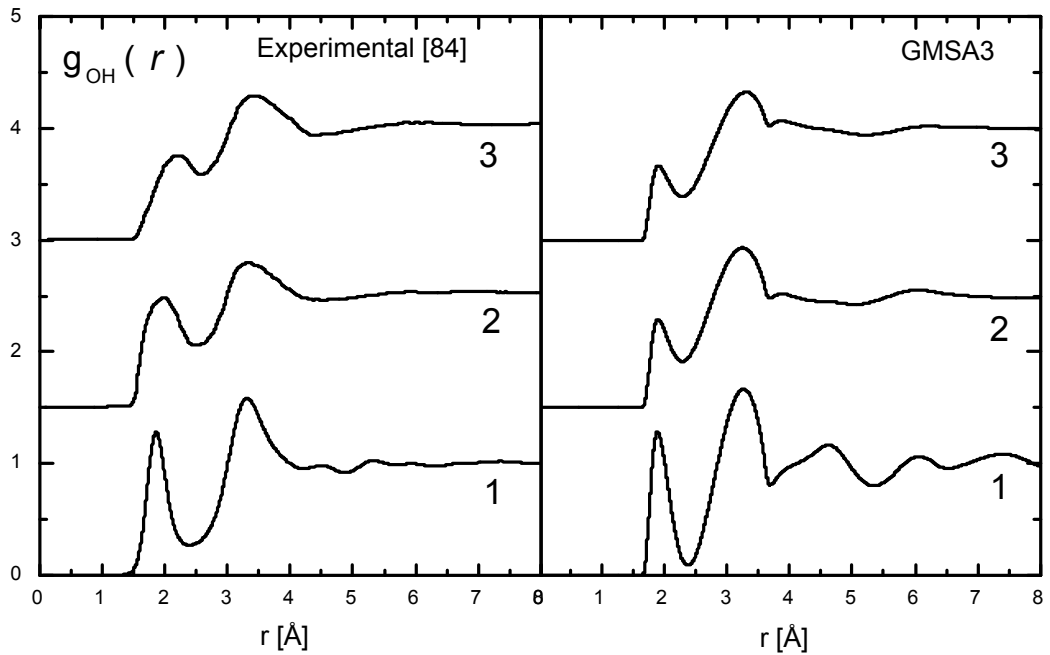


Figura 6.7: Función de correlación oxígeno–hidrógeno en condiciones de alta temperatura y presión.

Tabla 5: Constante dieléctrica en función de la temperatura.

Caso	T [K]	Cte. Dieléctrica	
		Experimental [85]	Teórica (GMSA3)
1	298	79.05	79.05
2	423	44.25	40.96
3	573	19.56	17.98

GMSA3 con resultados experimentales [85]. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5 donde puede observarse un razonable acuerdo con los datos experimentales.

## 6.6. Conclusiones.

Hemos estudiado un modelo simple de agua líquida, el cual es una versión simplificada del modelo *Yukagua* de Blum, Vericat y Degreuve, que se resuelve en forma analítica (según el criterio de analiticidad que hemos establecido), para distintas formas de la clausura en la aproximación esférica media generalizada.

Los resultados obtenidos muestran que para obtener un ajuste preciso del segundo máximo de la función de distribución oxígeno-oxígeno es necesario considerar hasta el



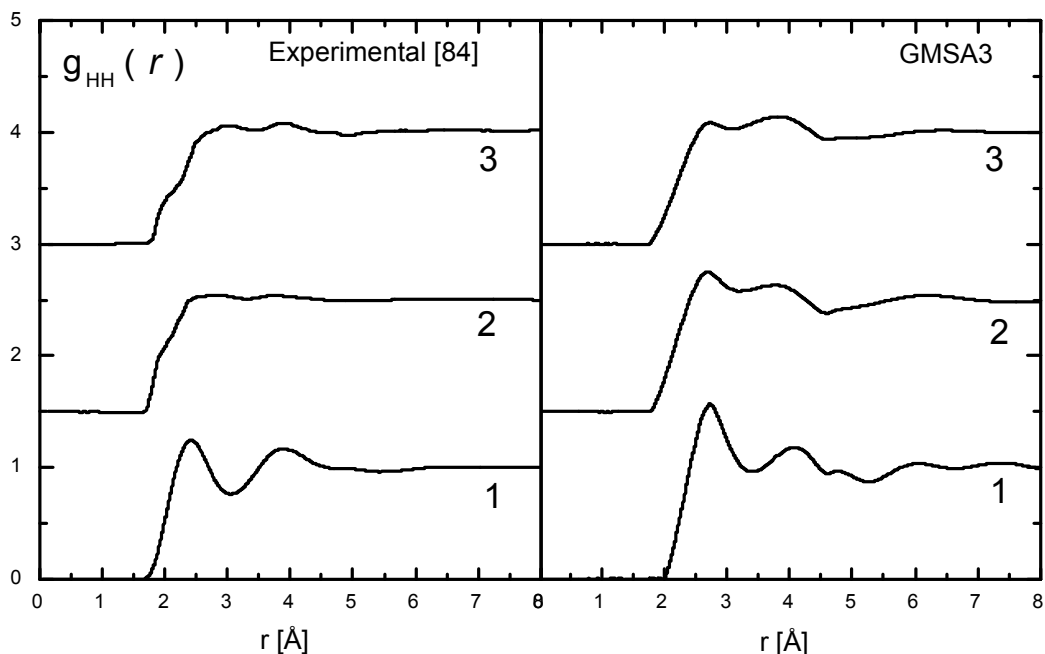


Figura 6.8: Función de correlación hidrógeno–hidrógeno en condiciones de alta temperatura y presión.

término  $l = 6$  en el desarrollo invariante del potencial octupolar, de manera de obtener la correcta coordinación tetraédrica producida por los enlaces de tipo puente de hidrógeno. La comparación con experimentos de difracción de neutrones y rayos X es buena, incluyendo los resultados obtenidos de la variación de la constante dieléctrica con la temperatura.

A pesar de su simpleza, el modelo estudiado permite obtener buenos resultados mediante la solución de un sistema de ecuaciones algebraicas, utilizando un algoritmo que complementa un método iterativo con la resolución simultánea de ecuaciones a través del método de Newton-Raphson globalmente convergente.

Las comparaciones de las curvas obtenidas con otros tratamientos teóricos, que son más costosos computacionalmente y de aplicación muy limitada, demuestran que esta teoría resulta muy eficiente para el estudio del agua, y por lo tanto sería interesante poder extenderla al estudio de otros sistemas acuosos.

Este modelo puede perfeccionarse incluyendo otros términos en el potencial, fundamentalmente el acoplamiento dipolo-cuadrupolo. Por los resultados presentados en esta Tesis es de esperar que la inclusión de este término mejore las funciones de distribución oxígeno-hidrógeno e hidrógeno-hidrógeno, especialmente esta última.

Para completar nuestro estudio del modelo de agua propuesto, nos quedaría realizar simulaciones con el objeto de obtener resultados “exactos” para el potencial de interacción considerado. A partir de estos resultados, su comparación con los datos experimentales y nuestros resultados teóricos presentados en esta Tesis permitirían separar los efectos

producidos por las aproximaciones realizadas en el tratamiento analítico, de aquellos debidos a limitaciones en la modelización de la interacción molecular.

Tal vez el aporte más importante de este trabajo deba buscarse en el hecho de que los resultados obtenidos alientan la posibilidad de continuar esta línea de investigación, especialmente en la tarea de reducir las expresiones analíticas, con el objetivo de simplificar aún más el tratamiento teórico para que la resolución numérica final sea más sencilla. De este modo, el modelo se hará más accesible para ser utilizado en otras ramas de la ciencia, tal como ha sucedido, en el caso de las soluciones electrolíticas, con la Aproximación Esférica Media (MSA) resuelta por Blum [19] la cual que permite tener acceso a excelentes resultados termodinámicos (como energías de exceso, energías libres, coeficientes de actividad, coeficientes osmóticos, etc.) resolviendo una ecuación algebraica que involucra a un sólo parámetro. En este sentido, los avances que se están realizando en el tratamiento analítico de potenciales Yukawa puros [107] podrían simplificar notablemente las expresiones utilizadas en la solución del modelo presentado en esta Tesis.

# Apéndice A: Factorización de Baxter-Wertheim

---

La solución de la ecuación OZ (4.1.5) se obtiene utilizando la técnica de Baxter [69], quien resolvió de un modo muy elegante la ecuación de Perkus–Yevick para el sistema de esferas rígidas, en que la clausura consiste en  $c(r) = 0$  ( $r > \sigma$ ). Esta técnica fue perfeccionada para incorporar clausuras que incluyen términos de largo alcance y dependiente de la orientación de las moléculas [75, 86, 88]. Damos aquí con cierto detalle la justificación del método. Comenzamos analizando las propiedades de la matriz

$$[\mathbf{I} \mid (i)^x \tilde{\mathbf{C}}_\chi(k) \mathbf{P}_\chi] \quad (\text{A.1})$$

Si escribimos

$$\tilde{\mathbf{C}}_\chi(k) = \tilde{\mathbf{C}}_\chi^{SR}(k) + \tilde{\mathbf{C}}_\chi^Y(k) \quad (\text{A.2})$$

donde  $\tilde{\mathbf{C}}_\chi^{SR}(k)$  es la transformada correspondiente a la interacción de corto alcance ( $r < \sigma$ ), y  $\tilde{\mathbf{C}}_\chi^Y(k)$  la transformada de los términos conteniendo las  $M$  funciones Yukawa. Vemos de (4.1.3) que  $\tilde{\mathbf{C}}_\chi^{SR}(k)$  es regular en todo el plano complejo  $k$ , mientras que  $\tilde{\mathbf{C}}_\chi^Y(k)$  lo es en  $j\text{Im } k$ . Existe por lo tanto una franja  $j\text{Im } k < \varepsilon$  dentro de la cual  $[\mathbf{I} \mid (i)^x \tilde{\mathbf{C}}_\chi(k) \mathbf{P}_\chi]$  es analítica.

Por otro lado, al considerar que tratamos con fluidos desordenados, vemos que  $h(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \neq 0$  cuando  $r_{12} \neq 1$ , o lo que es lo mismo,  $h^{mnl}(r_{12}) \neq 1$  cuando  $r_{12} \neq 1$ , y suponemos que lo hace lo suficientemente rápido de manera que a través de (4.1.10) ocurra que  $J_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r) \neq 0$  cuando  $r \neq 1$ . Entonces, de (4.1.9), resulta que para  $k$  real  $H_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r)$  es finito (ya que  $j\exp(i k r)$  es acotado). Por esto, de (4.2.1) se deduce que  $[\mathbf{I} \mid (i)^x \tilde{\mathbf{C}}_\chi(k) \mathbf{P}_\chi]$  es no singular, por lo tanto no tiene ceros para  $k$  real.

Se cumple también que, debido a consideraciones de simetría, vale  $C_{\mu\nu;\chi}^{mm}(i k) = (i)^{m+n} C_{\nu\mu;\chi}^{mn}(k)$ , por lo que resulta

$$[\mathbf{I} \mid (i)^x \tilde{\mathbf{C}}_\chi(k) \mathbf{P}_\chi] = [\mathbf{I} \mid (i)^x \tilde{\mathbf{C}}_\chi(i k) \mathbf{P}_\chi]^\dagger \quad (\text{A.3})$$

Finalmente, sea  $k = x + i y$ , y consideremos una franja donde  $j\text{Im } k \leq \varepsilon$ , ( $y_0 \leq \text{Im } k \leq y_1$ ). Vemos que

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} C_{\mu\nu;\chi}^{mn(SR)}(k) = \lim_{x \rightarrow \pm\infty} \frac{4\pi}{k} \int_0^\sigma dr r \left\{ \begin{array}{c} i \cos kr \\ \text{sen } kr \end{array} \right\} C_{\mu\nu;\chi}^{mn(SR)}(r)$$

$$= \lim_{x \rightarrow \pm\infty} \frac{4\pi}{x + iy} \int_0^\sigma dr r \left\{ i \frac{i}{2} \begin{bmatrix} e^{ixr} e^{-yr} + e^{-ixr} e^{yr} \\ e^{ixr} e^{-yr} \quad e^{-ixr} e^{yr} \end{bmatrix} \right\} r C_{\mu\nu;\chi}^{mn(SR)}(r)$$

Dado que el integrando está acotado, resulta que

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} C_{\mu\nu;\chi}^{mn(SR)}(k) = 0 \quad (\text{A.4})$$

Por lo tanto, en  $\text{Im } k_j \cdot 0$ , se obtiene que

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \left[ \mathbf{I} \begin{pmatrix} i \\ i \end{pmatrix}^x \tilde{\mathbf{C}}_\chi(k) \mathbf{P}_\chi \right] \gg \delta_{mn} \delta_{\mu\nu} \quad (\text{A.5})$$

Del cumplimiento de las condiciones anteriores, es posible efectuar una factorización de Wiener–Hopf, por la que cualquier función analítica en la franja  $\text{Im } k_j \cdot u$  puede escribirse como la suma de dos funciones, una analítica en la franja  $\text{Im } k_j \cdot u$  y la otra en  $\text{Im } k_j > i u$ . Para el caso de matrices no hay una teoría general de tal factorización, pero las condiciones sugieren (y así lo ha hecho Baxter para el caso de mezcla de esferas rígidas neutras, y Blum lo ha extendido a mezcla de moléculas con fuerzas no centrales y de largo alcance [86] y a potenciales Yukawa [88]) factorizar:

$$\mathbf{I} \begin{pmatrix} i \\ i \end{pmatrix}^x \tilde{\mathbf{C}}_\chi(k) \mathbf{P}_\chi = \tilde{\mathbf{Q}}_\chi(k) \tilde{\mathbf{Q}}_\chi^\dagger(i k) \quad (\text{A.6})$$

donde  $\tilde{\mathbf{Q}}_\chi(k)$  es también una transformada de Fourier (no singular y analítica para  $\text{Im } k_j < \varepsilon$ ) de elementos:

$$\tilde{Q}_{\mu\nu;\chi}^{mn}(k) = \delta_{mn} \delta_{\mu\nu} \int_0^\infty e^{ikr} Q_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r) \quad (\text{A.7})$$

La forma de  $\tilde{\mathbf{Q}}_\chi(k)$  en (A.7) tiene que ser tal que se mantenga la igualdad (A.6) para todo  $k$ .

La ecuación (A.7) puede invertirse resultando:

$$Q_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty \left[ \delta_{mn} \delta_{\mu\nu} \int \tilde{Q}_{\mu\nu;\chi}^{mn}(k) \right] e^{-ikr} dk \quad (\text{A.8})$$

Analicemos el comportamiento de la función  $Q_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r)$  para  $r > \sigma$ . Para ello efectuamos una integración de (A.8) usando residuos y un camino de integración que envuelve al semiplano inferior. En este semiplano, extendemos analíticamente  $\tilde{Q}_{\mu\nu;\chi}^{mn}(k)$ :

$$\tilde{Q}_{\mu\nu;\chi}^{mn}(k) = \sum_{n_1} \sum_{\nu_1=-n_1}^{n_1} \left[ \delta_{mn_1} \int C_{\mu\nu_1;\chi}^{mn_1}(k) \right] \left\{ [Q_{-\nu_1\nu;\chi}^{n_1 n}(i k)]^\dagger \right\}^{-1} \quad (\text{A.9})$$

La matriz  $\tilde{\mathbf{Q}}_\chi^\dagger(i k)$  es no singular y analítica para  $\text{Im } k < \varepsilon$ . Por su parte,  $C_{\mu\nu;\chi}^{mn_1}(k)$  tiene solamente los polos correspondientes a  $\tilde{\mathbf{C}}_\chi^Y(k)$  ( $\tilde{\mathbf{C}}_\chi^{SR}(k)$  es regular en todo el plano complejo  $k$ ). Por otra parte, del comportamiento asintótico de (A.9) se deduce que para  $r > \sigma$  el integrando de (A.8) tiende a cero para  $|k_j| \rightarrow 1$ . Luego, la integración en (A.8) tiende se completa con un semicírculo infinito en el semiplano inferior, y al aplicar el teorema de residuos se obtiene que debe ser

$$Q_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r) = \sum_{\delta=1}^M D_{\mu\nu;\chi}^{mn(\delta)} e^{-z_{\pm}r}, \quad r > \sigma \quad (\text{A.10})$$

Luego

$$Q_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r) = Q_{\mu\nu;\chi}^{mn(0)}(r) + \sum_{\delta=1}^M D_{\mu\nu;\chi}^{mn(\delta)} e^{-z_{\pm}r} \quad (\text{A.11})$$

con

$$Q_{\mu\nu;\chi}^{mn(0)}(r) = 0, \quad r > \sigma \quad (\text{A.12})$$

De la condición de continuidad  $Q_{\mu\nu;\chi}^{mn(0)}(\sigma) = 0$ , y teniendo en cuenta las ecuaciones (4.1.10) y (4.2.6) junto con la condición exacta (3.4.3), se obtiene la forma de la parte de corto alcance de  $Q_{\mu\nu;\chi}^{mn(0)}(r)$ , para  $r < \sigma$ :

$$Q_{\mu\nu;\chi}^{mn(0)}(r) = \sum_{\alpha=1}^{l \max} \frac{1}{\alpha!} q_{\mu\nu;\chi}^{mn;(\alpha)}(r^{\alpha} \mid \sigma^{\alpha}) + \sum_{\delta=1}^M A_{\mu\nu;\chi}^{mn(\delta)}(e^{-z_{\pm}r} \mid e^{-z_{\pm}\sigma}), \quad r < \sigma \quad (\text{A.13})$$

Consideremos ahora el límite inferior en (A.7). Para eso analizamos el comportamiento asintótico de (A.6):

$$\lim_{y \rightarrow \infty} \left[ \delta_{mn} \delta_{\mu\nu} \mid (i)^{\chi+\nu} \tilde{C}_{\mu\nu;\chi}^{mn}(k) \right] = \lim_{y \rightarrow \pm\infty} \sum_{n_1} \sum_{\nu_1=-n_1}^{n_1} \tilde{Q}_{\mu\nu_1;\chi}^{mn_1}(k) Q_{-\nu_1\nu;\chi}^{n_1 n}(i k) \quad (\text{A.14})$$

Pero como  $\lim_{y \rightarrow \infty} \tilde{C}_{\chi}^{mn(Y)}(k) \neq 0$ , resulta:

$$\begin{aligned} \lim_{y \rightarrow \infty} \left[ \delta_{mn} \delta_{\mu\nu} \mid (i)^{\chi+\nu} \tilde{C}_{\mu\nu;\chi}^{mn}(k) \right] &= \lim_{y \rightarrow \infty} \left[ \delta_{mn} \delta_{\mu\nu} \mid (i)^{\chi+\nu} \tilde{C}_{\mu\nu;\chi}^{mn(SR)}(k) \right] \\ &= \lim_{y \rightarrow \infty} \left[ \delta_{mn} \delta_{\mu\nu} \mid \int_0^{\sigma} dr \{ e^{ikr} S_{\mu\nu;\chi}^{mn(SR)}(r) \right. \\ &\quad \left. + e^{-ikr} S_{\mu\nu;\chi}^{nm(SR)}(r) \} \right] \\ &= \lim_{y \rightarrow \infty} \left[ \delta_{mn} \delta_{\mu\nu} \mid \int_0^{\sigma} dr \{ e^{ixr} e^{-yr} S_{\mu\nu;\chi}^{mn(SR)}(r) \right. \\ &\quad \left. + e^{-ixr} e^{yr} S_{\mu\nu;\chi}^{nm(SR)}(r) \} \right] \end{aligned}$$

Luego, vemos que para  $y \gg 1$

$$\left[ \delta_{mn} \delta_{\mu\nu} \mid (i)^{\chi+\nu} \tilde{C}_{\mu\nu;\chi}^{mn}(k) \right] \gg \delta_{mn} \delta_{\mu\nu} \mid e^{y\sigma}$$

Veamos el segundo miembro de (A.14). Usando (A.7):

$$\lim_{y \rightarrow \pm\infty} \sum_{n_1} \sum_{\nu_1=-n_1}^{n_1} \tilde{Q}_{\mu\nu_1;\chi}^{mn_1}(k) Q_{-\nu_1\nu;\chi}^{n_1 n}(i k)$$

$$= \lim_{y \rightarrow \infty} \left\{ \delta_{mn} \delta_{\mu\nu} \int_0^\infty dr e^{-ikr} Q_{\mu\nu;\chi}^{nm}(r) \int_0^\infty dr e^{ikr} Q_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r) \right. \\ \left. + \sum_{n_1} \sum_{\nu_1=-n_1}^{n_1} \left( \int_0^\infty dr e^{ikr} Q_{\mu\nu_1\chi}^{mn_1}(r) \right) \left( \int_0^\infty dr e^{-ikr} Q_{-\nu_1\nu;\chi}^{nn_1}(r) \right) \right\}$$

Como antes, reemplazando  $k$  por  $x + iy$ , y tomando el límite, resulta:

$$\lim_{y \rightarrow \pm\infty} \sum_{n_1} \sum_{\nu_1=-n_1}^{n_1} \tilde{Q}_{\mu\nu_1\chi}^{mn_1}(k) Q_{-\nu_1\nu;\chi}^{n_1 n}(i k) \gg \delta_{mn} \delta_{\mu\nu} e^{y\sigma}$$

Luego:

$$\tilde{Q}_{\mu\nu;\chi}^{mn}(k) = \delta_{mn} \delta_{\mu\nu} \int_0^\infty dr e^{ikr} Q_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r) \quad (\text{A.15})$$

con

$$\mathbf{Q}_{\mu\nu;\chi}^{mn}(r) = \mathbf{Q}_{\mu\nu;\chi}^{mn(0)}(r) + \sum_{\delta=1}^M D_{\mu\nu;\chi}^{mn(\delta)} e^{-z_\pm r} \quad (\text{A.16})$$

$$\mathbf{Q}_{\mu\nu;\chi}^{mn(0)}(r) = \begin{cases} \sum_{\alpha=1}^{l \max} \frac{1}{\alpha!} q_{\mu\nu;\chi}^{mn;\alpha}(r^\alpha | \sigma^\alpha) + \sum_{\delta=1}^M A_{\mu\nu;\chi}^{mn(\delta)} (e^{-z_\pm r} | e^{-z_\pm \sigma}) & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (\text{A.17})$$

que es la Eq. (4.2.5) del texto.

Las ecuaciones (4.2.7) y (4.2.6) del texto, por su parte, se obtienen de antitransformar las ecuaciones (A.6) ( o sea Eq.(4.2.2)) y

$$\left[ \mathbf{I} + (i)^x \tilde{\mathbf{H}}_\chi(k) \mathbf{P}_\chi \right] \tilde{\mathbf{Q}}_\chi(k) = \left[ \tilde{\mathbf{Q}}_\chi^\dagger(i k) \right]^{-1}, \quad (\text{A.18})$$

respectivamente.

# Apéndice B: Método de Perram

---

Este método permite integrar numéricamente la ecuación integral (4.2.9) para  $\mathbf{G}_\chi(r)$ . La solución se expresa como una fórmula de recurrencia muy simple que involucra a las matrices de Baxter  $\mathbf{Q}_\chi(r)$ . Para obtenerla reescribimos la Ecuación (4.2.9):

$$\mathbf{G}_\chi(r) = \begin{cases} \mathbf{0} & r < \sigma \\ \mathbf{Q}_\chi^{0d}(r) + \int_0^r \mathbf{G}_\chi(r | t) \mathbf{Q}_\chi(t) dt & r > \sigma \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

con

$$\mathbf{Q}_\chi^{0d}(r) = \frac{1}{2\pi} \left[ \sum_{\alpha=1}^{l_{\max}} \frac{1}{(\alpha | 1)!} \mathbf{q}_\chi^{(\alpha)} r^{\alpha-1} ; \sum_{\delta=1}^M z_\delta \mathbf{A}_\chi^{(\delta)} e^{-z_\delta r} \right]. \quad (\text{B.2})$$

Para evaluar la integral en (B.1), dividimos el intervalo  $[0, \sigma]$  en  $N$  subdivisiones, de longitud  $\delta = \sigma/N$  cada una. Podemos aplicar entonces la regla de los trapecios para calcular la integral, considerando que el punto  $r$  se encuentra a  $n$  subdivisiones a la derecha de  $\sigma$ , esto es,  $r = (N + n)\delta$ . Entonces,

$$\int_0^r \mathbf{G}_\chi(r | t) \mathbf{Q}_\chi(t) dt = \frac{\delta}{2} \mathbf{G}_\chi[(N + n)\delta] + \delta \sum_{j=1}^{N+n-1} \mathbf{G}_\chi[(N + n | j)\delta] \mathbf{Q}_\chi(j\delta) \quad (\text{B.3})$$

Para calcular la suma en  $\sigma$ , dada la discontinuidad de  $\mathbf{G}_\chi$ , tomamos el valor medio de  $\mathbf{G}_\chi$  por derecha e izquierda, es decir

$$\frac{1}{2} \{ \mathbf{G}_\chi(\sigma^+) + \mathbf{G}_\chi(\sigma^-) \} = \frac{1}{2} \mathbf{Q}_\chi^{0d}(\sigma) = \mathbf{G}_\chi(\sigma) \quad (\text{B.4})$$

Entonces, considerando que para  $j > n$  resulta  $\mathbf{G}_\chi[(N + n | j)\delta] = 0$ , para  $r > \sigma$  resulta:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_\chi[(N + n)\delta] = & \left\{ \mathbf{Q}_\chi^{0d}[(N + n)\delta] ; \frac{\delta}{2} \mathbf{Q}_\chi^{0d}(N\delta) \mathbf{Q}_\chi(n\delta) \right. \\ & \left. + \delta \sum_{j=1}^n \mathbf{G}_\chi[(N + n | j)\delta] \mathbf{Q}_\chi(j\delta) \right\} \left[ \mathbf{I} ; \frac{\delta}{2} \mathbf{Q}_\chi(0) \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

# Apéndice C: Propiedades físicas del agua

Tabla 6: Propiedades físicas del agua

Número de Registro CAS	7732-18-5		
Masa molar	18.0153 g/mol		
Densidad[91, 92]	<sup>a</sup>	997.05 kg m <sup>-3</sup>	25.0°C
Máxima densidad a temperatura [91, 92]	<sup>a</sup>	999.975 kg m <sup>-3</sup>	3.984°C
	H <sub>2</sub> O	999.972 kg m <sup>-3</sup>	3.984°C
	D <sub>2</sub> O	1105.3 kg m <sup>-3</sup>	11.185°C
	T2O	1215.01 kg m <sup>-3</sup>	13.403°C
	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	1112.49 kg m <sup>-3</sup>	4.211°C
	D <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	1216.88 kg m <sup>-3</sup>	11.438°C
Volumen molar, 0°C, 101.325 kPa	18.0182 cm <sup>3</sup> (líquido, 29.92 Å <sup>3</sup> /mol); 19.66 cm <sup>3</sup> (hielo 1h)		
Volumen de Van der Waals	14.6 Å <sup>3</sup> /molecule		
Área superficial	9.6 - 10.2 Å <sup>2</sup> /mol		
Composición isotópica molar (varía según la fuente, debido a fraccionamiento isotópico durante cambios de fase)	H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O	99.7317 %	18.01056 g/mol
	H <sub>2</sub> <sup>17</sup> O	0.0372 %	19.01478 g/mol
	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	0.199983 %	20.01481 g/mol
	HD <sup>16</sup> O	0.031069 %	19.01684 g/mol
	HD <sup>17</sup> O	0.0000116 %	20.02106 g/mol
	HD <sup>18</sup> O	0.0000623 %	21.02109 g/mol
	D <sub>2</sub> <sup>16</sup> O	0.0000026 %	20.02312 g/mol



Tabla 7: Propiedades físicas del agua (continuación)

Punto de fusión [93, 94]	H <sub>2</sub> O: 0.00°C, 273.15 K
	D <sub>2</sub> O: 3.82°C
Punto de ebullición [93, 94]	H <sub>2</sub> O: 100.0°C, 373.124 K
	D <sub>2</sub> O: 101.42°C
Punto triple [98, 93]	H <sub>2</sub> O: 0.01°C (exactamente), 611.73 Pa, 0.99978 g/cm <sup>3</sup>
	D <sub>2</sub> O: 3.82°C, 611 Pa, 1.1055 g/cm <sup>3</sup>
Punto crítico [98, 93]	H <sub>2</sub> O: 373.99°C, 22.064 MPa, 0.322 g/cm <sup>3</sup>
	D <sub>2</sub> O: 370.74°C, 21.671 MPa, 0.356 g/cm <sup>3</sup>
Segundo punto crítico [95]	~j 50°C, 100 MPa, ~1 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura de transición vítrea	j 137°C [95], j 108°C [96]
Entalpía de vaporización [97]	45.054 kJ/mol (0°C), 40.657 kJ/mol (100°C)
Entalpía de fusión [98]	6.0095 kJ/mol (0°C)
Entropía de vaporización [16]	108.951 J/(mol K) (100°C)
Entropía de fusión [16]	22.00 J/(mol K) (0°C)
Entropía estándar [99]	69.8 J/(mol K) (25°C)
Coefficiente de expansión [100]	0.000000°C <sup>-1</sup> (3.984°C), 0.000253°C <sup>-1</sup> (25°C)
Compresibilidad isotérmica [100]	0.453 GPa <sup>-1</sup> (25°C)
Coefficiente de difusión [101]	0.23 Å <sup>2</sup> /ps (25°C), 0.0187 Å <sup>2</sup> /ps (j 31°C)
Momento dipolar (medio) <sup>z</sup>	3.0 D (líquido) [26], 2.65 D (líquido) [102]
	1.854 D (gas) [32], 3.09 D (hielo) [103]
Momento cuadrupolar [102]	j 4.27 DÅ <sup>x</sup> ; j 7.99 DÅ <sup>y</sup> ; j 5.94 DÅ <sup>z</sup>
Polarizabilidad, a [104]	1.470 Å <sup>3</sup> ; 1.415 Å <sup>3 x</sup> ; 1.528 Å <sup>3 y</sup> ; 1.468 Å <sup>3 z</sup>
Viscosidad dinámica	0.01002 poise; 1.002 m Pa s (20°C)
Viscosidad cinemática	0.010 stoke; 1.0 x 10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> (20°C)
Tensión superficial [105]	72.0 mJ/m <sup>2</sup> (25°C); 75.6 mJ/m <sup>2</sup> (0°C)
Conductividad térmica [105]	0.58 J/(s.m.K) (10°C)
Índice de refracción [106]	1.33286 (25°C, λ = 589.26 nm)
Capacidad calorífica (C <sub>p</sub> ) [92]	75.327 J/(mol.K) (25°C)
Capacidad calorífica (C <sub>v</sub> ) [92]	74.539 J/(mol.K) (25°C)
Entalpía [92]	1.8909 kJ/mol (25°C)
Entropía [92]	6.6177 J/(mol.K) (25°C)
pK <sub>w</sub> [91]	13.9991 (25°C)

<sup>a</sup> Mezcla isotópica natural. La densidad puede cambiar hasta 20 gm<sup>-3</sup> entre fracciones de purificación.

<sup>x</sup> El eje x está en el plano de la molécula de agua con el origen en el oxígeno y ortogonal al ángulo H–O–H.

<sup>y</sup> El eje y yace ortogonal al plano de la molécula de agua con el origen en el oxígeno.

<sup>z</sup> El eje z está en el plano de la molécula de agua con el origen en el oxígeno y en la bisectando al ángulo H–O–H.

# Referencias

---

- [1] Aristóteles, *Metafísica* A3, Espasa-Calpe, Madrid, 1980.
- [2] H. H. V. Vernon, *Phil. Mag.*, **31**, 387 (1891).
- [3] W. K. Röntgen, *Ann. Phys.*, **45**, 91 (1892).
- [4] J. D. Bernal y R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1**, 515 (1933).
- [5] J. Morgan y B. E. Warren, *J. Chem. Phys.*, **6**, 666 (1938).
- [6] M. Magat, *Ann. Phys.*, **6**, 109 (1936).
- [7] J. A. V. Butler, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 229 (1937).
- [8] J. A. V. Butler, C. N. Rachmandi y D. W. Thomson, *J. Chem. Soc.*, **280** (1935).
- [9] D. D. Eley, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 1281, 1421 (1939).
- [10] H. S. Frank y M. W. Evans, *J. Chem. Phys.*, **13**, 507 (1945).
- [11] L. Hall, *Phys. Rev.*, **73**, 775 (1948).
- [12] J. A. Pople, *Proc. Roy. Soc.*, **A205**, 163 (1951).
- [13] G. Nemethy y H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1773 (1962).
- [14] G. Nemethy y H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3382, 3401 (1962).
- [15] G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3249 (1964).
- [16] D. Eisenberg y W. Kauzman, *The structure and properties of water*, Oxford University Press, Londres, 1969.
- [17] F. Franks (ed.), *Water: a comprehensive treatise*, volumen 1–7, Plenum Press, New York, 1972.
- [18] A. Rahman y F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.*, **55**, 3336 (1971).
- [19] L. Blum, *Mol. Phys.*, **30**, 1529 (1975).
- [20] L. Blum, F. Vericat y L. Degreève, *Physica A*, **265**, 396 (1999).
- [21] L. Blum y A. J. Torruella, *J. Chem. Phys.*, **56**, 303 (1972).
- [22] G. H. Pollack, *Jap. J. Physiol.* **51**, 649-660 (2001).
- [23] F. Franks, "Introduction - water, the unique chemical", en F. Franks (Ed), *Water A comprehensive treatise*, Vol. 1, Plenum Press, New York, 1972.
- [24] C. W. Kern, M. Karplus, "The water molecule", en F. Franks (Ed), *Water A comprehensive treatise*, Vol. 1, Plenum Press, New York, 1972.
- [25] J. B. Hasted, "Liquid water: Dielectric properties", en F. Franks (Ed), *Water A comprehensive treatise*, Vol 1, Plenum Press, New York, 1972.
- [26] P. L. Silvestrelli y M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, **111**, 3572 (1999).
- [27] K. Ichikawa, Y. Kameda, T. Yamaguchi, H. Wakita y M. Misawa, *Mol. Phys.*, **73**, 79 (1991).
- [28] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 2nd ed.. Cornell University Press, New York., 1948.
- [29] R. A. Mayanovic, A. J. Anderson, W. A. Bassett y I-M Chou, *Chem. Phys. Lett.*, **336**, 212 (2001).
- [30] M. F. Kropman y H. J. Bakker, *Science*, **291**, 2118 (2001).
- [31] B. Ruscic, A. F. Wagner, L. B. Harding, R. L. Asher, D. Feller, D. A. Dixon, K. A. Peterson, Y. Song, Q. M. Qian, C. Y. Ng, J. B. Liu y W. W. Chen, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 2727 (2002).

- [32] S. J. Suresh y V. M. Naik, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9727 (2000).
- [33] E. D. Isaacs, A. Shukla, P. M. Platzman, D. R. Hamann, B. Barbiellini y C. A. Tulk, *J. Phys. Chem. Solids*, **61**, 403 (2000).
- [34] W. A. P. Luck, *J. Mol. Struct.*, **448**, 131 (1998).
- [35] J. C. Dore, "Structural Studies of Water by Neutron Diffraction", en F. Franks (Ed), *Water Science Reviews 1*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- [36] A. Soper, *J. Chem. Phys.*, **101**, 6888 (1994).
- [37] O. Y. Samoilov, *Zh. Fiz. Khim.*, **20**, 12 (1946).
- [38] E. Forslind, *Acta Polytech. Scand.*, **115**, 9 (1952).
- [39] M Born and R Oppenheimer, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **84**, 457 (1927).
- [40] A. Ben-Naim y F. H. Stillinger en *Structure and Transport Processes In Water and Aqueous Solutions* (ed. R. A. Horne), Wiley-Interscience, Nueva York, 1972.
- [41] F. H. Stillinger y A. Ramhan, *J. Chem. Phys.*, **60**, 1545 (1974).
- [42] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren y J. Hermans, en *Intermolecular Forces* (ed. B. Pullmann), Reidel, Dordrecht, 1981.
- [43] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera y T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6269 (1987).
- [44] W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 335 (1981); W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.*, **77**, 4156 (1982).
- [45] K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello y R. Car, *J. Chem. Phys.*, **99**, 9080 (1993).
- [46] R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [47] J. K. Perkus y G. J. Yevick, *Phys. Rev.*, **110**, 1 (1958).
- [48] J. M. J. Van Leeuwen, J. Groeneveld, J. y J. De Boer, *Physica*, **25**, 792 (1959); E. Meeron, *J. Math. Phys.*, **1**, 192 (1960).
- [49] J. L. Lebowitz y J. K. Perkus, *Phys. Rev.*, **144**, 251 (1966).
- [50] D. Chandler y H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **57**, 1930 (1972).
- [51] G. P. Morris y J. W. Perram, *Mol. Phys.*, **43**, 669 (1981).
- [52] W. A. Steele, *J. Chem. Phys.*, **39**, 3197 (1963).
- [53] M. S. Wertheim, *J. Chem. Phys.*, **55**, 4291 (1971).
- [54] S. L. Carnie, D. Y. C Chan y G. R. Walker, *Mol. Phys.*, **43**, 1115 (1981).
- [55] S. L. Carnie y G. N. Patey, *Mol. Phys.*, **47**, 1129 (1982).
- [56] D. Bratko, L. Blum y A. J. Luzar, *J. Chem. Phys.*, **83**, 667 (1985).
- [57] L. Blum, F. Vericat y D. Bratko, *Chem. Phys.*, **102**, 1461 (1995).
- [58] L. Degève y L. Blum, *Physica A*, **224**, 550 (1996).
- [59] L. Blum, P. T. Cummings y D. Bratko, *J. Chem. Phys.*, **92**, 3741 (1990).
- [60] L. Blum y F. Vericat, *Mol. Phys.*, **86**, 809 (1995).
- [61] L. Blum y F. Vericat, *J. Phys. Chem.*, **100**, 1197 (1996).
- [62] L. S. Ornstein y F. Zernike, *Proc. Akad. Sci.*, Amsterdam, **17**, 793 (1914). Reimpreso en *The Equilibrium Theory of Classical Fluids* (H. L. Frish y J. L. Lebowitz, Eds.), III-3, Benjamin, New York, 1964.
- [63] A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University Press, Princeton, 1960.
- [64] J. P. Hansen y I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, Londres, 1986.
- [65] G. Stell, en *Modern Theoretical Chemistry* (ed. B. J. Berne), Plenum Press, Nueva York, 1977.
- [66] M. Abramowitz y I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, Nueva York,

1972

- [67] J.S. Hoye, J.L. Lebowitz and G. Stell, *J. Chem. Phys.* **61**, 3253 (1974).
- [68] L. Blum, *J. Comput. Phys.*, **7**, 592 (1971).
- [69] R. J. Baxter, *Aust. J. Phys.*, **21**, 563 (1968).
- [70] L. Blum, *J. Chem. Phys.*, **58**, 3295 (1973).
- [71] F. Vericat y L. Blum, *Mol. Phys.*, **45**, 1067 (1982).
- [72] M. S. Wertheim, *J. Math. Phys.*, **5**, 643 (1964).
- [73] J. W. Perram, *Mol. Phys.*, **30**, 1505 (1975).
- [74] L. Blum, *Mol. Phys.*, **30**, 1529 (1975).
- [75] L. Blum, *J. Stat. Phys.*, **18**, 451 (1978).
- [76] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling y B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran*, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [77] M. Lombardero, C. Martin, S. Jorge, F. Lado y E. Lomba, *J. Chem. Phys.*, **110**, 1148 (1999).
- [78] M. C. Bellissent-Funel, R. Sridi-Lopez y L. Bosio, *J. Chem. Phys.*, **104**, 10023 (1996).
- [79] W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2011 (1979).
- [80] W. L. Jorgensen, *Chem. Phys. Lett.*, **70**, 326 (1980).
- [81] A. H. Narten y H. A. Levy, *Science*, **165**, 447 (1969).
- [82] M. G. Sceats, M. Stavola, y S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **59**, 2254 (1979).
- [83] M. W. Mahoney y W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.*, **112**, 8910 (2000).
- [84] A. K. Soper, F. Bruni y M. A. Ricci, *J. Chem. Phys.*, **106**, 247 (1997).
- [85] G. C. Akerlof y H. I. Oshry, *J. Am. Phys. Soc.*, **72**, 2844 (1950).
- [86] L. Blum y H. Tibavisco, no publicado; H. Tibavisco, Tesis, Universidad de Puerto Rico, Rio Piedras, Puerto Rico (1974).
- [87] L. Blum y A. J. Torruella, *J. Chem. Phys.*, **89**, 4976 (1988).
- [88] J. S. Hoye y L. Blum, *Journal of Statistical Physics*, **16**, 399 (1977).
- [89] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **11**, 175 (1943).
- [90] G. Stell, G. N. Patey y J. S. Hoye, *Adv. Chem. Phys.*, **48**, 183 (1981).
- [91] F. Franks, *Water: 2nd Edition A matrix of life*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000.
- [92] National Institute of Standards and Technology, A gateway to the data collections. Disponible en <http://webbook.nist.gov> (visitado el 18 de mayo de 2002).
- [93] D. R. Lide Ed., *CRC Handbook of chemistry and physics*, 80<sup>th</sup> Ed., CRC Press, Boca Raton, 1999.
- [94] International temperature scale of 1990, *Metrologia*, **27**, 3 (1990).
- [95] R. S. Smith y B. D. Kay, *Nature*, **398**, 788 (1999).
- [96] V. Velikov, S. Borick, C. A. Angell, *Science*, **294**, 2335 (2001). D. D. Klug, *Science*, **294**, 2305 (2001).
- [97] K. N. Marsh (Ed), *Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties*, Blackwell, Oxford, 1987.
- [98] C. H. Cho, J. Urquidi, G. I. Gellene y G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.*, **114**, 3157 (2001). A. H. Harvey, *J. Chem. Phys.*, **115**, 7795 (2001). C. H. Cho, J. Urquidi y G. I. Gellene, *J. Chem. Phys.*, **115**, 7796 (2001).
- [99] G. M. Mrevlishvili, *Thermochim. Acta*, **308**, 49 (1998).
- [100] G. S. Kell, *J. Chem. Eng. Data*, **20**(1), 97 (1975).
- [101] H. G. Hertz, "Nuclear magnetic relaxation spectroscopy", en F. Franks (Ed), *Water A comprehensive treatise*, Vol 3, Plenum Press, New York, 1973.

- [102] Y. Tu y A. Laaksonen, *Chem. Phys. Lett.*, **329**, 283 (2000).
- [103] E. R. Batista, S. S. Xantheas and H. Jonsson, *J. Chem. Phys.*, **109**, 4546 (1998).
- [104] P. J. van Maaren y D. van der Spoel, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2618 (2001).
- [105] G. S. Kell, “Thermodynamic and transport properties of fluid water”, en F. Franks (Ed), *Water A comprehensive treatise*, Vol. 1, Plenum Press, New York, 1972.
- [106] A. H. Harvey, J. S. Gallagher y J. M. H. Levelt Sengers, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **27**, 761 (1998).
- [107] L. Blum, comunicación personal.