



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

“Expresiones totalmente analíticas para la aproximación esférica
media generalizada en el fluido de esferas duras”

Tesis

Que para obtener el título de:

Licenciada en Física

Presenta

Alejandra Lozada Hidalgo

Director de tesis: Dr. Mariano López de Haro

México, D.F., 2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Hoja de Datos del Jurado

Formato	Datos
<p>1. Datos del alumno Apellido paterno Nombre Teléfono Universidad Autónoma de México Facultad de ciencias Carrera Número de cuenta</p>	<p>1. Datos del alumno Lozada Alejandra 58 49 41 89 Universidad Autónoma de México Facultad de ciencias Física 402053688</p>
<p>2. Datos del tutor Grado Nombre (s) Apellido paterno Apellido materno</p>	<p>2. Datos del tutor Dr. Mariano López De Haro</p>
<p>3. Datos del sinodal 1 Grado Nombre (s) Apellido paterno Apellido materno</p>	<p>3. Datos del sinodal 1 Dr. Julio Javier Martinell Benito</p>
<p>4. Datos del sinodal 2 Grado Nombre (s) Apellido paterno Apellido materno</p>	<p>4. Datos del sinodal 2 Dr. Víctor Romero Rochín</p>
<p>5. Datos del sinodal 3 Grado Nombre (s) Apellido paterno Apellido materno</p>	<p>5. Datos del sinodal 2 Dr. Iván Santamaría Holek</p>
<p>6. Datos del sinodal 4 Grado Nombre (s) Apellido paterno Apellido materno</p>	<p>6. Datos del sinodal 2 Dra. Catalina Elizabeth Stern Forgach</p>
<p>7. Datos del trabajo escrito Título Número de páginas Año</p>	<p>7. Datos del trabajo escrito Expresiones totalmente analíticas para la aproximación esférica media generalizada Para un fluido de esferas duras. 82 2008</p>

A mis papás,
Marcelo y Gisela,
con mucho cariño

Introducción General

I.	Introducción a líquidos	
1.1	Panorama general de las teorías de líquidos.....	1
1.2	Descripción molecular general.....	3
1.3	Relación entre propiedades estructurales y termodinámicas.....	6
1.31	Ecuación de la energía.....	9
1.32	Ecuación de la presión, ruta del virial.....	10
1.33	Ecuación del potencial químico.....	12
1.34	Ecuación de la compresibilidad isotérmica.....	14
1.4	Ecuación de Ornstein-Zernike.....	15
1.5	Factor de estructura.....	18
II.	El fluido de esferas duras	
2.1	Introducción al fluido de esferas duras.....	21
2.2	Percus-Yevick.....	23
2.21	Ecuación del virial.....	25
2.22	Ecuación de la compresibilidad isotérmica.....	25
2.3	GMSA (Waisman).....	27
2.4	GMSA (RFA).....	29
2.41	Primera aproximación.....	31
2.42	Segunda aproximación.....	32
2.43	Función de correlación directa.....	35
III.	Cálculos y resultados	
3.1	$C_{GMSA}(r)$ vs $C_{RFA}(r)$	36
3.2	Comprobación de las Ecs. no lineales acopladas.....	39
3.3	Aproximación Simple de la GMSA (HB).....	40
3.4	Comparación entre la RFA y la aproximación (HB).....	43
IV.	Comentarios finales	48
V.	Apéndices.....	49
	Apéndice I	
	Programas.....	53
	RFA.....	53
	HB.....	66
	Grafs. RFA/GMSA.....	73
	Grafs. RFA/HB.....	76
	Grafs. RFA/HB/Simulación.....	78
	Apéndice II	
	Relación del factor de estructura con la función de correlación directa...81	
	Apéndice III	
	Derivada del potencial.....	83
VI.	Bibliografía.....	84

Resumen general

Se consideran dos aproximaciones para las propiedades estructurales de un fluido de esferas duras: la llamada aproximación por una función racional (RFA) y la aproximación esférica media generalizada (GMSA).

En particular, en el caso de la función de correlación directa se ha mostrado que, a pesar de ser formulaciones basadas en hipótesis y métodos distintos, la RFA y la GMSA resulten equivalentes. Esto puede verificarse al comparar los valores numéricos obtenidos para ambas funciones de correlación directa. Por otra parte, la ventaja de la formulación con la RFA, es que proporciona expresiones analíticas para ciertas cantidades que en la GMSA¹ se obtienen de la solución de un sistema de tres ecuaciones algebraicas no lineales acopladas.

La comparación entre los valores de las funciones de correlación: $c(r)_{\text{RFA}}$ vs $c(r)_{\text{GMSA}}$, (donde las distancias r están referidas a unidades del diámetro de las esferas), tanto para el caso interno ($r > 1$), como para el externo ($r < 1$) del núcleo duro ya ha sido verificada².

En este trabajo se demuestra numéricamente que, en efecto, las funciones analíticas que aparecen en la aproximación dada por la RFA, satisfacen las tres ecuaciones no lineales acopladas, lo cual exhibe la equivalencia total entre ambas aproximaciones.

También se mostrará una comparación numérica de la función directa de correlación $c(r)$, para $r > 1$ y $r < 1$, de los resultados analíticos exactos obtenidos mediante la RFA y los resultados que se obtienen mediante una *aproximación* analítica a los resultados de la GMSA³.

¹ E. Waisman, *Molec. Phys.* 25, 45 (1973); D.Henderson, G. Stell, y E. Waisman, *J. Chem. Phys.* 62, 4247 (1975).

² C.F. Tejero y M. López de Haro, *Direct Correlation Function of the hard-sphere fluid*, *Mol. Phys.* Vol. **105**, Nos. 23-24, 2007, 2999-3004.

³ D. Henderson and L. Blum, *Generalized mean spherical approximation for hard spheres*, *Mol. Phys.* 1976, Vol. 32, No. 6, 1627-1635.

Prefacio

El capítulo I es una introducción a los líquidos simples, isotrópicos y neutros. En este capítulo se exponen las ideas básicas necesarias para entender las aproximaciones con la que se trabaja en la tesis. Las ideas básicas corresponden, esencialmente a la relación entre las propiedades estructurales con las funciones termodinámicas, la ecuación de Ornstein-Zernike y el factor de estructura. La forma en la que se exponen estos conceptos es la siguiente:

Primero se presenta una breve introducción a las diferentes teorías que se han desarrollado, en relación a la mecánica estadística, para el entendimiento de las propiedades termodinámicas de los líquidos (sección 1.1). Después se presenta sólo la forma funcional de las propiedades termodinámicas (sección 1.2). Una gran parte del capítulo abarca la obtención de las funciones termodinámicas a partir de las moléculas y sus interacciones a partir de la función de pares (sección 1.3). En particular se mostrará la obtención de las ecuaciones de la energía (1.31), de la presión (1.32), del potencial químico (1.33) y de la compresibilidad isotérmica (1.34).

En la sección 1.4 se presenta la ecuación de Ornstein-Zernike y en la sección 1.5 el factor de estructura, que es el puente entre la teoría y el experimento, porque de ambas formas puede obtenerse dicho factor.

El capítulo II es una introducción al líquido de esferas duras. En particular se discuten las aproximaciones más exitosas correspondientes al método de ecuaciones integrales: Percus-Yevick, GMSA (Waisman), GMSA (RFA), primero de forma general (sección 2.1) y después dan algunos detalles de la teoría, Percus-Yevick en la sección 2.2, GMSA (Waisman) en la sección 2.3 y la GMSA (RFA) en la sección 2.4.

En el capítulo III se presentan los cálculos realizados. En la sección 3.1 se presenta la equivalencia total entre las dos funciones de correlación GMSA-(Waisman) y GMSA-(RFA). En la sección 3.2 se comprueba que la GMSA-(RFA) satisface las ecuaciones no lineales acopladas.

En la sección 3.3 se presenta la aproximación lineal de la GMSA-(Waisman), realizadas por Henderson y Blum; y en la sección 3.4 se compara la aproximación de Henderson - Blum con la GMSA-(RFA).

El capítulo IV es el capítulo de los comentarios finales. Se comentan los resultados obtenidos relacionados con las ecuaciones no lineales acopladas. Después se presenta el rango de validez de las aproximaciones Henderson-Blum.

Algunos detalles de cálculo se han dejado a los apéndices. El primer apéndice muestra los programas de los cuales se obtuvieron los resultados, y se muestran las gráficas obtenidas (sección 5.1). El segundo apéndice muestra la relación entre el factor de estructura con la función de correlación directa, dicha relación se utilizó en el capítulo II (sección 5.2). En el tercer apéndice, también útil para el capítulo II, se muestra la relación de la derivada de la exponencial del potencial con la delta.

Finalmente, se presenta la bibliografía empleada.

Capítulo I

1.1 Panorama general de las teorías de líquidos

La mecánica estadística ha sido empleada como herramienta en el estudio de los fluidos a través de problemas que han aumentado gradualmente en dificultad. Los primeros problemas y a la vez los más elementales, trataban de obtener las funciones termodinámicas de los gases ideales: capacidad calorífica, entropías, energías libres,... Estas propiedades se relacionan con los niveles energéticos a nivel molecular, que para los gases ideales se pueden calcular teóricamente (con cálculos cuánticos) o experimentalmente (con espectroscopia, por ejemplo). Para las moléculas simples (CO_2 , CH_4 ,...), los niveles energéticos, y por lo tanto las propiedades termodinámicas, se determinan con gran precisión, e inclusive, también para algunas moléculas complejas. Además con la ayuda de las computadoras actuales, es posible calcular dichas propiedades termodinámicas para una gran variedad de sustancias a diversas temperaturas.

Dado el éxito del estudio de los gases ideales, es natural que se comenzara a estudiar gases con mayor densidad, donde las fuerzas intermoleculares comienzan a producir efectos medibles. Esto llevó a la descripción de las funciones termodinámicas por medio de expansiones en series de potencias de la densidad (o series del virial). Fue Mayer quien primero examinó de manera sistemática el problema y obtuvo resultados. A partir de entonces, se invirtió un gran esfuerzo en obtener los coeficientes del virial para muchos modelos de fuerzas intermoleculares. Al contar con fórmulas explícitas para estos coeficientes, particularmente el segundo y el tercero, es posible en principio comparar con coeficientes obtenidos experimentalmente.

Entonces, mientras que la teoría de los gases diluidos en equilibrio está esencialmente completa, no se puede decir lo mismo para el caso de los gases densos y los líquidos. Las series del virial no se pueden aplicar directamente a líquidos. Es decir, la idea de que el líquido es como un gas muy denso no llevó a avances significativos y por ello se intentó aproximar al líquido (denso) como un sólido desordenado, empleando teorías de celdas o de arreglos; esto fue popular desde mediados de 1930 hasta principios de los años 1960s. Este problema simplificaba el cálculo de la función de partición al suponer que el líquido consistía de series de celdas. En el modelo más sencillo, trabajado por Lennard-Jones y Devonshire, se supone que volumen de líquido abarca el arreglo (todas la celdas), y cada molécula está confinada a una única celda como consecuencia de las fuerzas repulsivas de sus vecinos. Estos modelos sufren de muchos defectos. Por ejemplo, se necesita de un gran número de parámetros a ajustar, y también fallan al obtener valores grandes de entropía. Se ha trabajado con estos modelos con modificaciones para tratar de mejorarlos, pero ninguno ha sido realmente satisfactorio. No obstante, se ha conseguido una buena teoría para algunos casos especiales, como para la fusión, por ejemplo.

Surgió otra alternativa, una aproximación más fundamental a los líquidos por métodos de ecuaciones integrales, iniciada por Kirkwood e Yvon en los años 1930s. El método consiste en escribir exactamente la función de distribución molecular e introducir

una o dos aproximaciones (matemáticamente simples). El resultado es una ecuación integral cuya solución es numérica en la mayoría de los casos. Entre las teorías que siguen este procedimiento están la de Kirkwood, YBG, (Yvon, Born y Green), PY (Percus y Yevick), y la aproximación HNC (Cadena hipertejida). Dichas aproximaciones proporcionan en particular la función de distribución de pares, propiedad estructural que será definida posteriormente. Baste de momento el señalar que es fundamental para el cálculo de las propiedades termodinámicas del fluido. La aproximación YBG tiene un defecto muy notable, ya que para el caso de esferas duras es imposible obtener soluciones físicamente aceptables más allá de un valor límite de la densidad, lo cual está en desacuerdo con los resultados de dinámica molecular. Por otra parte, PY es cuantitativamente buena para bajas y medianas densidades y cualitativamente buena para densidades ligeramente por encima de las medianas, pero no para altas densidades. En esta aproximación persiste el problema de la inconsistencia termodinámica, a saber, el que las rutas del virial y la compresibilidad arrojan resultados distintos para la ecuación de estado. La mejora a este problema la lleva a cabo Waisman en la teoría GMSA, uno de los desarrollos que se comentará con mayor amplitud en el capítulo siguiente. Recientemente, se han hecho intentos por superar la inconsistencia termodinámica con una formulación alternativa realizada por Bravo Yuste y Santos. Para el fluido de esferas duras, esta formulación, denominada RFA por las siglas inglesas de Rational Function Approximation y que también se reseñará en el próximo capítulo, resulta equivalente a la GMSA con la ventaja de proporcionar expresiones totalmente analíticas para todas las propiedades estructurales.

Las aproximaciones basadas en métodos de ecuaciones integrales son de las más completas y exitosas hasta el momento. Sin embargo, como se pretende mostrar un panorama general de las teorías de líquidos, se mencionan a continuación otros desarrollos que se han realizado, como son la teoría termodinámica de la perturbación y la de partícula escalada. En la primera, se relacionan las propiedades termodinámicas del fluido de interés, con las propiedades de un fluido de referencia. Se busca un fluido de referencia, cuyas propiedades sean bien conocidas (ya sea por métodos computacionales o por ecuación integral). La teoría de partícula escalada, fue desarrollada en paralelo a la de Percus-Yevick. Da buenos resultados para las propiedades termodinámicas de esferas duras (esferas o moléculas convexas). No es una teoría completa (en contraste con la de las ecuaciones integrales y la teoría de la perturbación) dado que no determina una función de distribución (aunque pueden ser obtenidas para rangos intermoleculares finitos). Sin embargo, sí determina una ecuación de estado para moléculas convexas duras. Otro enfoque al problema es mediante los funcionales de la densidad. En mecánica estadística, los funcionales de la densidad fueron importados de la mecánica cuántica.

Por supuesto, se deben mencionar también los estudios computacionales. Las simulaciones han contribuido al desarrollo de la teoría. Se han llevado a cabo por el método de Monte Carlo o métodos de dinámica molecular. En el método de Monte Carlo se producen números al azar para generar una distribución molecular de configuraciones, por ejemplo, canónicas. El método de Monte Carlo sólo trata problemas estáticos, pero tiene la ventaja de poder utilizar una gran variedad de ensambles: canónico (T, N, V), gran canónico (T, μ, V), isobárico (T, N, p).

En el método de la dinámica molecular, las ecuaciones de Newton para el movimiento rotacional y traslacional se resuelven para cada molécula. Las propiedades físicas de interés se obtienen al hacer un promedio temporal de la función apropiada de las posiciones moleculares, orientaciones, velocidades y velocidades angulares. La ventaja de la dinámica molecular es que se pueden estudiar propiedades dependientes del tiempo

y estáticas; sin embargo su uso está restringido al ensamble microcanónico (E, N, V). Esto es una desventaja en algunos casos, por ejemplo, en el equilibrio de gas-líquido, o líquido-líquido, donde es importante calcular la energía libre. Entonces, sería mejor utilizar el método de Monte Carlo en el ensamble isobárico o gran canónico.

En ambos métodos el número de moléculas utilizado es alrededor de 100-1000, suficientes para dar un estimado confiable de las propiedades de un fluido, excepto ciertas propiedades, como las de superficie o las cercanas al punto crítico.

Las simulaciones computacionales juegan un papel intermedio entre la teoría y el experimento. Al comparar la teoría con los resultados de la simulación es posible eliminar las incertidumbres sobre el potencial intermolecular, dado que tiene que ser el mismo en ambos, en la teoría y en la simulación. En cambio, no es posible eliminar incertidumbres comparando la teoría con los experimentos. Si hay discrepancias entre el experimento y la teoría, puede estar mal la teoría o el potencial. Es por esto que los resultados experimentales no eliminan incertidumbres.

Es importante también que las simulaciones pueden obtener resultados difíciles o imposibles de obtener experimentalmente; ejemplos de ello, es la función par estática angular de correlación para fluidos moleculares, y la densidad (y orientación) de las interfases líquido-vapor y líquido-sólido.

Hasta este momento con los métodos computacionales se pueden obtener excelentes resultados cuantitativos para líquidos y gases densos, excepto en la vecindad del punto crítico. Para líquidos moleculares quedan problemas por resolver en detalle, por ejemplo el cálculo de la función de correlación de pares de un fluido para potenciales fuertemente anisotrópicos (como el agua).

Una vez que se ha presentado un breve panorama de los desarrollos más importantes de la teoría de líquidos, conviene detenerse en algunos de los detalles técnicos que se han empleado, mismos que serán útiles en los desarrollos posteriores.

1.2 Descripción molecular de los líquidos.

Una forma cualitativa en la que los líquidos son percibidos es que su naturaleza está entre un gas y un sólido. Es por esto que una forma natural de comenzar a estudiar a los líquidos, es a través de...la ecuación de estado...El uso de aproximaciones lleva a simplificaciones importantes, díganse las propiedades termodinámicas, que surgen de las interacciones entre partículas.

J.P.Hansen, McDonald. *Theory of Simple Liquids*, Mayo 1986.

El objetivo del estudio de los fluidos, es predecir su comportamiento. Entre más se entienda del fluido, mejor será la ecuación de estado que se deduzca y con ello se tendrá una imagen más completa de su diagrama de fases.

La idea básica del enfoque molecular, es proporcionar esta información –la ecuación de estado-, y también calcular las propiedades macroscópicas, pero partiendo de una base microscópica. Esto es, se consideran las propiedades físicas de cada molécula - información proporcionada por la mecánica cuántica o la mecánica clásica-, y después, se

realiza el promedio correspondiente -que no es trivial, y se requiere del conocimiento de la mecánica estadística para esto-. El promedio estadístico utiliza la idea de *ensamble*, este concepto es una idealización, que construye un conjunto infinito de copias mentales del sistema, y cada uno representa un estado posible, accesible y diferente, del mismo sistema a estudiar. Cada estado posible surge dado que cada molécula puede encontrarse en uno o más estados y como el sistema está formado por un número muy grande de moléculas, las posibles combinaciones son infinitas. Hay varios tipos de ensambles, el tipo de ensamble depende de la propiedad que todos los sistemas del ensamble compartirán. Los ensambles más comunes son el *canónico* $Q(N, V, T)$, en el cual los sistemas tienen la misma temperatura; el *gran canónico* $\Xi(T, V, \mu)$, en el cual los sistemas tienen la misma energía; y el *microcanónico* $\Omega(U, V, N)$, en el cual los sistemas tienen la misma temperatura y pueden intercambiar partículas.

Entrando más en detalle, a cada molécula se le asigna su energía (clásica o cuántica) y después: 1) se asigna el microestado (ensamble) correspondiente sobre el cual se realizará el promedio, y 2) se realiza el promedio correspondiente considerando el caso particular a estudiar.

Lo acabado de mencionar se desarrollará ahora, para un líquido monocomponente; para el ensamble canónico, donde el sistema a considerar es clásico, lo que determina la forma funcional de los promedios. El tratamiento clásico se justifica con el hecho de que en líquidos (excepto el helio) los efectos cuánticos son despreciables porque la distancia molecular a los vecinos más cercanos es mucho mayor que la longitud de onda térmica de de Broglie:

$$\sigma \gg \Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

donde h y k son las constantes de Planck y de Boltzmann, y T es la temperatura.

En particular, si la temperatura $T < 50^\circ K$, los efectos cuánticos ya no son despreciables y el sistema es cuántico.

Como ya se mencionó, el líquido está compuesto por una sola componente, consiste en N moléculas iguales esféricas que ocupan el volumen V ; entonces la densidad correspondiente es $\rho = N/V$, o adimensionalmente (sin unidades de volumen) $\rho^* = \rho\sigma^3$, donde σ es el diámetro molecular. En este fluido, las moléculas se tocan, en promedio, con sus vecinos cercanos. De hecho, se sabe que $\rho^* \approx 1$ para líquidos.

Desde el punto de vista microscópico, al sistema se le asigna el Hamiltoniano H_N , al aproximar la interacción total, como la suma de las $N(N-1)/2$ interacciones entre pares (buena aproximación si las moléculas son no polarizables).

Entonces, a cada molécula, se le asocia su posición y momento por sus vectores $\mathbf{p}_i, \mathbf{P}_i$. En ausencia de campos externos, la energía total H_N es la suma de la energía cinética total K_N y la potencial total U_N :

$$H_N(\{\mathbf{p}_i\}, \{\mathbf{P}_i\}) = K_N(\{\mathbf{P}_i\}) + U_N(\{\mathbf{p}_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} U_N(|\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_j|) \quad (1.1)$$

donde m es la masa de la molécula, y el potencial de pares depende sólo de la distancia entre los centros (i, j) si se trata de moléculas esféricas:

$$r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$$

y no de su orientación. En el potencial $U_N(r)$ para los líquidos, la interacción a corto alcance está dominada por la repulsión, mientras que a grandes distancias está dominada por la atracción, que decae como $1/r^6$. Un potencial muy utilizado y popular es el de Lennard-Jones:

$$U_N(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.2)$$

donde ε es la profundidad del pozo en el mínimo que hay para $r = 2^{1/6} \sigma$.

Un ensemble, para un sistema clásico, está completamente caracterizado por un punto $\{\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i\}$ del espacio fase Γ de 6 dimensiones. Para el ensemble canónico, la función de partición clásica para N partículas iguales en un volumen V y a una temperatura T está dada por

$$Q_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H} d\Gamma \quad (1.3)$$

con $d\Gamma = d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N$; $\beta = 1/kT$; h^{3N} es elemento del espacio fase; $N!$ elimina las repeticiones atribuidas a las permutaciones de un mismo ensemble, repeticiones que deberían contar sólo una vez (porque corresponden al mismo micro-estado) y no tantas veces como permutaciones. La función de partición Q_N se puede integrar sobre los momentos, y se obtiene:

$$Q_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3N/2} Z_N \quad (1.4)$$

donde Z_N es la integral de configuración dada por:

$$Z_N = \int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (1.5)$$

Las propiedades *macroscópicas* en equilibrio se identifican como los promedios estadísticos de las variables *microscópicas* dinámicas apropiadas $A(\Gamma) \equiv A(\{\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i\})$, definidos como

$$\bar{A} = \int A P_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N \quad (1.6)$$

donde las probabilidades (normalizadas) están dadas por

$$P_N(\Gamma) = \frac{1}{N! h^{3N} Q_N} e^{-\beta H_N} . \quad (1.7)$$

En particular, el valor promedio de la energía está dado por:

$$E = \overline{H_N} = \overline{K_N} + \overline{U_N} \quad (1.8)$$

La energía cinética promedio se calcula fácilmente y de acuerdo con el teorema de equipartición es

$$\overline{K_N} = \frac{3N}{2} kT \quad (1.9)$$

Esta energía sería igual a la energía total de un gas ideal, es decir, un gas que no tiene interacciones moleculares ($U_N = 0$). En un líquido, las interacciones moleculares son muy importantes, lamentablemente, el cálculo de $\overline{U_N}$ no es tan directo.

Puesto que las variables que se están considerando son N , V y T , el potencial termodinámico adecuado para el ensamble canónico es la energía libre de Helmholtz definida como $A = U - TS$ (S es la entropía). En mecánica estadística, una vez que se tiene la función de partición Q_N , la siguiente expresión, que es la relación “puente” nos permite calcular directamente la energía libre de Helmholtz y, por lo tanto, las propiedades termodinámicas del sistema:

$$A = -kT \ln Q_N \quad (1.10)$$

Más aún, en la próxima sección se verá cómo el conocimiento de Q_N también permite el cálculo de propiedades estructurales.

1.3 Relación entre las propiedades estructurales del fluido y sus funciones termodinámicas

Para un sistema de N moléculas ordenadas en una distribución definida: {molécula 1, molécula 2, ..., molécula N }, contenidas en un volumen V a temperatura T , en el espacio de configuración la probabilidad de que la molécula 1 se encuentre entre \mathcal{P}_1 y $\mathcal{P}_1 + d\mathcal{P}_1$, la molécula 2 se encuentre entre \mathcal{P}_2 y $\mathcal{P}_2 + d\mathcal{P}_2$, ..., y la molécula N se encuentre entre \mathcal{P}_N y $\mathcal{P}_N + d\mathcal{P}_N$, está dada por

$$P^N(\rho_1, \dots, \rho_N) d\rho_1 \dots d\rho_N = \frac{e^{-\beta U_N} d\rho_1 \dots d\rho_N}{Z_N} \quad (1.11)$$

Dada esta relación, se puede obtener ahora la probabilidad de encontrar que la molécula 1 se encuentre entre ρ_1 y $\rho_1 + d\rho_1$, la molécula 2 se encuentre entre ρ_2 y $\rho_2 + d\rho_2, \dots$ y la molécula n se encuentre entre ρ_n y $\rho_n + d\rho_n$ con $n < N$, es decir

$$P^n(d\rho_1, \dots, d\rho_N) = \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\rho_{n+1} \dots d\rho_N}{Z_N} \quad (1.12)$$

Ya que al integrar las probabilidades para los términos correspondientes a las moléculas $n+1, \dots, N$, se cancelarán con los correspondientes en la integral de configuración Z_N .

Esta última relación es útil, pero más aún es, encontrar una probabilidad que no esté sujeta a una distribución determinada. Es más útil obtener una probabilidad que considere cualquier distribución, por ejemplo sean: {molécula 1, molécula 2, ..., molécula N }, o bien {molécula 5, molécula 3, ...}, {molécula N , molécula 6, ...} o cualquier otra. Es decir, una probabilidad en la que *cualquier* molécula se encuentre entre ρ_1 y $\rho_1 + d\rho_1, \dots$, que *cualquier* molécula se encuentre entre ρ_N y $\rho_N + d\rho_N$. Para obtener esta nueva probabilidad, se considera el hecho de que cualquiera de las N moléculas pueden encontrarse entre ρ_1 y $\rho_1 + d\rho_1$, pero una vez que la primera ocupó su lugar, entonces una de las $N-1$ moléculas se encuentre entre ρ_2 y $\rho_2 + d\rho_2$, una de las $N-2$ moléculas se encuentre entre ρ_3 y $\rho_3 + d\rho_3, \dots$, y finalmente una de las $N-n$ moléculas se encuentre entre $d\rho_n$ y ρ_n . Es por esto, que la probabilidad anterior se multiplica por el factor de $N!/(N-n)!$, donde el término $(N-n)!$ elimina las permutaciones de los términos $n+1, n+2, \dots, N$, términos correspondientes a las moléculas que no se consideran. Dicho lo anterior, se tiene que

$$\rho^{(n)}(\rho_1, \dots, \rho_N) = \frac{N!}{(N-n)!} P^n(\rho_1, \dots, \rho_N) \quad (1.13)$$

Esta probabilidad es asociada a la densidad adimensional, y es una función de distribución. La función de distribución más sencilla es $\rho^{(1)}(\rho_1) d\rho_1$, esta es la probabilidad de que cualquier molécula se encuentre entre ρ_1 y $\rho_1 + d\rho_1$. En un cristal, esta distribución es una función periódica de $d\rho_1$, cuyos máximos drásticos coinciden claramente con las ubicaciones periódicas de los vecinos cercanos de la molécula 1. Sin embargo, en un fluido, todos los puntos del volumen son equivalentes. Esto quiere decir, que para el líquido, $\rho^{(1)}(\rho_1) d\rho_1$ es independiente de ρ_1 , entonces

$$\frac{1}{V} \int \rho^{(1)}(\rho_1) d\rho_1 = \frac{N}{V} = \rho \quad (1.14)$$

En otras palabras, la probabilidad, o bien, la densidad adimensional, es proporcional a la densidad, si $n=1$. Este resultado debería ser parecido para cualquier n , es decir, la

densidad de probabilidad, debería ser proporcional a la densidad, y su variación podría medirse con una función nueva, que modifique localmente a la densidad. Es por esto que se *define* la función de correlación $g^N(\mathcal{P}_1, \dots, \mathcal{P}_N)$ como

$$\rho^{(n)}(\mathcal{P}_1, \dots, \mathcal{P}_N) = \rho^n g^{(n)}(\mathcal{P}_1, \dots, \mathcal{P}_N) \quad (1.15)$$

g^N mide la distribución espacial de las partículas

$$\begin{aligned} g^{(n)}(\mathcal{P}_1, \dots, \mathcal{P}_N) &= \frac{V^n N!}{N^N (N-n)!} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathcal{P}_1 \dots d\mathcal{P}_N}{Z_N} \\ &= V^n (1 + O(N^{-1})) \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathcal{P}_1 \dots d\mathcal{P}_N}{Z_N} \end{aligned} \quad (1.16)$$

Experimentalmente, se puede obtener a la función de correlación para $n=2$ $g^{(2)}(\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2)$, lo que la hace particularmente importante. En el caso de un fluido de esferas duras, donde las moléculas son esféricamente simétricas, $g^{(2)}(\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2)$ depende únicamente de las distancias entre las moléculas 1 y 2, es decir, de $r_{12} = r$ y no de sus orientaciones, y se denotará ahora a $g^{(2)}(r)$ simplemente como $g^{(2)}(r_{12}) = g(r)$, refiriéndose generalmente a esta cantidad como la función de distribución de pares.

Entonces, $\rho g(r) d\mathcal{P}$ es la probabilidad de observar a la molécula 2 en una vecindad $d\mathcal{P}$ de \mathcal{P} dado que la molécula 1 está en \mathcal{P} . Esta probabilidad no está normalizada, en realidad se tiene que (en el límite termodinámico $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$ y, N/V es finito.

$$\int_0^{\infty} \rho g(r) 4\pi r^2 dr = N - 1 \approx N \quad (1.17)$$

De hecho, esta última expresión muestra que $\rho g(r) 4\pi r^2$ es realmente el número de moléculas entre r y $r + dr$. La función $g(r)$ es fundamental por dos razones. La primera es que, como se mostrará más adelante, todas las propiedades termodinámicas de un sistema son funciones de $g(r)$, si se supone que la energía potencial es la suma de pares; la segunda, es que $g(r)$ puede ser determinada por difracción de rayos X u otras técnicas, y con los resultados del estudio experimental, se obtiene el orden en que están acomodadas las moléculas. En el caso de sólidos, el patrón de difracción es muy definido, y muestra que las moléculas están ordenadas de forma regular y sus patrones se repiten. En el caso de líquidos, el patrón de difracción es difuso; no obstante, también se extrae información. Un ejemplo de una $g(r)$ se muestra en la siguiente figura. Los picos representan la cercanía con sus vecinos cercanos. El primer pico corresponde a la cercanía con los primeros vecinos a la molécula central, el segundo con los segundos vecinos más cercanos, etc...

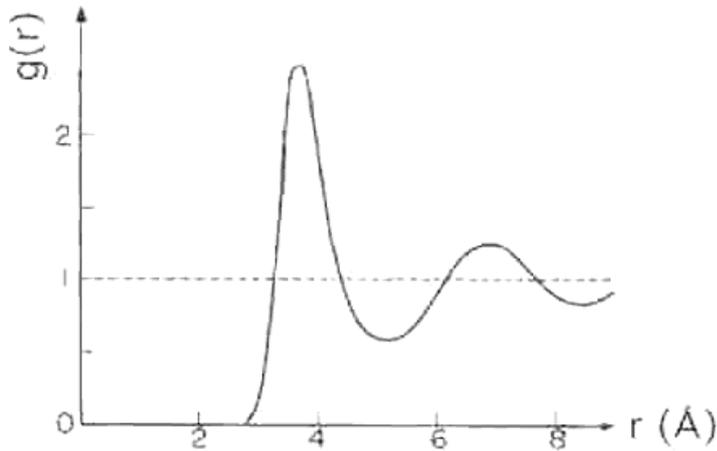


Fig. 1.1 Función de distribución de pares $g(r)$. Figura obtenida de la referencia [10]

Utilizando el ensamble canónico, a continuación se determinarán expresiones que permiten el cálculo de la energía total, la presión y el potencial químico si se conocen las propiedades estructurales del líquido. Para este ensamble, las rutas a seguir se presentan a continuación:

Ensamble canónico $Q(N, V, E)$

$$A = -kT \ln Q_N$$

$$dA = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} \right)_{N,E} \quad (1.18)$$

$$\mu = -kT \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial N} \right)_{V,E}$$

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial T} \right)_{N,V}$$

1.31 Ecuación de la energía

A partir de la relación $Q_N = Z_N / N! \Lambda^{3N}$, y considerando que en el ensamble canónico $E = kT^2 (\partial \ln Q_N / \partial T)_{N,V}$ se sigue que

$$E = \frac{3}{2} NkT + kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (1.19)$$

$$= \frac{3}{2} NkT + \bar{U}$$

donde, como ya se comentó $3/2NkT$ corresponde a la energía cinética promedio y

$$\bar{U} = \frac{\int \dots \int U_N e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_1^p \dots d\mathbf{r}_N^p}{Z_N} \quad (1.20)$$

Para calcular esta energía promedio, se considera la aditividad de pares del potencial, que resulta en que la suma de todos los términos involucrados en U es igual al producto de un potencial entre dos moléculas cualesquiera tantas veces como pares haya, es decir

$$\bar{U}_N = \frac{N(N-1)}{2} U_N(r_{12}) \text{ y por ende}$$

$$\begin{aligned} \bar{U}_N &= \frac{N(N-1)}{2Z_N} \int \dots \int e^{-\beta U_N} U_N(r_{12}) d\mathbf{r}_1^p \dots d\mathbf{r}_N^p \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \iint U_N(r_{12}) \left\{ \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_3^p \dots d\mathbf{r}_N^p}{Z_N} \right\} d\mathbf{r}_1^p d\mathbf{r}_2^p \\ &= \frac{1}{2} \iint U_N(r_{12}) \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1^p, \mathbf{r}_2^p) d\mathbf{r}_1^p d\mathbf{r}_2^p \end{aligned}$$

En el caso de potenciales esféricos y simétricos, resulta que

$$\bar{U}_N = \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty U_N(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (1.21)$$

La energía total es entonces

$$\underline{\underline{\frac{E}{NkT} = \frac{3}{2} + \frac{\rho}{2kT} \int_0^\infty U_N(r) g(r) 4\pi r^2 dr}} \quad (1.22)$$

Esta es la ecuación que relaciona la energía con la estructura del fluido.

1.32 Ecuación de la presión.

Por medio de esta ecuación se puede obtener la ecuación de estado. Seguir este procedimiento se le conoce como la ruta del *virial*.

Para grandes valores de V , la presión es independiente de la forma del recipiente, entonces, por conveniencia, se supone que el contenedor es cúbico.

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} \right)_{N,T} = kT \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (1.23)$$

donde ahora

$$Z_N = \int_0^{V^{1/3}} \dots \int_0^{V^{1/3}} e^{-\beta U_N} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N \quad (1.24)$$

Antes de derivar Z_N con respecto a V , se cambiarán las variables de integración de manera que los límites sean constantes y que la energía se una función explícita de V . Sean las variables x'_1, y'_1 , etc. donde

$$x_k = V^{1/3} x'_k$$

Entonces,

$$Z_N = V^N \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U_N} dx'_1 \dots dz'_N$$

$$U = \sum_{1 \leq i < j \leq N} U_N(r_{ij}) \quad (1.25)$$

y

$$r_{ij} = [(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{1/2}$$

$$= V^{1/3} [(x'_i - x'_j)^2 + (y'_i - y'_j)^2 + (z'_i - z'_j)^2]^{1/2} \quad (1.26)$$

Por lo tanto,

$$\left(\frac{\partial Z_N}{\partial V} \right)_{N,T} = NV^{N-1} \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U_N} dx'_1 \dots dz'_N - \frac{V^N}{kT} \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U_N} \left(\frac{\partial U_N}{\partial V} \right) dx'_1 \dots dz'_N$$

donde

$$\left(\frac{\partial U_N}{\partial V} \right) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{dU_N(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{dr_{ij}}{dV} = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{r_{ij}}{3V} \frac{dU_N(r_{ij})}{dr_{ij}}$$

Ahora se regresará a las variables originales x_1, \dots, z_N . Al integrar sobre la suma de los $N(N-1)/2$ términos idénticos, se obtiene que

$$\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V}\right) = \frac{N}{V} - \frac{1}{6VkT} \int \int_V r_{12} \frac{dU_N(r_{12})}{dr_{12}} \rho^{(2)}(\rho_1, \rho_2)$$

De aquí se sigue la llamada ecuación para la presión:

$$\frac{p}{kT} = \rho - \frac{\rho^2}{6kT} \int_0^\infty U'_N(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (1.27)$$

que una vez más permite relacionar una propiedad termodinámica con la estructura del fluido.

1.33 El potencial químico.

La energía potencial se escribirá ahora de forma diferente. Esto para reemplazar la interacción de una molécula central, llámese 1, con la j del sistema $\xi u(r_{1j})$ en términos del parámetro acoplador ξ

$$U(\rho_1, \dots, \rho_N, \xi) = \sum_{j=2}^N \xi U_N(r_{1j}) + \sum_{2 \leq i < j \leq N} U_N(r_{ij}) \quad (1.28)$$

La molécula 1 puede tomarse adentro o afuera al variar ξ de 0 a 1. La función de distribución radial del sistema depende de ξ , de manera que ahora se tiene $g(r, \rho, T; \xi)$.

Como N es grande, se puede escribir

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{V, T} = A(N, V, T) - A(N-1, V, T) \quad (1.29)$$

Y como

$$-\frac{A}{kT} = \ln Z_N - \ln N! - 3N \ln \Lambda$$

se obtiene

$$-\frac{\mu}{kT} = \ln \frac{Z_N}{Z_{N-1}} - \ln N - \ln \Lambda^3 \quad (1.30)$$

El cociente entre las funciones de partición configuracional se puede escribir en términos de ξ . Nótese que

$$Z_N(\xi = 1) = Z_N \quad (1.31)$$

y

$$Z_N(\xi = 0) = VZ_{N-1} \quad (1.32)$$

El factor V en $Z_N(\xi = 0)$ proviene de la integración sobre $d\mathbf{r}_1^{\mathcal{P}}$. Así pues,

$$\begin{aligned} \ln \frac{Z_N}{Z_{N-1}} &= \ln \frac{Z_N(\xi = 1)}{Z_N(\xi = 0)} + \ln V \\ &= \ln V + \int_0^1 \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \xi} \right) d\xi \end{aligned} \quad (1.33)$$

donde

$$Z_N(\xi) = \int \dots \int e^{-\beta U_N(\xi)} d\mathbf{r}_1^{\mathcal{P}} \dots d\mathbf{r}_N^{\mathcal{P}}. \quad (1.34)$$

Entonces,

$$\frac{\partial Z_N}{\partial \xi} = -\frac{1}{kT} \int \dots \int e^{-\beta U_N(\xi)} \left[\sum_{j=2}^N U_N(r_{1j}) \right] d\mathbf{r}_1^{\mathcal{P}} \dots d\mathbf{r}_N^{\mathcal{P}} \quad (1.35)$$

que al dividir esto entre Z_N y juntando las $N-1$ integrales, lleva a

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \xi} &= -\frac{1}{NkT} \int \int U_N(r_{12}) \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1^{\mathcal{P}} d\mathbf{r}_2^{\mathcal{P}} \\ &= -\frac{\rho}{kT} \int_0^\infty U_N(r) g(r; \xi) 4\pi r^2 dr \end{aligned}$$

Así pues, el potencial químico puede expresarse en términos de $g(r)$ como

$$\frac{\mu}{kT} = \ln \rho \Lambda^3 + \frac{\rho}{kT} \int_0^\infty \int_0^\infty U_N(r) g(r; \xi) 4\pi r^2 dr d\xi \quad (1.36)$$

Una vez que se dispusiera de E, p, μ , se podrían obtener todas las otras funciones termodinámicas. Pero para ello es necesario conocer $g(r)$, lo que desgraciadamente no es factible de manera exacta y por esto se han propuesto varias ecuaciones aproximadas para determinarla como la de Kirkwood, la de BGY, la de Percus-Yevick o las de la GMSA. Algunas de estas aproximaciones se discuten en el capítulo II.

1.34 Obtención de la ecuación de la compresibilidad isotérmica.

Para obtener la ecuación de la compresibilidad isotérmica, se considerará al ensamble gran canónico. Esto es porque es una ecuación muy importante, también utilizada en sistemas abiertos, es decir, en aquellos donde hay un intercambio de partículas. La probabilidad de observar n moléculas entre $d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n$ en $(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n)$ es

$$\rho^n = \sum_{N \geq n} \rho_N^{(n)} P_N \quad (1.37)$$

Donde P_N es la probabilidad de un sistema abierto de tener N moléculas dado por

$$P_N = \frac{e^{\beta N \mu} Q(N, V, T)}{\Xi(\mu, V, T)} = \frac{z^N Z_N}{N! \Xi}$$

Y Ξ es la función de partición del conjunto gran canónico. Sustituyendo las Ecs. (1.12) y (1.13) en (1.37) se obtiene que

$$\rho^n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\Xi} \left\{ z^n e^{-\beta U_N} + \sum_{N=n+1}^{\infty} \frac{z^N}{(N-n)!} \int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1}, \dots, d\mathbf{r}_N \right\} \quad (1.38)$$

U_j es el potencial intermolecular de un sistema de j partículas. Se puede notar que

$$\int \dots \int \rho^{(n)}(1, \dots, n) d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_n = \frac{1}{\Xi} \sum_{N \geq n} \frac{z^N Z_N}{(N-n)!} = \sum_{N \geq n} P_N \frac{N!}{(N-n)!} = \left\langle \frac{N!}{(N-n)!} \right\rangle \quad (1.39)$$

Si $n=2$, se obtiene que

$$\iint \rho^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2 = \left\langle \frac{N!}{(N-2)!} \right\rangle = \langle N(N-1) \rangle = \overline{N^2} - \overline{N} \quad (1.40)$$

Más aún,

$$\iint \rho^1(\mathbf{r}_1) \rho^2(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = (\overline{N})^2 \quad (1.41)$$

Restando

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho V} \iint_V [\rho^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho^1(\mathbf{r}_1) \rho^1(\mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 &= \frac{\overline{N^2} - (\overline{N})^2}{\overline{N}} - 1 \\ &= \rho k T \kappa - 1 \end{aligned} \quad (1.42)$$

Siendo κ la compresibilidad isotérmica. Entonces, para un fluido

$$\underline{kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right) = 1 + \rho \int [g(r) - 1] d\mathcal{P}} \quad (1.43)$$

Esta ecuación es conocida como la ecuación de la compresibilidad. La derivación de ésta no requirió de la hipótesis sobre la suma de pares del potencial intermolecular. Ésta relaciona a la compresibilidad κ y a la presión p , en términos de la función $g(r)$, que es una función estructural.

1.4 Ecuación de Ornstein-Zernike

Considérese ahora la función de correlación total $h(r_{12}) = g(r_{12}) - 1$ que mide la influencia total ejercida por una molécula 1 hacia una molécula 2 dada su distancia de separación r_{12} . Para determinar esta función de correlación, en 1914 Ornstein y Zernike propusieron dividir a $h(r_{12})$ en dos partes correspondientes a una parte directa y una indirecta. La parte directa se representa por $c(r_{12})$ denominada *función de correlación directa*. La parte indirecta es la influencia propagada directamente de la molécula 1 a una molécula tercera, 3, que sucesivamente ejerce su influencia sobre 2, directamente o indirectamente a través de otras moléculas. La descomposición de $h(r_{12})$ se escribe entonces como

$$\underline{h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13})h(r_{23})d\mathcal{P}_3} \quad (1.44)$$

Esta es la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ) y se considera como la definición de la función de correlación directa $c(r_{12})$.

La función de correlación directa no tiene un significado físico tan intuitivo como la función de distribución radial $g(r)$, pero tiene una estructura más simple, véase la siguiente figura 1.2.

La función $c(r_{12})$ tiene menor alcance que $h(r_{12})$, cuya “cola” está mediada casi en su totalidad por el término indirecto.

Al multiplicar la ecuación OZ por $e^{ik \cdot (r_2 - r_1)}$ e integrar con respecto a $d\mathcal{P}_1$ y $d\mathcal{P}_2$, se obtiene

$$\int h(r_{12}) e^{ik \cdot r_{12}} d\mathcal{P}_1 d\mathcal{P}_2 = \int c(r_{12}) e^{ik \cdot r_{12}} d\mathcal{P}_1 d\mathcal{P}_2 + \rho \iiint c(r_{13}) e^{ik \cdot (r_2 - r_1)} h(r_{23}) d\mathcal{P}_1 dr_2 d\mathcal{P}_3 \quad (1.45)$$

Recordando que la transformada de Fourier se define como:

$$\hat{f}(k) = \int f(\mathcal{P}) e^{ik \cdot \mathcal{P}} d\mathcal{P}$$

la ecuación de OZ puede escribirse en términos de las transformadas de Fourier como sigue

$$\hat{H}(k) = \hat{c}(k) + \rho \hat{H}(k) \hat{c}(k) \quad (1.46)$$

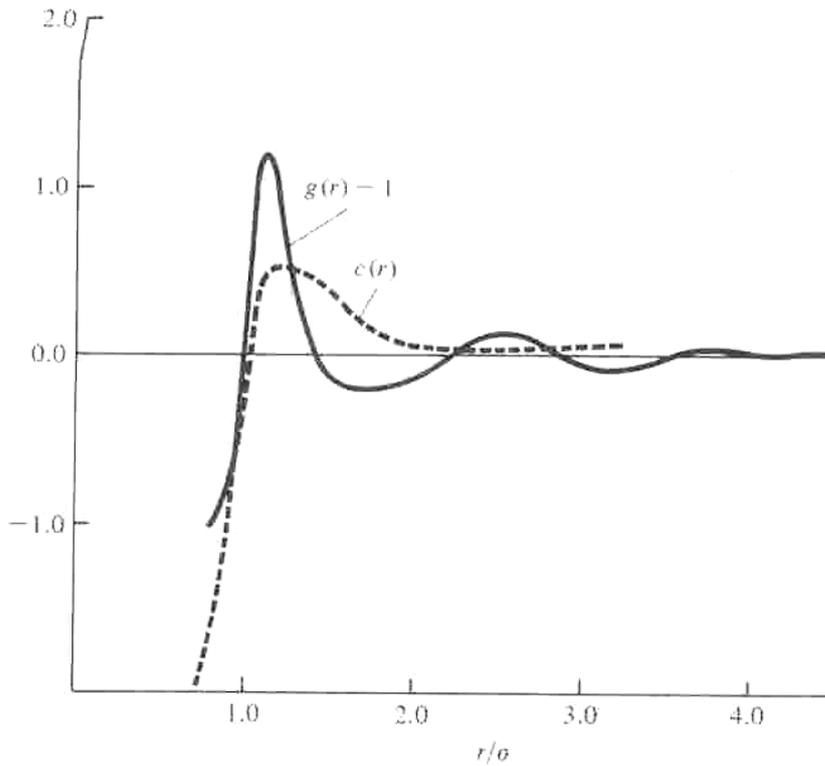


Fig. 1.2. Se presenta la comparación de la función de correlación directa y la función de distribución radial. La función de correlación directa presenta menos oscilaciones y es más simple a corto alcance. Figura obtenida de la referencia [12]

Utilizando esta nueva notación, la ecuación de la compresibilidad se escribe ahora como

$$\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = \frac{1}{1 + \rho \int h(r) d\mathcal{P}} = \frac{1}{1 + \rho \hat{H}(0)} = 1 - \rho \hat{c}(0) = 1 - \rho \int c(r) d\mathcal{P} \quad (1.47a)$$

Por lo tanto, la ecuación de la compresibilidad se puede reescribir en función de la función de correlación directa $c(r)$, a saber,

$$\underline{\underline{\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = 1 - \rho \int c(r) d\mathcal{P}}} \quad (1.47b)$$

donde las diversas igualdades de la Ec. (1.47a) se siguen de la ecuación de Ornstein-Zernike y de tomar $\vec{k} = \vec{0}$ en las transformadas de Fourier.

La función de correlación directa será calculada para el fluido de esferas duras en el capítulo III. No obstante, conviene aquí mencionar algunas propiedades que se cumplen en el caso general, a saber

$$\lim_{r \rightarrow 0} h(r_{12}) = c(r_{12}) = g^{(2)}(r_{12}) - 1$$

Entonces en el límite de bajas densidades,

$$g^{(2)}(r_{12}) = c(r_{12}) + 1$$

Ahora, a bajas densidades, el potencial de fuerza promedio se reduce el potencial intermolecular porque las correlaciones indirectas son despreciables. Esto quiere decir que

$$\lim_{n \rightarrow 0} g^{(2)}(r_{12}) \cong e^{-\beta U_N(r_{12})}$$

Donde $U_N(r_{12})$ es el potencial intermolecular. Así pues, en este límite

$$c(r_{12}) \cong e^{-\beta U_N(r_{12})} - 1 = f(r_{12}) \quad (1.48)$$

Esta última ecuación define la denominada *función de Mayer* $f(r_{12})$. A bajas densidades la función de correlación de OZ coincide con la interacción de pares usada en la teoría del gas imperfecto. La comparación cualitativa entre las funciones h , c y la correlación indirecta se muestra en la siguiente figura.

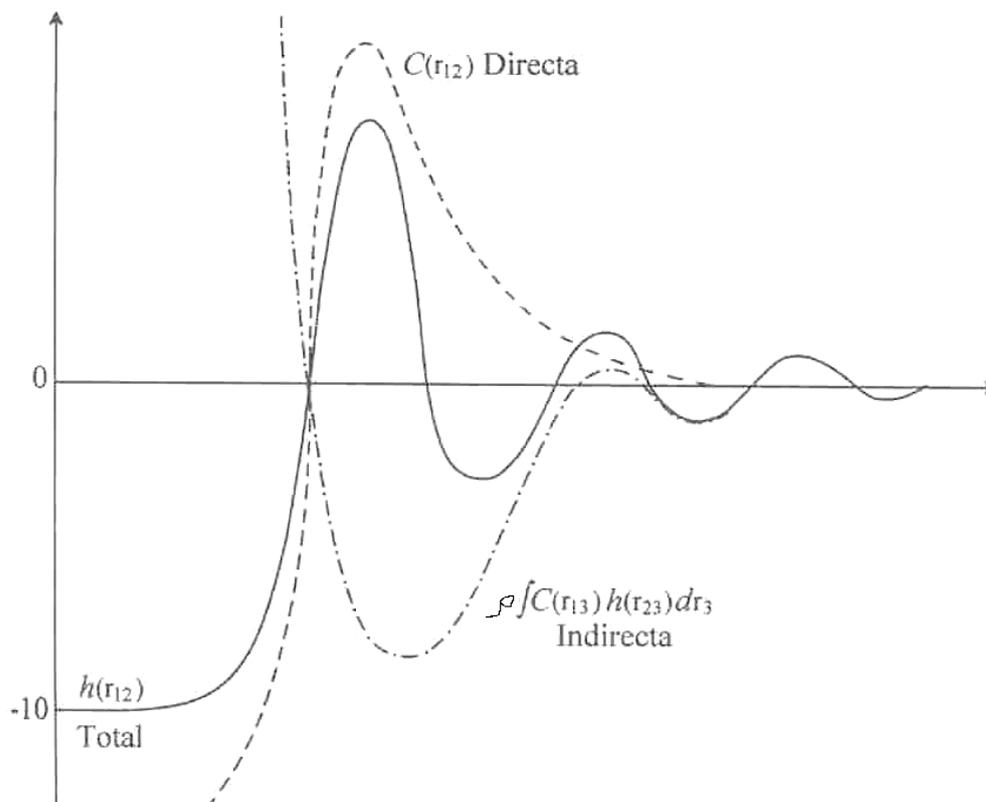


Fig. 1.3 La ecuación de OZ está en la Ec. (1.44), y es una definición de $c(r)$. Figura obtenida de la referencia [12]

1.5 Factor de estructura

En esta sección, se introducirá al factor de estructura $S(\vec{k})$, que es otra propiedad estructural importante. Esta función se puede obtener experimentalmente por difracción de rayos X o de neutrones.

Ya se mencionó que la función de correlación directa $c(r)$ no tiene un sentido físico tan intuitivo como la función de distribución $g(r)$. Es por esto que, para entender su comportamiento, en la sección anterior, se presentaron relaciones entre $c(r)$ y $g(r)$, y entre $c(r)$ y el potencial intermolecular U_N . En esta sección, se relacionará ahora a $c(r)$ con el factor de estructura $S(\vec{k})$. En la figura 1.4, se compara el factor de estructura $S(\vec{k})$ y la función de distribución $g(r)$ para líquido modelado con un potencial intermolecular $U_N(r) = \varepsilon(\sigma/r)^4$

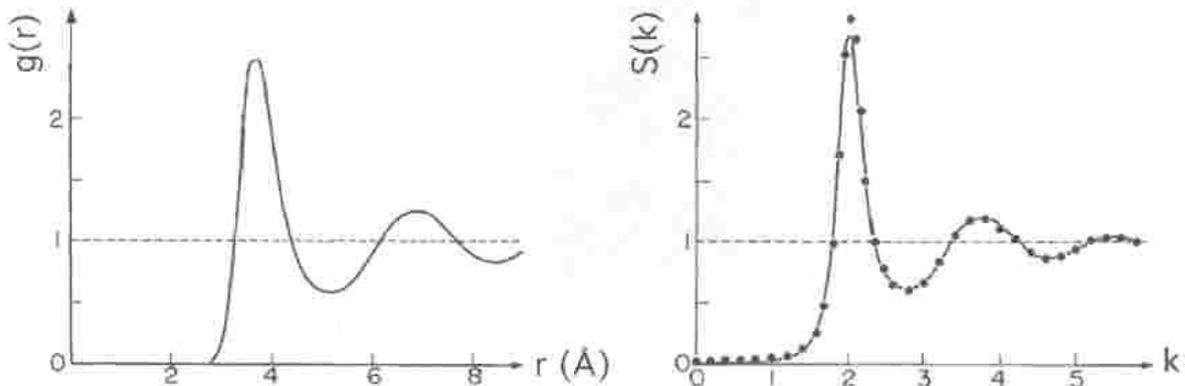


Fig. 1.4 Función de distribución de pares $g(r)$ (lado izquierdo) y el factor de estructura del Na en estado líquido cerca del punto triple. Las curvas se obtuvieron por simulación de Monte Carlo del potencial repulsivo $U_N(r) = \varepsilon(\sigma/r)^4$, mientras que los puntos se obtuvieron por dispersión de rayos X, datos de Greenfield et. al y Hansen y Schiff (Tomado del libro de Hansen y McDonald). Figura obtenida de la referencia [10]

Se define el factor de estructura: $S(\vec{k})$, como la transformada de Fourier de $h(r) = g(r) - 1$, esto es

$$\hat{S}(\vec{k}) - 1 = n \int d\vec{r} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} [g(\vec{r}) - 1] \quad (1.49)$$

Integrando sobre los ángulos, y haciendo $\vec{k} \cdot \vec{r} = kr \cos \theta$ se obtiene que

$$\hat{S}(\vec{k}) - 1 = 4\pi n \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr = 4\pi n \int_0^\infty h(r) \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr$$

El factor de estructura es la función de dispersión, es decir, es una función que puede obtenerse experimentalmente. Como se verá a continuación, también se le puede relacionar con la función de correlación directa. Si se usa el hecho de que

$$\hat{S}(k) = 1 + \rho \hat{h}(k) \quad (1.50)$$

(La ecuación 1.50 se demuestra en el apéndice, apéndice II), y se combina con la ecuación (1.46), se obtiene

$$c(k) = \frac{\hat{S}(k) - 1}{\rho \hat{S}(k)} \quad (1.51)$$

Este resultado es muy útil, ya que la transformada de Fourier de la función de correlación directa se puede obtener experimentalmente a través del factor de estructura $\hat{S}(k)$. Por otra parte, también se tiene que

$$\hat{S}(k) = 1 + \frac{\rho c(k)}{1 - \rho c(k)} \quad (1.52)$$

o bien

$$\rho c(k) = 1 - \hat{S}(k)^{-1}. \quad (1.53)$$

Ahora, de la definición de

$$\hat{S}(k) - 1 = \rho \int d\mathcal{P} e^{ik \cdot \mathcal{P}} h(\mathcal{P}) \quad (1.54)$$

Tomando la transformada inversa e integrando obtenemos que

$$h(\mathcal{P}) = \frac{1}{2\pi^2 \rho} \int_0^\infty [\hat{S}(k) - 1] \frac{\text{sen}kr}{kr} k^2 dk \quad (1.55)$$

A esta ecuación se conoce como una regla de suma. En $\mathcal{P} = 0$

$$h(0) = \frac{1}{2\pi^2 \rho} \int_0^\infty [\hat{S}(k) - 1] k^2 dk$$

O bien,

$$\int_0^\infty [\hat{S}(k) - 1] k^2 dk = 2\pi h(0) \quad (1.56)$$

También de la Ec. (1.47b)

$$\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_{T,V} = 1 - 4\pi\rho \int_0^{\infty} c(r) r^2 dr$$

Y como

$$\rho \hat{c}(k) = 4\pi\rho \int_0^{\infty} c(r) \frac{\text{sen}kr}{kr} r^2 dr$$

se sigue que

$$\rho \hat{c}(0) = 4\pi\rho \int_0^{\infty} c(r) r^2 dr .$$

Pero esto implica que

$$\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_{T,V} = 1 - \rho \hat{c}(0) = \hat{S}(0)^{-1} \quad (1.57a)$$

Por lo que finalmente, la compresibilidad isotérmica se puede expresar en función del factor de estructura, a saber,

$$\underline{\underline{\hat{S}(0) = kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{T,V} = \rho kT \kappa}} \quad (1.57b)$$

Una medición de $\hat{S}(0)$ es pues, equivalente a conocer la ecuación del estado líquido después de la integración correspondiente.

Capítulo II

“Siempre he tenido que tomar en cuenta que no se ha dicho la última palabra de la ecuación de estado, repetidamente he tenido que regresar a estudiarla”

J.D. van der Waals (1910),
Premio Nobel

En este capítulo se presentarán algunas de las aproximaciones más exitosas que surgieron para estudiar a los líquidos, en particular a los líquidos de esferas duras. Este fluido es puro y consta de N moléculas esféricas de diámetro σ , rígidas e iguales. Primero se dará una panorámica general de los estudios realizados de líquidos de esferas duras. Después se presentan las ecuaciones de la presión en la aproximación de Percus-Yevick; luego, la mejora a esta teoría dada por la GMSA, y finalmente, se presenta la nueva teoría, la RFA, que mejora los resultados de la GMSA.

2.1 Introducción al fluido de esferas duras.

El estudio de los líquidos de esferas duras tiene una gran importancia, porque se utilizan como sistemas de referencia para el estudio de gases reales y líquidos a altas temperaturas. Esto se toma en cuenta en la teoría de perturbaciones de líquidos. En esta teoría, los fluidos de esferas duras se usan como sistemas de referencia en el cálculo de las propiedades dinámicas y estructurales de fluidos reales. Sin embargo, los resultados exitosos obtenidos por medio de la teoría de la perturbación son contados, dado que en general, las propiedades dinámicas y estructurales de los sistemas de referencia (fluidos de esferas duras) no son exactos (analíticos).

En el fluido de esferas duras el potencial intermolecular U_N es cero en todas partes salvo en $r = \sigma$ en que la repulsión es infinita.

$$U_N(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (2.1)$$

Haciendo un simple cambio algebraico en la ecuación de la presión dada por (1.27) se tiene que,

$$\frac{p}{kT} = \rho + \frac{2\pi}{3} \rho^2 \int_0^\infty \frac{d}{dr} [e^{-\beta U_N(r)}] r^3 y(r) dr \quad (2.2)$$

donde se ha introducido la función cavidad $y(r)$ definida por

$$y(r) = g(r)e^{\beta U_N(r)} \quad (2.3)$$

que es una función continua de r . Nótese que para $r > \sigma$ $y(r)$ coincide con $g(r)$. Por lo tanto

$$e^{-\beta U_N(r)}(r) = \begin{cases} 0 & r < \sigma \\ 1 & r > \sigma \end{cases} \quad (2.4)$$

es decir, se trata de una función escalón de Heaviside. De esta manera,

$$\frac{\partial e^{-\beta U_N(r)}}{\partial r} = \delta(r - \sigma) \quad (2.5)$$

(La comprobación de (2.5) está en el apéndice III); con lo que la ecuación de estado del fluido se reduce a

$$\frac{p}{kT} = \rho + \frac{2\pi}{3} \rho^2 \sigma^3 y(\sigma) = \rho + \frac{2}{3} \pi \rho^2 \sigma^3 g(\sigma^+) \quad (2.6)$$

Donde $g(\sigma^+)$ es el valor de contacto de la función de distribución radial.

Dentro de los hechos más importantes en la investigación de sistemas conformados por fluidos de esferas duras están los siguientes:

- a) La aproximación de Percus-Yevick (PY) resuelta por Wertheim y Thiele para un líquido puro, y por Lebowitz para el caso de mezclas. En esta aproximación, para el caso puro, muestran que la función de correlación $c(r)$ de Ornstein-Zernike se anula para $r > \sigma$, y que la función de distribución $g(r)$ se anula para $r < \sigma$, y tiende a 1 rápidamente si $r \rightarrow \infty$; esto se debe a que la probabilidad de encontrar una partícula dentro de otra es cero (las partículas son impenetrables). En el siguiente apartado se presentarán los resultados más relevantes de la aproximación PY.
- b) Monte Carlo y cálculos computacionales de dinámica molecular para sistemas pequeños (~ 1000 partículas). Ambos estudios son considerados buenas representaciones de las propiedades exactas de sistemas de tamaño termodinámicamente infinito.

La transición de líquido a sólido, que se ha determinado únicamente a través de simulación, ocurre cuando la fracción de empaquetamiento $\eta \equiv \pi \rho \sigma^3 / 6$, es numéricamente igual a $\eta = 0.49$,

Cálculos computacionales realizados para calcular las funciones de distribución $g(r)$ de PY, muestran que, en efecto, PY es una aproximación cuantitativamente buena para medianas y bajas densidades, es decir $\eta \leq 0.40$, y es cualitativamente buena para

densidades $0.40 \leq \eta \leq 0.49$. Para el caso de altas densidades, los experimentos computacionales muestran la existencia de una fase sólida, no presente en la teoría PY.

Basados en las ecuaciones de estado, obtenidas de PY por las rutas del virial y de la compresibilidad, Carnahan y Starling (CS) propusieron una ecuación de estado muy simple que reproduce muy bien los resultados computacionales hasta $\eta = 0.49$.

Se muestra dicha ecuación: $Z^{C.S.} \equiv \beta p / \rho = (1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)(1 - \eta)^{-3}$. De hecho la relación entre CS y la solución de Wertheim para la PY está dada por $3Z^{C.S.} = Z_v^W + 2Z_c^W$ donde Z_v^W y Z_c^W son los valores de $\beta p / \rho$ calculados con las presiones del virial y de la compresibilidad respectivamente, de PY. También recientemente, Verlet y Weis (VW) han dado una excelente representación empírica de $g(r)$, obtenida de experimentos computacionales para densidades hasta $\eta = 0.49$.

Waisman obtiene una función de distribución radial $g(r)$, y es una mejora al resultado de PY para altas densidades. Esto fue logrado al proponer una forma para la función de correlación directa $c(r)$ e imponer compatibilidad termodinámica entre las dos rutas para obtener la ecuación de estado, en la llamada aproximación esférica media generalizada (GMSA). Esta función de distribución radial $g(r)$ se obtiene al resolver la ecuación integral en la aproximación esférica media en la que se supone que la función de correlación directa tiene una forma de Yukawa y con la condición de satisfacer la ecuación de estado de Carnahan-Starling. Como se verá posteriormente, para hallar el resultado se requiere de la solución de un sistema algebraico de tres ecuaciones no lineales acopladas.

Ha habido un interés considerable en la GMSA con contribuciones adicionales de Henderson *et.al.*, Hoye y Stell, Hoye *et. al* y Hoye y Blum, entre otros.

Recientemente, mediante el llamado método de aproximación por medio de una función racional (RFA), se han obtenido expresiones analíticas para las propiedades estructurales de fluidos de esferas duras y mezclas multicomponentes de esferas duras. En esta tesis sólo se considerarán fluidos puros. La única información requerida en este método son los valores de contacto de las funciones de distribución radial o, equivalentemente, el factor de compresibilidad del fluido.

2.2 La aproximación de Percus-Yevick para esferas duras

A continuación se introduce la aproximación de PY para un líquido en general, y después se presentará la aproximación de PY para un fluido de esferas duras.

Para un líquido general, el método utilizará la ecuación de OZ; aunque es posible obtener los mismos resultados por medio del análisis diagramático y por teoría de los funcionales.

Ya se mencionó que la ecuación de OZ puede utilizarse para definir a la función de correlación directa, por lo cual, se puede obtener $c(r)$ en función de $h(r)$ o de $g(r)$. Se puede observar que al igual que $h(r)$, se puede separar en un término total y otro indirecto. Es decir,

$$c(r) = g_{Total}(r) - g_{indirecta}(r) \quad (2.7)$$

Donde $g_{Total}(r)$ es la función de distribución radial; es decir, $g(r) = \exp[-\beta w(r)]$, donde $w(r)$ es el potencial de fuerza media; $g_{indirecta}(r)$ es la función de distribución radial sin incluir la interacción directa $U_N(r)$.

Entonces se escribe $g_{indirecta}(r) = \exp\{-\beta[w(r) - U_N(r)]\}$. La aproximación de $c(r)$ es

$$c(r) = e^{-\beta w} - e^{-\beta[w(r) - U_N(r)]} \quad (2.8)$$

En términos de esta función cavidad dada por (2.3), $c(r)$ se escribe como

$$\begin{aligned} c(r) &= g(r) - e^{\beta U_N(r)} g(r) \\ &= g(r) - y(r) \\ &= e^{-\beta U_N} y(r) - y(r) \end{aligned}$$

Finalmente,

$$\underline{c(r) = f(r)y(r) = (e^{-\beta U_N} - 1)e^{\beta U_N} g(r)} \quad (2.9)$$

Esta es la aproximación de PY para la función de correlación directa. Al sustituir esta aproximación de $c(r)$ en la ecuación de OZ, se obtiene la importante ecuación de Percus-Yevick dada por

$$\underline{y(r_{12}) = 1 + \rho \int f(r_{13})y(r_{13})h(r_{23})d^3r_3} \quad (2.10)$$

Esta ecuación es claramente integral y no lineal, por esto, una de las primeras soluciones a la ecuación de PY fue numérica.

Ahora se presentará la aproximación PY para un líquido de esferas duras.

La aproximación de PY para la función $c(r)$, $c(r) = y(r)f(r)$, se considera ahora, para un fluido de esferas duras, resultando en este caso

$$c(r) = \begin{cases} = -y(r) & r < \sigma \\ = 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (2.11)$$

Esta función es discontinua en $r = \sigma$, porque $y(r)$ es continua en todo el espacio. Es por esto, que la solución está restringida por el hecho que $g(r)$ debe ser cero dentro del núcleo duro, es decir,

$$g(r) = 0 \quad r < \sigma \quad (2.12)$$

Dadas (2.11) y (2.12), es posible reescribir OZ como una ecuación para $h(r)$ en la forma

$$y(r) = 1 + \rho \int_{r' < \sigma} y(r') d\mathcal{P} - \rho \int_{\substack{r' < \sigma \\ |\mathcal{P} - \mathcal{P}'| > \sigma}} y(r') y(|\mathcal{P} - \mathcal{P}'|) d\mathcal{P}' \quad (2.13)$$

que se resuelve por medio de la transformada de Laplace. El resultado final para $c(r)$ es

$$c(x) = \begin{cases} -\lambda_1 - 6\eta\lambda_2 x - \frac{1}{2}\eta\lambda_1 x^3 & x < 1 \\ 0 & x > 1 \end{cases} \quad (2.14)$$

Donde $x \equiv r/\sigma$,

$$\lambda_1 = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} \quad (2.15)$$

$$\lambda_2 = -\frac{(1+\eta/2)^2}{(1-\eta)^4} \quad (2.16)$$

La ecuación de la compresibilidad y la de PY para el fluido de esferas duras, se obtienen al sustituir (2.14) en (1.57a). Después de integrar con respecto a η , se obtiene

$$\frac{\beta P^C}{\rho} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1-\eta)^3} = z_c^{PY} \quad (2.17)$$

Alternativamente, al sustituir

$$\lim_{r \rightarrow \sigma^+} g(r) = y(\sigma) = -\lim_{r \rightarrow \sigma^-} c(r) \quad (2.18)$$

En (2.6) se obtiene

$$\frac{\beta P^V}{\rho} = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1-\eta)^2} = z_v^{PY} \quad (2.19)$$

Que es la ecuación de estado del virial para líquidos de esferas duras en la aproximación de PY.

Las ecuaciones de estado completas, están graficadas para todas las densidades en la Fig. y se pueden comparar una con la otra, y con los resultados obtenidos usando la ecuación de Carnahan-Starling, que es casi exacta.

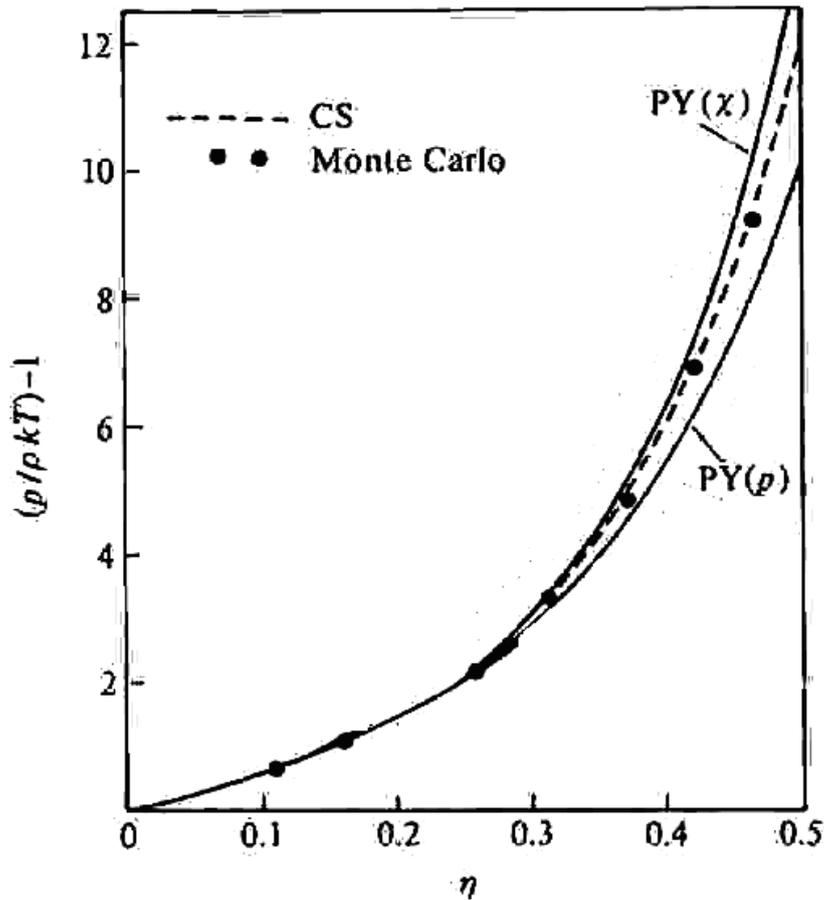


Fig 2.1. Ecuación de estado para un líquido de esferas duras para la aproximación de PY. Las curvas completas y las discontinuas son los resultados de las ecuaciones vía la compresibilidad y el virial. Los puntos corresponden a los resultados obtenidos con la ecuación de Carnahan-Starling, adaptada del libro de la Ref. [11]

En la misma figura, se puede observar que las presiones calculadas por la vía de la compresibilidad se acercan más a la de Carnahan-Starling, en todas las densidades; mientras que la ecuación virial está por debajo de CS. De hecho, como se mencionó anteriormente, al sumar las dos ecuaciones de PY con pesos correspondientes una tercera ecuación surge, se obtiene la ecuación de estado CS para el fluido de esferas duras.

$$\frac{\beta P}{\rho} = \frac{\beta}{3\rho} (2P^c + P^v) = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} = z^{CS} \quad (2.20)$$

Además de la $c(r)$, también es posible encontrar la $g(r)$ del fluido de esferas duras en la aproximación de PY. Aunque esta expresión no será deducida, por no ser directamente relevante para los propósitos de esta tesis, por completéz en la Fig. 2. se muestran los resultados obtenidos por Throop y Bearman para esta cantidad estructural.

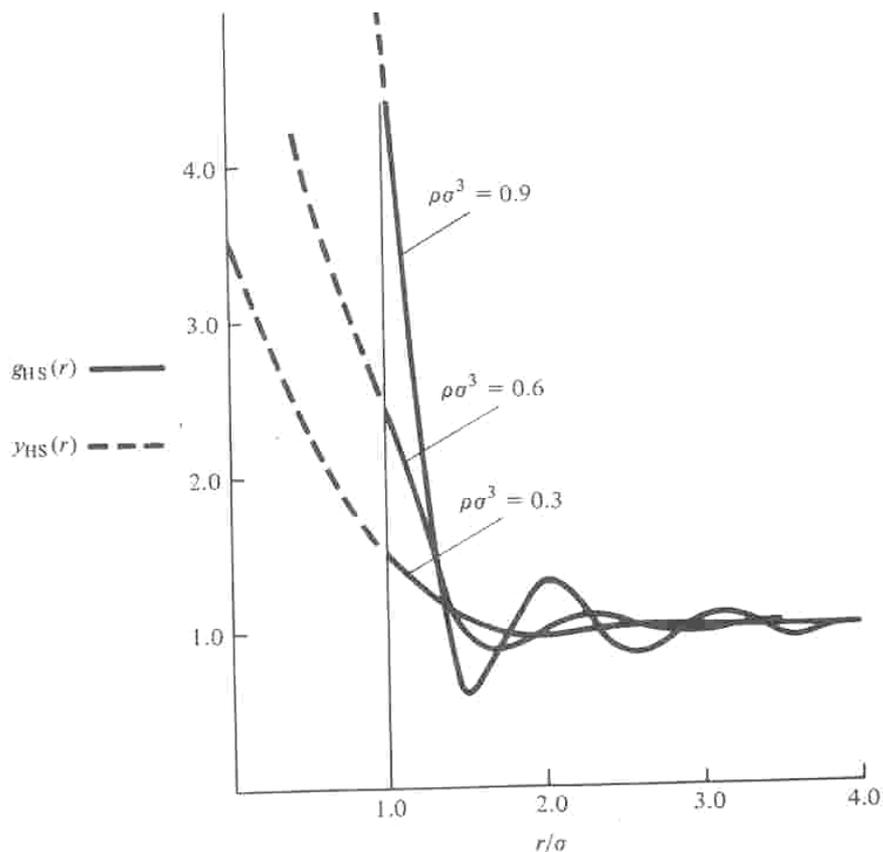


Fig 2.2. Funciones radiales de distribución para un fluido de esferas duras, calculados de la ecuación de PY por Throop y Bearman. (J.Chem. Phys. 42, p. 2408,1965). La línea punteada representa la función $y(r)=\exp(u(r))g(r)$. Figura obtenida de la Ref. [11].

2.3 GMSA (Waisman)

Se mencionó en la sección anterior que PY falla, cuantitativamente, para describir a los fluidos de esferas duras para valores de la fracción de empaquetamiento de $0.40 \leq \eta \leq 0.49$. Buscando remediar esta situación, Waisman obtiene para el fluido de esferas duras una función de distribución radial $g(r)$ algebraica que representa una mejora al resultado de PY para altas densidades.

La solución encontrada, es decir, la función $g(r)$ la obtuvo a partir de la función de correlación directa $c(r)$ que a su vez fue el resultado de resolver la ecuación integral esférica media con forma Yukawa, con la condición de satisfacer la ecuación de estado de Carnahan Starling. Las ecuaciones de las que se parte para resolver el problema son las siguientes:

$$g(r) = 0, \quad r < \sigma \quad (2.21a)$$

$$c(r) = \frac{K \exp[-z(r-1)]}{r}, \quad r > \sigma \quad (2.21b)$$

$$g(r) - 1 = c(r) + 6\eta\pi^{-1} \int (g(|\mathbf{x}'|) - 1)c(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|)d\mathbf{x}' \quad (2.22)$$

Cada ecuación tiene su importancia.

- 1) La Ec. (2.22) es una condición exacta y crucial de la función de distribución de un sistema formado de esferas duras, y obviamente generará una $g(r)$ con esta propiedad.
- 2) $c(r)$ debe tender rápidamente a 0 cuando $r \rightarrow \infty$, de hecho es 0 para $r > 1$ en PY. Ver Fig. 1.1
- 3) La forma funcional de $c(r)$, $r > \sigma$, debe ser lo suficientemente simple para que se pueda resolver la ecuación integral resultante de (2.21a), (2.21b) y (2.22).

Lo anterior se satisface introduciendo en $c(r)$ ($r > \sigma$) la forma de Yukawa; $c(r)$ es una *aproximación*, una forma de mejorar la solución de Wertheim dada para la PY a altas densidades. Esta aproximación define un espacio variacional, dado que K y z en la forma de Yukawa permanecen constantes.

El valor de $g(\sigma^+)$ se deduce de la ecuación de estado de CS y la compresibilidad dada por $a \equiv \partial\beta p / \partial\rho$, con estos antecedentes, Waisman encuentra que para $x = r/\sigma$ la solución dada al problema es:

$$c_{\text{GMSA}}(r) = \begin{cases} \frac{Ke^{-z(x-1)}}{x}, & x > 1 \\ -a - bx - \frac{1}{2}a\eta x^3 - \frac{v}{zx} [1 - e^{-zx}] - \frac{v^2}{2Kz^2 e^z} \frac{[\cosh(zx) - 1]}{x}, & x < 1 \end{cases} \quad (2.23)$$

Donde a , b , y v satisfacen las ecuaciones algebraicas:

$$\begin{aligned} 24\eta y^2 &= -4b + 2vz - v^2 / Ke^z \\ 24\eta[(y')^2 - 2yy''] &= 24\eta a - 2vz^3 + v^2 z^2 / Ke^z \end{aligned} \quad (2.24)$$

y a su vez y , y' , y'' cumplen las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} y &= a(1 + \frac{1}{2}\eta) + b + K + (v/z)(1 - e^{-z}) + (v^2 / 2z^2 Ke^z)(\cosh z - 1), \\ y' &= a(1 + 2\eta) + 2b - Kz + ve^{-z} + (v^2 / 2zKe^z) \sinh z \\ y'' &= 6a\eta + 2b + Kz^2 - vze^{-z} + (v^2 / 2Ke^z) \cosh z \end{aligned} \quad (2.25)$$

Por otra parte la condición para la compresibilidad es:

$$a = 1 - 24\eta \int_0^{\infty} c(x)x^2 dx,$$

Es decir,

$$\begin{aligned}
a = & 1 + a(2\eta^2 + 8\eta) + 6\eta b + \frac{12\eta}{z} \left[1 - \frac{2}{z^2} + \frac{2(z+1)}{z^2 e^z} \right] v + \frac{6\eta}{Kz^2 e^z} \left[\frac{2}{z} \sinh z - \frac{2}{z^2} \cosh z + \frac{2-z^2}{z^2} \right] v^2 \\
& - 24\eta K \frac{z+1}{z^2}
\end{aligned}
\tag{2.26}$$

Nótese la errata en la segunda igualdad del miembro derecho de la ec. (8) de la ref. (Henderson, Stell, Waisman) en la que no aparece el 1 que es el primer sumando del miembro derecho de la ec. (3.4).

Las ecuaciones (2.21a), (2.21b), (2.22) y (2.23) determinan la *aproximación esférica media* (MSA) para un fluido con un potencial intermolecular conformado por un núcleo duro y una cola atractiva dada por

$$U_N(r) = -\varepsilon \frac{\exp[-z(r-1)]}{r}, \quad r > 1$$

i.e. $K = \varepsilon/kT$, donde K , y , z , son dadas y a , b , v , $c(r)$ y $g(r)$ deben calcularse.

Las ecuaciones (2.21a), (2.21b), (2.22) y (2.23) son consideradas apropiadas para un fluido de esferas duras. Para el ejemplo dado ($K = \varepsilon/kT$) se considera que la función de Yukawa es una forma aproximada para $c(r)$ afuera del núcleo. En este caso, tanto K , como z son parámetros ajustables escogidos para dar información sobre las propiedades de un fluido de esferas duras y entonces calcular a , b , v , $c(r)$ y $g(r)$. Generalmente, cuando se sigue este procedimiento, esta aproximación es conocida como *aproximación esférica media generalizada* (GMSA).

2.4 GMSA (RFA)

Las siglas RFA corresponden a la llamada aproximación por medio de una función racional. Ya se señaló que en el caso de la aproximación de PY, las ecuaciones de estado obtenidas mediante las rutas de la compresibilidad y del virial resultan diferentes. Este problema de incompatibilidad termodinámica no ocurre en la RFA pues en su formulación se impone que ambas rutas proporcionen la misma ecuación de estado.

A continuación se presenta la aproximación de la función racional (RFA) para la estructura de un fluido de esferas duras, que como se verá, resulta equivalente a la GMSA. En la RFA se propone una solución totalmente *analítica* y no *algebraica*.

La función de distribución radial totalmente (rdf) $g(r)$ y el factor de estructura estático $S(q)$ son las cantidades básicas usadas para discutir la estructura de un líquido puro.

La consistencia termodinámica implica que

$$\chi_s^{-1}(\eta) = \frac{d}{d\eta} [\eta Z_s(\eta)] \tag{2.27}$$

Donde $z \equiv p / \rho kT$ es el factor de compresibilidad.

Pero en general, esta condición no se satisface por una rdf aproximada.

Caso puro

Considérese un fluido de esferas duras de diámetro σ . Es conveniente introducir la transformada de Laplace

$$G(s) = \int_0^{\infty} dr e^{-sr} r g(r) \quad (2.28)$$

Y la función auxiliar

$$G(s) = \frac{s}{2\pi} [\rho + e^{s\sigma} \Psi(s)]^{-1} \quad (2.29)$$

Dado que $g(r) = 0$ para $r < \sigma$ mientras que $g(\sigma^+) = \text{finito}$, se obtiene

$$g(r) = \Theta(r - \sigma) [g(\sigma^+) + g'(\sigma^+)(r - \sigma) + \dots] \quad (2.30)$$

Donde $g'(r) \equiv dg(r) / dr$. Esta propiedad impone una restricción para los valores de $G(s)$ para altos valores de s .

$$e^{s\sigma} sG(s) = \sigma g(\sigma^+) + [g(\sigma^+) + \sigma g'(\sigma^+)] s^{-1} + o(s^{-2}) \quad (2.31)$$

Por lo tanto, $\lim_{s \rightarrow \infty} e^{s\sigma} G(s) = \sigma g(\sigma^+) = \text{finito}$

o equivalentemente,

$$\lim_{s \rightarrow \infty} s^{-2} \Psi(s) = \frac{1}{2\pi \sigma g(\sigma^+)} = \text{finito} \quad (2.32)$$

Por otra parte,

$$\begin{aligned} \chi_s &= 1 - 24\eta\sigma^{-3} \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} \int_0^{\infty} dr e^{-sr} r [g(r) - 1] \\ &= 1 - 24\eta\sigma^{-3} \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} [G(s) - s^{-2}] \end{aligned} \quad (2.33)$$

Al ser la compresibilidad isotérmica χ_s también finita, se tiene que

$$\int_0^{\infty} dr r^2 [g(r) - 1] = \text{finita},$$

tal que debe cumplirse otra condición: $\int_0^{\infty} dr r [g(r) - 1] = \lim_{s \rightarrow 0} [G(s) - s^{-2}] = \text{finita}$

condición más débil que la primera. De lo anterior se sigue que

$$\Psi(s) = -\rho + \rho\sigma s - \frac{1}{2}\rho\sigma^2 s^2 + \left(\frac{1}{6}\rho\sigma^3 + \frac{1}{2\pi}\right)s^3 - \left(\frac{1}{24}\rho\sigma^3 + \frac{1}{2\pi}\right)\sigma s^4 + o(s^5) \quad (2.34)$$

2.41 Primera aproximación

La función racional con el menor número de coeficientes está determinada por

$$\Psi(s) = \frac{S^{(0)} + S^{(1)}s + S^{(2)}s^2 + S^{(3)}s^3}{L^{(0)} + L^{(1)}s} \quad (2.35)$$

donde uno de los coeficientes es un valor arbitrario distinto de cero. Escogiendo $S^{(3)} = 1$ y utilizando esto junto con la Ec. (2.34), se encuentra que

$$S^{(0)} = -\rho L^{(0)}, S^{(1)} = -\rho(L^{(1)} - \sigma L^{(0)}), S^{(2)} = \rho(\sigma L^{(1)} - \frac{1}{2}\sigma^2 L^{(0)}) \quad , y$$

$$L^{(0)} = 2\pi \frac{1+2\eta}{(1-\eta)^2} \quad (2.36)$$

$$L^{(1)} = 2\pi\sigma \frac{1+\frac{1}{2}\eta}{(1-\eta)^2} \quad (2.37)$$

Sustituyendo esto en las Ecs. (2.29) y (2.35), se obtiene que

$$G(s) = \frac{e^{-\sigma s}}{2\pi s^2} \frac{L^{(0)} + L^{(1)}s}{1 - \rho[\varphi_2(\sigma s)\sigma^3 L^{(0)} + \varphi_1(\sigma s)\sigma^2 L^{(1)}]} \quad (2.38)$$

Donde

$$\varphi_n(x) \equiv x^{-(n+1)} \left(\sum_{m=0}^n \frac{(-x)^m}{m!} - e^{-x} \right) \quad (2.39)$$

Nótese que $\lim_{x \rightarrow 0} \varphi_n(x) = (-1)^n / (n+1)!$.

Es muy notable que la Ec. (2.38), que ha sido derivada en la RFA como la forma racional más sencilla de $\Psi(s)$, si se sujeta a las condiciones (2.32) y (2.34) coincide con la solución de cerradura de PY, $c(r)=0$ para $r > \sigma$, de la Ec. O.Z.

De las Ec. (2.32) y (2.35) a (2.38) se obtienen el valor de contacto $g^{PY}(\sigma^+)$

$$g^{PY}(\sigma^+) = \frac{Z_V^{PY} - 1}{4\eta}$$

y el factor de compresibilidad Z_V^{PY} . Análogamente, la Ec. (2.33) conlleva a

$$\chi_s^{PY} = \frac{(1-\eta)^4}{(1+2\eta)2} \quad (2.40)$$

Y de que se sigue por integración de Z_c^{PY}

2.42 Segunda aproximación

La forma más sencilla de tratar la siguiente aproximación requiere de dos nuevos términos, αs^4 en el numerador y $L^{(2)} s^2$ en el denominador, ambos necesarios para satisfacer la E. 2.32.

Adicionando dichos términos:

$$\Psi(s) = \frac{S^{(0)} + S^{(1)}s + S^{(2)}s^2 + S^{(3)}s^3 + \alpha s^4}{L^{(0)} + L^{(1)}s + L^{(2)}s^2} \quad (2.41)$$

Utilizando (2.34), es posible expresar $S^{(0)}, S^{(1)}, S^{(2)}, S^{(3)}, L^{(0)}$, y $L^{(1)}$ en términos de α , y $L^{(2)}$. Esto conduce a que $G(s)$ se puede escribir de la siguiente forma

$$G(s) = \frac{e^{-\alpha}}{2\pi s^2} \frac{L^{(0)} + L^{(1)}s + L^{(2)}s^2}{1 + \alpha s - \rho[\varphi_2(\alpha s)\sigma^3 L^{(0)} + \varphi_1(\alpha s)\sigma^3 L^{(1)} + \varphi_0(\alpha s)\sigma^3 L^{(2)}]} \quad (2.42)$$

Donde, ahora

$$L^{(0)} = 2\pi \frac{1+2\eta}{(1-\eta)^2} + \frac{12\eta}{1-\eta} \left[\frac{\pi}{1-\eta} \frac{\alpha}{\sigma} - \frac{L^{(2)}}{\sigma^2} \right] \quad (2.43)$$

$$L^{(1)} = 2\pi\sigma \frac{1+\frac{1}{2}\eta}{(1-\eta)^2} + \frac{2}{1-\eta} \left(\pi \frac{1+2\eta}{1-\eta} \alpha - 3\eta \frac{L^{(2)}}{\sigma} \right)$$

Hasta ahora, independientemente de los coeficientes $L^{(2)}$ y α , las condiciones

$\lim_{s \rightarrow \infty} e^{s\sigma} G(s) = \text{finito}$ y $\lim_{s \rightarrow 0} [G(s) - s^{-2}] = \text{finito}$ se han cumplido. Por otra parte,

$$L^{(2)} = 2\sigma\pi\alpha g_s(\sigma^+) \quad (2.44)$$

$$\chi_s = \left(\frac{2\pi}{L^{(0)}} \right)^2 \left[1 - \frac{12\eta}{1-\eta} \frac{\alpha}{\sigma} \left(1 + 2 \frac{\alpha}{\sigma} \right) + \frac{12\eta}{\pi} \frac{\alpha L^{(2)}}{\sigma^3} \right] \quad (2.45)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.32) en (2.33) se obtiene una ecuación cuadrática para α , cuya raíz se muestra a continuación

$$\alpha = -\frac{12\eta(1+2\eta)S_4}{(1-\eta)^2 + 36\eta[1+\eta-Z_s(1-\eta)]S^4} \quad (2.46)$$

Donde

$$S_4 = \frac{1-\eta}{36\eta\left(Z_s - \frac{1}{3}\right)} \left\{ 1 - \left[1 + \frac{Z - \frac{1}{3}}{Z - Z_s^{PY}} \left(\frac{\chi}{\chi^{PY}} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (2.47)$$

Las otras raíces no se toman en cuenta porque corresponden a valores negativos de α y de acuerdo con la Ec. 2.44, se obtendrá un valor negativo de L^2 . Esto implicaría la existencia de un valor positivo real de s al cual $G(s) = 0$ la que no es compatible con un definido rdf positivo. Sin embargo de acuerdo con la forma de la Ec. 2.31, puede suceder que, una vez que se escoja Z , existe una cierta fracción de empaquetamiento η_g que por encima de la cual, α deje de ser positiva. Esto puede indicar, que en la fracción de empaquetamiento η_g donde α desaparece, que el sistema deja de ser un fluido y ocurre una transición en el fluido de esferas duras a vidrio.

La Ec. 2.41 coincide en el caso unicomponente con la solución de la GMSA, donde la relación OZ se resuelve bajo la suposición de que la función de correlación directa tiene la forma de Yukawa afuera del carozo.

Una vez que ya se determinó $G(s)$, se obtiene $g(r)$ a través de la transformada inversa de Laplace, par una fija Z . Entonces se determina la rdf por medio de

$$g(r) = \frac{1}{2\pi\rho r} \sum_{n=1}^{\infty} \psi_n(r - n\sigma)\Theta(r - n\sigma) \quad (2.48)$$

Donde $\Theta(x)$ es la función escalón de Heaviside y

$$\psi_n(r) = -L^{-1}\{s[-\Psi(s)/\rho]^{-n}\} \quad (2.49)$$

L^{-1} corresponde a la transformada inversa de Laplace. Ahora, utilizando el teorema del residuo,

$$\psi_n(r) = -\sum_{i=1}^4 e^{s_i r} \sum_{m=1}^n \frac{a_{mn}^{(i)}}{(n-m)!(m-1)!} r^{n-m} \quad (2.50)$$

Donde

$$a_{mn}^{(i)} = \lim_{s \rightarrow s_i} \left(\frac{d}{ds} \right)^{m-1} s [-\Psi(s) / \rho(s - s_i)]^{-n}, \quad (2.51)$$

s_i ($i=1, \dots, 4$) son los polos de $1/\Psi(s)$, i.e., las raíces de $S^{(0)} + S^{(1)}s + S^{(2)}s^2 + S^{(3)}s^3 + \alpha s^4 = 0$.

Por otra parte, el factor de estructura $S(q)$ estático y la transformada de Fourier $\tilde{h}(q)$ pueden relacionarse a $G(s)$

$$\hat{h}(q) = \frac{4\pi}{q} \int_0^\infty dr r \sin(qr) h(r) = -2\pi \frac{G(s) - G(-s)}{s} \Big|_{s=iq} \quad (2.52)$$

Por lo tanto, las cantidades estructurales básicas de un fluido de esferas duras monocomponente, es decir, la rdf y el factor de estructura, pueden ser determinados analíticamente con el método de la RFA una vez que el factor de compresibilidad Z_s , o equivalentemente, el valor de contacto $g(\sigma^+)$ sea especificado. En la siguiente figura se comparan la $g(r)$ para una densidad $\rho\sigma^3 = 0.9$ con la predicción de la RFA, y la reciente aproximación de Trokhymchuk et al. (J. Chem. Phys [80] y de los) y datos de simulación (Kolefa et al [79]).

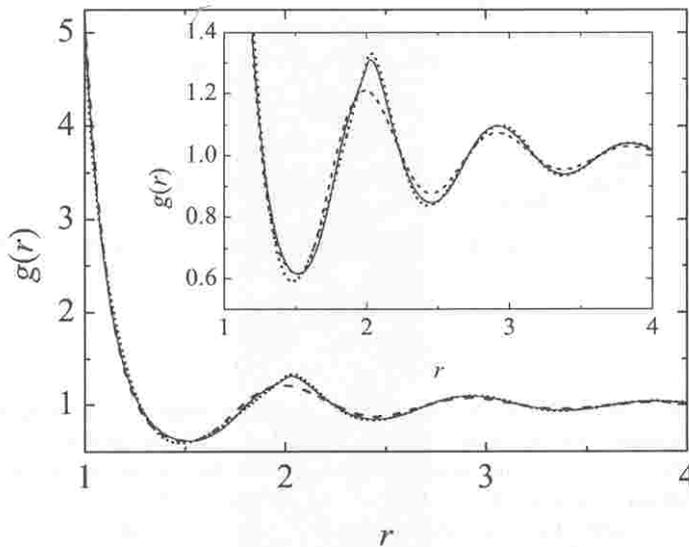


Fig 2.3. Función de distribución radial para un fluido de esferas duras monocomponente para $\rho\sigma^3 = 0.9$. La línea continua representa los datos de la simulación. Las líneas discontinua representa a los datos obtenidos por Trokhymchuk (línea punteada) por la RFA. La subgráfica muestra las oscilaciones con mayor detalle. Figura obtenida de la Ref. [2]

2.43 Función de correlación directa $c(r)$

También por medio de la RFA se puede obtener la función de correlación directa $c(r)$. Utilizando las Ecs. (1.51) y (2.52), y utilizando el teorema del residuo, después de un poco de álgebra se obtiene

$$C_{RFA}(r) = \left(a_+ \frac{e^{zx}}{x} + a_- \frac{e^{-zx}}{x} + \frac{a_{-1}}{x} + a_0 + a_1 x + a_3 x^3 \right) \Theta(1-x) + a' \frac{e^{-zx}}{x} \quad (2.53)$$

Donde

$$z = \frac{1}{\alpha} \sqrt{12\alpha\eta L^{(2)} / \pi + 1 - 12\alpha(1+2\alpha)\eta / (1-\eta)} \quad (2.54)$$

$$\begin{aligned} a_{\pm} = & \frac{e^{\mu z}}{4\alpha^2(1-\eta)^4 z^6} \{2[1+2(1+3\alpha)\eta] \pm [2+\eta+2\alpha(1+2\eta)]z \\ & + (1-\eta)[z^2 - \eta(12+(z\pm 6)z)]L^2 / \pi\} \{12\eta[1+2(1+3\alpha)\eta] \\ & \pm 6\eta[3\eta-2\alpha(1-4\eta)]z - 6\eta(1+2\alpha)(1-\eta)z^2 - (1-\eta)^2 z^3 (\alpha z \mu 1) \\ & + 6\eta(1-\eta)[z^2 - \eta(12+(z\pm 6)z)]L^{(2)} / \pi\}, \end{aligned} \quad (2.55)$$

$$a_{-1} = - \left(\frac{L^{(2)}}{2\pi\alpha} + a_+ e^z + a_- e^{-z} + a_0 + a_1 + a_3 \right) \quad (2.56)$$

$$a_0 = - \left[\frac{1+2(1+3\alpha)\eta - 6\eta(1-\eta)L^{(2)} / \pi}{\alpha z(1-\eta)^2} \right]^2 \quad (2.57)$$

$$\begin{aligned} a_1 = & \frac{6\eta}{z^2} a_0 + \frac{3\eta}{2\alpha^2(1-\eta)^4 z^2} \{ [2+\eta+2\alpha(1+2\eta)]^2 - 4(1-\eta)[1+\eta \\ & \times (7+\eta+6\alpha(2+\eta))]L^2 / \pi + 12\eta(2+\eta)(1-\eta)^2 L^{(2)^2} / \pi^2 \}, \end{aligned} \quad (2.58)$$

$$a_3 = \frac{\eta}{2} a_0, \quad (2.59)$$

$$a = -(a_+ + a_- + a_{-1}) \quad (2.60)$$

La Ec. (2.60) garantiza que $c(0) = \text{finito}$, mientras la Ec. (2.56) conlleva a $c(\sigma^+) - c(\sigma^-) = L^{(2)} / 2\pi\alpha = g(\sigma^+)$.

Capítulo III

En el capítulo anterior se presentaron las expresiones para la función de correlación directa que se obtienen tanto en la GMSA como con la RFA. A continuación se mostrará que ambas expresiones son totalmente equivalentes y, como los resultados de la RFA son totalmente analíticos, posteriormente se compararán éstos con una aproximación analítica deducida para la formulación original de la GMSA por Henderson y Blum. Empezaremos por expresar el resultado de la RFA en la forma que fue propuesta dentro de la GMSA.

3.1 $c_{GMSA}(r)$ vs $c_{RFA}(r)$

De acuerdo con la ec. (2.53), la función de correlación de la RFA está dada por

$$c_{RFA}(r) = \left(a_+ \frac{e^{zx}}{x} + a_- \frac{e^{-zx}}{x} + \frac{a_{-1}}{x} + a_0 + a_1 x + a_3 x^3 \right) \Theta(1-x) + a' \frac{e^{-zx}}{x}$$

con a_+, a_-, a_0, a', z etc. dados por (2.54) a la (2.60). Para mostrar que este resultado es equivalente a la función de correlación $C_{GMSA}(r)$ dada por la ec. (2.23)

$$c_{GMSA}(r) = \begin{cases} \frac{Ke^{-z(x-1)}}{x}, & x > 1 \\ -a - bx - \frac{1}{2} a \eta x^3 - \frac{\nu}{zx} [1 - e^{-zx}] - \frac{\nu^2}{2Kz^2 e^z} \frac{[\cosh(zx) - 1]}{x}, & x < 1 \end{cases}$$

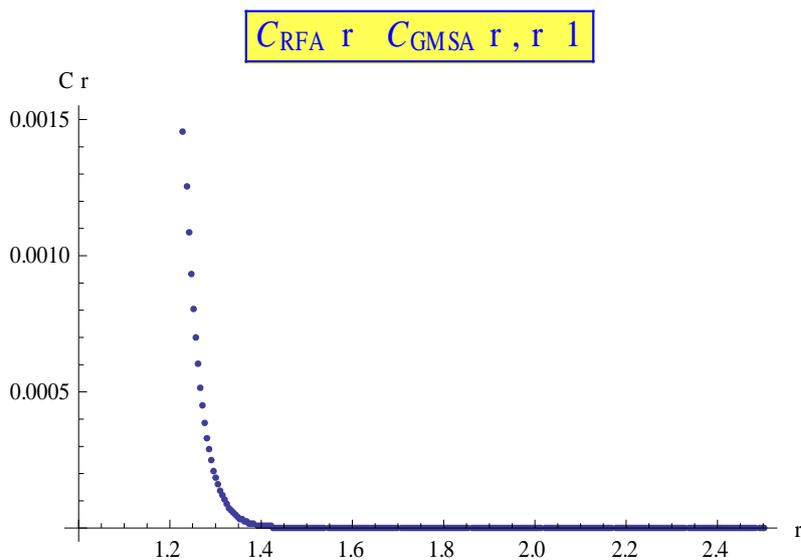
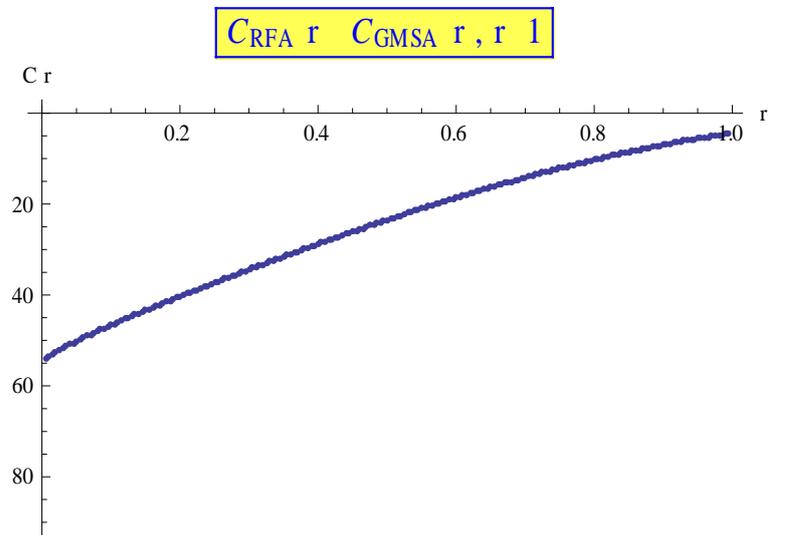
es conveniente utilizar las siguientes identificaciones (que se exponen justo abajo, de las cuales el lado derecho corresponde a la GMSA y el izquierdo a la RFA):

$$\begin{aligned} K &= a' e^{-z} \\ a &= -a_0 \\ b &= -a_1 \\ \nu &= z [a' - (a'^2 + 2a_- a')^{1/2}] = 2z(-a_+ a')^{1/2} \end{aligned} \tag{3.1}$$

Así resulta que uno puede expresar la ec. (2.53) en la forma de la ec. (2.23), lo cual ya sugiere que ambos resultados deben ser equivalentes. Con la intención de comprobar que esta equivalencia se cumple se construyeron programas que se exponen en el apéndice ... En el primero de ellos, se verifica que para $\eta=0.49$, que es el caso para el que se cuenta con los resultados numéricos de Waisman, efectivamente los valores que se obtienen para a, b, ν, K, z usando la ec. (3.1) son idénticos a los

reportados por Waisman. Más aún, para esta fracción de empaquetamiento, las gráficas para ambos casos de $c(r)$ son iguales, tanto la parte interior como la exterior del núcleo duro. Nótese que las distancias están expresadas en unidades del diámetro σ .

El procedimiento seguido en el programa es esquemáticamente el siguiente: se introdujeron las aproximaciones involucradas en la RFA para calcular los coeficientes $a_+, a_-, a_{-1}, a_0, a_1, a_3, a'$ para una fracción de empaquetamiento dada. Con éstos se calcula y se grafica la función $c_{RFA}(r)$ dada por la expresión (2.53). Una vez hecho lo anterior, se le pide al programa que calcule a, b, ν, K , según las reglas de correspondencia de 3.1. Éstos nuevos coeficientes corresponden a los de la función $C_{GMSA}(r)$, con los cuales se le pide al programa que calcule esta nueva función y que la grafique. Los resultados de ambos cálculos son idénticos y conducen a la siguiente gráfica que se presenta en dos partes correspondientes una al interior, y la otra al exterior del núcleo duro.



Una vez, realizada la identificación y verificada la equivalencia en el caso de $\eta=0.49$, es inmediato obtener los resultados para $c_{GMSA}(r)$ para cualquier fracción de empaquetamiento. Así, se consideraron los valores de la fracción de empaquetamiento η dados en la siguiente tabla:

Tabla 1:

Los 10 valores numéricos de la fracción de empaquetamiento η utilizados en los cálculos.

η	Valor fraccional	Valor numérico
η_0	49/100	0.490
η_1	$\pi/30$	0.10472
η_2	$\pi/15$	0.20944
η_3	$\pi/10$	0.31416
η_4	$65*\pi/600$	0.34034
η_5	$7*\pi/60$	0.36652
η_6	$\pi/8$	0.39270
η_7	$4*\pi/30$	0.41890
η_8	$85*\pi/600$	0.44505
η_9	$3*\pi/20$	0.47123

En la tabla que sigue se muestran los valores de a, b, v, K, z obtenidos a partir de la identificación de la Ec. (3.1) para todas las fracciones de empaquetamiento η .

Tabla 2: a, b, v, z, K para la GMSA y distintas fracciones de empaquetamiento η

η	a	b	v	K	z
η_0	-51.8455	60.277	2.4320603	1.33575	28.7513
η_1	-2.26988	1.07878	0.0059174	0.0095811	5.73852
η_2	-5.06492	3.85381	0.0629603	0.0629814	8.64296
η_3	-11.467	10.9074	0.2980326	0.228773	13.1618
η_4	-14.675	14.0055	0.4170263	0.303226	14.675
η_5	-17.5392	17.9746	0.5763488	0.39796	16.3959
η_6	-21.8284	23.0886	0.7890983	0.518335	18.3624
η_7	-27.307	29.7221	1.073052	0.671336	20.6213
η_8	-34.3651	38.3929	1.4526116	0.866164	23.231
η_9	-43.5457	49.8264	1.9616897	1.11509	26.265

Las gráficas relativas a la función de correlación directa obtenidas con las fracciones de empaquetamiento η_0 hasta η_9 se muestran en el apéndice, sección 5.1.

3.2 Comprobación de las ecuaciones no lineales acopladas

En la sección anterior se realizó una identificación entre los parámetros que determinan la función de correlación directa de la GMSA y aquéllos que surgen en la RFA, logrando expresar el resultado de esta última aproximación en la forma propuesta en la primera. Se verificó asimismo que para $\eta=0.49$, los valores numéricos que se obtienen de la identificación coinciden con los determinados numéricamente por Waisman. Para completar la comprobación la equivalencia entre ambas formulaciones, se mostrará ahora que el otro ingrediente involucrado en la GMSA, el hecho de que las cantidades a, b, v, z, K deben claramente satisfacer un conjunto de ecuaciones no lineales acopladas, también se verifica. Aunque en principio uno desearía realizar la comprobación de manera analítica y esto debe ser ciertamente posible, el álgebra involucrada es bastante engorrosa y no ayuda a esclarecer el hecho. Por sencillez, se optó entonces por verificar, de manera numérica, que efectivamente a, b, v, z, K obtenidas con la identificación (3.1) satisfacen el sistema de tres ecuaciones lineales acopladas (2.24), con las definiciones dadas en (2.25) y (2.26).

Llamando ahora

$$\begin{aligned}
 l_1 &= 24\eta y^2 \\
 l_2 &= -4b + 2vz - v^2 / Ke \\
 l_3 &= 24\eta[(y')^2 - 2yy''] \\
 l_4 &= 24\eta a - 2vz^3 + v^2 z^2 / Ke^z \\
 l_5 &= a \\
 l_6 &= 1 + a(2\eta^2 + 8\eta) + 6\eta b + \frac{12\eta}{z} \left[1 - \frac{2}{z^2} + \frac{2(z+1)}{z^2 e^z}\right] v + \frac{6\eta}{Kz^2 e^z} \left[\frac{2}{z} \sinh z - \frac{2}{z^2} \cosh z + \frac{2-z^2}{z^2}\right] v^2 \\
 &\quad - 24\eta K \frac{z+1}{z^2}
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

nuestra tarea se reduce a probar que

$$\begin{aligned}
 l_1 &= l_2 \\
 l_3 &= l_4 \\
 l_5 &= l_6
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

Para este objetivo, se le pidió al programa computacional de la sección anterior que, dada una fracción de empaquetamiento, primero calcule las cantidades $a_+, a_-, a_{-1}, a_0, a_1, a_3, a'$, luego que encuentre a, b, v, K usando la identificación (3.1) y que posteriormente sustituya en las ecuaciones (3.6) - (3.8) para encontrar y, y', y'' . Finalmente se introducen estos valores en las ecuaciones (3.9). En el programa del apéndice I el bloque correspondiente está claramente identificado.

A continuación se muestran los resultados obtenidos numéricamente para todas las fracciones de empaquetamiento consideradas en la Tabla 1. Es fácil ver que, efectivamente, las igualdades expresadas en las ecs. (3.10) se satisfacen plenamente. Con esto, se comprueba la equivalencia entre la GMSA y la RFA.

Tabla 3: Equivalencia entre la GMSA y la RFA

η	l_1	l_2	l_3	l_4	l_5	l_6
η_0	380.96	380.96	-114996	-114996	51.8455	51.8455
η_1	14.38301	14.38301	3.46877	3.46877	2.26988	2.26988
η_2	16.5035	16.5035	-55.8388	-55.8388	5.06492	5.06492
η_3	51.4748	51.4748	-1272.6	-1272.6	11.467	11.467
η_4	68.2618	68.2618	-2520.27	-2520.27	14.1553	14.1553
η_5	90.7977	90.7977	-4926.37	-4926.37	17.5392	17.5392
η_6	121.334	121.334	-9565.43	-9565.43	21.8284	21.8284
η_7	163.144	163.144	-18544.5	-18544.5	27.307	27.307
η_8	221.063	221.063	-36056.5	-36056.5	34.3651	34.3651
η_9	302.353	302.353	-70594.9	-70594.9	43.5457	43.5457

3.3 Aproximación simple de la GMSA

Como se ha mencionado, la propuesta original de la GMSA no fue dada en forma analítica y el cálculo de la función de correlación directa requería de la solución numérica de las tres ecuaciones no lineales acopladas de la sección anterior. Es por esto natural que se haya intentado encontrar aproximaciones que simplificaran los cálculos. En particular, Henderson y Blum trabajaron en una aproximación a la GMSA proponiendo que, dado que las variables a, b, v son pequeñas a bajas densidades, si se expanden estas variables en series de potencias de K , se pueden desprestigiar los términos de orden mayor que el primero, teniendo entonces una aproximación lineal. Así, Henderson y Blum (HB) aproximan a las variables a, b, v de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 a^{HB} &= a_0 + K a_1^{HB}, \\
 b^{HB} &= b_0 + K b_1^{HB} \\
 v^{HB} &= K v_1^{HB}
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

con

$$a_0 = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4},$$

$$b_0 = -6\eta \frac{(1+\frac{\eta}{2})^2}{(1-\eta)^4} \quad (3.6)$$

y

$$z v_1^{HB} = 24\eta \frac{1+\eta/2}{(1-\eta)^2} + \frac{24\eta}{z^{HB}} \frac{1-5\eta-5\eta^2}{(1-\eta)^3} \quad (3.7)$$

ó

$$v_1 = \frac{24\eta}{z^{HB}} \frac{1+\eta/2}{(1-\eta)^2}$$

Por otra parte, en esta aproximación a_1, b_1 , tienen la siguiente forma:

$$a_1 = (z^{HB})^{-1} f_1(\eta)$$

$$b_1 = (z^{HB})^{-1} f_2(\eta) \quad (3.8)$$

donde

$$f_1(\eta) = -\frac{24\eta(1+6\eta+12\eta^2+8\eta^3)}{(1-\eta)(1+2\eta-3\eta^2-4\eta^3+4\eta^4)}$$

$$f_2(\eta) = 4\left[1 - \frac{(1-8\eta-2\eta^2)(1+6\eta+12\eta^2+8\eta^3)}{(1-\eta)(1+2\eta-3\eta^2-4\eta^3+4\eta^4)}\right] \quad (3.9)$$

$$\frac{K^{HB}}{z^{HB}} = -\eta^3 \frac{4-\eta}{(1-\eta)^4} [f_1(\eta)]^{-1}$$

$$K^{HB} = \frac{\eta^2}{2(1-\eta)^3} - \frac{K^{HB}}{z^{HB}} [(1+\eta/2)f_1(\eta) + f_2(\eta)] \quad (3.10)$$

Los valores resultantes de K^{HB} y z^{HB} de Henderson y Blum se muestran en las figuras 1 y 2.

Gráficas de los valores numéricos por HB para K y z comparados con el resultado directo de la GMSA. Esto da un indicio de que tan buena es la aproximación respecto a la GMSA. Mas adelante se presentarán las gráficas para todas las variables comparadas con la RFA.

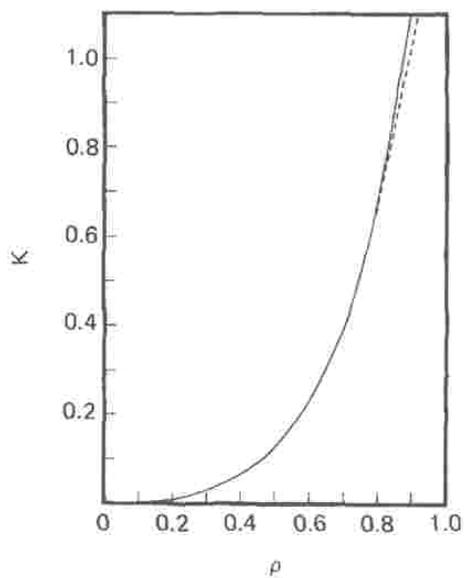
Figura 1: Variable K (HB vs. GMSA)

Fig 3.1. K como función de ρ para esferas duras. Se comparan los resultados obtenidos por HB (línea discontinua), contra los obtenidos por ellos mismos por medio de la GMSA (línea sólida), para la variable K . Se observa que al final las gráficas se comienzan a separar. Figura obtenida de la referencia [4].

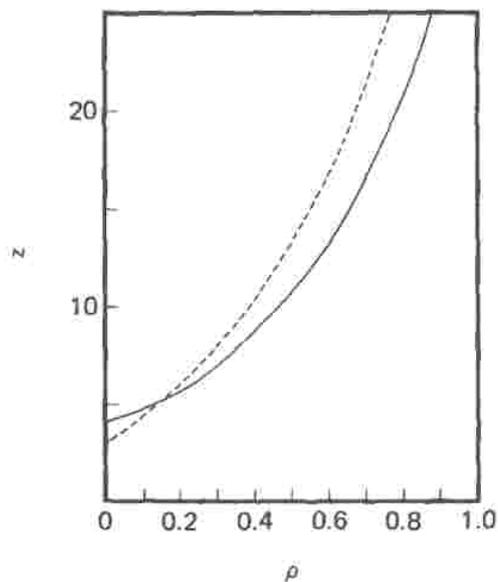
Figura 2: Variable z (HB vs. GMSA)

Fig 3.2. z como función de ρ para esferas duras. Se comparan los resultados obtenidos por HB (línea discontinua), contra los obtenidos por ellos mismos por medio de la GMSA (línea sólida), para la variable z . Se observa que la aproximación HB para esta variable no es buena. Figura obtenida de la referencia [4].

3. Comparación entre la RFA y la aproximación de Henderson y Blum (HB)

Una vez que K^{HB} , z^{HB} , a_1^{HB} , b_1^{HB} y v_1^{HB} han sido determinados, lo cual también está incluido en otro bloque del programa del apéndice I, se puede calcular $c(r)$ en la aproximación de Henderson y Blum. El resultado es

$$c_{HB}(r) = \begin{cases} c_0(r) - K^{HB} \left[a_1^{HB} + b_1^{HB} r + \frac{1}{2} \eta a_1^{HB} r^3 + v_1^{HB} \frac{1 - e^{-z^{HB} r}}{z^{HB} r} \right], & r > 1 \\ K^{HB} \frac{e^{-z^{HB}(r-1)}}{r}, & r > 1 \end{cases}$$

Por otra parte, la función de correlación directa de la RFA (que ya se ha mostrado que es equivalente a la de la GMSA) está dada por la ec. (2.53). Resulta ahora interesante evaluar, a la luz de los resultados exactos obtenidos con la RFA, qué tan buena resulta la aproximación HB tanto para los coeficientes a, b, v, z, K como para la propia función de correlación directa.

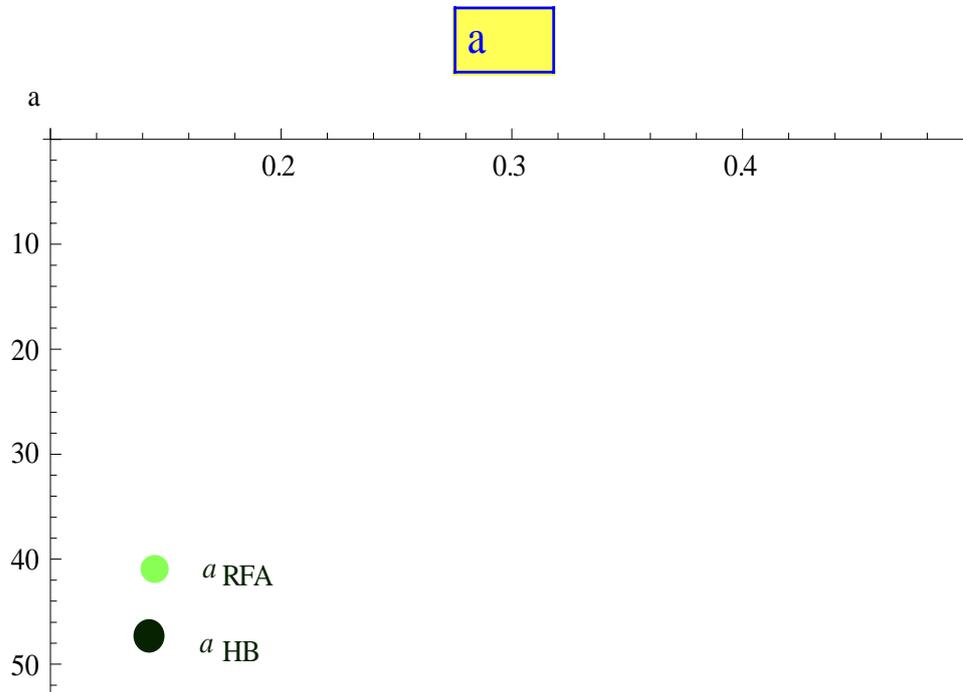
El procedimiento para el cálculo de los coeficientes de la aproximación HB fue el siguiente. Dada una fracción de empaquetamiento η , para obtener K^{HB} , z^{HB} , se despejó en la ecuación (3.10). A continuación, para determinar a^{HB} , b^{HB} , primero se calcularon a_1, b_1 (al sustituir 3.9 en 3.8) y luego se obtuvo a_0, b_0 (al utilizar las ecuaciones 3.6 y 3.5). Finalmente, para determinar v_1^{HB} se sustituye el valor de z^{HB} en la ecuación 3.7.

Los valores de los coeficientes a, b, v, z, K calculados usando la RFA para distintas fracciones de empaquetamiento ya fueron presentados en la tabla 2. Aquéllos correspondientes a la aproximación HB se dan a continuación:

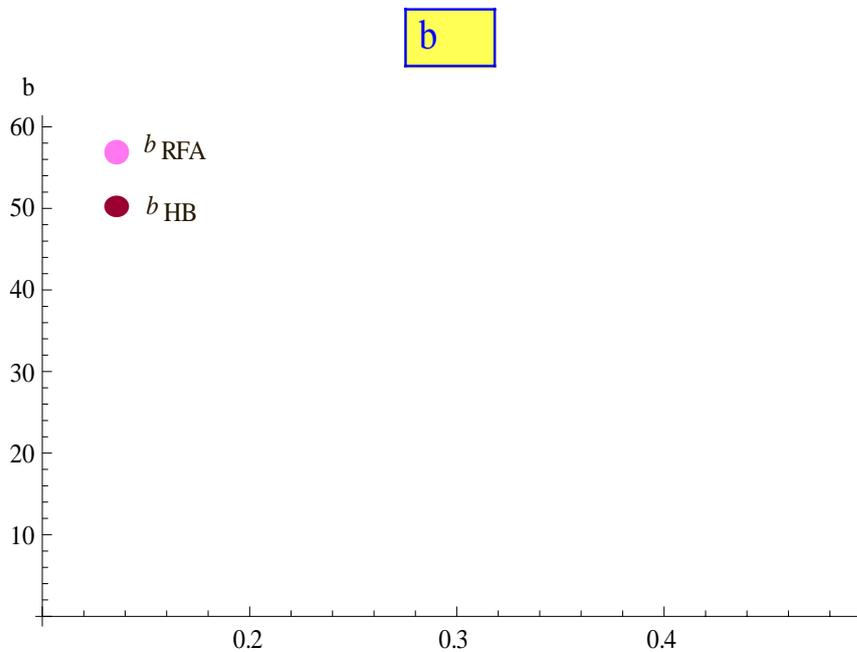
Tabla 4: a, b, v, z, K para HB

η	a^{HB}	b^{HB}	v^{HB}	K^{HB}	z^{HB}
η_0	-51.8455	60.1619	1.73987	1.30593	37.5549
η_1	-2.26988	1.07809	0.00582512	0.00994824	6.05208
η_2	-5.06492	3.84736	0.0532603	0.0640248	10.3662
η_3	-11.467	10.883	0.231598	0.227573	16.7671
η_4	-14.1553	13.9736	0.319134	0.300391	18.8555
η_5	-17.5392	17.9335	0.435017	0.392838	21.2056
η_6	-21.8284	23.0365	0.588158	0.510131	23.8633
η_7	-27.307	29.6568	0.790535	0.659089	26.8852
η_8	-34.3651	38.3138	1.05842	0.848713	30.3417
η_9	-43.5457	49.7264	1.41412	1.09103	34.3209

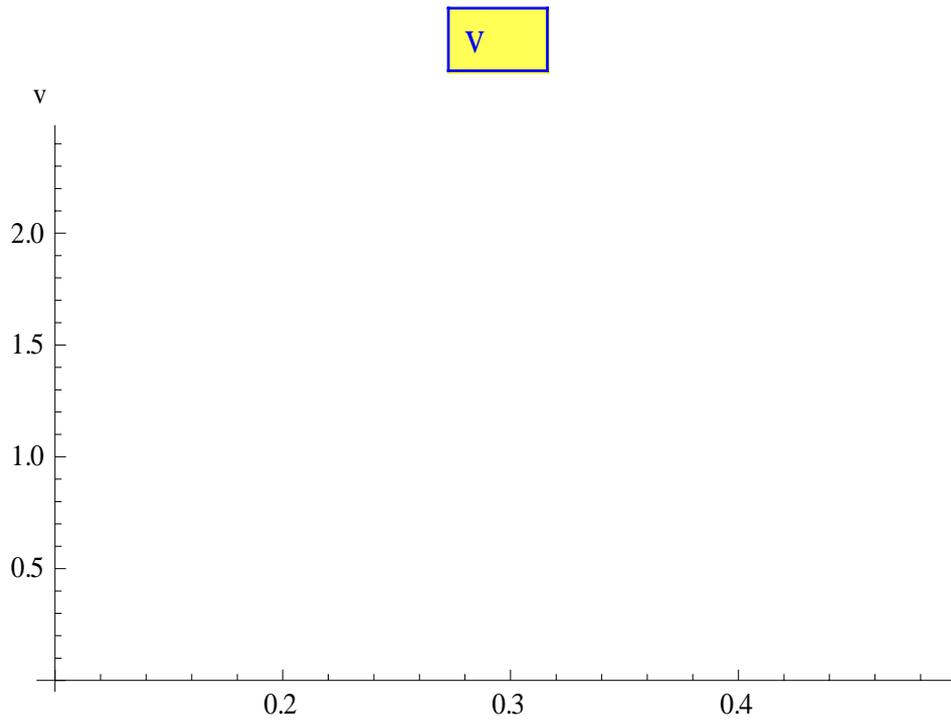
La comparación de los resultados numéricos entre ambas aproximaciones para cada coeficiente se muestra a continuación gráficamente. En el caso de K y z ya se efectuó la comparación en las figuras 1 y 2 (obtenidas por Henderson y Blum).



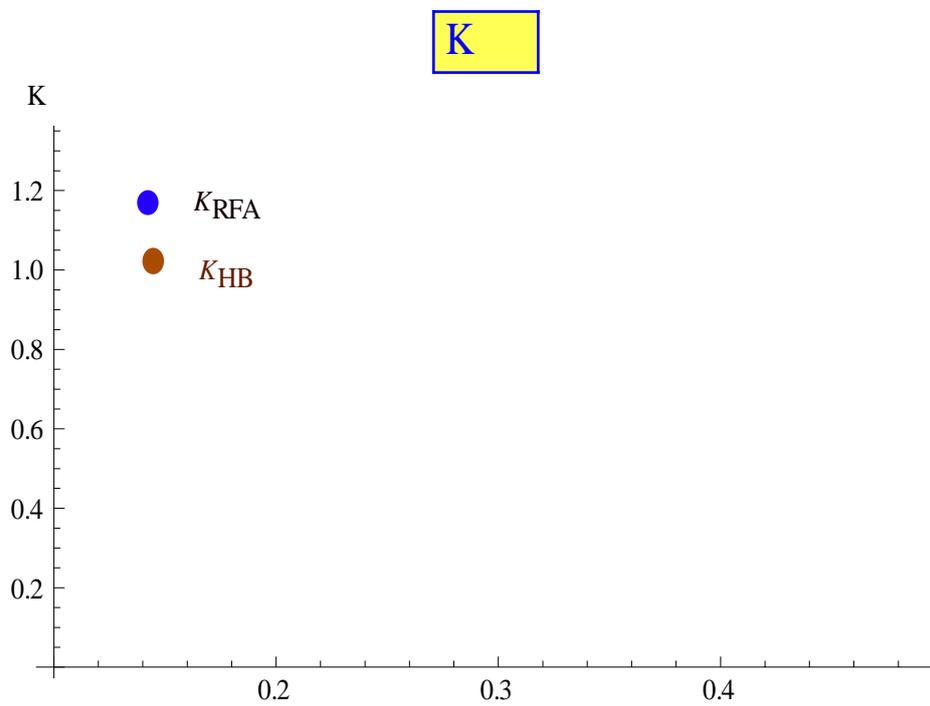
Graf. 3.1 El coeficiente a se empalma casi igual en ambas aproximaciones, salvo en $\eta=0.34$.



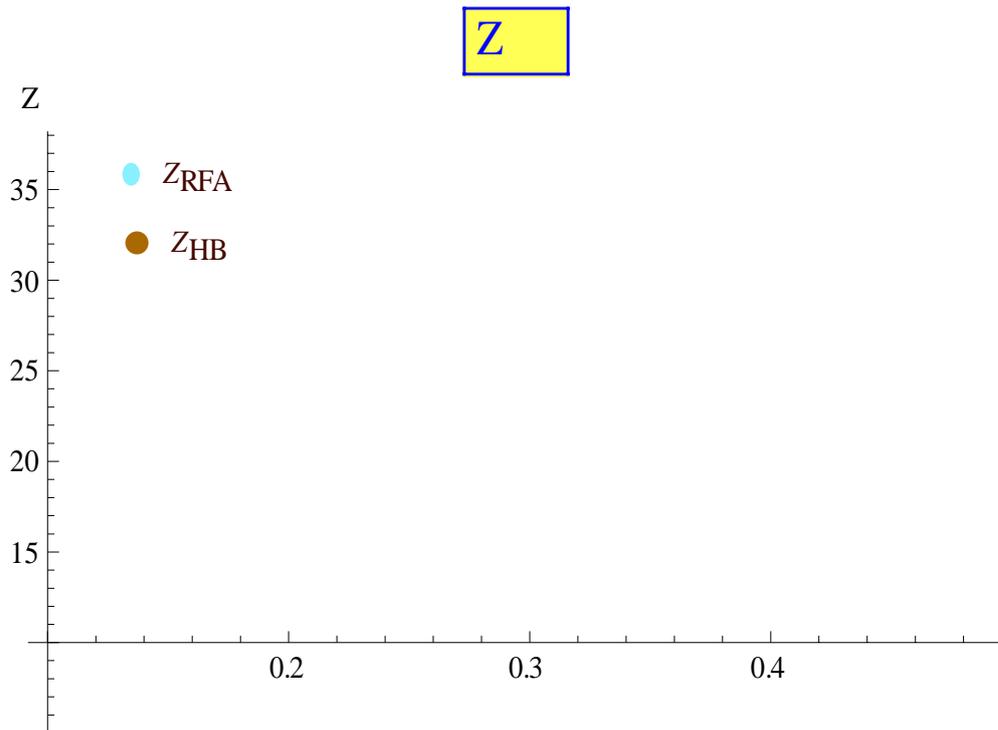
Graf. 3.2. El coeficiente b se empalma casi igual en ambas aproximaciones, salvo en $\eta=0.46$ y $\eta=0.48$.



Graf. 3.3. A partir de $\eta=0.3$, los resultados para v son muy diferentes.



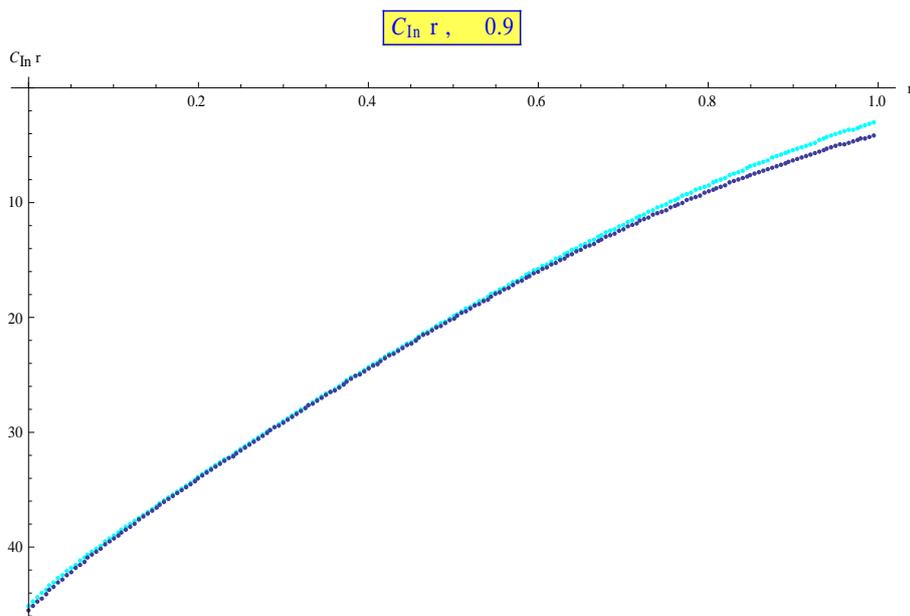
Graf. 3.4. A partir de $\eta=0.4$, los resultados para K son muy diferentes



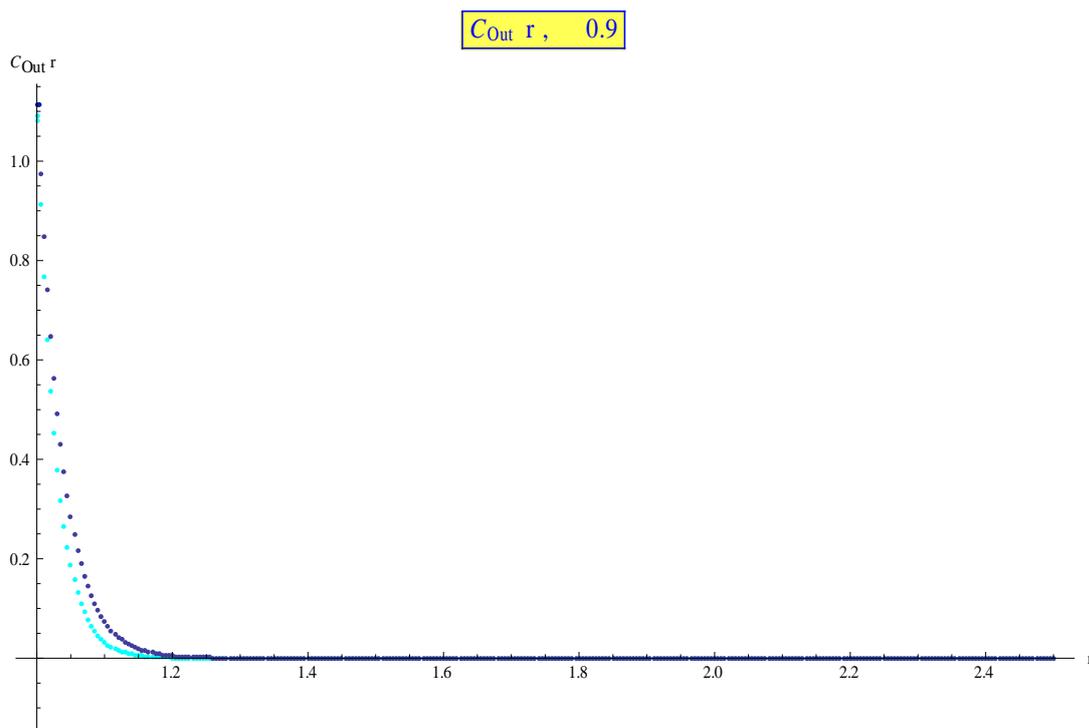
Graf. 3.5 Salvo en 0.1, Z difiere mucho.

Finalmente y con propósitos de ilustración, en las gráficas siguientes se presenta una comparación entre las funciones de correlación directa obtenidas con la RFA y con la aproximación HB y a través de simulación para eta9. El código de identificación es el siguiente:

- C_{RFA}
- C_{HB}
- $C_{Simulación}$



Graf. 3.6 Comparación de $c(r)$, entre la RFA, GMSA, HB, de la parte interior del núcleo duro.



Graf. 3.7 Comparación de $c(r)$, entre la RFA, GMSA, HB, de la parte exterior del núcleo duro.

Comentarios Finales

Dentro de las aproximaciones anteriores, la de Percus-Yevick es particularmente notable porque, en el caso del fluido de esferas duras, conduce a expresiones analíticas para las propiedades estructurales reales del sistema. No obstante, también tiene dos serias limitaciones. Por una parte, presenta el problema de la incompatibilidad termodinámica entre la ruta del virial y la ruta de la compresibilidad para la ecuación de estado. Y por otra parte se sabe que falla para densidades altas. Esto condujo a Waisman a proponer la GMSA que elimina la incompatibilidad termodinámica y mejora los resultados de PY para densidades más altas. Sin embargo, la GMSA en su versión original, requiere de la solución numérica de su sistema de tres ecuaciones algebraicas no lineales acopladas.

La llamada aproximación por una función racional (RFA) es un enfoque alternativo al estudio de las propiedades estructurales del fluido de esferas duras. En este enfoque, por construcción se fuerza la compatibilidad termodinámica y su desarrollo conduce a expresiones completamente analíticas para las propiedades del sistema que únicamente requieren del conocimiento del factor de compresibilidad z o, equivalentemente del valor de contacto de la función de distribución radial $g(\sigma^+)$. Recientemente se había logrado expresar la función de correlación directa $c(r)$ que emana de esta teoría en la forma que ocurre en la GMSA, con una identificación explícita (dada en forma analítica) de todas las funciones que aparecen en dicha expresión. Para probar que ambas teorías son totalmente equivalentes (a pesar de que parten de formulaciones muy distintas) faltaba probar que dichas funciones satisfacen las ecuaciones no lineales de la GMSA. Esto es lo que se ha hecho en esta tesis con lo que la equivalencia queda demostrada.

Lo anterior da pie al uso de todas las expresiones de la GMSA en otros cálculos. No obstante, (ahora totalmente analíticos) dado que las mencionadas expresiones son bastante complejas, surgió la idea de ver si una aproximación también analítica más simple de la GMSA, aquella desarrollada por Henderson y Blue, podría ser una alternativa útil. En este sentido, los resultados que obtuvieron implican lo siguiente:

z^{HB} es una buena aproximación a z si $0 < \eta < 0.1$; K^{HB} lo es para K , para $0 < \eta < 0.4$; v^{HB} lo es v para $0 < \eta < 0.3$; a^{HB} y b^{HB} parecen ser buenas aproximaciones a a y b para toda η . Adicionalmente, $c_{in}^{HB}(r)$ es una aproximación razonable a $c_{in}^{GMSA}(r)$ excepto en la vecindad de $r = \sigma$. $c_{out}^{HB}(r)$ es una aproximación un poco peor a $c_{out}^{GMSA}(r)$, particularmente para las densidades más altas.

Apéndices

Apéndice I

A continuación se presentan los programas, tablas y gráficas adicionales realizadas utilizando el software comercial Mathematica (c) Copyright 1988-2008, Wolfram Research . Primero se introducen las ecuaciones correspondientes a la RFA. Después se realizan cálculos para distintos valores de la fracción de empaquetamiento η , en particular son 10 valores asignados a η clasificados como η_i con $i=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$. Para cada valor de η , se compara la función de correlación directa $C(r)$ obtenida con los valores numéricos provenientes de las ecuaciones de la RFA, con la función directa de correlación $c(r)$ de la GMSA, para $r > 1$ y $r < 1$. Las gráficas de ambas funciones de correlación son iguales para todas las distancias y para todos los valores de η . En particular, la RFA satisface las tres ecuaciones no lineales acopladas, $l_1 = l_2, l_3 = l_4, l_5 = l_6$, lo cual demuestra la equivalencia total entre ambas aproximaciones.

También los valores de a, b, v, K, z son los mismos con las identificaciones correspondientes de las variables entre la RFA y la GMSA.

Después se presenta el programa donde se calculan a, b, v, K, z y $C(r)$ para la aproximación de HB.

Los resultados obtenidos se compararon con la RFA y se presentaron en el capítulo III.

Nota: Los valores computacionales obtenidos en los programas se presentan completos para $\eta=0$.

(* En esta parte se presenta la expresión de una función de correlación $c(r)$ para un fluido de esferas duras de acuerdo con la RFA. La notación es la de S.B. Yuste, A. Santos, and M.López de Haro, para un fluido de esferas duras de estructura multicomponente, J. Chem.Phys.108 3683-3693 (1998) *)

$$G[s_-] := \frac{e^{(-s)}}{2\pi s^2} \frac{L0 + L1 s + L2 s^2}{1 + \alpha s - 6\eta/\pi (\varphi[2, s] L0 + \varphi[1, s] L1 + \varphi[0, s] L2)}$$

$$\varphi[n_-, xx_-] := xx_-^{(-n-1)} \left(\text{Sum} \left[\frac{(-xx_-)^m}{m!}, \{m, 0, n\} \right] - e^{(-xx_-)} \right)$$

$$L0 := 2\pi \frac{1+2\eta}{(1-\eta)^2} + \frac{12\eta}{1-\eta} \left(\frac{\pi}{1-\eta} \alpha - L2 \right)$$

$$L1 := 2\pi \frac{1+\eta/2}{(1-\eta)^2} + \frac{2}{1-\eta} \left(\frac{\pi(1+2\eta)}{1-\eta} \alpha - 3\eta L2 \right)$$

$$c[r_-] := A e^{(-xr)} / r + (Bplus e^{(-xr)} / r + Bminus e^{(xr)} / r + CC / r + A0 + A1 r + A3 r^3) \text{UnitStep}[1-r]$$

$$A := -(Bplus + Bminus + CC)$$

$$Bplus := \frac{1}{4\pi^2 \alpha^2 (-1+\eta)^4 x^6} \left(e^x (-2\pi(1+(2+6\alpha)\eta) + \pi(2+\eta+\alpha(2+4\eta))x + L2(-1+\eta)(x^2 - \eta(12+(-6+x)x))) (\pi(-12\eta(1+(2+6\alpha)\eta) + 6\eta(3\eta+\alpha(-2+8\eta))x - 6(1+2\alpha)(-1+\eta)\eta x^2 + (-1+\eta)^2 x^3 + \alpha(-1+\eta)^2 x^4) + 6L2(-1+\eta)\eta(x^2 - \eta(12+(-6+x)x))) \right)$$

$$Bminus := \frac{1}{4\pi^2 \alpha^2 (-1+\eta)^4 x^6} \left(e^{-x} (2\pi(1+(2+6\alpha)\eta) + \pi(2+\eta+\alpha(2+4\eta))x + L2(-1+\eta)(-x^2 + \eta(12+x(6+x)))) (\pi(12\eta(1+(2+6\alpha)\eta) + 6\eta(3\eta+\alpha(-2+8\eta))x + 6(1+2\alpha)(-1+\eta)\eta x^2 + (-1+\eta)^2 x^3 - \alpha(-1+\eta)^2 x^4) + 6L2(-1+\eta)\eta(-x^2 + \eta(12+x(6+x)))) \right)$$

$$CC := - \left(\frac{L2}{2\pi\alpha} + Bplus e^{(-x)} + Bminus e^{(x)} + A0 + A1 + A3 \right)$$

$$CC := - \left(\frac{L2}{2\pi\alpha} + Bplus e^{(-x)} + Bminus e^{(x)} + A0 + A1 + A3 \right)$$

$$A1 := - \frac{1}{2\pi^2 \alpha^2 (-1+\eta)^4 x^2} \left(3\eta \left(-12L2^2\eta(2-3\eta+\eta^3) - \pi^2(2+\eta+\alpha(2+4\eta))^2 - 4L2\pi(-1+\eta)(1+\eta(7+\eta+6\alpha(2+\eta))) + \frac{4(6L2(-1+\eta)\eta + \pi(1+(2+6\alpha)\eta))^2}{x^2} \right) \right)$$

$$A0 := - \frac{(6L2(-1+\eta)\eta + \pi(1+(2+6\alpha)\eta))^2}{\pi^2 \alpha^2 (-1+\eta)^4 x^2}$$

$$A3 := A0\eta/2$$

$$x := \frac{\sqrt{\pi - \pi\eta + 12L2\alpha\eta - 12\pi\alpha\eta - 24\pi\alpha^2\eta - 12L2\alpha\eta^2}}{\sqrt{\pi\alpha^2 - \pi\alpha^2\eta}}$$

■ Esta parte calcula la ecuación de estado de Carnahan-Starling

$$ZCS[n_-] := (1+n+n^2-n^3)/(1-n)^3;$$

$$CHICS[n_-] := 1/D[nn*ZCS[nn], nn] /. nn -> n$$

$$C1a[x_-] := 24*x*((ZCS[x]-1)/(4*x)-1/(1-x))-36*$$

$$x^2/(1-x)^2*(1/(1-x)-(ZCS[x]-1)/(2*x))^2*CHICS[x]$$

$$C2a[x_-] := -12*x/(1-x)-12*x*(1+2*x)/(1-x)^3*(1/(1-x)-(ZCS[x]-1)/(2*x))*CHICS[x]$$

$$C3a[x_-] := 1-(1+2*x)^2/(1-x)^4*CHICS[x]$$

$$Aalfaa[x_-] := (-C2a[x]+Sqrt[C2a[x]^2-4*C1a[x]*C3a[x]])/(2*C1a[x])$$

$$L2 := 2\pi\alpha\text{gsigCS}$$

$$\text{gsigCS} := (ZCS[\eta]-1)/(4\eta)$$

- El siguiente valor de eta corresponde a la fracción de empaquetamiento utilizada por Waisman en su trabajo en el artículo: Mol. Phys. 25, 45 - 48 (1973)

$$\text{eta0} = 49 / 100;$$

- Los siguientes valores de eta corresponden a otras fracciones de empaquetamiento.

$$\text{eta1} = \text{Pi} / 30;$$

$$\text{eta2} = \text{Pi} / 15;$$

$$\text{eta3} = \text{Pi} / 10;$$

$$\text{eta4} = 65 * \text{Pi} / 600;$$

$$\text{eta5} = 7 * \text{Pi} / 60;$$

$$\text{eta6} = \text{Pi} / 8;$$

$$\text{eta7} = 4 * \text{Pi} / 30;$$

$$\text{eta8} = 85 * \text{Pi} / 600;$$

$$\text{eta9} = 3 * \text{Pi} / 20;$$

- En los siguientes 10 ejemplos se muestra (numéricamente) que el resultado de la RFA ($c[r]$) y el resultado de la GMSA ($c\text{GMSAIn}[r]$ para $r < 1$ y para $c\text{GMSAOut}[r]$ para $r > 1$) son idénticas. También se muestra que la identificación de las cantidades a , b , v , K y z en ambas teorías es correcta y que en efecto, las funciones analíticas que aparecen en la aproximación dada por la RFA satisfacen las tres ecuaciones no lineales acopladas que surgen en la GMSA: $l_1=l_2, l_3=l_4$ and $l_5=l_6$. Nótese que en el artículo de Mol. Phys. 25, 45 - 48 (1973) de Waisman hay una errata en el lado derecho de la ecuación (2) (Compárese con la Eq. (5) en el artículo del J. Chem. Phys. 62, 4247 - 4259 (1975) de Henderson, Stell y Weisman). También nótese el hecho que dentro del artículo del J. Chem. Phys. 62, 4247 - 4259 (1975) de Henderson, Stell y Weisman falta un número uno "1+" en la segunda igualdad del lado derecho de la ecuación 8 (todos los términos son al menos de orden) η y provienen de la integral $-24\eta \int_0^\infty c(x) x^2 dx$ en la primera igualdad. Se pueden obtener otros ejemplo simplemente al cambiar los valores de η .

- Ejemplo tomando eta0

$$\eta = \text{eta0};$$

$$\text{alfa} = \text{Aalfaa}[\eta];$$

$$\alpha = \text{alfa};$$

$$N[\alpha]$$

$$0.0291287$$

$$N[A]$$

$$4.09513 \times 10^{12}$$

N[x]

28.7513

N[A * Exp[-x]]

1.33575

N[A0]

-51.8455

N[A1]

60.2777

N[Bplus, 20]

$-4.0951279321361185556 \times 10^{12}$

N[Bminus, 20]

$-4.3682287245629294950 \times 10^{-16}$

N[CC, 20]

-0.084589492169930856138

N[x * (A - $\sqrt{A^2 + 2 A * CC}$), 20]

2.4320602957733602935

N[2 * Sqrt[-Bminus * A] * x, 20]

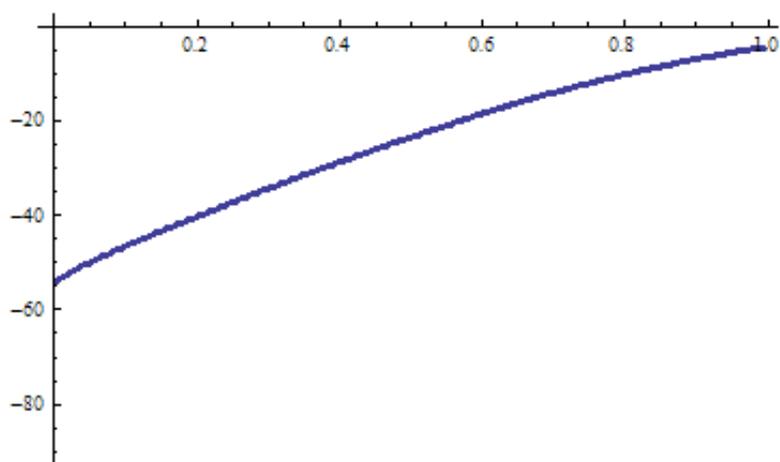
2.4320602957733602935

Table[{x, c[x]}, {x, 0.000001, 0.999999999999, .005}]

{{1. $\times 10^{-6}$, -1024.}, {0.005001, -53.875}, {0.010001, -53.4375}, {0.015001, -52.9375},
 {0.020001, -52.5}, {0.025001, -52.0938}, {0.030001, -51.6719}, {0.035001, -51.2734},
 {0.040001, -50.875}, {0.045001, -50.5}, {0.050001, -50.1289}, {0.055001, -49.7578},
 {0.060001, -49.3906}, {0.065001, -49.0313}, {0.070001, -48.6777}, {0.075001, -48.3301},
 {0.080001, -47.9814}, {0.085001, -47.6392}, {0.090001, -47.2998}, {0.095001, -46.9634},
 {0.100001, -46.6289}, {0.105001, -46.2976}, {0.110001, -45.9685}, {0.115001, -45.6418},
 {0.120001, -45.3168}, {0.125001, -44.9938}, {0.130001, -44.6725}, {0.135001, -44.3529},
 {0.140001, -44.035}, {0.145001, -43.7183}, {0.150001, -43.4031}, {0.155001, -43.0892},
 {0.160001, -42.7765}, {0.165001, -42.4649}, {0.170001, -42.1545}, {0.175001, -41.8451},
 {0.180001, -41.5368}, {0.185001, -41.2295}, {0.190001, -40.9231}, {0.195001, -40.6177},
 {0.200001, -40.3131}, {0.205001, -40.0095}, {0.210001, -39.7066}, {0.215001, -39.4046},
 {0.220001, -39.1034}, {0.225001, -38.803}, {0.230001, -38.5034}, {0.235001, -38.2046},
 {0.240001, -37.9065}, {0.245001, -37.6092}, {0.250001, -37.3126}, {0.255001, -37.0168},
 {0.260001, -36.7216}, {0.265001, -36.4273}, {0.270001, -36.1336}, {0.275001, -35.8407},
 {0.280001, -35.5485}, {0.285001, -35.2571}, {0.290001, -34.9663}, {0.295001, -34.6763},
 {0.300001, -34.387}, {0.305001, -34.0984}, {0.310001, -33.8106}, {0.315001, -33.5235},
 {0.320001, -33.2371}, {0.325001, -32.9515}, {0.330001, -32.6666}, {0.335001, -32.3824},
 {0.340001, -32.099}, {0.345001, -31.8164}, {0.350001, -31.5345}, {0.355001, -31.2534},
 {0.360001, -30.9731}, {0.365001, -30.6935}, {0.370001, -30.4147}, {0.375001, -30.1367},
 {0.380001, -29.8595}, {0.385001, -29.5831}, {0.390001, -29.3075}, {0.395001, -29.0327},
 {0.400001, -28.7588}, {0.405001, -28.4856}, {0.410001, -28.2133}, {0.415001, -27.9419},
 {0.420001, -27.6713}, {0.425001, -27.4015}, {0.430001, -27.1327}, {0.435001, -26.8647},

```
{0.440001, -26.5975}, {0.445001, -26.3313}, {0.450001, -26.0659}, {0.455001, -25.8015},
{0.460001, -25.538}, {0.465001, -25.2754}, {0.470001, -25.0137}, {0.475001, -24.7529},
{0.480001, -24.4931}, {0.485001, -24.2343}, {0.490001, -23.9764}, {0.495001, -23.7195},
{0.500001, -23.4635}, {0.505001, -23.2086}, {0.510001, -22.9546}, {0.515001, -22.7017},
{0.520001, -22.4497}, {0.525001, -22.1988}, {0.530001, -21.9489}, {0.535001, -21.7001},
{0.540001, -21.4523}, {0.545001, -21.2055}, {0.550001, -20.9598}, {0.555001, -20.7152},
{0.560001, -20.4717}, {0.565001, -20.2293}, {0.570001, -19.9879}, {0.575001, -19.7477},
{0.580001, -19.5086}, {0.585001, -19.2706}, {0.590001, -19.0337}, {0.595001, -18.798},
{0.600001, -18.5635}, {0.605001, -18.3301}, {0.610001, -18.0979}, {0.615001, -17.8668},
{0.620001, -17.637}, {0.625001, -17.4083}, {0.630001, -17.1809}, {0.635001, -16.9547},
{0.640001, -16.7297}, {0.645001, -16.5059}, {0.650001, -16.2834}, {0.655001, -16.0622},
{0.660001, -15.8422}, {0.665001, -15.6234}, {0.670001, -15.406}, {0.675001, -15.1898},
{0.680001, -14.975}, {0.685001, -14.7614}, {0.690001, -14.5492}, {0.695001, -14.3383},
{0.700001, -14.1287}, {0.705001, -13.9205}, {0.710001, -13.7137}, {0.715001, -13.5082},
{0.720001, -13.3041}, {0.725001, -13.1013}, {0.730001, -12.9}, {0.735001, -12.7},
{0.740001, -12.5015}, {0.745001, -12.3044}, {0.750001, -12.1087}, {0.755001, -11.9144},
{0.760001, -11.7217}, {0.765001, -11.5303}, {0.770001, -11.3404}, {0.775001, -11.152},
{0.780001, -10.9651}, {0.785001, -10.7797}, {0.790001, -10.5958}, {0.795001, -10.4134},
{0.800001, -10.2325}, {0.805001, -10.0532}, {0.810001, -9.87541}, {0.815001, -9.69916},
{0.820001, -9.52448}, {0.825001, -9.35136}, {0.830001, -9.17983}, {0.835001, -9.00988},
{0.840001, -8.84153}, {0.845001, -8.67479}, {0.850001, -8.50967}, {0.855001, -8.34617},
{0.860001, -8.18431}, {0.865001, -8.0241}, {0.870001, -7.86554}, {0.875001, -7.70865},
{0.880001, -7.55343}, {0.885001, -7.39989}, {0.890001, -7.24805}, {0.895001, -7.09791},
{0.900001, -6.94948}, {0.905001, -6.80278}, {0.910001, -6.6578}, {0.915001, -6.51457},
{0.920001, -6.37309}, {0.925001, -6.23337}, {0.930001, -6.09543}, {0.935001, -5.95926},
{0.940001, -5.82488}, {0.945001, -5.69231}, {0.950001, -5.56154}, {0.955001, -5.4326},
{0.960001, -5.30549}, {0.965001, -5.18022}, {0.970001, -5.05681}, {0.975001, -4.93525},
{0.980001, -4.81558}, {0.985001, -4.69779}, {0.990001, -4.5819}, {0.995001, -4.46792}
```

```
ListPlot[Table[{r, c[r]}, {r, 0.000001, 0.9999999999, .005}]]
```



```
plot1 = %;
```

```
c[1] // N
```

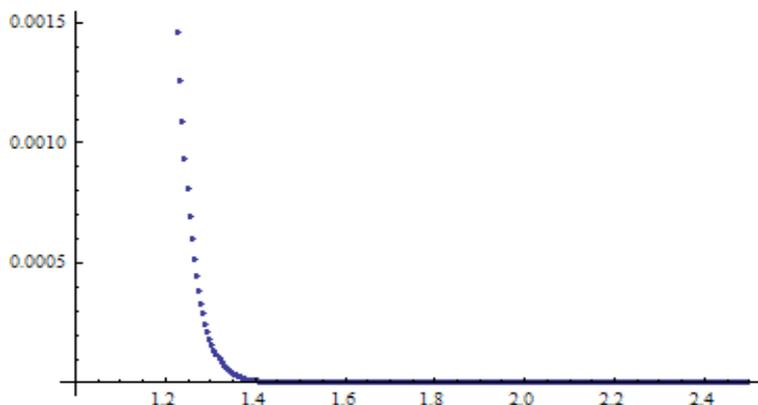
```
-4.35588
```

Table[{r, c[r]}, {r, 1. + \$MachineEpsilon, 2.5, .005}]

{1., 1.33575}, {1.005, 1.15113}, {1.01, 0.992058}, {1.015, 0.854968}, {1.02, 0.736874},
 {1.025, 0.635092}, {1.03, 0.547382}, {1.035, 0.471796}, {1.04, 0.406658},
 {1.045, 0.35052}, {1.05, 0.30214}, {1.055, 0.260442}, {1.06, 0.224505},
 {1.065, 0.19353}, {1.07, 0.166833}, {1.075, 0.143822}, {1.08, 0.123987},
 {1.085, 0.10689}, {1.09, 0.0921528}, {1.095, 0.079449}, {1.1, 0.0684979},
 {1.105, 0.0590575}, {1.11, 0.0509192}, {1.115, 0.0439033}, {1.12, 0.0378548},
 {1.125, 0.0326403}, {1.13, 0.0281446}, {1.135, 0.0242686}, {1.14, 0.0209268},
 {1.145, 0.0180455}, {1.15, 0.0155613}, {1.155, 0.0134192}, {1.16, 0.0115723},
 {1.165, 0.00997972}, {1.17, 0.00860649}, {1.175, 0.00742234}, {1.18, 0.00640124},
 {1.185, 0.00552071}, {1.19, 0.00476139}, {1.195, 0.00410658}, {1.2, 0.00354188},
 {1.205, 0.00305489}, {1.21, 0.0026349}, {1.215, 0.00227269}, {1.22, 0.00196031},
 {1.225, 0.00169089}, {1.23, 0.00145853}, {1.235, 0.00125811}, {1.24, 0.00108526},
 {1.245, 0.000936163}, {1.25, 0.000807566}, {1.255, 0.000696645}, {1.26, 0.000600969},
 {1.265, 0.000518441}, {1.27, 0.000447253}, {1.275, 0.000385846}, {1.28, 0.000332876},
 {1.285, 0.000287181}, {1.29, 0.000247763}, {1.295, 0.000213759}, {1.3, 0.000184424},
 {1.305, 0.000159117}, {1.31, 0.000137285}, {1.315, 0.000118451}, {1.32, 0.000102201},
 {1.325, 0.0000881823}, {1.33, 0.0000760875}, {1.335, 0.0000656524},
 {1.34, 0.0000566493}, {1.345, 0.0000488815}, {1.35, 0.0000421794},
 {1.355, 0.0000363967}, {1.36, 0.0000314072}, {1.365, 0.0000271021},
 {1.37, 0.0000233874}, {1.375, 0.0000201822}, {1.38, 0.0000174164},
 {1.385, 0.0000150299}, {1.39, 0.0000129705}, {1.395, 0.0000111935},
 {1.4, 9.66003×10^{-6} }, {1.405, 8.33677×10^{-6} }, {1.41, 7.19486×10^{-6} },
 {1.415, 6.20944×10^{-6} }, {1.42, 5.35905×10^{-6} }, {1.425, 4.62518×10^{-6} },
 {1.43, 3.99185×10^{-6} }, {1.435, 3.44529×10^{-6} }, {1.44, 2.9736×10^{-6} },
 {1.445, 2.56652×10^{-6} }, {1.45, 2.21519×10^{-6} }, {1.455, 1.91198×10^{-6} },
 {1.46, 1.65029×10^{-6} }, {1.465, 1.42444×10^{-6} }, {1.47, 1.22951×10^{-6} },
 {1.475, 1.06127×10^{-6} }, {1.48, 9.16055×10^{-7} }, {1.485, 7.90722×10^{-7} },
 {1.49, 6.82545×10^{-7} }, {1.495, 5.89174×10^{-7} }, {1.5, 5.08582×10^{-7} },
 {1.505, 4.39019×10^{-7} }, {1.51, 3.78974×10^{-7} }, {1.515, 3.27146×10^{-7} },
 {1.52, 2.82409×10^{-7} }, {1.525, 2.43792×10^{-7} }, {1.53, 2.10458×10^{-7} },
 {1.535, 1.81683×10^{-7} }, {1.54, 1.56845×10^{-7} }, {1.545, 1.35403×10^{-7} },
 {1.55, 1.16894×10^{-7} }, {1.555, 1.00916×10^{-7} }, {1.56, 8.71235×10^{-8} },
 {1.565, 7.52164×10^{-8} }, {1.57, 6.49374×10^{-8} }, {1.575, 5.60636×10^{-8} },
 {1.58, 4.84029×10^{-8} }, {1.585, 4.17895×10^{-8} }, {1.59, 3.608×10^{-8} }, {1.595, 3.11509×10^{-8} },
 {1.6, 2.68954×10^{-8} }, {1.605, 2.32215×10^{-8} }, {1.61, 2.00496×10^{-8} },
 {1.615, 1.73112×10^{-8} }, {1.62, 1.49469×10^{-8} }, {1.625, 1.29057×10^{-8} },
 {1.63, 1.11433×10^{-8} }, {1.635, 9.62169×10^{-9} }, {1.64, 8.30792×10^{-9} },
 {1.645, 7.17361×10^{-9} }, {1.65, 6.19422×10^{-9} }, {1.655, 5.3486×10^{-9} },
 {1.66, 4.61846×10^{-9} }, {1.665, 3.98803×10^{-9} }, {1.67, 3.44369×10^{-9} },
 {1.675, 2.97367×10^{-9} }, {1.68, 2.56782×10^{-9} }, {1.685, 2.21739×10^{-9} },
 {1.69, 1.9148×10^{-9} }, {1.695, 1.65351×10^{-9} }, {1.7, 1.42789×10^{-9} }, {1.705, 1.23307×10^{-9} },
 {1.71, 1.06483×10^{-9} }, {1.715, 9.19563×10^{-10} }, {1.72, 7.94117×10^{-10} },
 {1.725, 6.8579×10^{-10} }, {1.73, 5.92245×10^{-10} }, {1.735, 5.11464×10^{-10} },
 {1.74, 4.41705×10^{-10} }, {1.745, 3.81464×10^{-10} }, {1.75, 3.29442×10^{-10} },
 {1.755, 2.84516×10^{-10} }, {1.76, 2.45719×10^{-10} }, {1.765, 2.12214×10^{-10} },
 {1.77, 1.83279×10^{-10} }, {1.775, 1.5829×10^{-10} }, {1.78, 1.3671×10^{-10} },
 {1.785, 1.18073×10^{-10} }, {1.79, 1.01977×10^{-10} }, {1.795, 8.8076×10^{-11} },
 {1.8, 7.60706×10^{-11} }, {1.805, 6.57021×10^{-11} }, {1.81, 5.67473×10^{-11} },
 {1.815, 4.90134×10^{-11} }, {1.82, 4.23338×10^{-11} }, {1.825, 3.65648×10^{-11} },
 {1.83, 3.15822×10^{-11} }, {1.835, 2.72787×10^{-11} }, {1.84, 2.35619×10^{-11} },
 {1.845, 2.03516×10^{-11} }, {1.85, 1.75788×10^{-11} }, {1.855, 1.5184×10^{-11} },
 {1.86, 1.31155×10^{-11} }, {1.865, 1.13288×10^{-11} }, {1.87, 9.78565×10^{-12} },

$\{1.875, 8.45274 \times 10^{-12}\}$, $\{1.88, 7.30143 \times 10^{-12}\}$, $\{1.885, 6.30698 \times 10^{-12}\}$,
 $\{1.89, 5.44802 \times 10^{-12}\}$, $\{1.895, 4.70607 \times 10^{-12}\}$, $\{1.9, 4.0652 \times 10^{-12}\}$,
 $\{1.905, 3.51162 \times 10^{-12}\}$, $\{1.91, 3.03345 \times 10^{-12}\}$, $\{1.915, 2.6204 \times 10^{-12}\}$,
 $\{1.92, 2.26362 \times 10^{-12}\}$, $\{1.925, 1.95542 \times 10^{-12}\}$, $\{1.93, 1.6892 \times 10^{-12}\}$,
 $\{1.935, 1.45923 \times 10^{-12}\}$, $\{1.94, 1.26058 \times 10^{-12}\}$, $\{1.945, 1.08698 \times 10^{-12}\}$,
 $\{1.95, 9.40748 \times 10^{-13}\}$, $\{1.955, 8.12696 \times 10^{-13}\}$, $\{1.96, 7.0208 \times 10^{-13}\}$,
 $\{1.965, 6.06523 \times 10^{-13}\}$, $\{1.97, 5.23975 \times 10^{-13}\}$, $\{1.975, 4.52665 \times 10^{-13}\}$,
 $\{1.98, 3.91063 \times 10^{-13}\}$, $\{1.985, 3.37846 \times 10^{-13}\}$, $\{1.99, 2.91872 \times 10^{-13}\}$,
 $\{1.995, 2.52157 \times 10^{-13}\}$, $\{2., 2.17847 \times 10^{-13}\}$, $\{2.005, 1.88206 \times 10^{-13}\}$,
 $\{2.01, 1.62599 \times 10^{-13}\}$, $\{2.015, 1.40478 \times 10^{-13}\}$, $\{2.02, 1.21366 \times 10^{-13}\}$,
 $\{2.025, 1.04856 \times 10^{-13}\}$, $\{2.03, 9.05917 \times 10^{-14}\}$, $\{2.035, 7.82685 \times 10^{-14}\}$,
 $\{2.04, 6.76221 \times 10^{-14}\}$, $\{2.045, 5.84242 \times 10^{-14}\}$, $\{2.05, 5.04777 \times 10^{-14}\}$,
 $\{2.055, 4.36123 \times 10^{-14}\}$, $\{2.06, 3.76809 \times 10^{-14}\}$, $\{2.065, 3.25563 \times 10^{-14}\}$,
 $\{2.07, 2.81289 \times 10^{-14}\}$, $\{2.075, 2.43037 \times 10^{-14}\}$, $\{2.08, 2.09908 \times 10^{-14}\}$,
 $\{2.085, 1.81434 \times 10^{-14}\}$, $\{2.09, 1.56764 \times 10^{-14}\}$, $\{2.095, 1.35449 \times 10^{-14}\}$,
 $\{2.1, 1.17033 \times 10^{-14}\}$, $\{2.105, 1.01121 \times 10^{-14}\}$, $\{2.11, 8.73732 \times 10^{-15}\}$,
 $\{2.115, 7.54949 \times 10^{-15}\}$, $\{2.12, 6.52318 \times 10^{-15}\}$, $\{2.125, 5.63643 \times 10^{-15}\}$,
 $\{2.13, 4.87024 \times 10^{-15}\}$, $\{2.135, 4.20823 \times 10^{-15}\}$, $\{2.14, 3.63623 \times 10^{-15}\}$,
 $\{2.145, 3.14199 \times 10^{-15}\}$, $\{2.15, 2.71494 \times 10^{-15}\}$, $\{2.155, 2.34595 \times 10^{-15}\}$,
 $\{2.16, 2.02712 \times 10^{-15}\}$, $\{2.165, 1.75163 \times 10^{-15}\}$, $\{2.17, 1.51359 \times 10^{-15}\}$,
 $\{2.175, 1.30791 \times 10^{-15}\}$, $\{2.18, 1.13018 \times 10^{-15}\}$, $\{2.185, 9.76604 \times 10^{-16}\}$,
 $\{2.19, 8.43904 \times 10^{-16}\}$, $\{2.195, 7.29239 \times 10^{-16}\}$, $\{2.2, 6.30158 \times 10^{-16}\}$,
 $\{2.205, 5.44541 \times 10^{-16}\}$, $\{2.21, 4.70559 \times 10^{-16}\}$, $\{2.215, 4.06631 \times 10^{-16}\}$,
 $\{2.22, 3.51309 \times 10^{-16}\}$, $\{2.225, 3.03654 \times 10^{-16}\}$, $\{2.23, 2.62404 \times 10^{-16}\}$,
 $\{2.235, 2.26759 \times 10^{-16}\}$, $\{2.24, 1.95958 \times 10^{-16}\}$, $\{2.245, 1.69341 \times 10^{-16}\}$,
 $\{2.25, 1.4634 \times 10^{-16}\}$, $\{2.255, 1.26464 \times 10^{-16}\}$, $\{2.26, 1.09288 \times 10^{-16}\}$,
 $\{2.265, 9.44449 \times 10^{-17}\}$, $\{2.27, 8.16184 \times 10^{-17}\}$, $\{2.275, 7.05342 \times 10^{-17}\}$,
 $\{2.28, 6.09556 \times 10^{-17}\}$, $\{2.285, 5.2678 \times 10^{-17}\}$, $\{2.29, 4.55248 \times 10^{-17}\}$,
 $\{2.295, 3.9343 \times 10^{-17}\}$, $\{2.3, 3.40009 \times 10^{-17}\}$, $\{2.305, 2.93842 \times 10^{-17}\}$,
 $\{2.31, 2.53945 \times 10^{-17}\}$, $\{2.315, 2.19467 \times 10^{-17}\}$, $\{2.32, 1.8967 \times 10^{-17}\}$,
 $\{2.325, 1.6392 \times 10^{-17}\}$, $\{2.33, 1.41666 \times 10^{-17}\}$, $\{2.335, 1.22434 \times 10^{-17}\}$,
 $\{2.34, 1.05813 \times 10^{-17}\}$, $\{2.345, 9.14493 \times 10^{-18}\}$, $\{2.35, 7.96356 \times 10^{-18}\}$,
 $\{2.355, 6.83073 \times 10^{-18}\}$, $\{2.36, 5.90355 \times 10^{-18}\}$, $\{2.365, 5.10224 \times 10^{-18}\}$,
 $\{2.37, 4.40972 \times 10^{-18}\}$, $\{2.375, 3.81121 \times 10^{-18}\}$, $\{2.38, 3.29395 \times 10^{-18}\}$,
 $\{2.385, 2.84691 \times 10^{-18}\}$, $\{2.39, 2.46054 \times 10^{-18}\}$, $\{2.395, 2.12662 \times 10^{-18}\}$,
 $\{2.4, 1.83803 \times 10^{-18}\}$, $\{2.405, 1.5886 \times 10^{-18}\}$, $\{2.41, 1.37303 \times 10^{-18}\}$,
 $\{2.415, 1.18672 \times 10^{-18}\}$, $\{2.42, 1.02569 \times 10^{-18}\}$, $\{2.425, 8.86519 \times 10^{-19}\}$,
 $\{2.43, 7.66233 \times 10^{-19}\}$, $\{2.435, 6.6227 \times 10^{-19}\}$, $\{2.44, 5.72416 \times 10^{-19}\}$,
 $\{2.445, 4.94755 \times 10^{-19}\}$, $\{2.45, 4.27632 \times 10^{-19}\}$, $\{2.455, 3.69617 \times 10^{-19}\}$,
 $\{2.46, 3.19474 \times 10^{-19}\}$, $\{2.465, 2.76135 \times 10^{-19}\}$, $\{2.47, 2.38676 \times 10^{-19}\}$,
 $\{2.475, 2.06299 \times 10^{-19}\}$, $\{2.48, 1.78315 \times 10^{-19}\}$, $\{2.485, 1.54126 \times 10^{-19}\}$,
 $\{2.49, 1.33222 \times 10^{-19}\}$, $\{2.495, 1.15152 \times 10^{-19}\}$, $\{2.5, 9.95334 \times 10^{-20}\}$

```
ListPlot[Table[{r, c[r]}, {r, 1. + $MachineEpsilon, 2.5, .005}]]
```



```
plot2 = %;
```

```
KG = A * Exp[-x];
```

```
N[KG]
```

```
1.33575
```

```
VG = 2 * Sqrt[-Bminus * A] * x;
```

```
AG = -A0;
```

```
N[AG]
```

```
51.8455
```

```
BG = -A1;
```

```
N[BG]
```

```
-60.2777
```

```
zG = x;
```

```
N[zG]
```

```
28.7513
```

```
Table[{r, cGMSAIn[r]}, {r, 0.000001, 0.999999999999, .005}]]
```

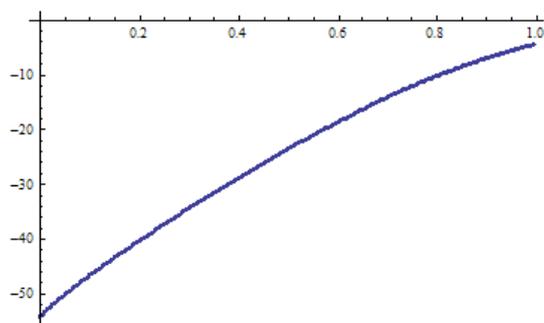
```
{{1. × 10-6, -54.2775}, {0.005001, -53.8093}, {0.010001, -53.3563}, {0.015001, -52.9160},
{0.020001, -52.4896}, {0.025001, -52.0733}, {0.030001, -51.6669}, {0.035001, -51.2696},
{0.040001, -50.8803}, {0.045001, -50.4984}, {0.050001, -50.1231}, {0.055001, -49.7539},
{0.060001, -49.3902}, {0.065001, -49.0314}, {0.070001, -48.6773}, {0.075001, -48.3273},
{0.080001, -47.9811}, {0.085001, -47.6384}, {0.090001, -47.2989}, {0.095001, -46.9624},
{0.100001, -46.6285}, {0.105001, -46.2972}, {0.110001, -45.9682}, {0.115001, -45.6414},
{0.120001, -45.3166}, {0.125001, -44.9936}, {0.130001, -44.6724}, {0.135001, -44.3529},
{0.140001, -44.0348}, {0.145001, -43.7182}, {0.150001, -43.403}, {0.155001, -43.0891},
{0.160001, -42.7764}, {0.165001, -42.4649}, {0.170001, -42.1545}, {0.175001, -41.8451},
{0.180001, -41.5368}, {0.185001, -41.2295}, {0.190001, -40.9231}, {0.195001, -40.6177},
{0.200001, -40.3131}, {0.205001, -40.0094}, {0.210001, -39.7066}, {0.215001, -39.4046},
{0.220001, -39.1034}, {0.225001, -38.803}, {0.230001, -38.5034}, {0.235001, -38.2046},
```

```

{0.240001, -37.9065}, {0.245001, -37.6092}, {0.250001, -37.3126}, {0.255001, -37.0168},
{0.260001, -36.7217}, {0.265001, -36.4273}, {0.270001, -36.1336}, {0.275001, -35.8407},
{0.280001, -35.5485}, {0.285001, -35.2571}, {0.290001, -34.9663}, {0.295001, -34.6763},
{0.300001, -34.387}, {0.305001, -34.0984}, {0.310001, -33.8106}, {0.315001, -33.5235},
{0.320001, -33.2371}, {0.325001, -32.9515}, {0.330001, -32.6666}, {0.335001, -32.3824},
{0.340001, -32.099}, {0.345001, -31.8164}, {0.350001, -31.5345}, {0.355001, -31.2534},
{0.360001, -30.9731}, {0.365001, -30.6935}, {0.370001, -30.4147}, {0.375001, -30.1367},
{0.380001, -29.8595}, {0.385001, -29.5831}, {0.390001, -29.3075}, {0.395001, -29.0327},
{0.400001, -28.7588}, {0.405001, -28.4856}, {0.410001, -28.2133}, {0.415001, -27.9419},
{0.420001, -27.6713}, {0.425001, -27.4015}, {0.430001, -27.1327}, {0.435001, -26.8647},
{0.440001, -26.5975}, {0.445001, -26.3313}, {0.450001, -26.0659}, {0.455001, -25.8015},
{0.460001, -25.538}, {0.465001, -25.2754}, {0.470001, -25.0137}, {0.475001, -24.7529},
{0.480001, -24.4931}, {0.485001, -24.2343}, {0.490001, -23.9764}, {0.495001, -23.7195},
{0.500001, -23.4635}, {0.505001, -23.2086}, {0.510001, -22.9546}, {0.515001, -22.7017},
{0.520001, -22.4497}, {0.525001, -22.1988}, {0.530001, -21.9489}, {0.535001, -21.7001},
{0.540001, -21.4523}, {0.545001, -21.2055}, {0.550001, -20.9598}, {0.555001, -20.7152},
{0.560001, -20.4717}, {0.565001, -20.2293}, {0.570001, -19.9879}, {0.575001, -19.7477},
{0.580001, -19.5086}, {0.585001, -19.2706}, {0.590001, -19.0337}, {0.595001, -18.798},
{0.600001, -18.5635}, {0.605001, -18.3301}, {0.610001, -18.0979}, {0.615001, -17.8668},
{0.620001, -17.637}, {0.625001, -17.4083}, {0.630001, -17.1809}, {0.635001, -16.9547},
{0.640001, -16.7297}, {0.645001, -16.5059}, {0.650001, -16.2834}, {0.655001, -16.0622},
{0.660001, -15.8422}, {0.665001, -15.6234}, {0.670001, -15.406}, {0.675001, -15.1898},
{0.680001, -14.975}, {0.685001, -14.7614}, {0.690001, -14.5492}, {0.695001, -14.3383},
{0.700001, -14.1287}, {0.705001, -13.9205}, {0.710001, -13.7137}, {0.715001, -13.5082},
{0.720001, -13.3041}, {0.725001, -13.1013}, {0.730001, -12.9}, {0.735001, -12.7},
{0.740001, -12.5015}, {0.745001, -12.3044}, {0.750001, -12.1087}, {0.755001, -11.9144},
{0.760001, -11.7217}, {0.765001, -11.5303}, {0.770001, -11.3404}, {0.775001, -11.1521},
{0.780001, -10.9651}, {0.785001, -10.7797}, {0.790001, -10.5958}, {0.795001, -10.4134},
{0.800001, -10.2325}, {0.805001, -10.0532}, {0.810001, -9.87541}, {0.815001, -9.69916},
{0.820001, -9.52448}, {0.825001, -9.35136}, {0.830001, -9.17983}, {0.835001, -9.00988},
{0.840001, -8.84153}, {0.845001, -8.67479}, {0.850001, -8.50967}, {0.855001, -8.34617},
{0.860001, -8.18431}, {0.865001, -8.0241}, {0.870001, -7.86554}, {0.875001, -7.70865},
{0.880001, -7.55343}, {0.885001, -7.39989}, {0.890001, -7.24805}, {0.895001, -7.09791},
{0.900001, -6.94948}, {0.905001, -6.80278}, {0.910001, -6.6578}, {0.915001, -6.51457},
{0.920001, -6.37309}, {0.925001, -6.23337}, {0.930001, -6.09543}, {0.935001, -5.95926},
{0.940001, -5.82488}, {0.945001, -5.69231}, {0.950001, -5.56154}, {0.955001, -5.4326},
{0.960001, -5.30549}, {0.965001, -5.18022}, {0.970001, -5.05681}, {0.975001, -4.93525},
{0.980001, -4.81558}, {0.985001, -4.69779}, {0.990001, -4.5819}, {0.995001, -4.46792}

```

```
ListPlot[Table[{r, cGMSAIn[r]}, {r, 0.000001, 0.99999999999, .005}]]
```



```
plot3 = %;
```

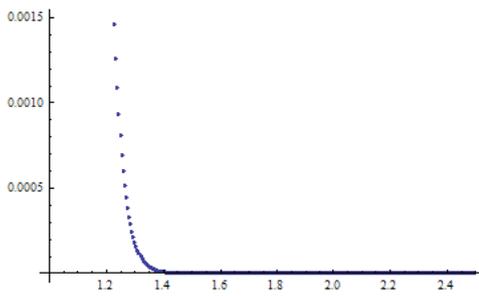
```
cGMSAOut[r_] := KG * Exp[-zG * (r - 1)] / r
```

```
Table[{r, cGMSAOut[r]}, {r, 1. + $MachineEpsilon, 2.5, .005}]
```

{1., 1.33575}, {1.005, 1.15113}, {1.01, 0.992058}, {1.015, 0.854988}, {1.02, 0.736874},
 {1.025, 0.635092}, {1.03, 0.547382}, {1.035, 0.471796}, {1.04, 0.406658},
 {1.045, 0.35052}, {1.05, 0.30214}, {1.055, 0.260442}, {1.06, 0.224505}, {1.065, 0.19353},
 {1.07, 0.166833}, {1.075, 0.143822}, {1.08, 0.123987}, {1.085, 0.10689},
 {1.09, 0.0921528}, {1.095, 0.079449}, {1.1, 0.0684979}, {1.105, 0.0590575},
 {1.11, 0.0509192}, {1.115, 0.0439033}, {1.12, 0.0378548}, {1.125, 0.0326403},
 {1.13, 0.0281446}, {1.135, 0.0242886}, {1.14, 0.0209268}, {1.145, 0.0180455},
 {1.15, 0.0155613}, {1.155, 0.0134192}, {1.16, 0.0115723}, {1.165, 0.00997972},
 {1.17, 0.00860649}, {1.175, 0.00742234}, {1.18, 0.00640124}, {1.185, 0.00552071},
 {1.19, 0.00476139}, {1.195, 0.00410658}, {1.2, 0.00354188}, {1.205, 0.00305489},
 {1.21, 0.0026349}, {1.215, 0.00227269}, {1.22, 0.00196031}, {1.225, 0.00169089},
 {1.23, 0.00145853}, {1.235, 0.00125811}, {1.24, 0.00108526}, {1.245, 0.000936163},
 {1.25, 0.000807566}, {1.255, 0.000696645}, {1.26, 0.000600969}, {1.265, 0.000518441},
 {1.27, 0.000447253}, {1.275, 0.000385846}, {1.28, 0.000332876}, {1.285, 0.000287181},
 {1.29, 0.000247763}, {1.295, 0.000213759}, {1.3, 0.000184424}, {1.305, 0.000159117},
 {1.31, 0.000137285}, {1.315, 0.000118451}, {1.32, 0.000102201}, {1.325, 0.0000881823},
 {1.33, 0.0000760875}, {1.335, 0.0000656524}, {1.34, 0.0000566493}, {1.345, 0.0000488815},
 {1.35, 0.0000421794}, {1.355, 0.0000363967}, {1.36, 0.0000314072}, {1.365, 0.0000271021},
 {1.37, 0.0000233874}, {1.375, 0.0000201822}, {1.38, 0.0000174164}, {1.385, 0.0000150299},
 {1.39, 0.0000129705}, {1.395, 0.0000111935}, {1.4, 9.66003×10^{-6} }, {1.405, 8.33677×10^{-6} },
 {1.41, 7.19486×10^{-6} }, {1.415, 6.20944×10^{-6} }, {1.42, 5.35905×10^{-6} }, {1.425, 4.62518×10^{-6} },
 {1.43, 3.99185×10^{-6} }, {1.435, 3.44529×10^{-6} }, {1.44, 2.9736×10^{-6} }, {1.445, 2.56652×10^{-6} },
 {1.45, 2.21519×10^{-6} }, {1.455, 1.91198×10^{-6} }, {1.46, 1.65029×10^{-6} }, {1.465, 1.42444×10^{-6} },
 {1.47, 1.22951×10^{-6} }, {1.475, 1.06127×10^{-6} }, {1.48, 9.16055×10^{-7} }, {1.485, 7.90722×10^{-7} },
 {1.49, 6.82545×10^{-7} }, {1.495, 5.89174×10^{-7} }, {1.5, 5.08582×10^{-7} }, {1.505, 4.39019×10^{-7} },
 {1.51, 3.78974×10^{-7} }, {1.515, 3.27146×10^{-7} }, {1.52, 2.82409×10^{-7} }, {1.525, 2.43792×10^{-7} },
 {1.53, 2.10458×10^{-7} }, {1.535, 1.81683×10^{-7} }, {1.54, 1.56845×10^{-7} }, {1.545, 1.35403×10^{-7} },
 {1.55, 1.16894×10^{-7} }, {1.555, 1.00916×10^{-7} }, {1.56, 8.71235×10^{-8} }, {1.565, 7.52164×10^{-8} },
 {1.57, 6.49374×10^{-8} }, {1.575, 5.60636×10^{-8} }, {1.58, 4.84029×10^{-8} }, {1.585, 4.17895×10^{-8} },
 {1.59, 3.608×10^{-8} }, {1.595, 3.11509×10^{-8} }, {1.6, 2.68954×10^{-8} }, {1.605, 2.32215×10^{-8} },
 {1.61, 2.00496×10^{-8} }, {1.615, 1.73112×10^{-8} }, {1.62, 1.49469×10^{-8} }, {1.625, 1.29057×10^{-8} },
 {1.63, 1.11433×10^{-8} }, {1.635, 9.62169×10^{-9} }, {1.64, 8.30792×10^{-9} }, {1.645, 7.17361×10^{-9} },
 {1.65, 6.19422×10^{-9} }, {1.655, 5.3486×10^{-9} }, {1.66, 4.61846×10^{-9} }, {1.665, 3.98803×10^{-9} },
 {1.67, 3.44369×10^{-9} }, {1.675, 2.97367×10^{-9} }, {1.68, 2.56782×10^{-9} }, {1.685, 2.21739×10^{-9} },
 {1.69, 1.9148×10^{-9} }, {1.695, 1.65351×10^{-9} }, {1.7, 1.42789×10^{-9} }, {1.705, 1.23307×10^{-9} },
 {1.71, 1.06483×10^{-9} }, {1.715, 9.19563×10^{-10} }, {1.72, 7.94117×10^{-10} },
 {1.725, 6.8579×10^{-10} }, {1.73, 5.92245×10^{-10} }, {1.735, 5.11464×10^{-10} },
 {1.74, 4.41705×10^{-10} }, {1.745, 3.81464×10^{-10} }, {1.75, 3.29442×10^{-10} },
 {1.755, 2.84516×10^{-10} }, {1.76, 2.45719×10^{-10} }, {1.765, 2.12214×10^{-10} },
 {1.77, 1.83279×10^{-10} }, {1.775, 1.5829×10^{-10} }, {1.78, 1.3671×10^{-10} }, {1.785, 1.18073×10^{-10} },
 {1.79, 1.01977×10^{-10} }, {1.795, 8.8076×10^{-11} }, {1.8, 7.60706×10^{-11} }, {1.805, 6.57021×10^{-11} },
 {1.81, 5.67473×10^{-11} }, {1.815, 4.90134×10^{-11} }, {1.82, 4.23338×10^{-11} },
 {1.825, 3.65648×10^{-11} }, {1.83, 3.15822×10^{-11} }, {1.835, 2.72787×10^{-11} },
 {1.84, 2.35619×10^{-11} }, {1.845, 2.03516×10^{-11} }, {1.85, 1.75788×10^{-11} },
 {1.855, 1.5184×10^{-11} }, {1.86, 1.31155×10^{-11} }, {1.865, 1.13288×10^{-11} },
 {1.87, 9.78565×10^{-12} }, {1.875, 8.45274×10^{-12} }, {1.88, 7.30143×10^{-12} },
 {1.885, 6.30698×10^{-12} }, {1.89, 5.44802×10^{-12} }, {1.895, 4.70607×10^{-12} },
 {1.9, 4.0652×10^{-12} }, {1.905, 3.51162×10^{-12} }, {1.91, 3.03345×10^{-12} }, {1.915, 2.6204×10^{-12} },
 {1.92, 2.26362×10^{-12} }, {1.925, 1.95542×10^{-12} }, {1.93, 1.6892×10^{-12} },
 {1.935, 1.45923×10^{-12} }, {1.94, 1.26058×10^{-12} }, {1.945, 1.08898×10^{-12} },
 {1.95, 9.40748×10^{-13} }, {1.955, 8.12696×10^{-13} }, {1.96, 7.0208×10^{-13} },
 {1.965, 6.06523×10^{-13} }, {1.97, 5.23975×10^{-13} }, {1.975, 4.52665×10^{-13} },
 {1.98, 3.91863×10^{-13} }, {1.985, 3.37846×10^{-13} }, {1.99, 2.91872×10^{-13} },

$\{1.995, 2.52157 \times 10^{-13}\}$, $\{2., 2.17847 \times 10^{-13}\}$, $\{2.005, 1.88206 \times 10^{-13}\}$, $\{2.01, 1.62599 \times 10^{-13}\}$,
 $\{2.015, 1.40478 \times 10^{-13}\}$, $\{2.02, 1.21366 \times 10^{-13}\}$, $\{2.025, 1.04856 \times 10^{-13}\}$,
 $\{2.03, 9.05917 \times 10^{-14}\}$, $\{2.035, 7.82685 \times 10^{-14}\}$, $\{2.04, 6.76221 \times 10^{-14}\}$,
 $\{2.045, 5.84242 \times 10^{-14}\}$, $\{2.05, 5.04777 \times 10^{-14}\}$, $\{2.055, 4.36123 \times 10^{-14}\}$,
 $\{2.06, 3.76809 \times 10^{-14}\}$, $\{2.065, 3.25563 \times 10^{-14}\}$, $\{2.07, 2.81289 \times 10^{-14}\}$,
 $\{2.075, 2.43037 \times 10^{-14}\}$, $\{2.08, 2.09988 \times 10^{-14}\}$, $\{2.085, 1.81434 \times 10^{-14}\}$,
 $\{2.09, 1.56764 \times 10^{-14}\}$, $\{2.095, 1.35449 \times 10^{-14}\}$, $\{2.1, 1.17033 \times 10^{-14}\}$,
 $\{2.105, 1.01121 \times 10^{-14}\}$, $\{2.11, 8.73732 \times 10^{-15}\}$, $\{2.115, 7.54949 \times 10^{-15}\}$,
 $\{2.12, 6.52318 \times 10^{-15}\}$, $\{2.125, 5.63643 \times 10^{-15}\}$, $\{2.13, 4.87024 \times 10^{-15}\}$,
 $\{2.135, 4.20823 \times 10^{-15}\}$, $\{2.14, 3.63623 \times 10^{-15}\}$, $\{2.145, 3.14199 \times 10^{-15}\}$,
 $\{2.15, 2.71494 \times 10^{-15}\}$, $\{2.155, 2.34595 \times 10^{-15}\}$, $\{2.16, 2.02712 \times 10^{-15}\}$,
 $\{2.165, 1.75163 \times 10^{-15}\}$, $\{2.17, 1.51359 \times 10^{-15}\}$, $\{2.175, 1.30791 \times 10^{-15}\}$,
 $\{2.18, 1.13018 \times 10^{-15}\}$, $\{2.185, 9.76604 \times 10^{-16}\}$, $\{2.19, 8.43904 \times 10^{-16}\}$,
 $\{2.195, 7.29239 \times 10^{-16}\}$, $\{2.2, 6.30158 \times 10^{-16}\}$, $\{2.205, 5.44541 \times 10^{-16}\}$,
 $\{2.21, 4.70559 \times 10^{-16}\}$, $\{2.215, 4.06631 \times 10^{-16}\}$, $\{2.22, 3.51389 \times 10^{-16}\}$,
 $\{2.225, 3.03654 \times 10^{-16}\}$, $\{2.23, 2.62404 \times 10^{-16}\}$, $\{2.235, 2.26759 \times 10^{-16}\}$,
 $\{2.24, 1.95958 \times 10^{-16}\}$, $\{2.245, 1.69941 \times 10^{-16}\}$, $\{2.25, 1.4634 \times 10^{-16}\}$,
 $\{2.255, 1.26464 \times 10^{-16}\}$, $\{2.26, 1.09288 \times 10^{-16}\}$, $\{2.265, 9.44449 \times 10^{-17}\}$,
 $\{2.27, 8.16184 \times 10^{-17}\}$, $\{2.275, 7.05342 \times 10^{-17}\}$, $\{2.28, 6.09556 \times 10^{-17}\}$,
 $\{2.285, 5.2678 \times 10^{-17}\}$, $\{2.29, 4.55248 \times 10^{-17}\}$, $\{2.295, 3.9343 \times 10^{-17}\}$, $\{2.3, 3.40009 \times 10^{-17}\}$,
 $\{2.305, 2.93842 \times 10^{-17}\}$, $\{2.31, 2.53945 \times 10^{-17}\}$, $\{2.315, 2.19467 \times 10^{-17}\}$,
 $\{2.32, 1.8967 \times 10^{-17}\}$, $\{2.325, 1.6392 \times 10^{-17}\}$, $\{2.33, 1.41666 \times 10^{-17}\}$, $\{2.335, 1.22434 \times 10^{-17}\}$,
 $\{2.34, 1.05813 \times 10^{-17}\}$, $\{2.345, 9.14493 \times 10^{-18}\}$, $\{2.35, 7.90356 \times 10^{-18}\}$,
 $\{2.355, 6.83073 \times 10^{-18}\}$, $\{2.36, 5.90355 \times 10^{-18}\}$, $\{2.365, 5.10224 \times 10^{-18}\}$,
 $\{2.37, 4.40972 \times 10^{-18}\}$, $\{2.375, 3.81121 \times 10^{-18}\}$, $\{2.38, 3.29395 \times 10^{-18}\}$,
 $\{2.385, 2.84691 \times 10^{-18}\}$, $\{2.39, 2.46054 \times 10^{-18}\}$, $\{2.395, 2.12662 \times 10^{-18}\}$,
 $\{2.4, 1.83803 \times 10^{-18}\}$, $\{2.405, 1.5886 \times 10^{-18}\}$, $\{2.41, 1.37303 \times 10^{-18}\}$,
 $\{2.415, 1.18672 \times 10^{-18}\}$, $\{2.42, 1.02569 \times 10^{-18}\}$, $\{2.425, 8.86519 \times 10^{-19}\}$,
 $\{2.43, 7.66233 \times 10^{-19}\}$, $\{2.435, 6.6227 \times 10^{-19}\}$, $\{2.44, 5.72416 \times 10^{-19}\}$,
 $\{2.445, 4.94755 \times 10^{-19}\}$, $\{2.45, 4.27632 \times 10^{-19}\}$, $\{2.455, 3.69617 \times 10^{-19}\}$,
 $\{2.46, 3.19474 \times 10^{-19}\}$, $\{2.465, 2.76135 \times 10^{-19}\}$, $\{2.47, 2.38676 \times 10^{-19}\}$,
 $\{2.475, 2.06299 \times 10^{-19}\}$, $\{2.48, 1.78315 \times 10^{-19}\}$, $\{2.485, 1.54128 \times 10^{-19}\}$,
 $\{2.49, 1.33222 \times 10^{-19}\}$, $\{2.495, 1.15152 \times 10^{-19}\}$, $\{2.5, 9.95334 \times 10^{-20}\}$

```
ListPlot[Table[{r, cGMSAOut[r]}, {r, 1. + $MachineEpsilon, 2.5, .005}]]
```



```
plot4 = %;
```

(* Este bloque sirve para mostrar que las identificaciones entre las cantidades que se calcularon con la RFA y las funciones de la GMSA satisfacen el sistema de ecuaciones no lineales acopladas de esta teoría *)

```
a := AG;
```

```
b := BG;
```

```
K := KG;
```

```
v := VG;
```

```
z := zG;
```

$$y := a \left(1 + \frac{1}{2} \eta \right) + b + K + \left(\frac{v}{z} \right) (1 - \text{Exp}[-z]) + \left(\frac{v^2}{2 z^2 * K * \text{Exp}[z]} \right) (\text{Cosh}[z] - 1);$$

$$y_1 := a (1 + 2 \eta) + 2 b - K * z + v * \text{Exp}[-z] + \left(\frac{v^2}{2 z * K * \text{Exp}[z]} \right) \text{Sinh}[z];$$

$$y_2 := 6 a * \eta + 2 b + K * z^2 - v * z * \text{Exp}[-z] + \left(\frac{v^2}{2 * K * \text{Exp}[z]} \right) \text{Cosh}[z];$$

$$l_1 := 24 * \eta * y^2;$$

```
N[l1]
```

```
380.961
```

$$l_2 := -4 b + 2 * v * z - \frac{v^2}{K * \text{Exp}[z]};$$

```
N[l2]
```

```
380.961
```

$$l_3 := 24 \eta (y_1^2 - 2 y * y_2);$$

```
N[l3]
```

```
-114.996.
```

$$l_4 := 24 \eta * a - 2 * v * z^3 + \frac{v^2}{z^2 * K * \text{Exp}[z]};$$

```
N[l4]
```

```
-114.996.
```

```
l5 := a;
```

```
N[l5]
```

```
51.8455
```

$$l_6 := 1 + a (2 \eta^2 + 8 \eta) + 6 \eta b + \frac{12 \eta}{z} \left(1 - \frac{2}{z^2} + \frac{2(z+1)}{z^2 * \text{Exp}[z]} \right) * v + \frac{6 \eta}{K * z^2 * \text{Exp}[z]} \left(\frac{2}{z} \text{Sinh}[z] - \frac{2}{z^2} \text{Cosh}[z] + \frac{2 - z^2}{z^2} \right) * v^2 - \left(24 \eta * K \frac{z+1}{z^2} \right);$$

```
N[l6]
```

```
51.8455
```

■ Ejemplo $\text{eta}_i = \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9\}$

(Nota: en eta_i se debe sustituir el valor explícito de i en la siguiente celda).

Este programa se desarrolló para cada uno de los valores de eta 1,2,3,4,5,6,7,8,9. La primera parte (ejemplo de eta_0) fue dada en la parte anterior. El programa completo para los resultados correspondientes a la RFA se obtiene juntando la siguiente parte 9 veces (y sustituyendo cada vez la eta correspondiente) a la parte de eta_0).

```

eta = etai;

alfa = Aalfaa[eta];

alpha = alfa;

N[alpha]

N[A]

N[x]

N[A * Exp[-x]]

N[A0]

N[A1]

N[Bplus, 20]

N[Bminus, 20]

N[CC, 20]

N[x * (A - sqrt[A^2 + 2 A * CC]), 20]

N[2 * Sqrt[-Bminus * A] * x, 20]

Table[{r, c[r]}, {r, 0.000001, 0.999999999999, .005}]

ListPlot[Table[{r, cGMSAIn[r]}, {r, 0.000001, 0.999999999999, .005}]]

plot5 = %;

c[1] // N

Table[{r, c[r]}, {r, 1. + $MachineEpsilon, 2.5, .005}]

ListPlot[Table[{r, c[r]}, {r, 1. + $MachineEpsilon, 2.5, .005}]]

```

```

plot6 = %;
KG = A * Exp[-κ];
N[KG]
VG = 2 * Sqrt[-Bminus * A] * κ;
AG = -A0;
N[AG]
BG = -A1;
N[BG]
zG = κ;
N[zG]
cGMSAIn[r_] := -(AG + BG * r + η * AG * r^3 / 2 + VG * (1 - Exp[-zG * r]) / (zG * r) + VG^2 * (Cosh[zG * r] - 1) / (2 * KG * zG^2 * Exp[zG] * r))
Table[{r, cGMSAIn[r]}, {r, 0.000001, 0.999999999999, .005}]
ListPlot[Table[{r, cGMSAIn[r]}, {r, 0.000001, 0.999999999999, .005}]]
plot7 = %;
cGMSAOut[r_] := KG * Exp[-zG * (r - 1)] / r
Table[{r, cGMSAOut[r]}, {r, 1. + $MachineEpsilon, 2.5, .005}]
ListPlot[Table[{r, c[r]}, {r, 1. + $MachineEpsilon, 2.5, .005}]]
plot8 = %
a := AG;
b := BG;
K := KG;
v := VG;
z := zG;
y := a (1 + 1/2 η) + b + K + (v/z) (1 - Exp[-z]) + (v^2 / (2 z^2 * K * Exp[z])) (Cosh[z] - 1);
y1 := a (1 + 2 η) + 2 b - K * z + v * Exp[-z] + (v^2 / (2 z * K * Exp[z])) Sinh[z];
y2 := 6 a * η + 2 b + K * z^2 - v * z * Exp[-z] + (v^2 / (2 * K * Exp[z])) Cosh[z];
l1 := 24 * η * y^2;
N[l1]
l2 := -4 b + 2 * v * z - (v^2 / (K * Exp[z]));

```

N[12]

$$l_3 := 24 \eta (y_1^2 - 2 y \star y_2);$$

N[13]

$$l_4 := 24 \eta \star a - 2 \star v \star z^3 + \frac{v^2}{z^2 \star K \star \text{Exp}[z]};$$

N[14]

$$l_5 := a;$$

N[15]

$$l_6 := 1 + a (2 \eta^2 + 8 \eta) + 6 \eta b + \frac{12 \eta}{z} \left(1 - \frac{2}{z^2} + \frac{2(z+1)}{z^2 \star \text{Exp}[z]} \right) \star v + \frac{6 \eta}{K \star z^2 \star \text{Exp}[z]} \left(\frac{2}{z} \text{Sinh}[z] - \frac{2}{z^2} \text{Cosh}[z] + \frac{2-z^2}{z^2} \right) \star v^2 - \left(24 \eta \star K \frac{z+1}{z^2} \right);$$

N[16]

Henderson – Blum (HB)

(\star Introducción de expresiones generales \star)

$$a_{0H} := \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}$$

$$f_{1H} := -\frac{24\eta(1+6\eta+12\eta^2+8\eta^3)}{(1-\eta)(1+2\eta-3\eta^2-4\eta^3+4\eta^4)}$$

$$f_{2H} := 4 \left(1 - \frac{(1-8\eta-2\eta^2)(1+6\eta+12\eta^2+8\eta^3)}{(1-\eta)(1+2\eta-3\eta^2-4\eta^3+4\eta^4)} \right)$$

$$(\star \frac{K_H}{z_H} := -\eta^3 \frac{4-\eta}{(1-\eta)^4} \frac{1}{f_{1H}[\eta]} \star)$$

$$K_H := \frac{\eta^2}{2(1-\eta)^3} + \eta^3 \frac{4-\eta}{(1-\eta)^4} \frac{1}{f_{1H}} \left((1+\eta/2) \left(-\frac{24\eta(1+6\eta+12\eta^2+8\eta^3)}{(1-\eta)(1+2\eta-3\eta^2-4\eta^3+4\eta^4)} \right) + 4 \left(1 - \frac{(1-8\eta-2\eta^2)(1+6\eta+12\eta^2+8\eta^3)}{(1-\eta)(1+2\eta-3\eta^2-4\eta^3+4\eta^4)} \right) \right)$$

$$z_H := \left(\frac{\eta^2}{2(1-\eta)^3} + \eta^3 \frac{4-\eta}{(1-\eta)^4} \frac{1}{f_{1H}} ((1+\eta/2) f_{1H} + f_{2H}) \right) / \left(-\eta^3 \frac{4-\eta}{(1-\eta)^4} \frac{1}{f_{1H}} \right)$$

$$J_{1H} := \frac{1}{z_H} \star \left(-\frac{24\eta(1+6\eta+12\eta^2+8\eta^3)}{(1-\eta)(1+2\eta-3\eta^2-4\eta^3+4\eta^4)} \right);$$

$$j_H := a_{0H} + K_H \star J_{1H}$$

$$S_{0H} := -6\eta \frac{(1+\eta/2)^2}{(1-\eta)^4}$$

$$S_{1H} := \frac{1}{z_H} \left(4 \left(1 - \frac{(1-8\eta-2\eta^2)(1+6\eta+12\eta^2+8\eta^3)}{(1-\eta)(1+2\eta-3\eta^2-4\eta^3+4\eta^4)} \right) \right);$$

$$S_H := S_{0H} + K_H \star S_{1H};$$

$$v_{1H} := \frac{24\eta}{z_H} \frac{1+\eta/2}{(1-\eta)^2} + \frac{24\eta}{z_H^2} \frac{(1-5\eta-5\eta^2)}{(1-\eta)^3};$$

$$v_H := K_H v_{1H};$$

```
(* Introducción de valores numéricos, comenzando con eta0 (y sus resultados) *)
```

```
eta0 = 49/100;
```

```
η = eta0;
```

```
N[a0H]
```

```
57.9495
```

```
N[f1H]
```

```
-175.534
```

```
N[f2H]
```

```
207.011
```

```
N[KH]
```

```
1.30593
```

```
N[zH]
```

```
37.5549
```

```
N[J1H]
```

```
-4.67407
```

```
N[jH]
```

```
51.8455
```

```
N[S0H]
```

```
-67.3605
```

```
N[S1H]
```

```
5.51222
```

```
N[SH]
```

```
-60.1619
```

```
N[v1H]
```

```
1.33228
```

```
N[vH]
```

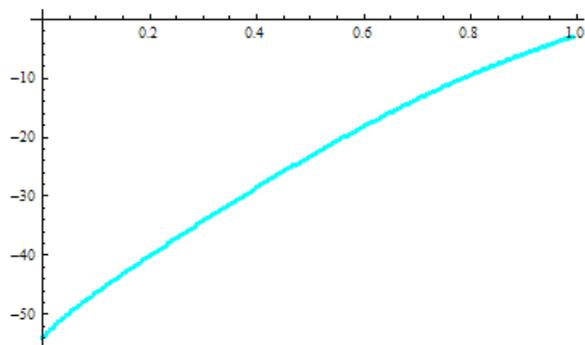
```
1.73987
```

```
cGMSAInH[r_] := -(a0H + S0H*r + η*a0H*r^3/2) - KH (J1H + S1H*r + J1H*r^3/2 + vH*((1 - Exp[-zH*r]) / (zH*r)))
```

$\{1. \times 10^{-6}, -54.1175\}$, $\{0.005001, -53.6162\}$, $\{0.010001, -53.138\}$, $\{0.015001, -52.6802\}$,
 $\{0.020001, -52.24\}$, $\{0.025001, -51.8152\}$, $\{0.030001, -51.4039\}$, $\{0.035001, -51.0045\}$,
 $\{0.040001, -50.6154\}$, $\{0.045001, -50.2355\}$, $\{0.050001, -49.8637\}$, $\{0.055001, -49.499\}$,
 $\{0.060001, -49.1405\}$, $\{0.065001, -48.7877\}$, $\{0.070001, -48.4399\}$, $\{0.075001, -48.0964\}$,
 $\{0.080001, -47.757\}$, $\{0.085001, -47.4211\}$, $\{0.090001, -47.0883\}$, $\{0.095001, -46.7585\}$,
 $\{0.100001, -46.4312\}$, $\{0.105001, -46.1064\}$, $\{0.110001, -45.7836\}$, $\{0.115001, -45.4629\}$,
 $\{0.120001, -45.1439\}$, $\{0.125001, -44.8265\}$, $\{0.130001, -44.5107\}$, $\{0.135001, -44.1963\}$,
 $\{0.140001, -43.8833\}$, $\{0.145001, -43.5714\}$, $\{0.150001, -43.2607\}$, $\{0.155001, -42.951\}$,
 $\{0.160001, -42.6424\}$, $\{0.165001, -42.3347\}$, $\{0.170001, -42.028\}$, $\{0.175001, -41.7221\}$,
 $\{0.180001, -41.417\}$, $\{0.185001, -41.1128\}$, $\{0.190001, -40.8093\}$, $\{0.195001, -40.5066\}$,
 $\{0.200001, -40.2046\}$, $\{0.205001, -39.9033\}$, $\{0.210001, -39.6026\}$, $\{0.215001, -39.3027\}$,
 $\{0.220001, -39.0034\}$, $\{0.225001, -38.7048\}$, $\{0.230001, -38.4068\}$, $\{0.235001, -38.1094\}$,
 $\{0.240001, -37.8127\}$, $\{0.245001, -37.5166\}$, $\{0.250001, -37.2211\}$, $\{0.255001, -36.9262\}$,
 $\{0.260001, -36.6319\}$, $\{0.265001, -36.3382\}$, $\{0.270001, -36.0452\}$, $\{0.275001, -35.7527\}$,
 $\{0.280001, -35.4608\}$, $\{0.285001, -35.1696\}$, $\{0.290001, -34.8789\}$, $\{0.295001, -34.5889\}$,
 $\{0.300001, -34.2995\}$, $\{0.305001, -34.0106\}$, $\{0.310001, -33.7224\}$, $\{0.315001, -33.4349\}$,
 $\{0.320001, -33.1479\}$, $\{0.325001, -32.8616\}$, $\{0.330001, -32.5759\}$, $\{0.335001, -32.2908\}$,
 $\{0.340001, -32.0064\}$, $\{0.345001, -31.7226\}$, $\{0.350001, -31.4395\}$, $\{0.355001, -31.157\}$,
 $\{0.360001, -30.8752\}$, $\{0.365001, -30.5941\}$, $\{0.370001, -30.3136\}$, $\{0.375001, -30.0338\}$,
 $\{0.380001, -29.7547\}$, $\{0.385001, -29.4763\}$, $\{0.390001, -29.1986\}$, $\{0.395001, -28.9215\}$,
 $\{0.400001, -28.6452\}$, $\{0.405001, -28.3696\}$, $\{0.410001, -28.0948\}$, $\{0.415001, -27.8206\}$,
 $\{0.420001, -27.5472\}$, $\{0.425001, -27.2746\}$, $\{0.430001, -27.0027\}$, $\{0.435001, -26.7315\}$,
 $\{0.440001, -26.4611\}$, $\{0.445001, -26.1915\}$, $\{0.450001, -25.9227\}$, $\{0.455001, -25.6546\}$,
 $\{0.460001, -25.3873\}$, $\{0.465001, -25.1209\}$, $\{0.470001, -24.8552\}$, $\{0.475001, -24.5904\}$,
 $\{0.480001, -24.3264\}$, $\{0.485001, -24.0632\}$, $\{0.490001, -23.8008\}$, $\{0.495001, -23.5393\}$,
 $\{0.500001, -23.2787\}$, $\{0.505001, -23.0189\}$, $\{0.510001, -22.76\}$, $\{0.515001, -22.5019\}$,
 $\{0.520001, -22.2447\}$, $\{0.525001, -21.9885\}$, $\{0.530001, -21.7331\}$, $\{0.535001, -21.4786\}$,
 $\{0.540001, -21.2251\}$, $\{0.545001, -20.9724\}$, $\{0.550001, -20.7207\}$, $\{0.555001, -20.47\}$,
 $\{0.560001, -20.2201\}$, $\{0.565001, -19.9713\}$, $\{0.570001, -19.7234\}$, $\{0.575001, -19.4764\}$,
 $\{0.580001, -19.2305\}$, $\{0.585001, -18.9855\}$, $\{0.590001, -18.7415\}$, $\{0.595001, -18.4985\}$;

```
{0.600001, -18.2566}, {0.605001, -18.0156}, {0.610001, -17.7757}, {0.615001, -17.5368},
{0.620001, -17.2989}, {0.625001, -17.0621}, {0.630001, -16.8264}, {0.635001, -16.5917},
{0.640001, -16.3581}, {0.645001, -16.1256}, {0.650001, -15.8941}, {0.655001, -15.6638},
{0.660001, -15.4346}, {0.665001, -15.2064}, {0.670001, -14.9794}, {0.675001, -14.7536},
{0.680001, -14.5288}, {0.685001, -14.3053}, {0.690001, -14.0828}, {0.695001, -13.8616},
{0.700001, -13.6415}, {0.705001, -13.4226}, {0.710001, -13.2048}, {0.715001, -12.9883},
{0.720001, -12.773}, {0.725001, -12.5588}, {0.730001, -12.346}, {0.735001, -12.1343},
{0.740001, -11.9238}, {0.745001, -11.7147}, {0.750001, -11.5067}, {0.755001, -11.3001},
{0.760001, -11.0946}, {0.765001, -10.8905}, {0.770001, -10.6877}, {0.775001, -10.4861},
{0.780001, -10.2859}, {0.785001, -10.087}, {0.790001, -9.88933}, {0.795001, -9.69304},
{0.800001, -9.49809}, {0.805001, -9.30448}, {0.810001, -9.11222}, {0.815001, -8.92132},
{0.820001, -8.73179}, {0.825001, -8.54363}, {0.830001, -8.35686}, {0.835001, -8.17149},
{0.840001, -7.98751}, {0.845001, -7.80494}, {0.850001, -7.62379}, {0.855001, -7.44407},
{0.860001, -7.26578}, {0.865001, -7.08894}, {0.870001, -6.91354}, {0.875001, -6.7396},
{0.880001, -6.56714}, {0.885001, -6.39614}, {0.890001, -6.22663}, {0.895001, -6.05862},
{0.900001, -5.8921}, {0.905001, -5.72709}, {0.910001, -5.5636}, {0.915001, -5.40164},
{0.920001, -5.2412}, {0.925001, -5.08231}, {0.930001, -4.92497}, {0.935001, -4.76919},
{0.940001, -4.61498}, {0.945001, -4.46234}, {0.950001, -4.31129}, {0.955001, -4.16182},
{0.960001, -4.01396}, {0.965001, -3.8677}, {0.970001, -3.72307}, {0.975001, -3.58005},
{0.980001, -3.43867}, {0.985001, -3.29894}, {0.990001, -3.16085}, {0.995001, -3.02442}
```

```
ListPlot[Table[{r, cGMSAInH[r]}, {r, 0.000001, 0.999999999999, .005}], PlotStyle -> Cyan]
```



```
plot50 = %;
```

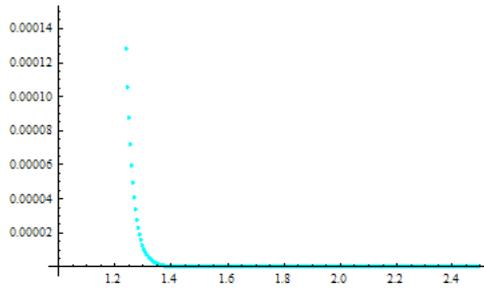
```
cGMSAOutH[r_] := KH * Exp[-zH * (r - 1)] / r
```

```
Table[{r, cGMSAOutH[r]}, {r, 1. + $MachineEpsilon, 2.5, .005}]
```

{1., 1.30593}, {1.005, 1.07697}, {1.01, 0.888176}, {1.015, 0.732496}, {1.02, 0.604117},
 {1.025, 0.498251}, {1.03, 0.410947}, {1.035, 0.338948}, {1.04, 0.27957}, {1.045, 0.230599},
 {1.05, 0.190211}, {1.055, 0.1569}, {1.06, 0.129426}, {1.065, 0.106765}, {1.07, 0.0880731},
 {1.075, 0.0726556}, {1.08, 0.0599303}, {1.085, 0.049448}, {1.09, 0.0407946},
 {1.095, 0.0336563}, {1.1, 0.0277676}, {1.105, 0.0229097}, {1.11, 0.018902},
 {1.115, 0.0155958}, {1.12, 0.0128681}, {1.125, 0.0106177}, {1.13, 0.00876104},
 {1.135, 0.00722917}, {1.14, 0.00596527}, {1.145, 0.00492244}, {1.15, 0.00406198},
 {1.155, 0.00335201}, {1.16, 0.00276617}, {1.165, 0.00228277}, {1.17, 0.00188388},
 {1.175, 0.00155472}, {1.18, 0.00128309}, {1.185, 0.00105894}, {1.19, 0.000873964},
 {1.195, 0.000721312}, {1.2, 0.000595334}, {1.205, 0.000491366}, {1.21, 0.000405562},
 {1.215, 0.000334747}, {1.22, 0.000276302}, {1.225, 0.000229065}, {1.23, 0.000188252},
 {1.235, 0.000155392}, {1.24, 0.00012827}, {1.245, 0.000105883}, {1.25, 0.0000874052},
 {1.255, 0.000072153}, {1.26, 0.0000595632}, {1.265, 0.0000491709}, {1.27, 0.0000405925},
 {1.275, 0.0000335112}, {1.28, 0.0000276656}, {1.285, 0.0000228401}, {1.29, 0.0000188565},
 {1.295, 0.000015568}, {1.3, 0.0000128532}, {1.305, 0.0000106119}, {1.31, 8.76159×10^{-6} },
 {1.315, 7.23401×10^{-6} }, {1.32, 5.97285×10^{-6} }, {1.325, 4.93162×10^{-6} }, {1.33, 4.07197×10^{-6} },
 {1.335, 3.36222×10^{-6} }, {1.34, 2.77621×10^{-6} }, {1.345, 2.29238×10^{-6} }, {1.35, 1.89289×10^{-6} },
 {1.355, 1.56304×10^{-6} }, {1.36, 1.29069×10^{-6} }, {1.365, 1.0658×10^{-6} }, {1.37, 8.80117×10^{-7} },
 {1.375, 7.2679×10^{-7} }, {1.38, 6.00182×10^{-7} }, {1.385, 4.95636×10^{-7} }, {1.39, 4.09306×10^{-7} },
 {1.395, 3.38018×10^{-7} }, {1.4, 2.79149×10^{-7} }, {1.405, 2.30536×10^{-7} }, {1.41, 1.90391×10^{-7} },
 {1.415, 1.57239×10^{-7} }, {1.42, 1.29861×10^{-7} }, {1.425, 1.07251×10^{-7} }, {1.43, 8.85791×10^{-8} },
 {1.435, 7.31587×10^{-8} }, {1.44, 6.04235×10^{-8} }, {1.445, 4.99058×10^{-8} }, {1.45, 4.12194×10^{-8} },
 {1.455, 3.40453×10^{-8} }, {1.46, 2.81202×10^{-8} }, {1.465, 2.32265×10^{-8} }, {1.47, 1.91847×10^{-8} },
 {1.475, 1.58464×10^{-8} }, {1.48, 1.30891×10^{-8} }, {1.485, 1.08118×10^{-8} }, {1.49, 8.93075×10^{-9} },
 {1.495, 7.37706×10^{-9} }, {1.5, 6.09374×10^{-9} }, {1.505, 5.03372×10^{-9} }, {1.51, 4.15814×10^{-9} },
 {1.515, 3.4349×10^{-9} }, {1.52, 2.83749×10^{-9} }, {1.525, 2.344×10^{-9} }, {1.53, 1.93637×10^{-9} },
 {1.535, 1.59963×10^{-9} }, {1.54, 1.32148×10^{-9} }, {1.545, 1.0917×10^{-9} }, {1.55, 9.01881×10^{-10} },
 {1.555, 7.45077×10^{-10} }, {1.56, 6.15542×10^{-10} }, {1.565, 5.08532×10^{-10} }, {1.57, 4.2013×10^{-10} },
 {1.575, 3.47099×10^{-10} }, {1.58, 2.86766×10^{-10} }, {1.585, 2.36922×10^{-10} },
 {1.59, 1.95744×10^{-10} }, {1.595, 1.61724×10^{-10} }, {1.6, 1.33618×10^{-10} }, {1.605, 1.10398×10^{-10} },
 {1.61, 9.12141×10^{-11} }, {1.615, 7.53643×10^{-11} }, {1.62, 6.22693×10^{-11} },
 {1.625, 5.14501×10^{-11} }, {1.63, 4.25111×10^{-11} }, {1.635, 3.51255×10^{-11} },
 {1.64, 2.90233×10^{-11} }, {1.645, 2.39815×10^{-11} }, {1.65, 1.98156×10^{-11} },
 {1.655, 1.63736×10^{-11} }, {1.66, 1.35296×10^{-11} }, {1.665, 1.11797×10^{-11} }, {1.67, 9.238×10^{-12} },
 {1.675, 7.63361×10^{-12} }, {1.68, 6.30792×10^{-12} }, {1.685, 5.2125×10^{-12} }, {1.69, 4.30735×10^{-12} },
 {1.695, 3.55941×10^{-12} }, {1.7, 2.94136×10^{-12} }, {1.705, 2.43066×10^{-12} }, {1.71, 2.00864×10^{-12} },
 {1.715, 1.65991×10^{-12} }, {1.72, 1.37174×10^{-12} }, {1.725, 1.1336×10^{-12} }, {1.73, 9.36818×10^{-13} },
 {1.735, 7.74198×10^{-13} }, {1.74, 6.39813×10^{-13} }, {1.745, 5.28759×10^{-13} },
 {1.75, 4.36984×10^{-13} }, {1.755, 3.61141×10^{-13} }, {1.76, 2.98464×10^{-13} },
 {1.765, 2.46667×10^{-13} }, {1.77, 2.0386×10^{-13} }, {1.775, 1.68484×10^{-13} }, {1.78, 1.39247×10^{-13} },
 {1.785, 1.15085×10^{-13} }, {1.79, 9.51163×10^{-14} }, {1.795, 7.86129×10^{-14} },
 {1.8, 6.49735×10^{-14} }, {1.805, 5.3701×10^{-14} }, {1.81, 4.43845×10^{-14} }, {1.815, 3.66846×10^{-14} },
 {1.82, 3.03207×10^{-14} }, {1.825, 2.5061×10^{-14} }, {1.83, 2.07139×10^{-14} }, {1.835, 1.71209×10^{-14} },
 {1.84, 1.41513×10^{-14} }, {1.845, 1.16968×10^{-14} }, {1.85, 9.66814×10^{-15} },
 {1.855, 7.99137×10^{-15} }, {1.86, 6.60545×10^{-15} }, {1.865, 5.45993×10^{-15} }, {1.87, 4.5131×10^{-15} },
 {1.875, 3.73949×10^{-15} }, {1.88, 3.08361×10^{-15} }, {1.885, 2.54893×10^{-15} },
 {1.89, 2.10696×10^{-15} }, {1.895, 1.74165×10^{-15} }, {1.9, 1.43968×10^{-15} }, {1.905, 1.19008×10^{-15} },
 {1.91, 9.83757×10^{-16} }, {1.915, 8.13211×10^{-16} }, {1.92, 6.72235×10^{-16} },
 {1.925, 5.55702×10^{-16} }, {1.93, 4.59374×10^{-16} }, {1.935, 3.79746×10^{-16} },
 {1.94, 3.13923×10^{-16} }, {1.945, 2.59511×10^{-16} }, {1.95, 2.14532×10^{-16} },

$\{1.955, 1.77349 \times 10^{-16}\}$, $\{1.96, 1.46612 \times 10^{-16}\}$, $\{1.965, 1.21203 \times 10^{-16}\}$,
 $\{1.97, 1.00199 \times 10^{-16}\}$, $\{1.975, 8.28345 \times 10^{-17}\}$, $\{1.98, 6.848 \times 10^{-17}\}$, $\{1.985, 5.66134 \times 10^{-17}\}$,
 $\{1.99, 4.68034 \times 10^{-17}\}$, $\{1.995, 3.86935 \times 10^{-17}\}$, $\{2., 3.19691 \times 10^{-17}\}$, $\{2.005, 2.64465 \times 10^{-17}\}$,
 $\{2.01, 2.18643 \times 10^{-17}\}$, $\{2.015, 1.80762 \times 10^{-17}\}$, $\{2.02, 1.49445 \times 10^{-17}\}$,
 $\{2.025, 1.23555 \times 10^{-17}\}$, $\{2.03, 1.0215 \times 10^{-17}\}$, $\{2.035, 8.44541 \times 10^{-18}\}$, $\{2.04, 6.98242 \times 10^{-18}\}$,
 $\{2.045, 5.77289 \times 10^{-18}\}$, $\{2.05, 4.77291 \times 10^{-18}\}$, $\{2.055, 3.94617 \times 10^{-18}\}$,
 $\{2.06, 3.26265 \times 10^{-18}\}$, $\{2.065, 2.69754 \times 10^{-18}\}$, $\{2.07, 2.23033 \times 10^{-18}\}$,
 $\{2.075, 1.84405 \times 10^{-18}\}$, $\{2.08, 1.52467 \times 10^{-18}\}$, $\{2.085, 1.26062 \times 10^{-18}\}$,
 $\{2.09, 1.04231 \times 10^{-18}\}$, $\{2.095, 8.61803 \times 10^{-19}\}$, $\{2.1, 7.12563 \times 10^{-19}\}$, $\{2.105, 5.89171 \times 10^{-19}\}$,
 $\{2.11, 4.87148 \times 10^{-19}\}$, $\{2.115, 4.02795 \times 10^{-19}\}$, $\{2.12, 3.3305 \times 10^{-19}\}$, $\{2.125, 2.75383 \times 10^{-19}\}$,
 $\{2.13, 2.27702 \times 10^{-19}\}$, $\{2.135, 1.88278 \times 10^{-19}\}$, $\{2.14, 1.5568 \times 10^{-19}\}$, $\{2.145, 1.28727 \times 10^{-19}\}$,
 $\{2.15, 1.06441 \times 10^{-19}\}$, $\{2.155, 8.80139 \times 10^{-20}\}$, $\{2.16, 7.27772 \times 10^{-20}\}$,
 $\{2.165, 6.01786 \times 10^{-20}\}$, $\{2.17, 4.97612 \times 10^{-20}\}$, $\{2.175, 4.11473 \times 10^{-20}\}$,
 $\{2.18, 3.40248 \times 10^{-20}\}$, $\{2.185, 2.81352 \times 10^{-20}\}$, $\{2.19, 2.32653 \times 10^{-20}\}$,
 $\{2.195, 1.92384 \times 10^{-20}\}$, $\{2.2, 1.59086 \times 10^{-20}\}$, $\{2.205, 1.31551 \times 10^{-20}\}$, $\{2.21, 1.08783 \times 10^{-20}\}$,
 $\{2.215, 8.99563 \times 10^{-21}\}$, $\{2.22, 7.4388 \times 10^{-21}\}$, $\{2.225, 6.15144 \times 10^{-21}\}$, $\{2.23, 5.08689 \times 10^{-21}\}$,
 $\{2.235, 4.20659 \times 10^{-21}\}$, $\{2.24, 3.47865 \times 10^{-21}\}$, $\{2.245, 2.87669 \times 10^{-21}\}$, $\{2.25, 2.3789 \times 10^{-21}\}$,
 $\{2.255, 1.96727 \times 10^{-21}\}$, $\{2.26, 1.62687 \times 10^{-21}\}$, $\{2.265, 1.34537 \times 10^{-21}\}$,
 $\{2.27, 1.11259 \times 10^{-21}\}$, $\{2.275, 9.20091 \times 10^{-22}\}$, $\{2.28, 7.60901 \times 10^{-22}\}$,
 $\{2.285, 6.29256 \times 10^{-22}\}$, $\{2.29, 5.20389 \times 10^{-22}\}$, $\{2.295, 4.3036 \times 10^{-22}\}$, $\{2.3, 3.55907 \times 10^{-22}\}$,
 $\{2.305, 2.94337 \times 10^{-22}\}$, $\{2.31, 2.43419 \times 10^{-22}\}$, $\{2.315, 2.0131 \times 10^{-22}\}$, $\{2.32, 1.66487 \times 10^{-22}\}$,
 $\{2.325, 1.37688 \times 10^{-22}\}$, $\{2.33, 1.13871 \times 10^{-22}\}$, $\{2.335, 9.41742 \times 10^{-23}\}$, $\{2.34, 7.7885 \times 10^{-23}\}$,
 $\{2.345, 6.44135 \times 10^{-23}\}$, $\{2.35, 5.32725 \times 10^{-23}\}$, $\{2.355, 4.40586 \times 10^{-23}\}$,
 $\{2.36, 3.64384 \times 10^{-23}\}$, $\{2.365, 3.01364 \times 10^{-23}\}$, $\{2.37, 2.49244 \times 10^{-23}\}$,
 $\{2.375, 2.06139 \times 10^{-23}\}$, $\{2.38, 1.70489 \times 10^{-23}\}$, $\{2.385, 1.41006 \times 10^{-23}\}$,
 $\{2.39, 1.16621 \times 10^{-23}\}$, $\{2.395, 9.6454 \times 10^{-24}\}$, $\{2.4, 7.97747 \times 10^{-24}\}$, $\{2.405, 6.59799 \times 10^{-24}\}$,
 $\{2.41, 5.45708 \times 10^{-24}\}$, $\{2.415, 4.51347 \times 10^{-24}\}$, $\{2.42, 3.73304 \times 10^{-24}\}$,
 $\{2.425, 3.08757 \times 10^{-24}\}$, $\{2.43, 2.58372 \times 10^{-24}\}$, $\{2.435, 2.11218 \times 10^{-24}\}$,
 $\{2.44, 1.74699 \times 10^{-24}\}$, $\{2.445, 1.44495 \times 10^{-24}\}$, $\{2.45, 1.19513 \times 10^{-24}\}$,
 $\{2.455, 9.88509 \times 10^{-25}\}$, $\{2.46, 8.17613 \times 10^{-25}\}$, $\{2.465, 6.76264 \times 10^{-25}\}$,
 $\{2.47, 5.59354 \times 10^{-25}\}$, $\{2.475, 4.62657 \times 10^{-25}\}$, $\{2.48, 3.82678 \times 10^{-25}\}$,
 $\{2.485, 3.16526 \times 10^{-25}\}$, $\{2.49, 2.6181 \times 10^{-25}\}$, $\{2.495, 2.16554 \times 10^{-25}\}$, $\{2.5, 1.79121 \times 10^{-25}\}$

```
ListPlot[Table[{r, cGMSAOutH[r]}, {r, 1. + $MachineEpsilon, 2.5, .005}], PlotStyle -> Cyan]
```



```
plot51 = %;
```

```
Abs[N[A0]]
```

```
Abs[A0]
```

```
Abs[N[A1]]
```

```
Abs[A1]
```

```
Abs[N[VG]]
```

```
Abs[VG]
```

```
Abs[N[x]]
```

```
Abs[x]
```

```
Abs[N[jH]]
```

```
51.8455
```

```
Abs[N[SH]]
```

```
60.1619
```

```
Abs[N[vH]]
```

```
1.73987
```

```
Abs[N[zH]]
```

```
37.5549
```

■ Ejemplo $\eta_{ai}=\{1,2,3,4,5,6,7,8,9\}$

(Nota: en η_{ai} se debe sustituir el valor explícito de i en la siguiente celda).

Este programa se desarrolló para cada uno de los valores de η 1,2,3,4,5,6,7,8,9.

La primera parte (ejemplo de η_0) fue dada en la parte anterior. El programa completo para los resultados correspondientes a la HB se obtiene juntando la siguiente parte 9 veces (y sustituyendo cada vez la η correspondiente) a la parte de η_0).

```

 $\eta = \eta_{ai};$ 

N[a0H]
N[f1H]
N[f2H]
N[KH]
N[zH]
N[J1H]
N[jH]
N[S0H]
N[S1H]
N[SH]
N[v1H]
N[vH]

CGMSAInH[r_] := -(a0H + S0H*r +  $\eta$ *a0H*r^3/2) - KH (J1H + S1H*r + J1H*r^3/2 + vH*((1 - Exp[-zH*r]) / (zH*r)))

Table[{r, CGMSAInH[r]}, {r, 0.000001, 0.999999999999, .005}]

ListPlot[{Table[{r, CGMSAInH[r]}, {r, 0.000001, 0.999999999999, .005}]}], PlotStyle -> Cyan]

plot52 = %;

CGMSAOutH[r_] := KH*Exp[-zH*(r-1)]/r

Table[{r, CGMSAOutH[r]}, {r, 1. + $MachineEpsilon, 2.5, .005}]

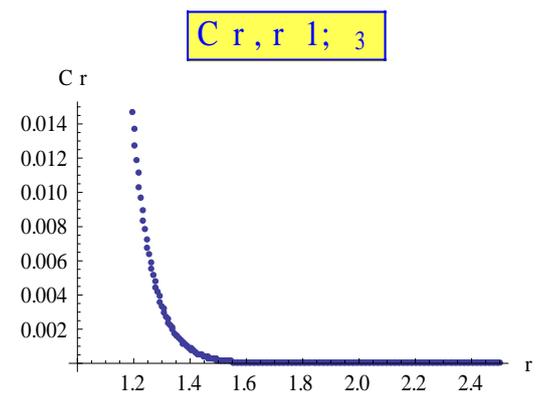
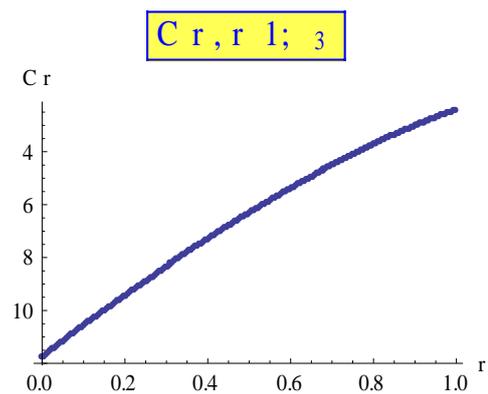
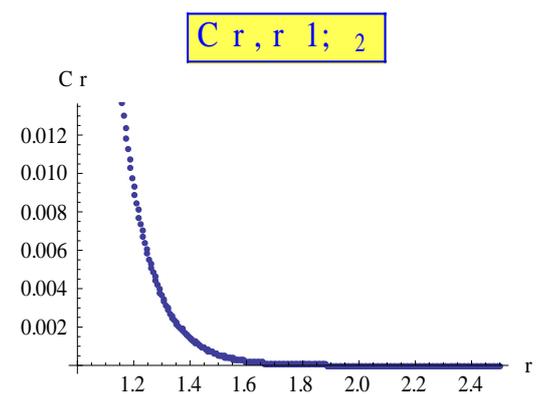
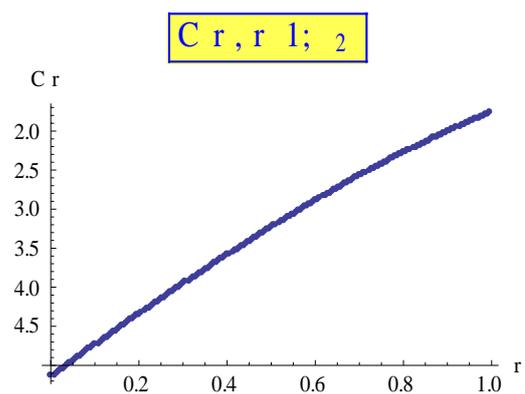
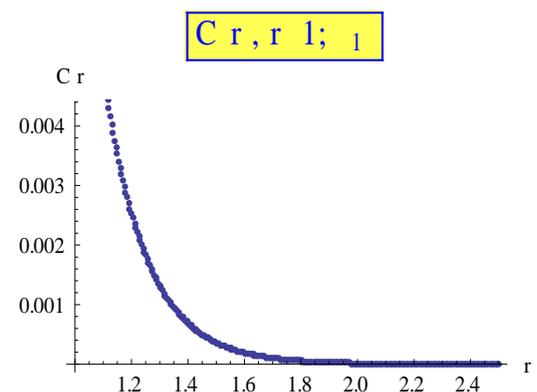
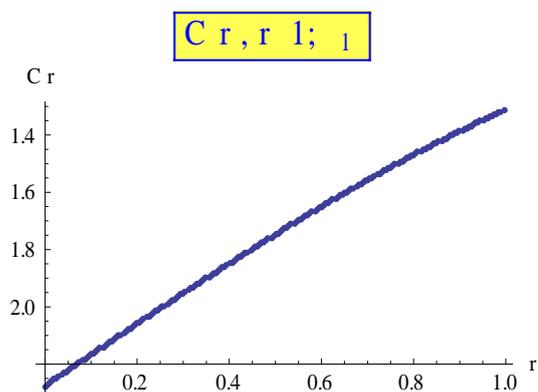
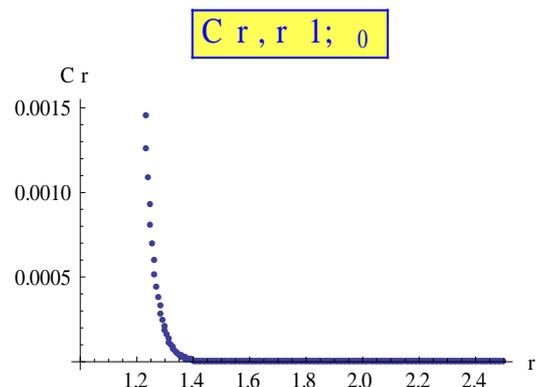
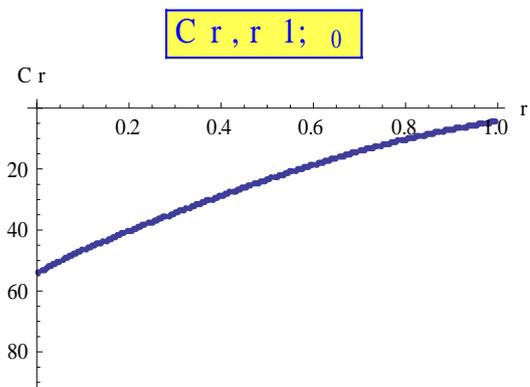
ListPlot[{Table[{r, CGMSAOutH[r]}, {r, 1. + $MachineEpsilon, 2.5, .005}]}], PlotStyle -> Cyan]

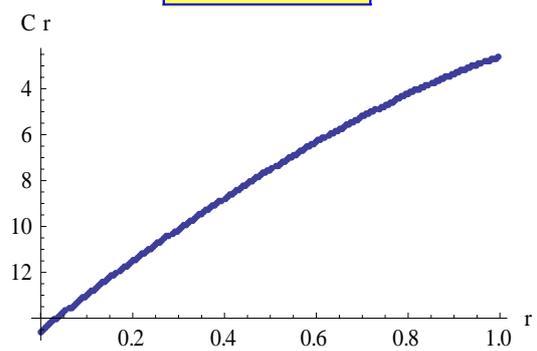
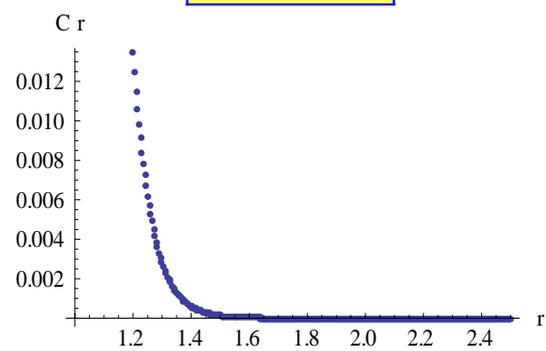
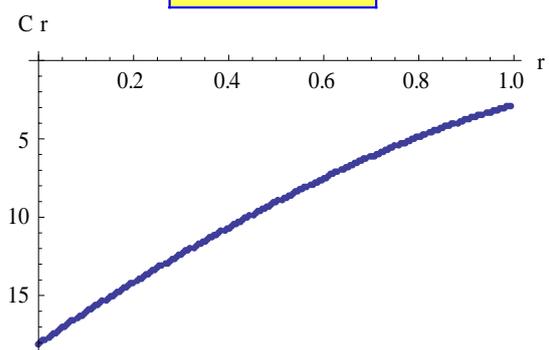
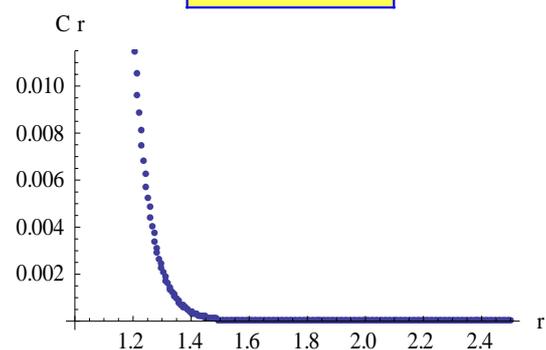
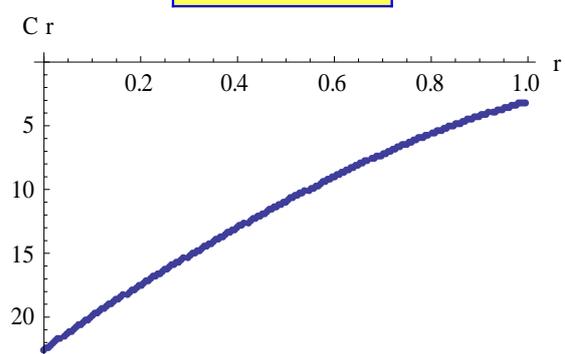
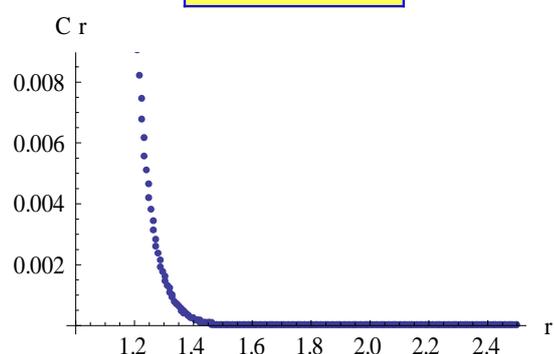
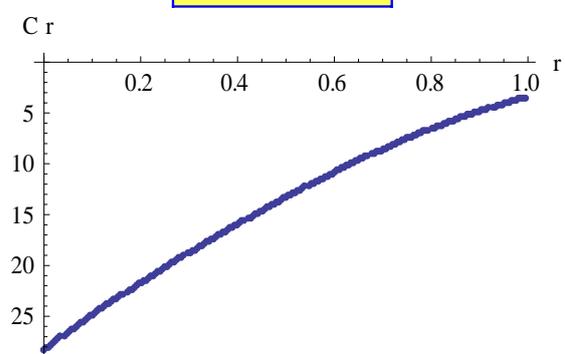
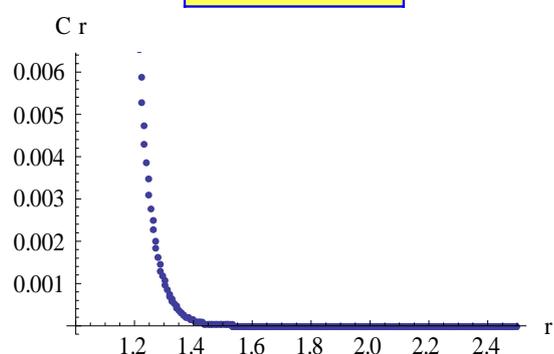
plot53 = %;

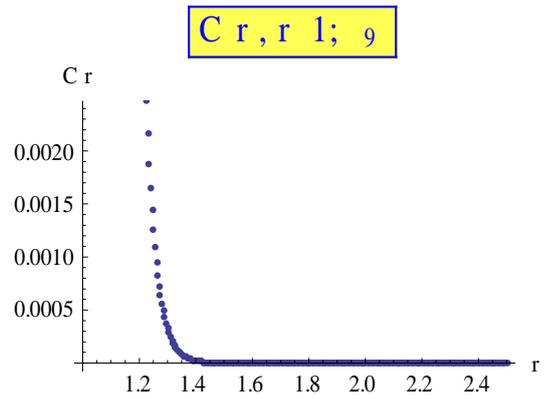
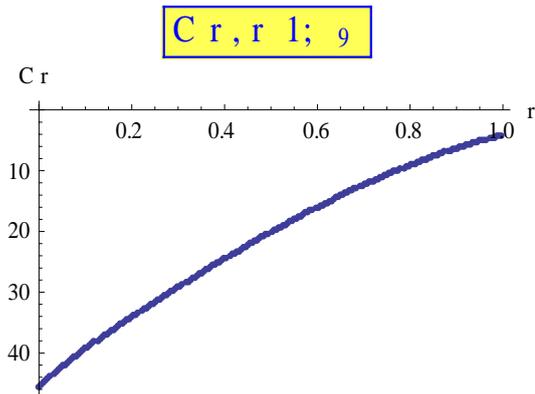
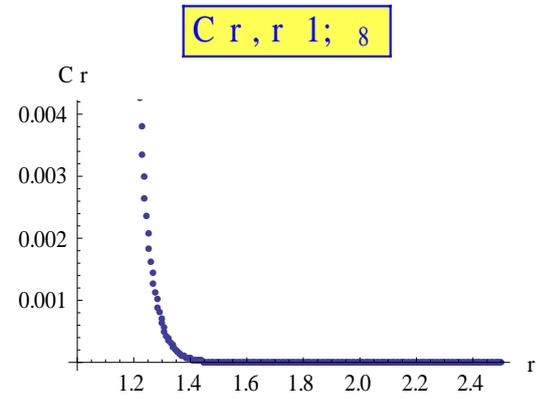
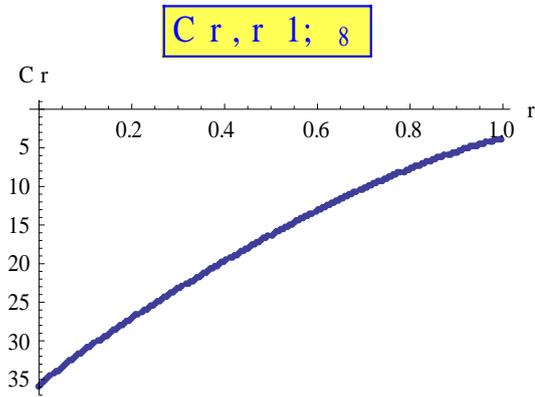
Abs[N[A0]]
Abs[N[A1]]
Abs[N[VG]]
Abs[N[κ]]
Abs[N[jH]]
Abs[N[SH]]
Abs[N[vH]]
Abs[N[zH]]

```

Ahora se exponen los resultados correspondientes a la RFA. Las funciones de correlación directa son iguales para cualquier radio y para todos los valores de η al comparar la GMSA y la RFA. Se muestran las gráficas de la función de correlación directa para η 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9:

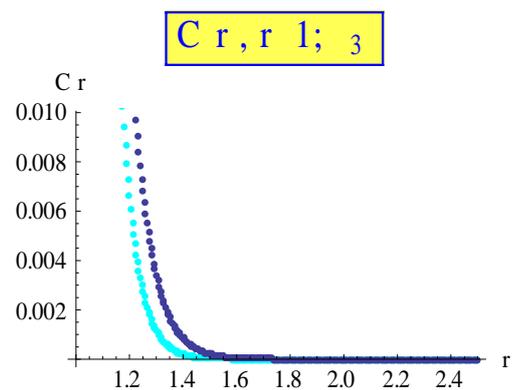
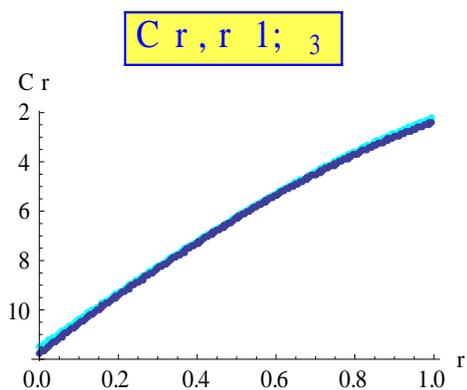
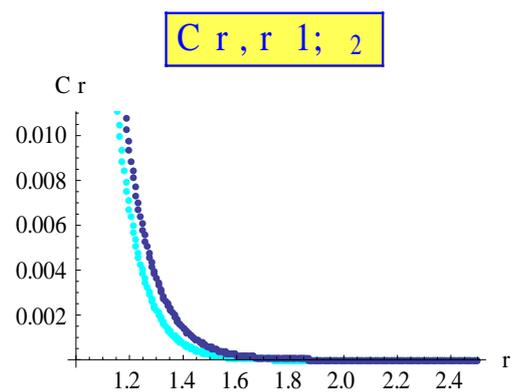
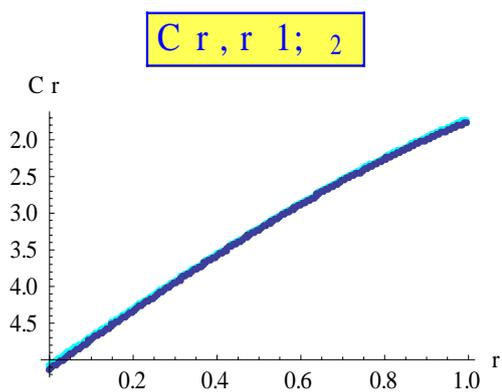
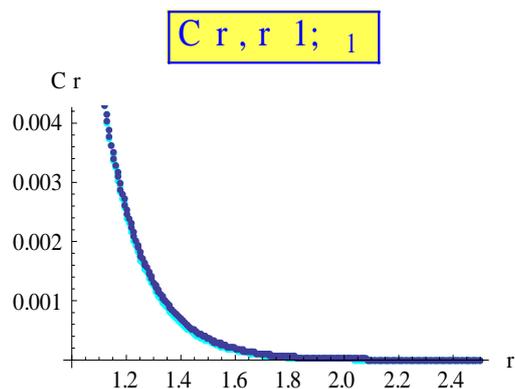
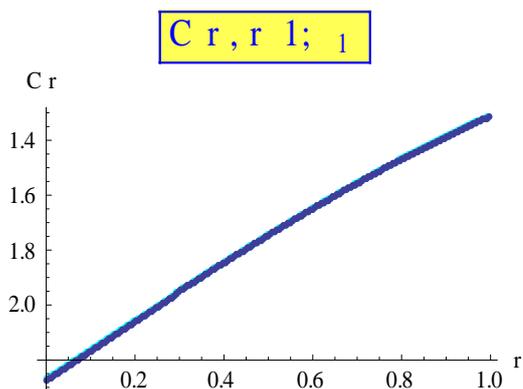
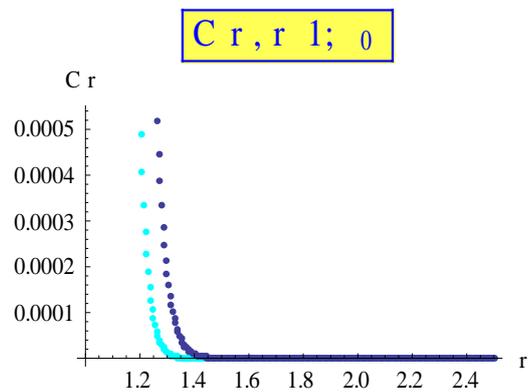
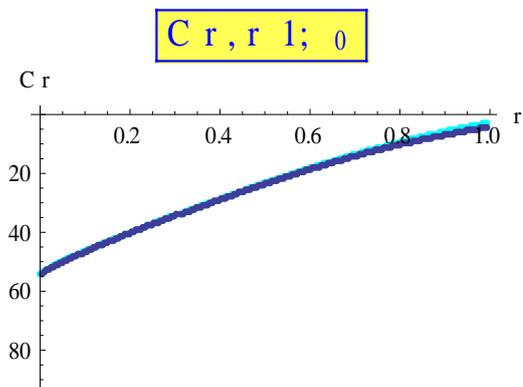


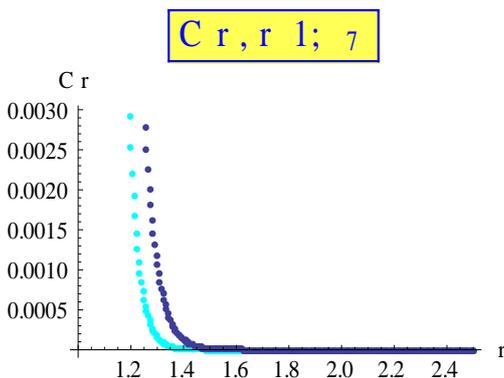
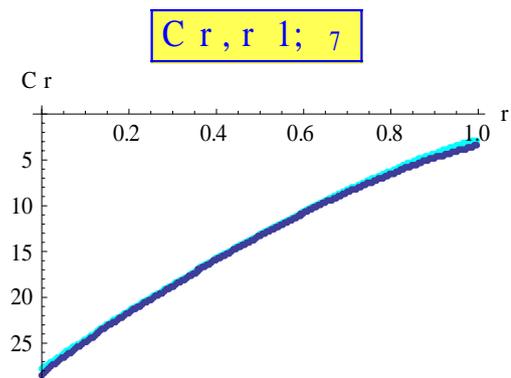
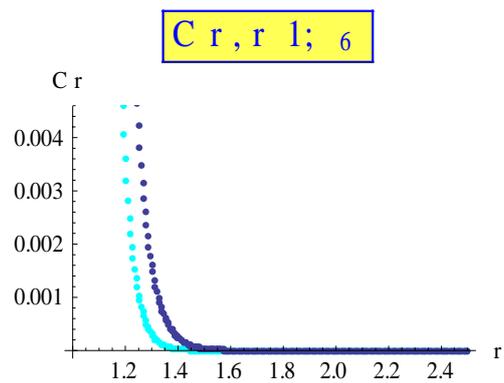
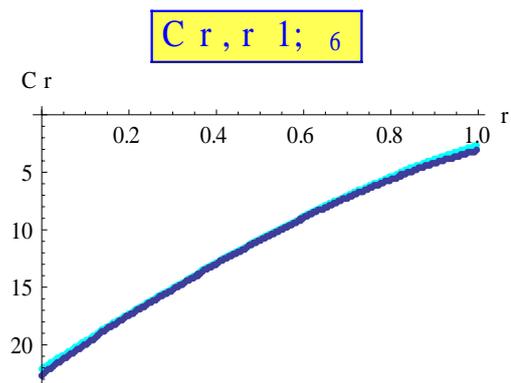
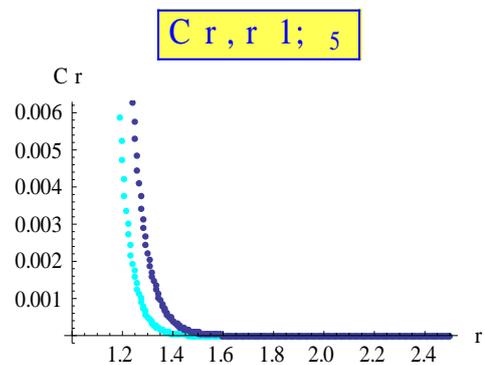
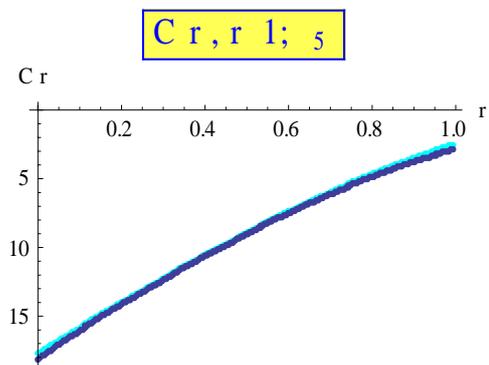
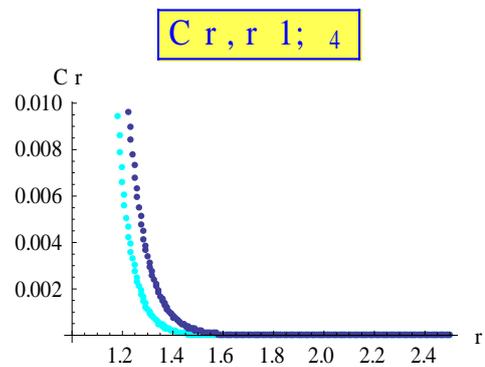
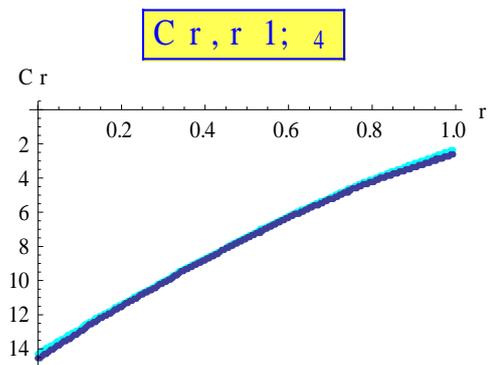
$C_{r,r l; 4}$  $C_{r,r l; 4}$  $C_{r,r l; 5}$  $C_{r,r l; 5}$  $C_{r,r l; 6}$  $C_{r,r l; 6}$  $C_{r,r l; 7}$  $C_{r,r l; 7}$ 

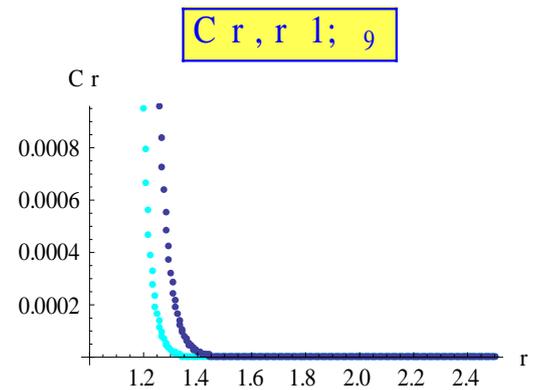
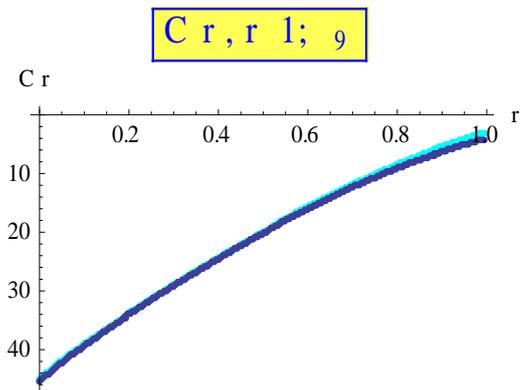
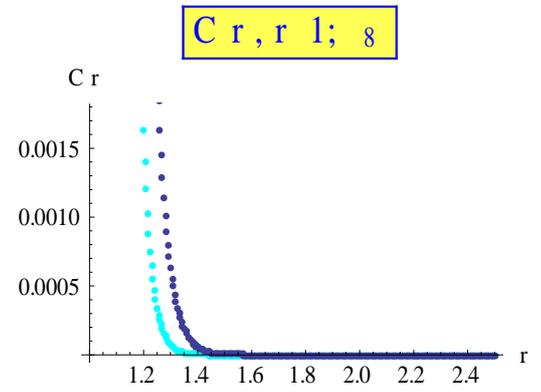
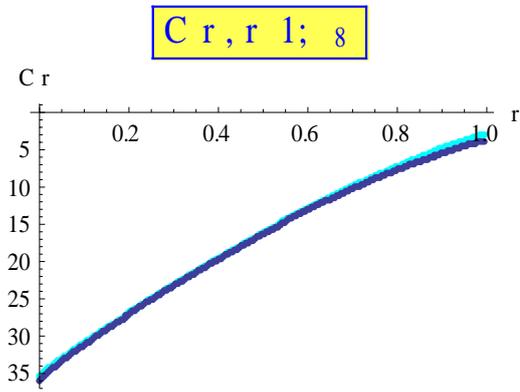


A continuación se mostrará la comparación entre la HB y la RFA en las funciones de correlación directa. Se utilizará la siguiente notación para todas las siguientes gráficas:

- C_{RFA}
- C_{HB}

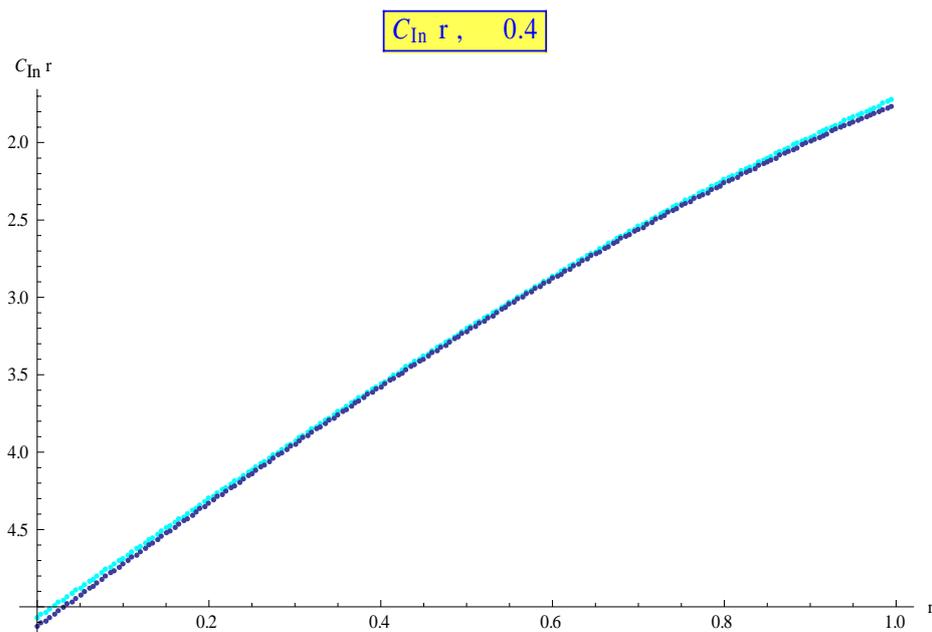


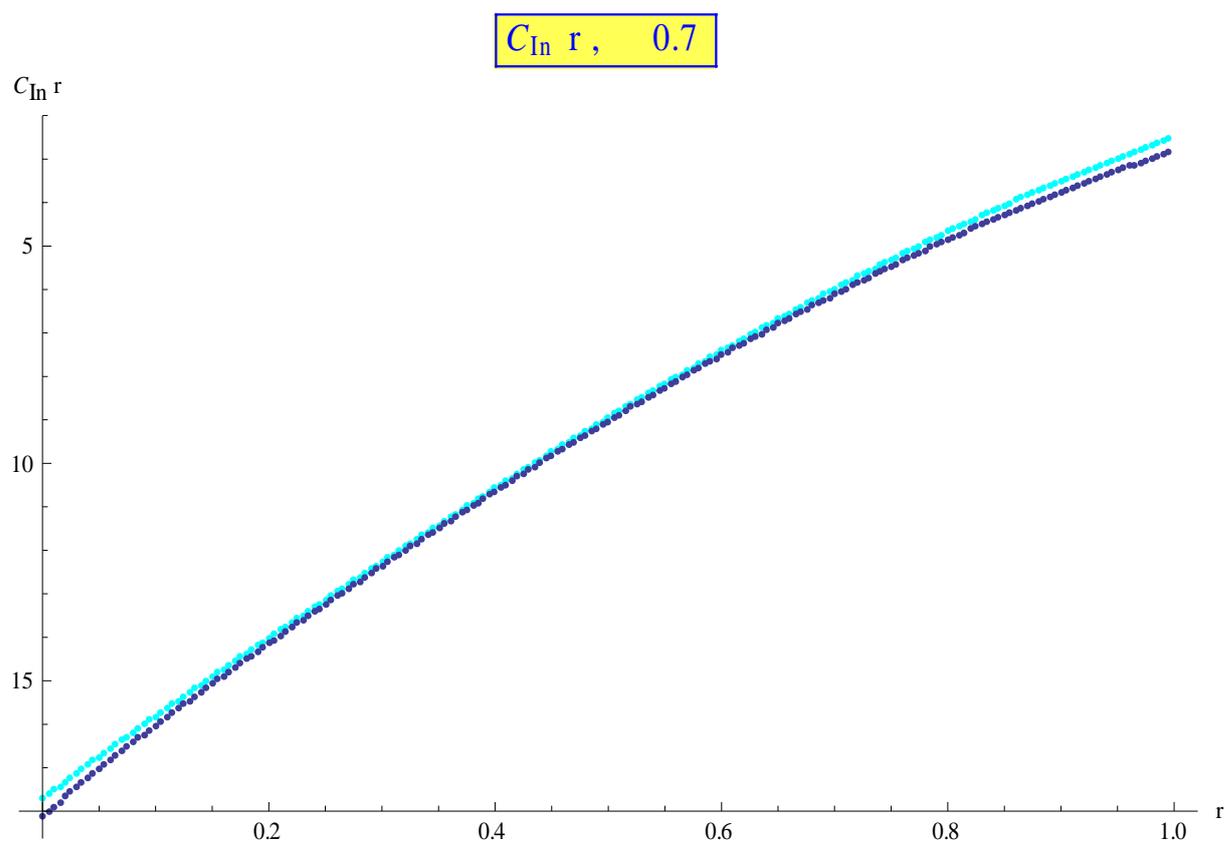
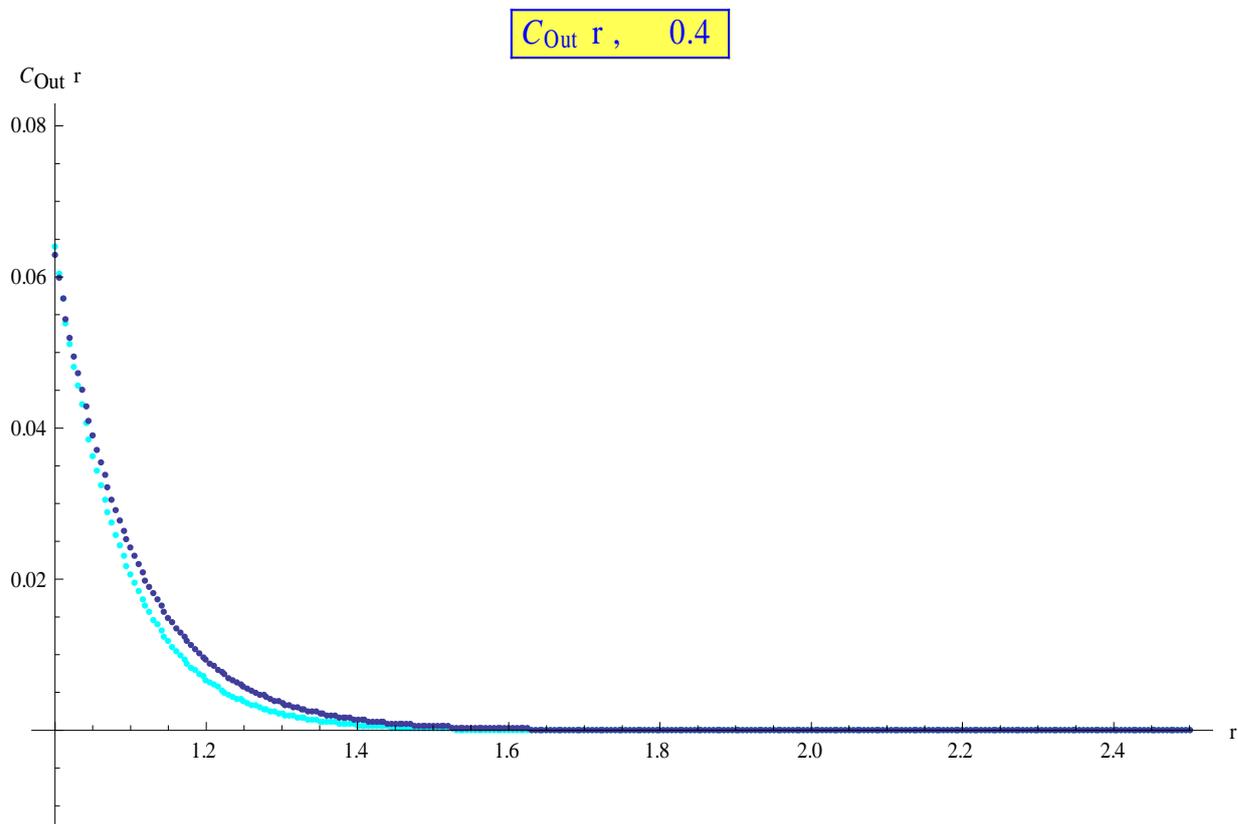


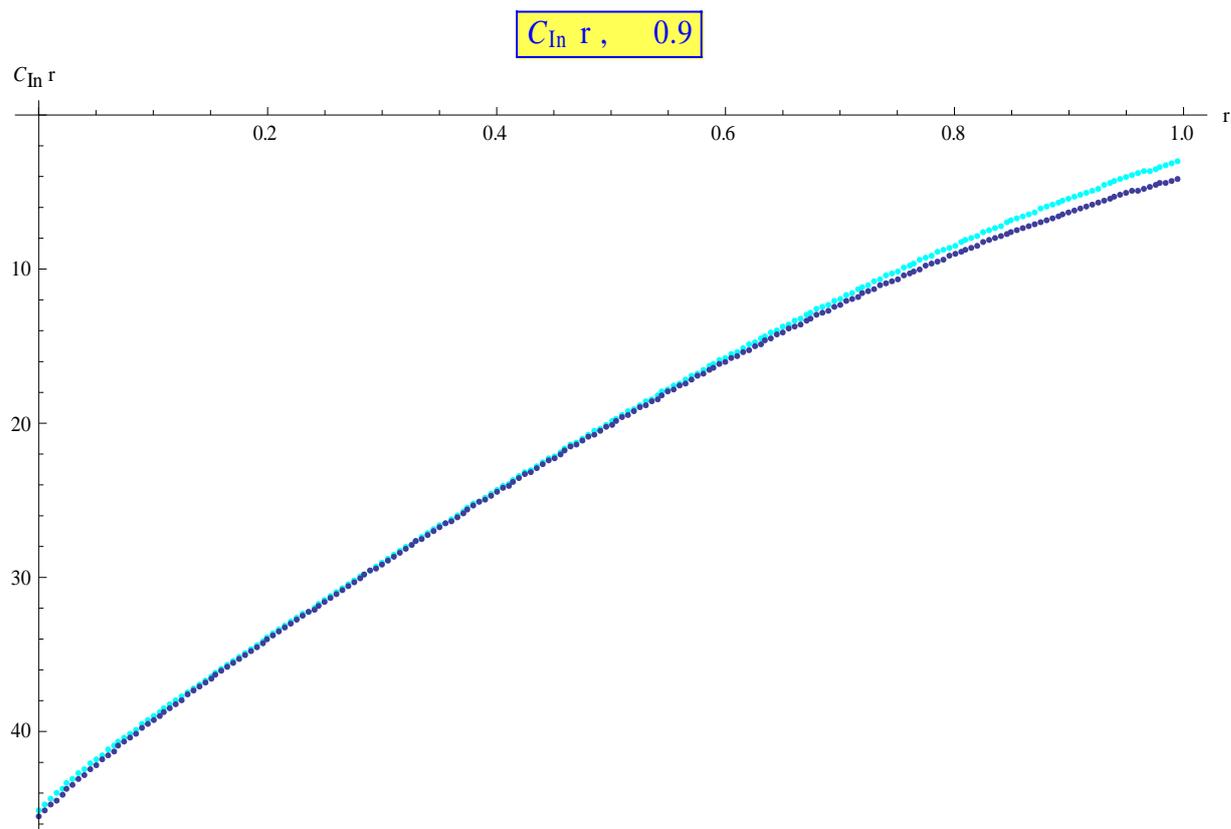
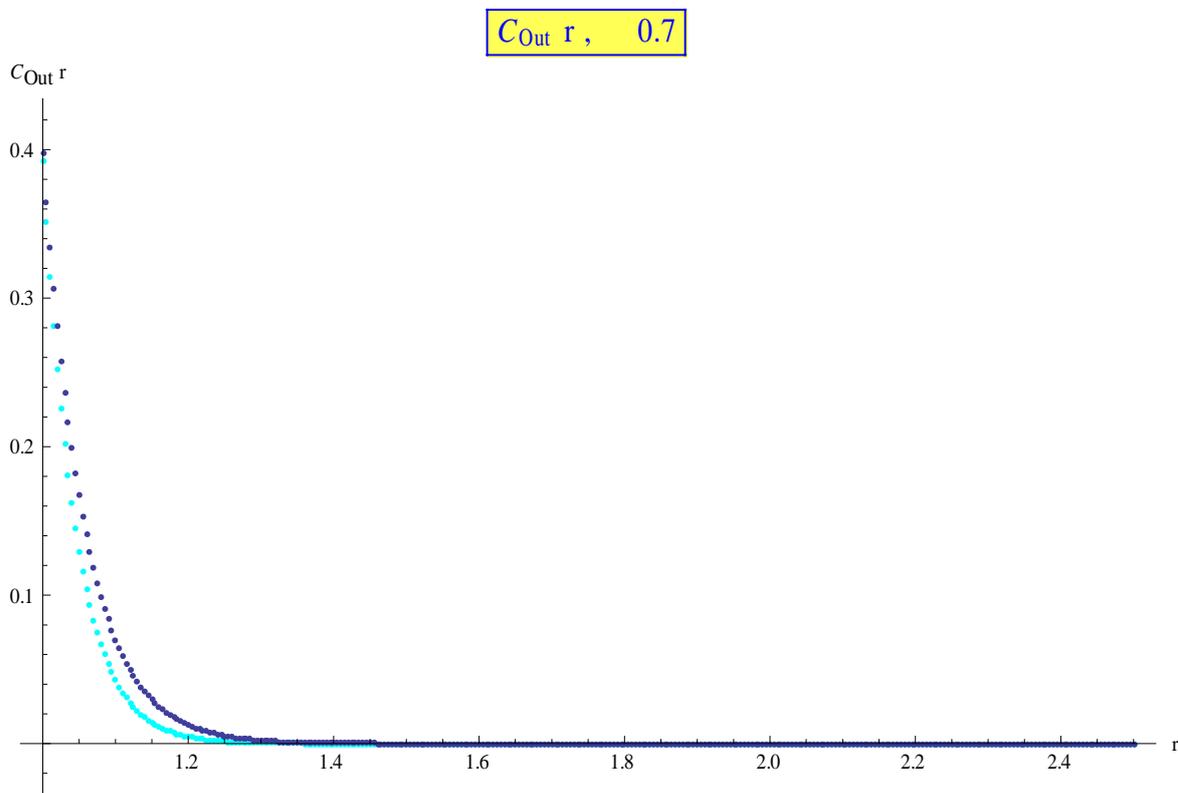


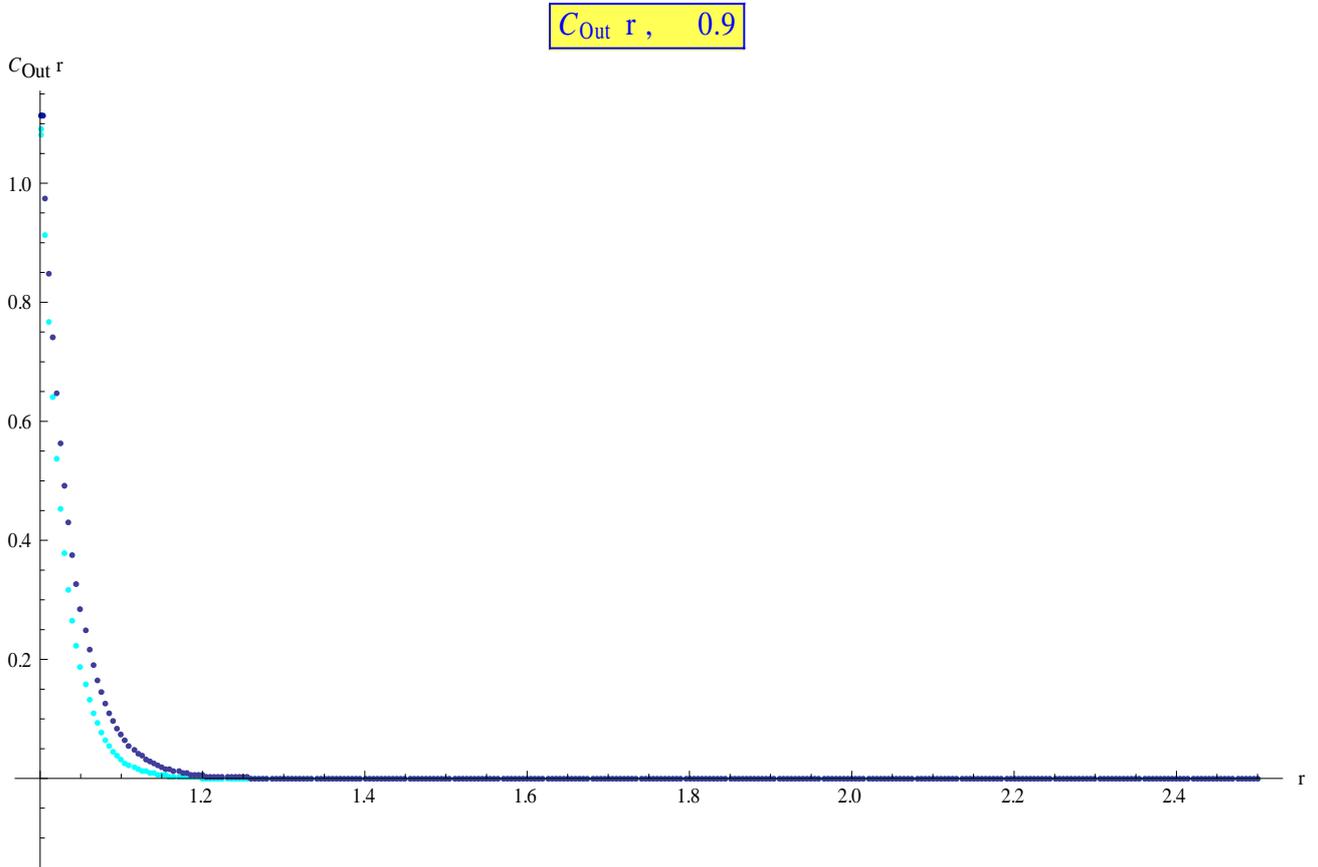
Ahora se comparan algunos de los resultados anteriores con simulación:

- C_{RFA}
- C_{HB}
- $C_{Simulación}$









Apéndice II: Demostración de $\hat{S}(k) = 1 + \rho \hat{h}(k)$

La densidad microscópica asociada a la configuración molecular r_i es

$$\tilde{\rho}(r) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathcal{P} - \mathcal{P}_i) \quad (5.1)$$

Y su transformada de Fourier:

$$\rho_k = \int \tilde{\rho}(\mathcal{P}) e^{ik \cdot \mathcal{P}} d\mathcal{P} = \sum_{i=1}^N e^{ik \cdot \mathcal{P}_i} \quad (5.2)$$

La invariancia traslacional (debido a la homogeneidad de un fluido en ausencia de un campo externo) implica que

$$\langle \tilde{\rho}(\vec{P}) \rangle = \rho = N/V \quad (5.3)$$

Entonces, las correlaciones espaciales entre moléculas, en los puntos \mathcal{P} y \mathcal{P}' están caracterizados por dos funciones de correlación de dos puntos $\langle \tilde{\rho}(\mathcal{P}) \tilde{\rho}(\mathcal{P}') \rangle$, entonces se define a la g como

$$g(\mathcal{P}, \mathcal{P}') = \frac{\langle \tilde{\rho}(\mathcal{P}) \tilde{\rho}(\mathcal{P}') \rangle}{\rho^2} - \frac{1}{\rho} \delta(\mathcal{P} - \mathcal{P}') \quad (5.4)$$

El segundo término de la definición anterior se resta para eliminar el término trivial correspondiente cuando $i=j$ en la doble suma dado por el primer término si (5.1) se sustituye en (5.44). Debido a la isotropía e invariancia traslacional $g(\mathcal{P}, \mathcal{P}') = g(|\mathcal{P} - \mathcal{P}'|)$.

El factor de estructura estático está definido por:

$$S(K) = \frac{1}{N} \langle \rho_k \rho_{-k} \rangle \quad (5.5)$$

Utilizando las ecuaciones (5.1), (5.2) y (5.44), $S(k)$ se puede relacionar con la transformada de Fourier de $g(r)$ o la función de correlación total $h(r) = g(r) - 1$

$$\begin{aligned} S(k) &= 1 + \rho \int e^{ik \cdot \mathcal{P}} h(r) d\mathcal{P} + \rho \int e^{ik \cdot \mathcal{P}} \delta(r) d\mathcal{P} \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \int \rho(\mathcal{P}) e^{ik \cdot \mathcal{P}} d\mathcal{P} \int \rho(\mathcal{P}') e^{ik \cdot \mathcal{P}'} d\mathcal{P}' \right\rangle \\ &= \frac{1}{N} \int d\mathcal{P} d\mathcal{P}' e^{ik \cdot (\mathcal{P} - \mathcal{P}')} \langle \rho(\mathcal{P}) \rho(\mathcal{P}') \rangle \\ &= \frac{1}{N} \int d\mathcal{P} d\mathcal{P}' e^{ik \cdot (\mathcal{P} - \mathcal{P}')} [\rho^2 \delta(\mathcal{P}, \mathcal{P}') + \rho \delta(\mathcal{P}, \mathcal{P}')] \\ &= 1 + (2\pi)^3 \rho \delta(k) + \rho \hat{h}(k) \\ S(k) &= 1 + \rho \hat{h}(k) \end{aligned} \quad (5.6)$$

El pico principal de $S(k)$ ocurre cuando el número de onda es $k \approx 2\pi/d$. Es el análogo al primer pico en la difracción de Bragg de los sólidos cristalinos y caracteriza el grado de corto alcance en un líquido. La amplitud del pico principal crece con la densidad y alcanza el valor casi universal de 2.85 en el punto de congelamiento para la mayoría de los líquidos covalentes.

Apéndice III: Derivación de la ec. (2.4) del fluido de esferas duras.

El potencial de un líquido de esferas duras está dado por

$$\exp(-\beta U_N) = \begin{cases} 0 & r \leq \sigma \\ 1 & r > \sigma \end{cases} \quad (5.7)$$

La forma funcional de la ecuación (5.7) es la misma que la de la función escalón. Por lo tanto, su derivada es

$$\frac{dU_N}{dr} = \begin{cases} -\infty & r = \sigma \\ 0 & r \neq \sigma \end{cases} \quad (5.8)$$

Utilizando (5.8) se tiene que entonces que la derivada del potencial es

$$\frac{d}{dr} [\exp(-\beta U_N)] = \frac{d}{dr} \left[\exp\left(-\frac{U_N}{kT}\right) \right] = -\frac{1}{kT} \frac{dU_N}{dr} \exp(-\beta U_N) = \delta(r - \sigma) \quad (5.9)$$

Y despejando (5.9) obtenemos la derivada del potencial:

$$\frac{dU_N}{dr} = -kT \exp(-\beta U_N) \delta(r - \sigma) \quad (5.10)$$

BIBLIOGRAFÍA

1. Tejero, C.F. y López de Haro, M. . *Direct correlation function of the hard-sphere fluid*. Molecular Physics, **105**, 2009-3004 (2007).
2. López de Haro, M., Yuste S. B. y Santos A. In *Playing with Marbles: Theory and Simulation of Hard-Sphere Fluids and Related Systems*, edited by A. Mulero (Springer, Berlin 2007)
3. Waisman, E. *The radial distribution function for a fluid of hard spheres at high densities. Mean spherical approach*. Mol. Phys. **25**, 45-48 (1973).
4. Henderson, D. y Blum, L. *Generalized mean spherical approximation for hard spheres*. Mol. Phys. **32**, 1627-1635, (1976).
5. Henderson, D., Stell, G. y Waisman, E. *Ornstein-Zernike equation for the direct correlation function with a Yukawa tail*. J. Chem. Phys. **63** , 4247 - 4259 (1975).
6. Groot, R.D., van der Eerden J.P., y Faber N. M., *The direct correlation function in hard sphere fluids*. J. Chem. Phys. **87**, 2263 – 2270 (1987).
7. Hoye, J.S. y Stell, G. *Ornstein-Zernike equation with core condition and direct correlation function of Yukawa form*. Mol. Phys. **32**,195-207 (1976).
8. Hoye, J.S., Stell, G., y Waisman, E. *Ornstein-Zernike equation for a two-Yukawa $c(r)$ with core condition*. Mol. Phys. **32**, 209-230 (1976).
9. M. Baus y C.F. Tejero, **Equilibrium Statistical Physics**. Phases of Matter and Phase Transitions, (Springer, Berlín, 2008).
10. J. P. Hansen y I. R. McDonald, **Theory of Simple Liquids** (Academic Press, Londres, 1986).
11. D.A. McQuarrie, **Statistical Mechanics** (Harper and Row, New York, 1976).
12. L. García-Colín Scherer, **Introducción a la Física Estadística** (El Colegio Nacional, México, 2008).
13. T. M. Reed y K. E. Gubbins, **Applied Statistical Mechanics** (McGraw-Hill, Nueva York, 1973).
14. F. Reif, **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics** (McGraw-Hill, Nueva York, 1965).
15. <http://reference.wolfram.com/mathematica/guide/Mathematica.html>