

14. 22
(

FACULTAD DE CIENCIAS UNAM

PROPIEDADES ANALITICAS DE LAS FUNCIONES DE
CORRELACION PARA FLUIDOS SIMPLES

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

PRESENTA:

JAVIER GUILLEN ANGUIANO

MEXICO, D.F., ENERO DE 1983.



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

I N D I C E

INTRODUCCION	I
CAPITULO I. Función radial de distribución. Relación entre las transformadas de las funciones de correlación.	1
CAPITULO II. Elementos de variable compleja. Aproximaciones que fundamentan los modelos de potencial intermolecular que se estudiarán.	11
CAPITULO III. Obtención de la función radial de distribución para tres modelos de potencial intermolecular.	16 bis
POTENCIAL DE YUKAWA.	17
POTENCIAL DE BORN MAYER I.	34
POTENCIAL DE BORN MAYER II.	48
CONCLUSIONES.	52 bis
APENDICES	53
REFERENCIAS	68

I N T R O D U C C I O N

El propósito de este trabajo es obtener formas analíticas de la función de correlación total, tomando como base tres modelos de potencial intermolecular para fluidos simples (gases o líquidos), mismos que pueden interpretarse como una aproximación de la función directa de correlación.

Exploraremos un método paralelo al de iteración que se utiliza para resolver ecuaciones transformadas, con el objeto de representar analíticamente las funciones de correlación y analizar algunos aspectos con relación a los polos de sus transformadas de Fourier, así como el comportamiento de la función radial de distribución, la cual tiene importancia porque está relacionada directamente con las funciones termodinámicas.

Es decir, los modelos de potencial intermolecular serán adecuados en la medida en que las funciones radiales de distribución que se obtengan a partir de ellos tengan un comportamiento que se ajuste a los resultados experimentales.

La secuencia del contenido se presenta en la forma que se indica a continuación.

En los dos primeros capítulos se proporciona la información de carácter general que se utilizará para desarrollar el tema que nos ocupa.

En el Capítulo I, después de dar una información general sobre la forma de la función genérica de distribución, en particular se hará referencia a la forma y a los resultados experimentales - del comportamiento de la función radial de distribución, la cual - tiene importancia especial por estar directamente relacionada con funciones termodinámicas como energía, presión y potencial químico. También se mencionarán las aproximaciones que dan lugar a las ecuaciones YBG (Yvon, Born y Green), HNC (cadena hipertejida) y PY (Percus Yevick). A partir de la definición de la Transformada de Fourier, se planteará que, aplicando el Teorema de Convolución, se puede obtener una relación algebraica entre las funciones de correlación (ecuación de Ornstein Zernicke), misma que sirve de base para estudiar las propiedades de las funciones de correlación en el plano complejo.

En el Capítulo II se hace mención de los aspectos de tipo matemático que serán utilizados posteriormente: de manera fundamental la evaluación de integrales en el plano complejo a través del Teorema del Residuo. También se describen los pasos que serán dados en el capítulo siguiente y se menciona la aproximación de Yvon como base de los modelos que se proponen.

En el Capítulo III se propondrán tres modelos: el potencial de Yukawa, el de Born Mayer I y el de Born Mayer II.

Para cada uno de esos potenciales se seguirá un procedimiento que ya es conocido cuando se trabaja con funciones de correla-

ción: se obtiene su transformada de Fourier (bajo nuestra aproximación es la transformada de la función directa de correlación); - mediante la ecuación de Ornstein Zernicke se calcula la transformada de la función de correlación total; se analizan sus polos y finalmente se obtiene, al integrar sobre el plano complejo aplicando el Teorema del Residuo, la forma analítica de la función de correlación total.

Por último se expone el comportamiento tanto de la función de correlación como de la función radial para diferentes valores de la densidad y la temperatura.

C A P I T U L O I

Para un sistema de volumen V , cerrado y en equilibrio térmico, para el cual $n_N^{(n)}(\{n\}) d\{n\}$ -donde $\{n\} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$ - denota la probabilidad de encontrar un molécula en \vec{r}_1 dentro de $d\vec{r}_1$, otra en \vec{r}_2 dentro de $d\vec{r}_2, \dots$ y otra en \vec{r}_n dentro de $d\vec{r}_n$ sin que importe la localización de las otras $N-n$ moléculas; la función reducida (o genérica) de distribución $n_N^{(n)}(\{n\})$ se define así:

$$n_N^{(n)}(\{n\}) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \dots \int \exp\{-\beta u(\{N\})\} d\{N-n\}}{Z_N}$$

I.1

en donde $Z_N = \int \dots \int \exp(-\beta u(\{N\})) d\{N\}$ es la función de partición y la constante $\beta = \frac{1}{kT}$ con $k = 1.38054 \times 10^{-23}$ joule/°K

El primer factor $\frac{N!}{(N-n)!}$ es el número de formas de encontrar n moléculas -seleccionadas del número total N - en alguna configuración, que como puede observarse, estará determinada por la energía potencial total.

Debe enfatizarse también, que debido a las interacciones moleculares, los sistemas reales no presentar una distribución al azar en el espacio de configuración, lo cual permite definir a partir de I.1 funciones de correlación que representen en forma precisa el grado en que las distribuciones de n moléculas no son completamente al azar.

Si se considera un sistema abierto, donde N no es constante, la función genérica de distribución para n moléculas de masa m , $n^{(n)}$, es el promedio de I.1 para sistemas que contienen n o más moléculas:

$$n^{(n)} = \sum_{N \geq n}^{\infty} \frac{Z^N}{(N-n)! \Lambda^{3N}} \int \dots \int \exp(-\beta u(\{N\})) d\{N-n\} \quad \text{I.2}$$

donde $Z = e^{\mu/kT}$ es la fugacidad, μ el potencial químico y $\Lambda = h(2\pi mkT)^{-1/2}$ es la longitud de onda térmica para una molécula de masa m .

En general, la diferencia entre las relaciones que se pueden obtener a partir de esta ecuación y las que se obtienen a partir de I.1 es que las primeras involucran al potencial químico y aparecen promedios del número de moléculas. Sin embargo, si T y Z permanecen fijos pero $V \rightarrow \infty$ y el promedio $\langle N \rangle \rightarrow \infty$ mientras que la densidad $\rho = \frac{\langle N \rangle}{V}$ permanece constante, esas relaciones son idénticas.

La función de distribución para dos partículas $n^{(2)}$ cuando el potencial intermolecular es esféricamente simétrico y $N \gg 1$ permite definir una "función radial de distribución" $g(r)$:

$$g(r) = \left(\frac{V}{N}\right)^2 n^{(2)}(r)$$

I.3

que está normalizada a la unidad para distancias grandes y depende de la magnitud de la distancia r entre las partículas, de la densi

dad ρ y de la temperatura T para sistemas isotrópicos y homogéneos.

Esta función es de gran importancia y utilidad en la Mecánica Estadística porque puede relacionarse con las funciones termodinámicas como la energía E , la presión P , el potencial químico μ y con la compresibilidad isotérmica K_T .

$$E = \frac{3N\kappa T}{2} + \frac{N_0}{2} \int_0^\infty u(r) g(r, \rho, T) 4\pi r^2 dr$$

$$P = \rho\kappa T - \frac{\rho^2}{6} \int_0^\infty r \frac{du(r)}{dr} g(r, \rho, T) 4\pi r^2 dr$$

$$\mu = \kappa T \{ \ln \Lambda^3 + \ln \rho \} + \rho \int_0^1 \int_0^\infty u(r) g(r, \rho, T) 4\pi r^2 dr d\xi$$

$$K_T = \frac{\rho}{\beta} = 1 + \rho \int (g(r) - 1) dr^3$$

I.4

donde $u(r)$ es el potencial intermolecular y $\Lambda = h(2\pi m\kappa T)^{-1/2}$.

De esto se desprende que el conocimiento de $g(r)$ permite obtener, en principio, el valor de cada función termodinámica (ecuación de estado), y en ese caso pueden hacerse comparaciones con resultados experimentales. Sin embargo, como $g(r)$ depende de una manera complicada de la interacción entre las moléculas, no se ha encontrado la manera de obtenerla exacta y directamente; aunque a partir de los resultados de experimentos de difracción de rayos $X^{(1)}$, se observa que $g(1)$ exhibe el comportamiento general que predice -

(1) Einsestein y N.S. Gingrich, Phys. Rev. 58, 307 (1940) 62, 261 (1942).

la teoría.

En la siguiente figura está representado el comportamiento de la función $g(r, \rho, T)$ para un gas diluído.

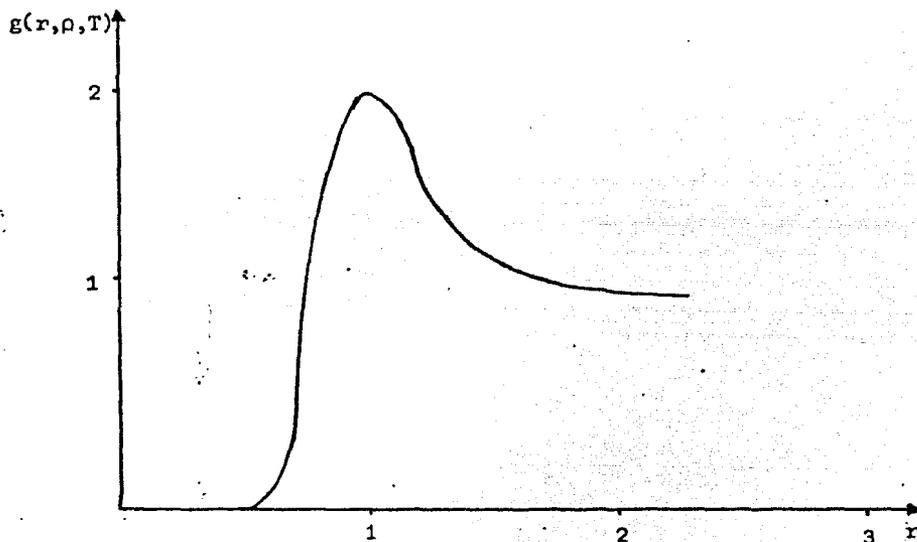


FIGURA I.1 Forma de la función radial de distribución para gases diluídos.

Como $g(r)$ es proporcional a la densidad de moléculas a una distancia r de otra en el origen, puede verse en las figura I.1 y I.2 que las curvas presentan un máximo a una distancia determinada por el potencial de interacción. Pero a medida que la densidad aumenta (figura I.2), la influencia de la correlación que existe entre las moléculas se deja ver por la aparición de máximos relativamente pronunciados, restos de los que ocurren en el estado sólido, y que corresponde, a medida que r se incrementa, a primeros vecinos, segundos vecinos, etc.

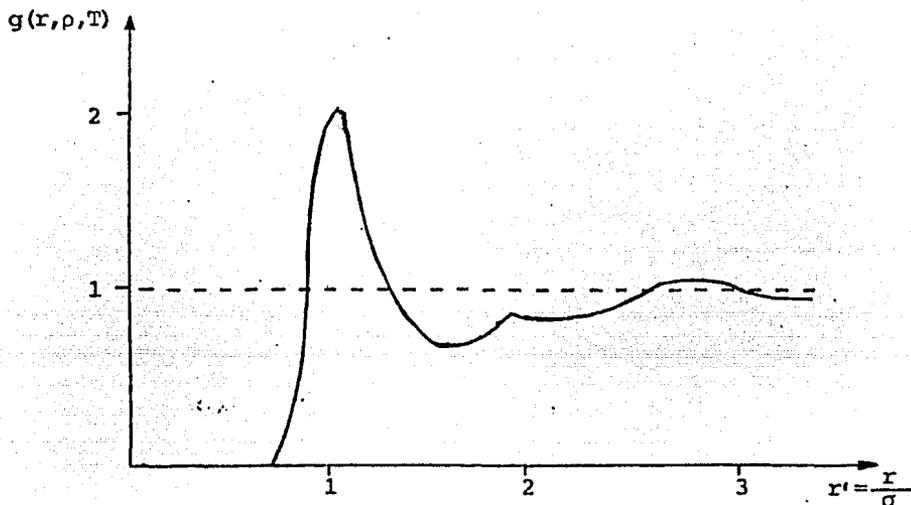


FIGURA I.2 Curva experimental de la función radial de distribución para Argón líquido a 91.8 °K, donde $\sigma = 3.42 \text{ \AA}$. Tomado de un artículo de J. de Boer, publicado en Reports on Progress in Physics, 12,305 (1949).

Ahora bien, a partir de la relación dada por I.1 o I.2 se pueden obtener ecuaciones (de estado) integrales exactas que relacionen $n^{(2)}$ en términos de $n^{(l+1)}$, pero para poder calcular una función de orden dado a partir de este formalismo es necesario introducir alguna suposición para romper el acoplamiento entre esas ecuaciones integrales. De otra manera no sería posible calcular $n^{(2)}$, i.e. $g(r)$, sin conocer el valor de $n^{(3)}$, el valor de $n^{(3)}$ sin conocer el valor de $n^{(4)}$, etc.

Esta es la ecuación de Born y Green:

$$kT \frac{\partial \ln n_{12}^{(2)}}{\partial r_{12}} = - \frac{\partial u_{12}}{\partial r_{12}} - \int \frac{\partial u_{13}}{\partial r_{13}} \frac{n_{123}^{(3)}}{n_{12}^2} \left(\frac{\vec{r}_{12}}{r_{12}} \frac{\vec{r}_{13}}{r_{13}} \right) d\vec{r}_3$$

donde u es el potencial intermolecular.

Para resolver esta ecuación y otras equivalentes se han sugerido varias aproximaciones, entre ellas la de superposición⁽²⁾, en donde se establece que la probabilidad de encontrar una molécula 3 en la posición \vec{r}_3 , la molécula 2 en \vec{r}_2 y la molécula 1 en \vec{r}_1 , es el producto de las probabilidades de encontrar los pares (1,2), (2,3) y (3,1) apropiadamente espaciados:

$$g(r_1, r_2, r_3) = g(r_{12}) g(r_{13}) g(r_{23})$$

I.7

Si se define el potencial de la fuerza promedio entre las dos partículas $\psi^{(2)}(\vec{r})$ por medio de la relación:

$$g(r) = \exp\{-\psi^{(2)}(\vec{r}) / kT\}$$

I.5

esto puede servir como punto de partida para la obtención de una ecuación integral para la función radial, ya que entonces:

$$\psi(1,2,3) = \psi(1,2) + \psi(1,3) + \psi(2,3)$$

La idea de esta aproximación se debe a Kirkwood y fue utilizada por Iyon, Born y Green para obtener lo que ahora se conoce como ecuación YBG, la cual produce buenos resultados para sistemas poco densos, en donde una molécula alejada de las otras dos es -

(2) J.G. Kirkwood, J. Chem. Phys. 3,300 (1935)

tal que no afecta la interacción total de las tres.

Otras dos aproximaciones se expresan en forma más conveniente a través de la función directa de correlación $d(r)$ definida por la relación:

$$c(r_{12}) = d(r_{12}) + \rho \int d(r_{13}) c(r_{23}) d\vec{r}_3$$

I.8

donde la función de correlación total (*) $c(r) = g(r) - 1$ es una medida de la influencia total de la molécula 1 sobre otra molécula 2 a una distancia r_{12} .

La ecuación I.8 fue propuesta por Ornstein y Zernike (1914), la cual, como puede observarse está dividida en una parte "directa" representada por $d(r)$, y una "indirecta" representada por el segundo término en donde se expresa la influencia directa de la molécula 1 sobre la tercer molécula, 3, que a su vez ejerce la influencia total sobre 2 y este efecto promediado sobre todas las posiciones de la molécula 3.

Una de las aproximaciones se efectúa desarrollando $n^{(2)}$ en potencias de ρ y despreciando ciertos términos con los cuales el manejo de la suma se dificulta. Las partes que se retienen al sumarse dan como resultado:

$$d(r) \cong c(r) - \ln g(r) - u(r)/KT$$

I.9

(*) Generalmente la función de correlación total se denota por $h(r)$ y la función directa de correlación por $c(r)$. Nosotros hemos utilizado $c(r)$ y $d(r)$ respectivamente.

mejor conocida como la ecuación de cadena hipertejida (HNC).

Otra aproximación se obtiene si en el mismo desarrollo se desprecian otros términos:

$$d(r) = g(r) \{1 - \exp(u(r)/KT)\}$$

I.10

mejor conocida como la ecuación de Percus-Yevick (PY), y al igual que la anterior puede utilizarse para densidades bajas y altas.

Sin embargo, deben aclararse los siguientes hechos:

- Los resultados más precisos se obtienen para densidades "bajas".
- Hasta la fecha no existe método alguno mediante el cual se obtenga una conexión exacta entre $g(r)$ y el potencial intermolecular $u(r)$.
- Métodos como los anteriores donde se hace una aproximación matemática pueden mejorarse efectuando una aproximación de orden más alto, pero existe el inconveniente de que las dificultades de tipo matemático aumenten rápidamente.
- Finalmente, sería de mucha utilidad poder comparar todos los métodos sobre una base común que tuviera un significado físico claro, pero hasta ahora no existe una manera simple de hacerlo.

Las anteriores ecuaciones aproximadas son las únicas con las cuales se ha efectuado el suficiente trabajo para poder hacer comparaciones entre la teoría y el experimento; y como puede apreciarse, en vista de su complejidad, generalmente -excepto para el caso de la

solución de la ecuación de Percus-Yevick para esferas rígidas-, no es posible encontrar soluciones analíticas para estas ecuaciones - integrales.

Las aproximaciones PY y HNC, son ecuaciones integrales y salvo el caso de esferas rígidas solamente se conoce su solución mediante métodos numéricos; en este trabajo exploraremos la existencia de algún método sencillo, que nos permita representar aproximada pero analíticamente las funciones de correlación de líquidos simples.

Comenzamos por definir la transformada de Fourier de una función $f(\vec{r})$ en la forma:

$$\tilde{f}(\vec{k}) = \frac{1}{V} \int f(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3r \quad \text{I.11}$$

y su transformada inversa:

$$f(\vec{r}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \tilde{f}(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3k \quad \text{I.12}$$

Con estas definiciones se puede aplicar el Teorema de la Convolución (apéndice I.1) y transformar la ecuación de Ornstein Zernike en una relación algebraica entre las transformadas de las funciones de correlación:

$$\tilde{c}(\vec{k}) = \frac{\tilde{d}(\vec{k})}{1 - N\tilde{d}(\vec{k})}$$

I.13

y a partir de esta expresión interesarnos en investigar las propiedades de las funciones de correlación sobre el plano complejo K .

Las razones para trabajar con las transformadas de las funciones y no en el espacio de configuración son las siguientes:

- Se sabe que una forma de resolver estas ecuaciones es por el método de iteración en donde se supone una forma analítica para la función de correlación directa a orden cero $d^{(0)}$ en el espacio de configuración, se obtiene su transformada, y mediante (I.11) se obtiene la forma correspondiente para $\bar{c}^{(0)}(k)$ - la cual, por medio del Teorema de Cauchy (plano complejo) logra ponerse otra vez en función de r para obtener finalmente $d^{(1)}(r)$ al utilizar la relación (I.2) y poder comparar luego con $d^{(0)}$.
- En el caso de la ecuación de Percus-Yevick históricamente la única solución para esferas rígidas se encontró trabajando con transformadas de Laplace.
- El análisis de las funciones de correlación de esferas rígidas (PY) y del gas de Coulomb muestra que en el plano K dichas funciones están determinadas por un cierto número de polos cuyas posiciones en dicho plano cambian con la densidad y la temperatura.

C A P I T U L O II

En tres dimensiones la transformada de Fourier de una función $c(\vec{r})$ está definida como:

$$\tilde{c}(\vec{k}) = \frac{1}{V} \int c(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3r$$

I.11

donde

$$c(\vec{r}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \tilde{c}(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3k ;$$

I.12

estas relaciones pueden reducirse a dos integrales sobre el eje real, de la siguiente manera: primero debemos suponer $c(\vec{r}) = c(r)$ con $r \geq 0$, i.e. trabajamos con una función de variable real dependiente únicamente de la distancia al origen (esféricamente simétrica). Si se utilizan coordenadas esféricas y se realizan las integraciones y simplificaciones correspondientes, resulta que la expresión I.11 se reduce a (apéndice II.1):

$$\tilde{c}(k) = \frac{2\pi}{ikV} \int_{-\infty}^{\infty} dx x e^{ikx} c(x) \quad \forall k \geq 0$$

II.1

En forma totalmente análoga, la relación I.12 se puede expresar como una integral extendida sobre todo eje real:

$$c(x) = \frac{-V}{(2\pi)^2} \frac{i}{x} \int_{-\infty}^{\infty} dk k e^{ikx} \tilde{c}(k)$$

II.2

La evaluación de integrales impropias como II.1 y II.2 se realiza en ocasiones mediante la utilización del Teorema del Residuo, con una función y un contorno de integración apropiados sobre el plano complejo.

Hablando en términos generales, si el propósito es evaluar $\int_{-\infty}^{\infty} F(x) dx$, y sabemos que $F(z) \rightarrow 0$, $|z| \rightarrow \infty$ (en el semiplano superior), debemos considerar $\oint_C F(z) dz$ con $z = x + iy$ a lo largo de un contorno C sobre el plano complejo que consiste de un intervalo sobre el eje x desde $-R$ hasta $+R$ y del semicírculo Γ con ese intervalo como diámetro:

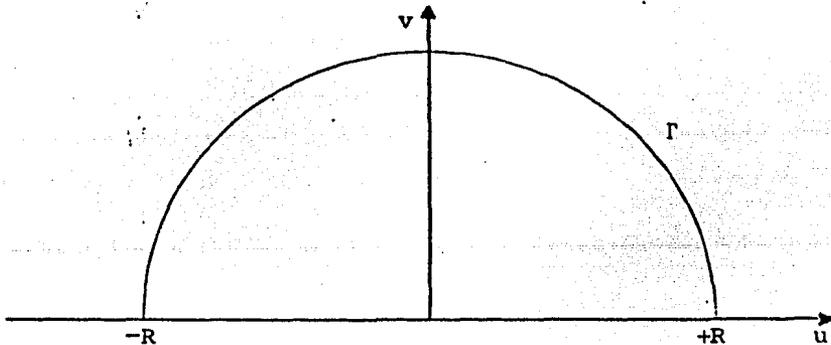


FIGURA II.1 Circuito de integración que utilizaremos para el cálculo de la función de correlación total.

Cuando el contorno de integración no encierra puntos ramales (puntos en los cuales la función no es univaluada) al hacer tender R a infinito podrá evaluarse $\int_{-\infty}^{\infty} F(x) dx$ pues en ese caso:

$$\oint F(z) dz = \int_{-R}^{+R} F(x) dx + \int_{\Gamma} F(z) dz \quad \dots$$

donde

$$\int_{\Gamma} F(z) dz \rightarrow 0 \quad \text{para} \quad R \rightarrow \infty$$

Por otra parte, la determinación del valor de una función cuyas únicas singularidades son polos, se puede lograr calculando - primero los residuos de la función en dichos polos y luego aplicando el Teorema de Mittag-Leffler.

Nosotros estudiaremos casos sencillos en los que las únicas singularidades de la función de correlación total $c(x)$ son polos simples o dobles, y en tal caso podremos escribir la forma de $\tilde{c}(k)$, y además, a partir de $\tilde{c}(k)$ obtener $c(r)$ en forma algebraica usando una integral sobre el plano complejo.

Es decir, cuando no hay cortes ramales, podremos cerrar el contorno por el infinito siempre y cuando el integrando mismo de la antitransformada $c(x) = \frac{-v}{(2\pi)^2} \frac{i}{x} \int dk e^{ikx} \tilde{c}(k)$ sea tal que la contribución del semicírculo Γ tienda a cero para un radio - infinito. Después, partiendo de la ecuación de Ornstein-Zernike y proponiendo modelos sencillos para $d(r)$ obtendremos $\tilde{d}(k)$ y las singularidades de $\tilde{c}(k)$, para poder obtener $c(r)$ y otras propiedades del sistema.

Como puede verse, bajo la hipótesis mencionada nuestro problema se reduce a encontrar donde se localizan los polos de la función de correlación, para una $d(r)$ determinada, en función de la densidad y la temperatura.

La simplificación de considerar funciones que poseen polos únicamente, si bien es restrictiva, se cumple en varios casos importantes:

- a) Para un sistema de esferas rígidas en una dimensión.
- b) Para las soluciones de la ecuación de Percus-Yevick cuando los potenciales son de alcance finito.

La proposición de modelos para $d(r)$ es la que limita más los resultados de este trabajo, ya que no hay relaciones conocidas entre $d(r)$ y $u(r)$ que no involucren a $g(r)$ como las ecuaciones HNC y PY (I.9 y I.10). Existen, sin embargo, varias aproximaciones que pueden tomarse como base para los modelos que aquí propondremos. La primera aproximación que mencionaremos es la de Yvon (ver Hansen y McDonald p.98 y 110); al hacer un desarrollo de Taylor funcional en términos del potencial $\Delta\phi = u(r)$ se encuentra que, a primer orden,

$$d(r) = -\beta u(r) \\ \text{Yvon}$$

Además, existen varias aproximaciones, que bajo el nombre de Aproximación Esférica Promedio, suponen que

$$d(r) = -\beta u(r) \quad r > \sigma \\ \text{AEP}$$

donde σ es el diámetro de una coraza infinitamente repulsiva.

En el caso de estas aproximaciones, hacer un modelo de $d(r)$ equivale a hacerlo para $u(r)$. Por otro lado, en el límite de ba-

jas densidades se tiene que

$$d(r) \approx e^{-\beta u(r)} - 1$$

de modo que en este caso $d(r)$ corresponde a la llamada función de Mayer.

Al introducir la aproximación $d_{\text{YVON}}(r)$ en la ecuación de Ornstein Zernike se obtiene una aproximación para la función total de correlación $c(r)$, que contiene los efectos colectivos de las N partículas del sistema. Esto queda claro, por ejemplo, si se nota que en el caso de la interacción de Coulomb, este procedimiento produce precisamente el resultado de Debye-Hückel para $c(r)$. Esto es, si

$$u_c = \frac{e^2}{r}$$

se encuentra que

$$-\beta u_c = -\frac{\Lambda}{x}$$

donde $\Lambda = \frac{\beta e^2}{\lambda_D}$, $x = r/\lambda_D$ y $\lambda_D^{-1} = \sqrt{4\pi\beta e^2\rho}$ es la longitud de Debye. Entonces

$$-\beta \tilde{u}_c(k) = -\frac{1}{k^2}$$

y haciendo $d(r) = -\beta u_c(k)$, $\tilde{d}(k) = -1/k^2$ de modo que, la ecuación de Ornstein Zernike:

$$\tilde{c}(k) = \frac{-1/k^2}{1 + 1/k^2} = -\frac{1}{1 + k^2}$$

cuya transformada es

$$c(r) = -\frac{\Lambda}{x} e^{-x};$$

el factor e^{-x} introduce los efectos colectivos, en este caso un apantallamiento exponencial del potencial de Coulomb.

De esta manera, en el próximo capítulo introducimos distintos modelos para $d(r)$ que al suponer como aproximación

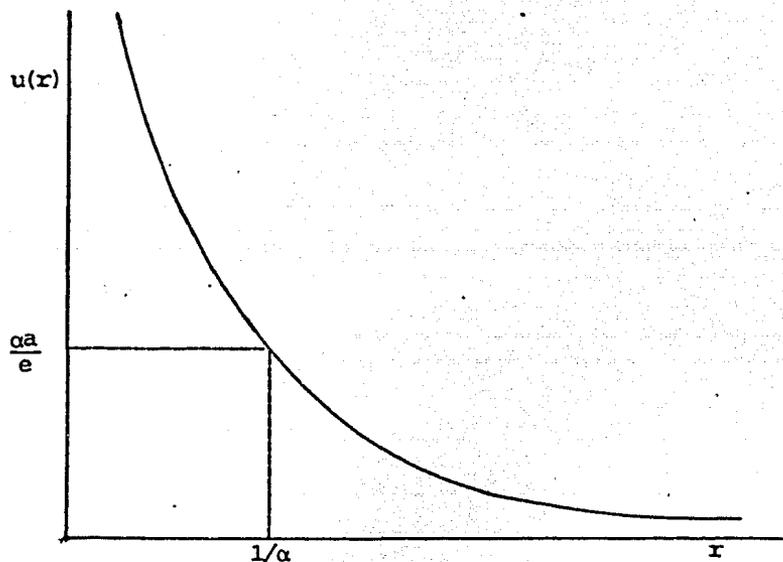
$$d(r) = -\beta u(r),$$

pueden interpretarse como modelos para el potencial.

Estos modelos serán lo suficientemente sencillos como para obtener $\tilde{c}(r)$ y analizar los polos de $\tilde{c}(k)$.

POTENCIAL DE YUKAWA

Sea $u(r) = \frac{a}{r} e^{-\alpha r}$ el potencial repulsivo



GRAFICA III.1 Forma del potencial de Yukawa.

en donde $\frac{1}{\alpha}$ se define como el alcance y "a" como la intensidad de la interacción.

Esta expresión para el potencial puede escribirse adimensionalmente como:

$$\beta u(x) = \frac{\lambda}{x} e^{-x}$$

donde $\lambda = \alpha \beta \{1\}$; $x = \alpha r \{1\}$; $\alpha = \frac{1}{\kappa T}$ (erg⁻¹) donde κ es la cons—

tante de Boltzman y T es la temperatura.

Si definimos $\vec{k} = \frac{\vec{k}}{\alpha} \{1\}$ y $\Omega = V\alpha^3 \{1\}$, al transformar la relación en coordenadas esféricas:

$$\beta\tilde{u}(K) = \int_0^\infty \frac{dx x^2}{\Omega} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \beta u(x) e^{-iKx\cos\theta}$$

siempre que se elija un sistema coordenado de tal forma que el vector \vec{K} sea paralelo al eje OZ y que se considere un campo central, - pues para este caso $\beta u(\vec{x}) = \beta u(x)$ siendo $x = |\vec{x}|$

De la relación anterior se obtiene (vease apéndice III.1):

$$\beta\tilde{u}(K) = \frac{4\pi\lambda}{\Omega} \frac{1}{1+K^2}$$

III.1

y entonces:

$$N\tilde{c}(K) = \frac{-\epsilon}{1+\epsilon+K^2} \quad \text{donde} \quad \epsilon = \frac{4\pi N_0 a}{\Omega k T}$$

III.2

que es la transformada de Fourier del potencial de la fuerza promedio.

En este caso puede observarse que las singularidades de $N\tilde{c}(K)$ son únicamente dos polos simples en $K = K_1$ y $K = K_2$ cuando resolvemos la ecuación $1+\epsilon+K^2 = 0$

Si $\epsilon > 0$:

$$K_1 = + \sqrt{1+\epsilon} i$$

$$K_2 = - \sqrt{1+\epsilon} i$$

$$\begin{aligned} \text{Si } \varepsilon = 0 : \quad & K_1 = i \\ & K_2 = -i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Si } -1 < \varepsilon < 0 : \quad & K_1 = +\sqrt{1 - |\varepsilon|} \, i \\ & K_2 = -\sqrt{1 - |\varepsilon|} \, i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Si } \varepsilon = 1 : \quad & K_1 = 0 \\ & K_2 = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Si } \varepsilon < -1 : \quad & K_1 = -\sqrt{|\varepsilon| - 1} \\ & K_2 = +\sqrt{|\varepsilon| - 1} \end{aligned}$$

Puede observarse de los resultados anteriores que $K_2 = -K_1$ en cada caso, es decir, K_1 y $-K_1$ son raíces del denominador de -
III.2

Para seguir el procedimiento que ya hemos mencionado, calcula mos primero el residuo de $N\tilde{C}(K)$ en $K=K_\ell$:

$$\text{Res } N\tilde{C}(K) \Big|_{K=K_\ell} = \frac{-\varepsilon}{2K_\ell}$$

y después utilizamos el Teorema de Mittag-Leffler para obtener:

$$N\tilde{C}(K) = N\tilde{C}(K) \Big|_{K=0} + \sum_{\ell=1}^2 \frac{-\varepsilon}{2K_\ell(K-K_\ell)} + \sum_{\ell=1}^2 \frac{-\varepsilon}{2K_\ell^2}$$

III.3

Pero como para cualquier valor de ϵ se cumple que $K_2 = -K_1$ entonces III.3 se transforma en:

$$N\tilde{C}(K) = \frac{-\epsilon}{K^2 - K_1^2}$$

en donde

$$N\tilde{C}(K) \Big|_{K=0} = \frac{-\epsilon}{1+\epsilon}$$

o bien:

$$N\tilde{C}(K) = \frac{-\epsilon}{(K-K_1)(K+K_1)}$$

III.4

resultado que pudo haberse sugerido directamente de la relación - III.9 tomando en cuenta que K_1 y $-K_1$ son las raíces del denominador.

Integrando en el plano complejo sobre el siguiente contorno:

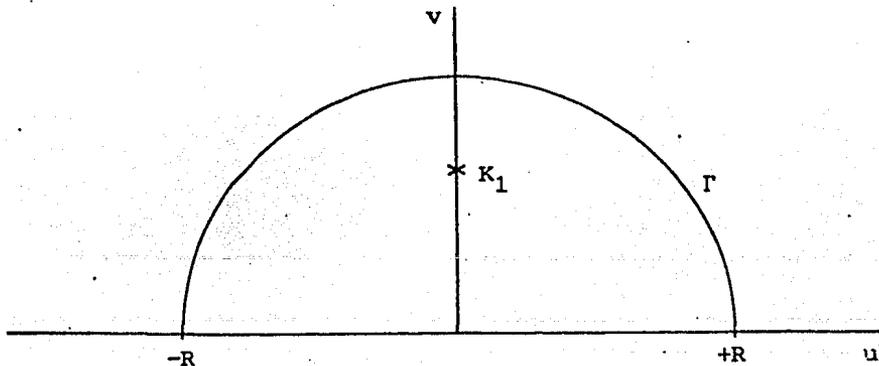


FIGURA III.2 Circuito de integración donde deben estar comprendidos los polos de $N\tilde{C}(K)$ en el semiplano superior.

podemos calcular el valor $c(x)$ aplicando el Teorema del Residuo a partir de:

$$c(x) = \frac{\Omega}{4\pi^2 N} \cdot \frac{-i}{x} \int_{-\infty}^{+\infty} dK \operatorname{Ke}^{iKx} \frac{-\epsilon}{(K-K_1)(K+K_1)}$$

y resulta que:

$$c(x) = \frac{-\Omega}{4\pi N} \frac{\epsilon}{x} e^{iK_1 x}$$

III.5

es decir:

$$c(x) = \frac{-\lambda}{x} e^{-v_1 x}$$

donde el factor λ es independiente de la densidad pero es proporcional a la intensidad de la interacción e inversamente proporcional tanto a la temperatura como al alcance: $\lambda = \alpha\beta a$; el factor v_1 del exponente representa la parte imaginaria del polo en $K_1 = u_1 + iv_1$ y está dado por $v_1 = \sqrt{1 + \epsilon}$, con ϵ proporcional a la densidad y al factor λ : $\epsilon = \frac{\pi\rho\lambda}{\alpha}$

Recordemos que $N\tilde{C}(K)$ tiene dos polos simples: en K_1 y en $-K_1$ pero este segundo polo no influye en la forma de $c(x)$ debido a que no lo incluye el circuito de integración que se utiliza para aplicar el Teorema de Residuo; sin embargo, la variación en el valor de ϵ determina el cambio de posición de ambos polos aunque a nosotros únicamente nos interese el que se encuentra en el semiplano superior.

Para diferentes valores de ϵ veamos donde se localizan los polos y cómo se comporta la función de correlación total.

- Si el valor de ϵ es mayor que cero, es decir cuando el potencial intermolecular es repulsivo, entonces el valor de v_1 es positivo y mayor que 1, en consecuencia el polo en $K_1 = u_1 + iv_1$ se localiza sobre el eje imaginario en el intervalo $i < K < \infty$, como se muestra en la figura III.3

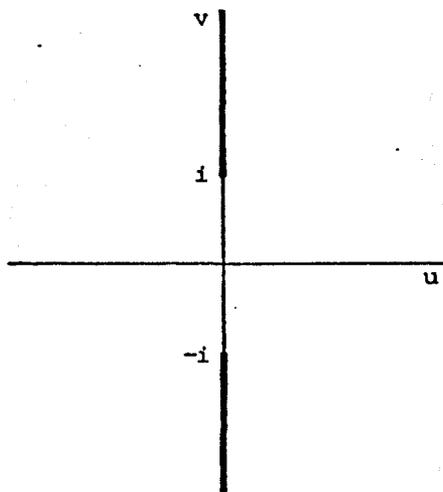


FIGURA III.3 Intervalos donde se localizan los polos de $\tilde{N}\tilde{C}(K)$ cuando del potencial es repulsivo.

A partir de una posición dada del polo en ese intervalo, a medida que aumenta el valor de la densidad, ϵ incrementa su valor; i.e. v_1 aumenta y por lo tanto el polo se desplaza hacia arriba (su simétrico hace un desplazamiento hacia abajo) como se ilustra en la Figura III.4.

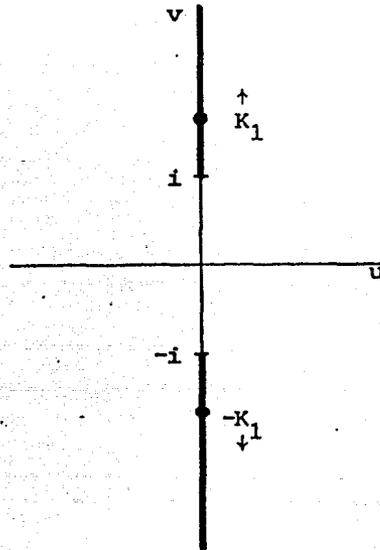
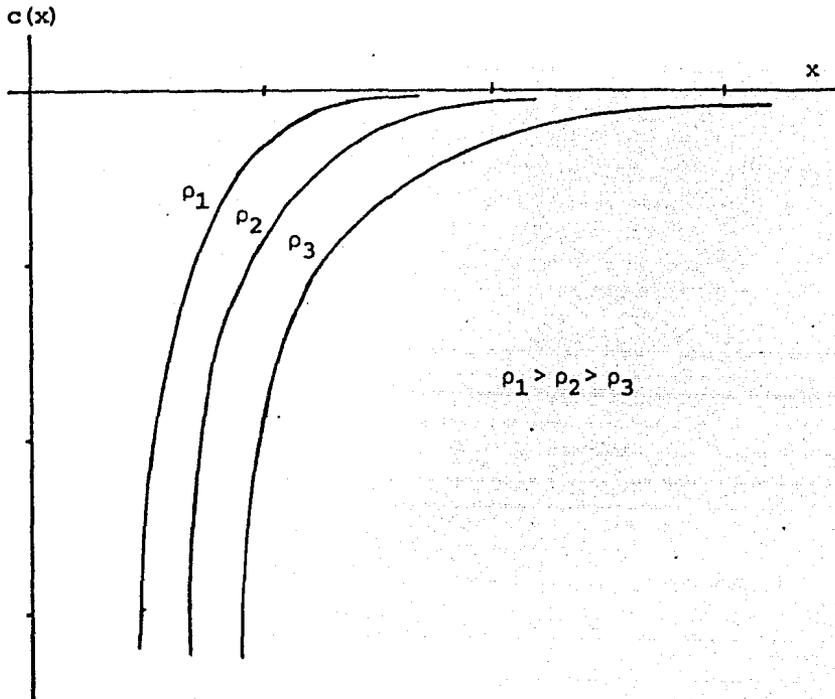


FIGURA III.4 Los polos se desplazan sobre el eje imaginario, cuando el potencial es repulsivo, si cambian los valores de las variables termodinámicas.

Este mismo efecto de desplazamiento del polo hacia arriba sobre el intervalo se produce cuando: disminuye la temperatura, aumenta la intensidad de la interacción o aumenta el alcance.

Veamos ahora cuál es el comportamiento de la función de correlación para el caso de potencial repulsivo que estamos estudiando: si se hace variar la densidad y se mantienen constantes las demás variables, $c(x)$ varía como se muestra en la gráfica III.5.

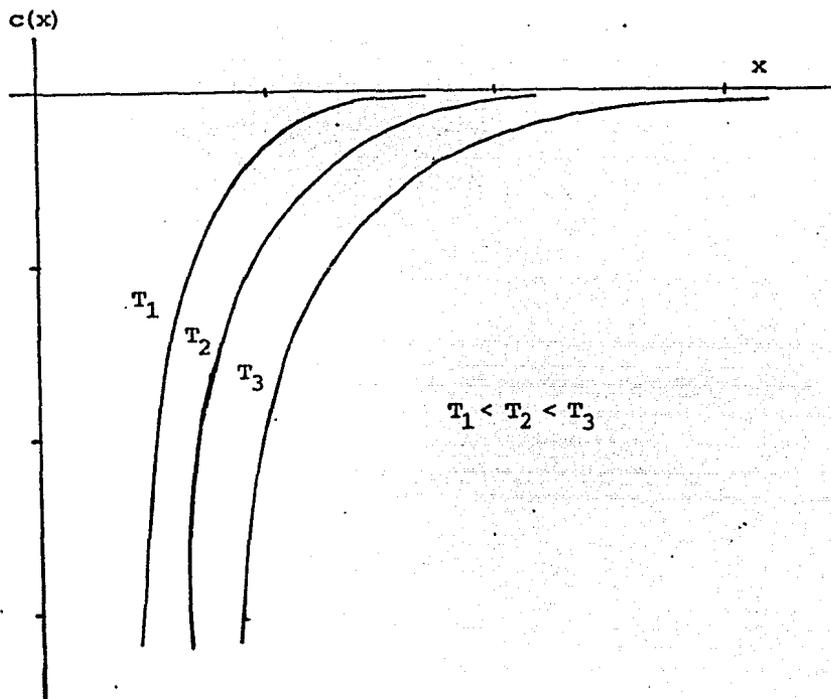


GRAFICA III.5 Formas de la función de correlación total para diferentes valores de la densidad.

En esta gráfica nos podemos percatar de que a medida que la densidad tiende a cero, la función de correlación total tiende a la función directa de correlación como curva límite:

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} c(x) = -\frac{\lambda}{x} e^{-x}$$

La función $c(x)$ también tiende a la función directa como curva límite a medida que hay un incremento en la temperatura, manteniendo constantes las demás variables. Esto se puede apreciar en la gráfica III.6.



GRAFICA III.6 Formas de la función de correlación total para diferentes valores de la temperatura.

La tendencia al mismo límite se da cuando aumenta la intensidad de la interacción o aumenta el alcance.

Por otra parte, la función radial de distribución $g(r)$ se puede relacionar con $c(r)$ en una aproximación lineal a primer orden, para distancias grandes, mediante la expresión:

$$g(x) \approx 1 + c(x)$$

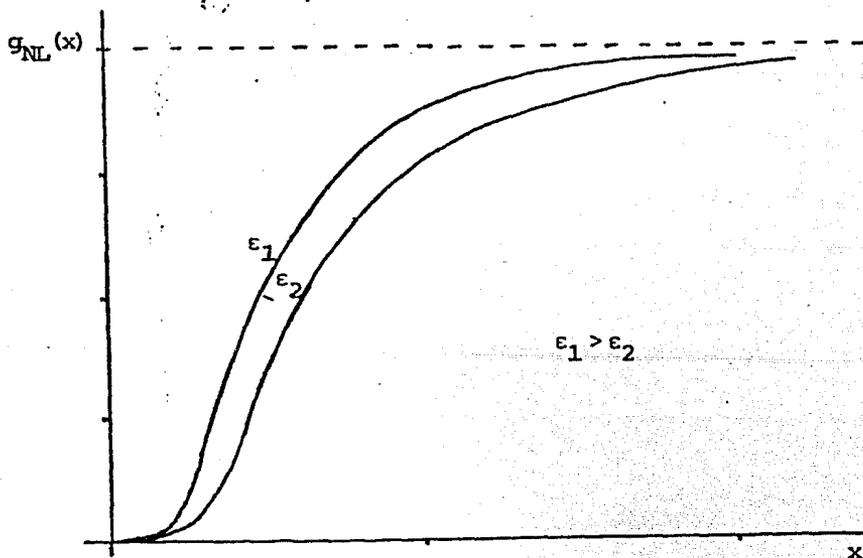
que para el caso de potencial repulsivo que estamos tratando, tiende a $-\infty$ cuando x tiende a cero. Sin embargo, si se toma en cuenta

que la función radial de distribución se puede relacionar con el potencial de la fuerza promedio mediante una aproximación no lineal:

$g_{NL}(x) \approx e^{\psi(x)}$ y que por el orden de nuestra aproximación $\psi(x) \approx c(x)$,

$$g_{NL}(x) \approx e^{c(x)}$$

Al representar esta aproximación no lineal en forma gráfica - se obtiene una curva que se asemeja a los resultados experimentales (gráfica III.7).



GRAFICA III.7 Forma de la función radial de distribución.

- Cuando $\epsilon = 0$, el polo $K_1 = \sqrt{1 + \epsilon i}$ se localizan en i (el otro polo en $-i$). Este caso corresponde ya sea al valor cero de la densidad (ausencia de moléculas), al valor infinitamente grande de la temperatura, al valor cero de la intensidad de interacción o

al valor infinitamente grande del alcance.

- Cuando el valor de ϵ es menor que cero pero mayor que -1 el potencial es atractivo. En este caso el valor de v_1 es positivo y menor que 1, en consecuencia el polo K_1 se localiza en el eje imaginario sobre el intervalo $0 < K < i$ como se muestra en la figura III.8

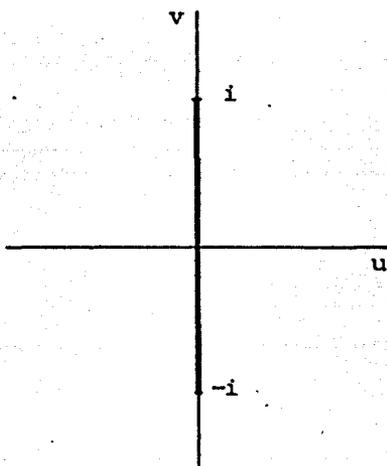


FIGURA III.8 Intervalo donde se localizan los polos cuando $-1 < \epsilon < 0$. No se incluyen los extremos ni el origen.

Dentro de este intervalo, a medida que aumenta el valor de la densidad, ϵ aumenta de valor, i.e. v_1 disminuye y por lo tanto el polo K_1 se desplaza hacia abajo sobre el eje - (su simétrico se desplaza hacia arriba) según se ilustra en la Figura III.9.

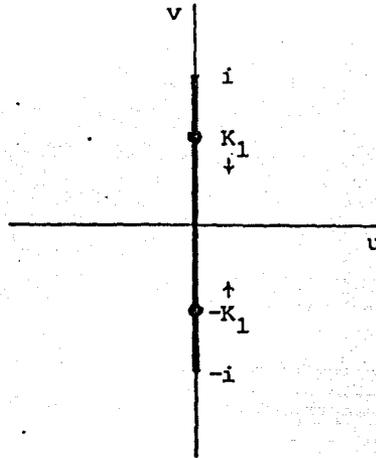
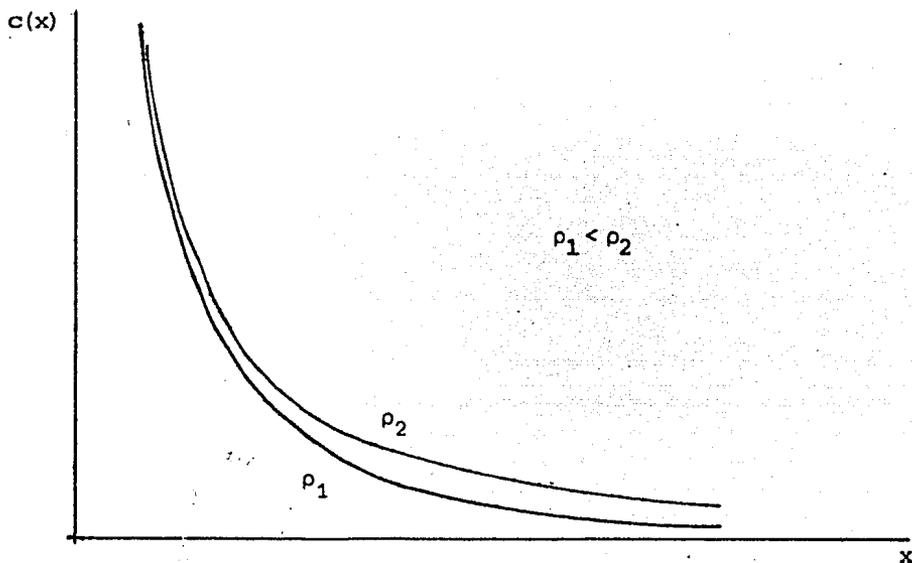


FIGURA III.9 Los polos se desplazan sobre el eje imaginario al cambiar las variables termodinámicas en el intervalo $-1 < \epsilon < 0$.

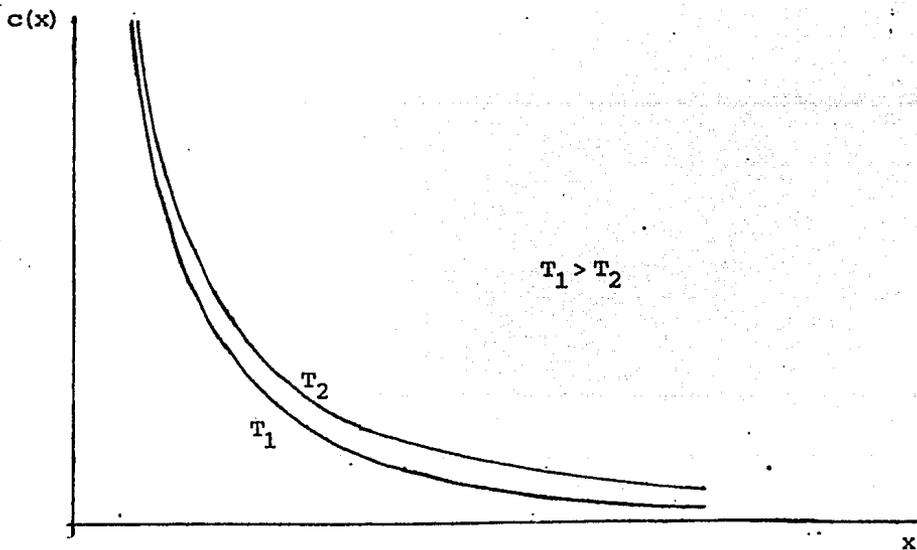
El mismo efecto (desplazamiento hacia abajo del polo K_1) - tiene lugar cuando: disminuye la temperatura, aumenta la - intensidad de la interacción o aumenta el alcance.

Para apreciar mejor cuál es el comportamiento de la función de correlación en el caso de potencial atractivo que estamos tratando, asignemos diferentes valores a la densidad manteniendo constantes las demás variables. El resultado se - ilustra en la Gráfica III.10.

La curva límite de $c(x)$ corresponde, cuando la densidad es cercana a cero, a la función directa de correlación; igual que en el caso del potencial repulsivo.

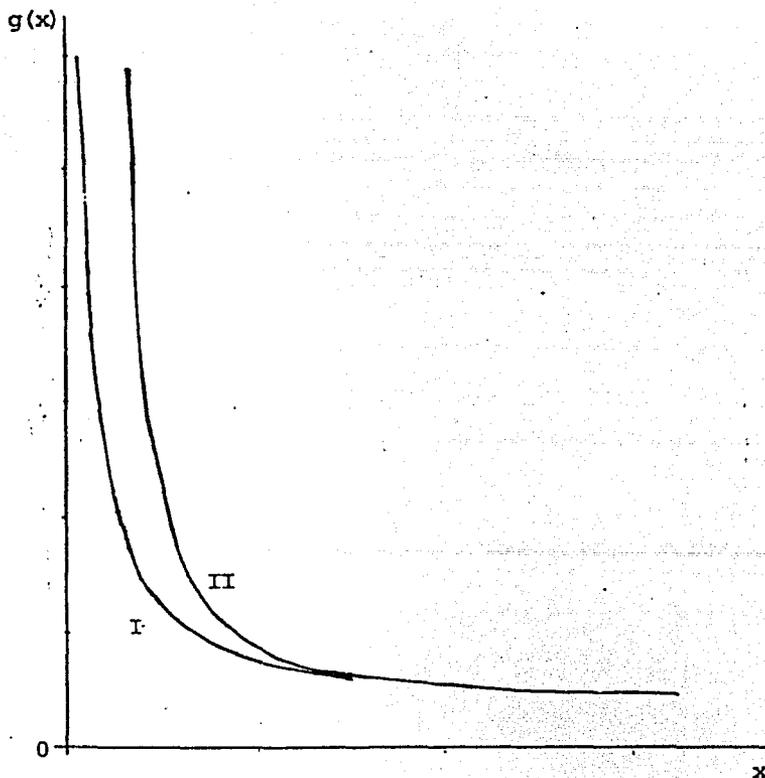


GRAFICA III.10 Variación de la forma de la función de correlación total al cambiar la densidad.



GRAFICA III.11 Variación de la forma de la función de correlación total al cambiar la temperatura.

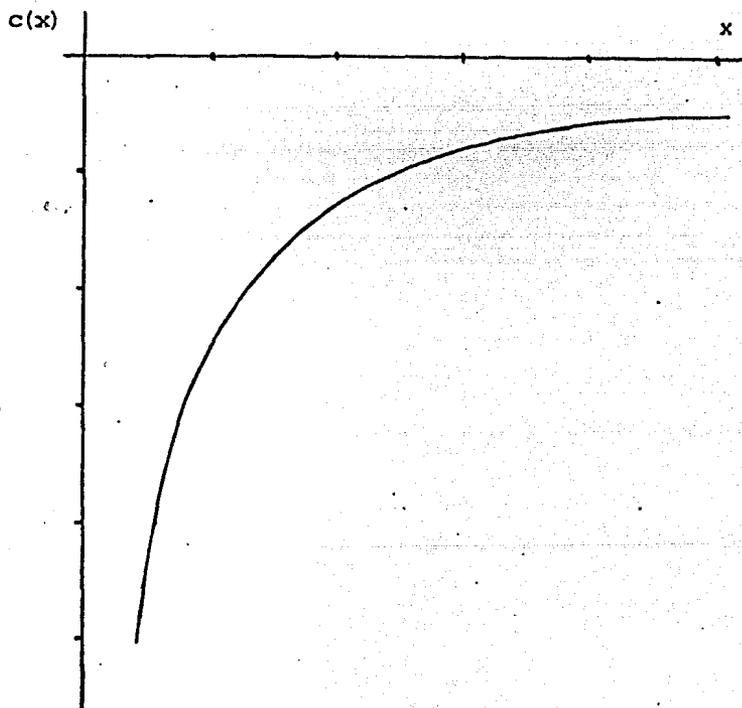
A medida que hay un incremento en la temperatura, manteniéndose constantes las demás variables, la función de correlación total vuelve a tender a la función directa como curva límite (Gráfica III.11).



GRAFICA III.12 La curva I corresponde a la aproximación lineal y la II a la aproximación no lineal para el potencial atractivo: $-1 < \epsilon < 0$.

La tendencia al mismo límite por parte de la función de correlación total se da cuando aumenta la intensidad de la interacción o aumenta el alcance.

La forma de la función radial en la aproximación lineal $g(x) = 1 + c(x)$ se asemeja a la no lineal: en ambos casos $g(x) \rightarrow \infty$ cuando $x \rightarrow 0$, i.e. se manifiesta la inestabilidad del sistema para el potencial atractivo, gráfica III.12.



GRAFICA III.13 Forma de la función de correlación total cuando $\lambda = 10$ para $\epsilon = -1$, (potencial atractivo).

- Cuando el valor de ϵ es -1 , $v_1 = 0$ y además $c(x) = -\frac{\lambda}{x}$.

Ahora tenemos un polo doble en el origen y la forma de $c(x)$ es hiperbólica (Gráfica III.13).

La misma forma tendrá la función radial de distribución.

- Si ϵ es menor que -1 los polos estarán localizados sobre el eje real u puesto que: $K = \pm \sqrt{|\epsilon| - 1}$.

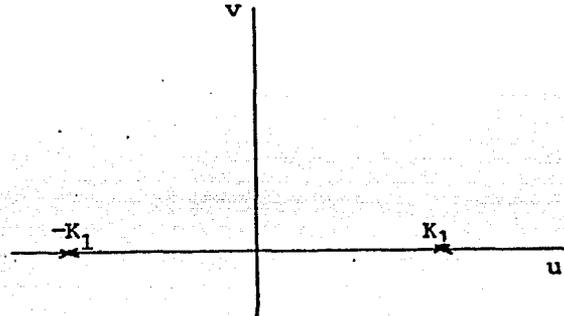


FIGURA III.14 Cuando ϵ es menor que -1 los polos se localizan en el intervalo $0 < K < \infty$ sobre el eje real.

de tal manera que cuando aumenta el valor de la densidad o disminuye el de la temperatura, se alejan del origen - sobre el mismo eje:

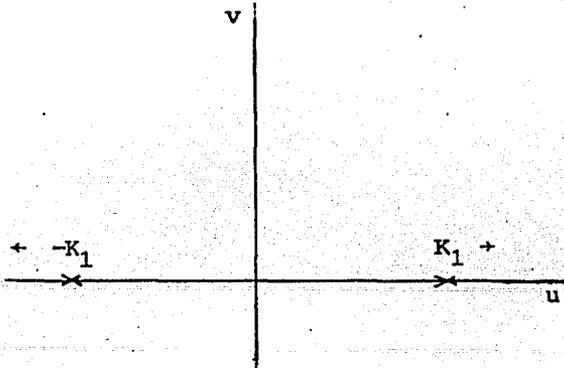


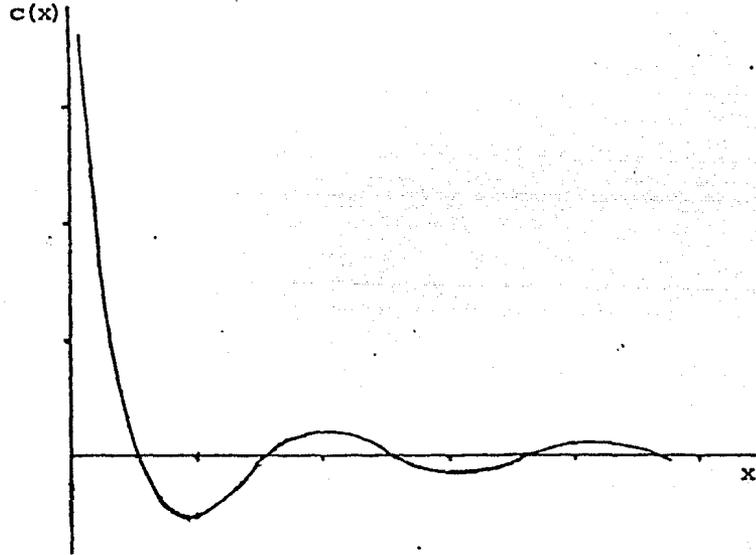
FIGURA III.15 Al cambiar los valores de las variables termodinámicas los polos se desplazan sobre el eje real cuando $\epsilon < -1$ (potencial atractivo).

Para valores de ϵ menores que -1 , el comportamiento de $c(x)$ está dado por:

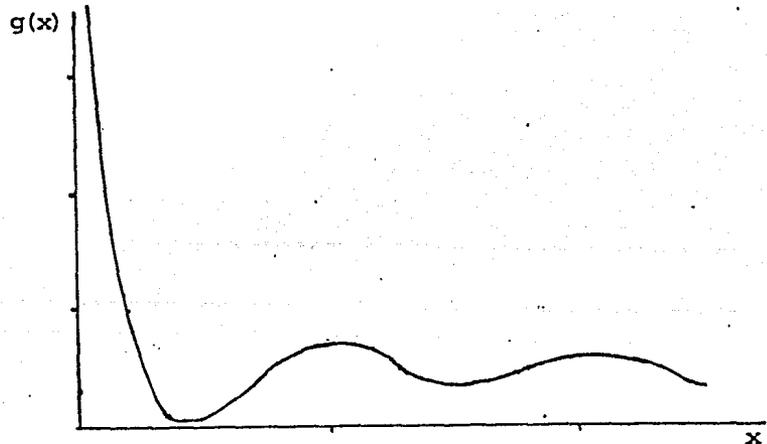
$$c(x) = -\frac{\lambda}{x} \cos K_1 x$$

III.15 bis

como se muestra en la gráfica III.15.



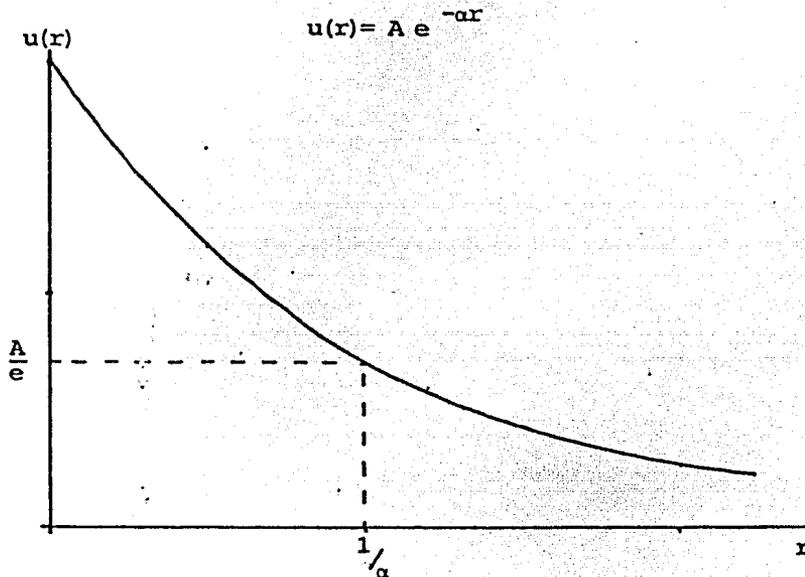
GRAFICA III.16 La función de correlación muestra una forma oscilante amortiguada para $\epsilon < -1$.



GRAFICA III.17 Forma de la función radial en su expresión li neal para $\epsilon < -1$.

POTENCIAL DE BORN - MAYER I

La forma del potencial intermolecular está dada ahora por:



GRAFICA III.18 Forma del potencial "Born Mayer I".

pero éste se puede dar en términos adimensionales como:

$$\beta u(x) = \Lambda e^{-x}$$

III.6

donde

$$\beta = \frac{1}{kT} \text{ (erg}^{-1}\text{)}; \Lambda = A\beta \text{ (1)}$$

De la relación

$$\tilde{u}(K) = \int \frac{d^3x}{\Omega} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{x}} \beta u(x)$$

donde $\Omega = V \alpha^3$, $\vec{K} = \frac{\vec{k}}{\alpha}$ puede obtenerse (Vease apéndice III.2):

$$\tilde{u}(K) = \frac{8\pi\Lambda}{\Omega} \frac{1}{(1+K^2)^2} \quad \text{III.7}$$

y utilizando la relación

$$\tilde{Nc}(K) = - \frac{N \tilde{u}(K)}{1+N\tilde{u}(K)}$$

obtenemos:

$$\tilde{Nc}(K) = \frac{-\epsilon}{K^4+2K^2+1+\epsilon} \quad \text{donde } \epsilon = \frac{8\pi N\Lambda}{\Omega kT}$$

III.8

De donde se observa que las singularidades de $\tilde{Nc}(K)$ son cuatro polos simples; y para localizarlos debemos resolver la ecuación $K^4+2K^2+1+\epsilon=0$ es decir:

$$K^2 = \pm i \sqrt{\epsilon} - 1 \quad \forall \epsilon > 0$$

Si $K=u+iv$ puede verse que:

$$u^2 - v^2 = -1$$

$$2uv = \pm \sqrt{\epsilon}$$

es decir, los polos se localizan en la intersección de las curvas que representan a este sistema de dos ecuaciones, que al resolverse da:

$$u = u_0 = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{1+\epsilon} - 1)^{1/2}$$

$$v = v_0 = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{1+\epsilon} + 1)^{1/2}$$

Sean ahora

$$K_1 = u_0 + i v_0, \quad K_2 = -u_0 + i v_0$$

$$K_3 = u_0 - i v_0, \quad K_4 = -u_0 - i v_0$$

Entonces:

$$c(x) = \frac{V}{4\pi^2 N} \frac{-i}{x} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \, Ke^{ikx} \frac{-c}{(K-K_1)(K-K_2)(K-K_3)(K-K_4)}$$

Con el propósito de efectuar la integración, en el plano complejo escogamos el siguiente circuito

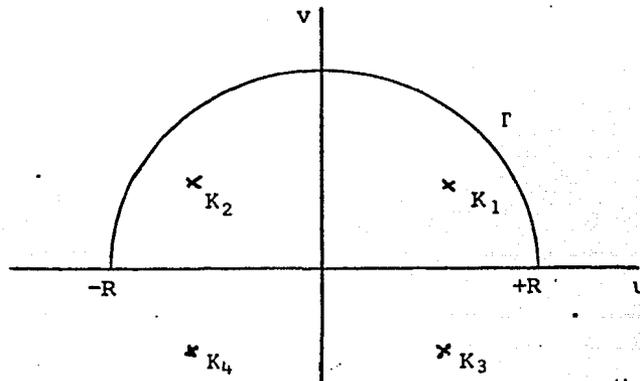


FIGURA III.19 Circuito de integración que debe comprender los polos - de $N \zeta(K)$ en el semiplano superior.

entonces:

$$c(x) = \frac{V}{4\pi^2 N} \lim_{x \rightarrow \infty} \oint dK \, K e^{iKx} \frac{-\epsilon}{(K-K_1)(K-K_2)(K-K_3)(K-K_4)}$$

Aplicando el Teorema del Residuo, tomando en cuenta que sólo dos polos quedan contenidos en el contorno y haciendo simplificaciones:

$$c(x) = \frac{-\epsilon \alpha^3}{8 \pi \rho x u_0 v_0} e^{-v_0 x} \operatorname{sen} u_0 x$$

es decir:

$$c(x) = \frac{-A}{KTv_0} e^{-v_0 x} \frac{\operatorname{sen} u_0 x}{u_0 x} \quad \text{III.9}$$

Recordemos que en esta igualdad las cantidades u_0 y v_0 son respectivamente las partes real e imaginaria de los polos de $N \tilde{c}(K)$, pero que dependen de ϵ conforme a estas relaciones:

$$u_0 = \pm \left[\frac{-1 + \sqrt{1 + \epsilon}}{2} \right]^{1/2} ; \quad v_0 = \pm \left[\frac{1 + \sqrt{1 + \epsilon}}{2} \right]^{1/2}$$

A su vez, para un alcance y una energía de interacción dadas, ϵ es directamente proporcional a la densidad e inversamente proporcional a la temperatura:

$$\epsilon = \frac{8 \pi \rho A}{\alpha^3 k T}$$

Lo anterior significa que la modificación de los valores de la densidad y la temperatura determinarán el cambio en la posición de los polos en el plano complejo $u-v$; veamos a continuación dónde se localizan dichos polos y como varía la forma de $c(x)$ para los diferentes valores de ϵ :

- Cuando ϵ es mayor que cero tenemos el caso de un potencial repulsivo, entonces los polos se localizan simétricamente según se muestra en la figura III.20

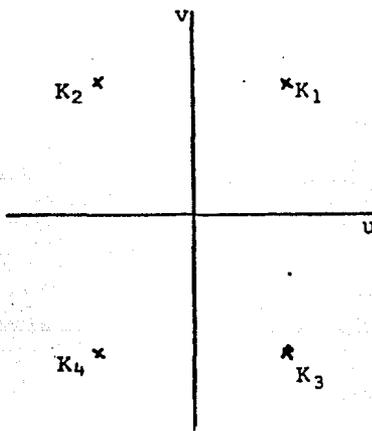


FIGURA III.20 Localización de los polos cuando el potencial es repulsivo.

A medida que el valor de ϵ se incrementa a partir de un valor dado, i.e. cuando la densidad aumenta o la temperatura disminuye, los valores de u_0 y v_0 aumentan y en consecuencia los polos se desplazan a partir de una posición dada sobre el plano (figura III.21). alejándose del origen.

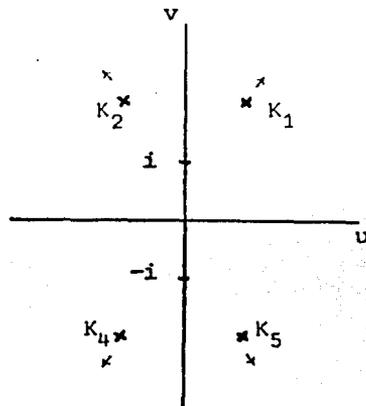
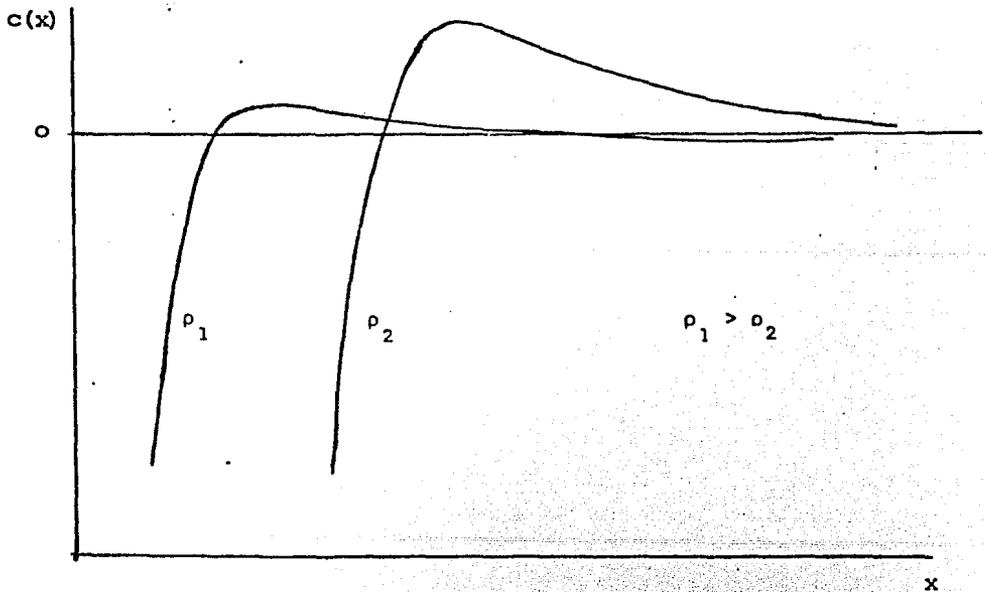


FIGURA III.21 Los polos cambian de posición cuando las variables termo dinámicas toman diferentes valores.

El comportamiento de la función de correlación total para este caso de potencial repulsivo, para diferentes valores de la densidad, se puede apreciar en la gráfica.

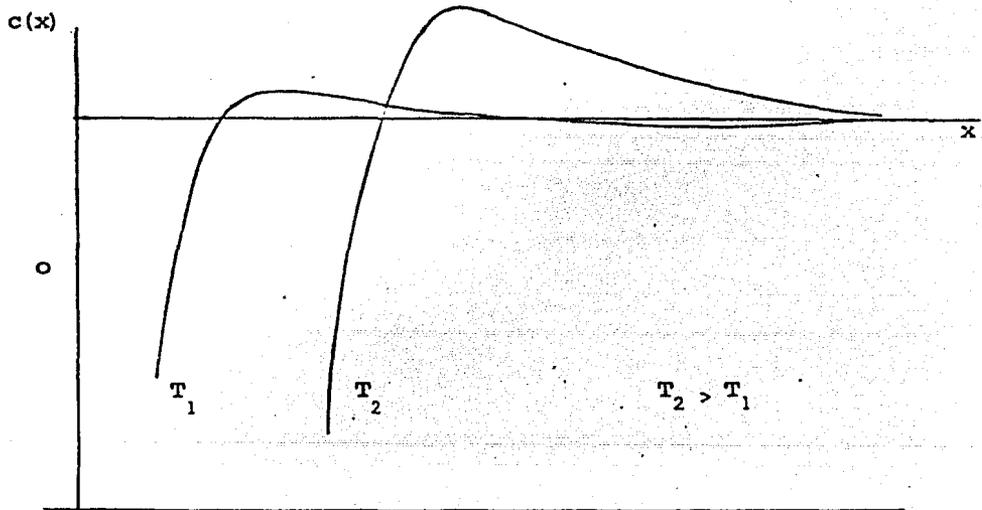


GRAFICA III.22 Forma de la función de correlación total para diferentes valores de la densidad, cuando el potencial es repulsivo.

Se puede comprobar fácilmente que la curva límite para densidades bajas corresponde a la función directa de correlación puesto que:

$$\lim_{p \rightarrow 0} c(x) = -A e^{-x}$$

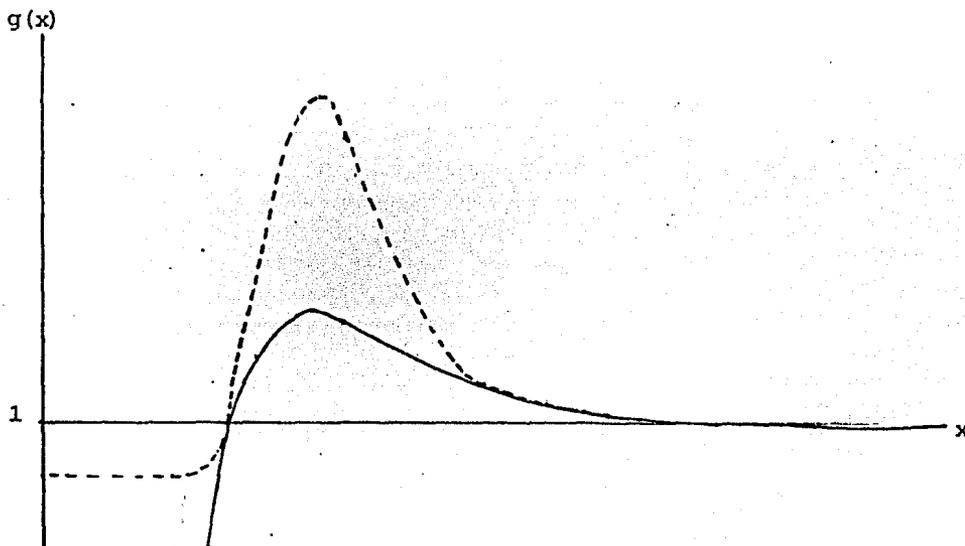
Al incrementarse la temperatura manteniendo constantes las demás variables, la función de correlación total también tiende a la directa de correlación según se puede apreciar en la gráfica III.23



GRAFICA III.23 Formas de la función de correlación total para dos valores diferentes de la temperatura, cuando el potencial es repulsivo.

Análogamente, al aumentar la intensidad de la interacción o aumentar el alcance se puede observar la misma tendencia de $c(x)$ a una curva límite que corresponde a la función directa de correlación.

Por su parte, para el caso de potencial repulsivo que estamos estudiando, la función radial de distribución tiene la forma que se muestra en la gráfica III.24.



GRAFICA III.24 En línea continua la función radial en la aproximación lineal, la otra corresponde a su aproximación no lineal.

- Cuando ϵ es igual a cero: $u_0 = 0$, $v_0 = \pm 1$. En consecuencia los polos de $N \tilde{c}(K)$ son dobles y están localizados sobre el eje imaginario del plano complejo en $+i$ y $-i$:

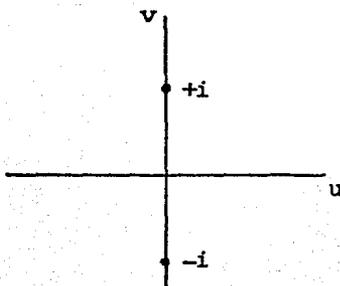


FIGURA III.25 Localización de los polos cuando $\epsilon=0$

En este caso la densidad es igual a cero (ausencia total de moléculas),

la temperatura es infinitamente alta, la intensidad de interacción es cero o bien el valor del alcance es infinitamente grande; resultados que tienen poca utilidad desde el punto de vista de la Física.

- Cuando el valor de ϵ es menor que cero pero mayor que -1 se trata de un potencial atractivo, para el cual los polos se encuentran simétricamente colocados en el plano $u-v$:

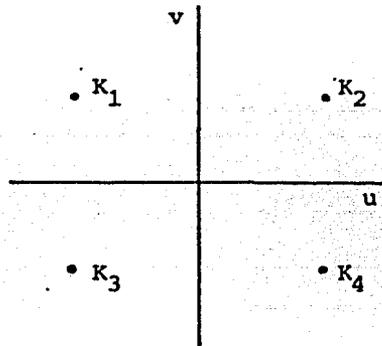


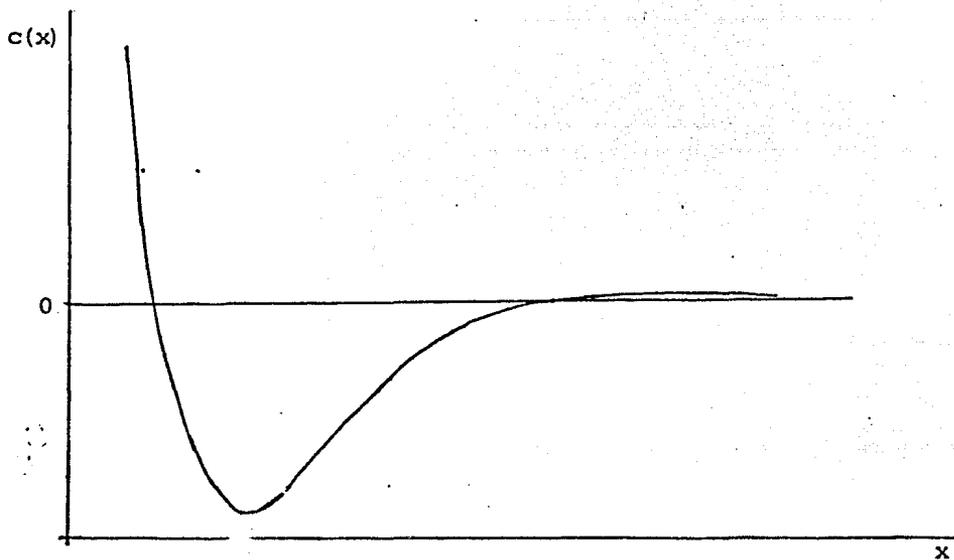
FIGURA III.26 Cuando ϵ es negativo pero mayor que -1 , los polos guardan simetría en el plano K .

Si se escoge un circuito apropiado para aplicar el Teorema del Residuo, como se hizo en los casos anteriores, se obtiene la función de correlación total (apéndice III.3):

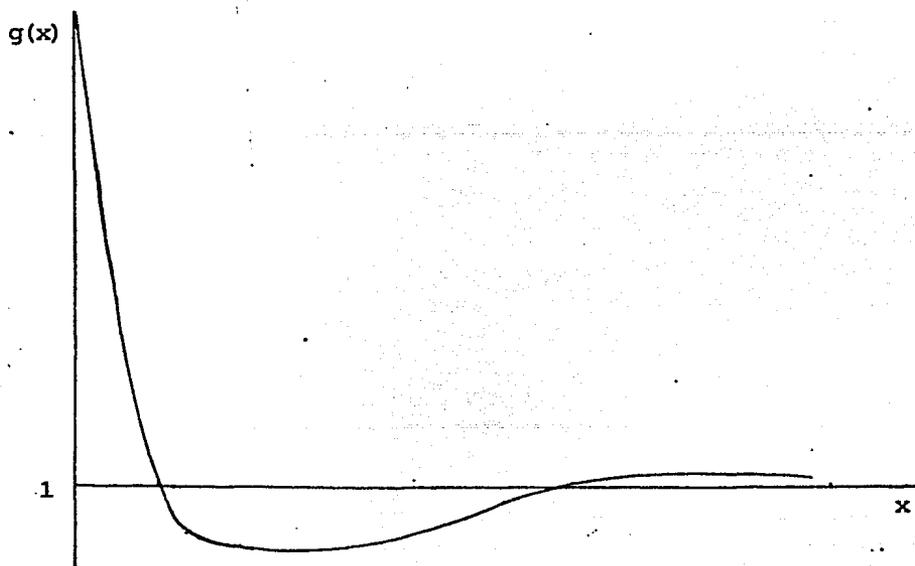
$$c(x) = \frac{\Omega}{8\pi N} \frac{|\epsilon|}{v} e^{-ux} \frac{\operatorname{sen} ux}{ux} \quad \text{III.10}$$

donde $u = \pm \frac{1}{2} \left\{ -1 + \sqrt{1+|\epsilon|} \right\}^{1/2}$; $v = \pm \frac{1}{2} \left\{ 1 + \sqrt{1-|\epsilon|} \right\}^{1/2}$

Su forma se puede apreciar en la gráfica III.26 y la de la función radial en la III.27.



GRAFICA III.26 Forma de la función radial de correlación cuando el potencial es atractivo: $-1 < \epsilon < 0$



GRAFICA III.27 Comportamiento de la función radial cuando $-1 < \epsilon < 0$.

- Cuando el valor de ϵ es -1 , $\tilde{N}\tilde{C}(K)$ tiene un polo doble en el origen y dos polos sobre el eje imaginario:

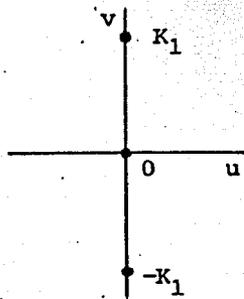


FIGURA III.28 Localización de los polos cuando $\epsilon = -1$.

En este caso $K_1 = \sqrt{2} i$. Siguiendo el mismo procedimiento, se encuentra que (apéndice III.3):

$$c(x) = \frac{\Omega|\epsilon|}{4\pi N} \frac{1}{x} \left\{ 1 - \frac{e^{-\sqrt{2} x}}{2} \right\}$$

III.11

cuya forma, al igual que la de la función radial, se muestra en las gráficas III.30 y III.31 respectivamente.

Finalmente, cuando ϵ es menor que -1 , $\tilde{N}\tilde{C}(K)$ tiene dos polos sobre el eje real y dos sobre el imaginario:

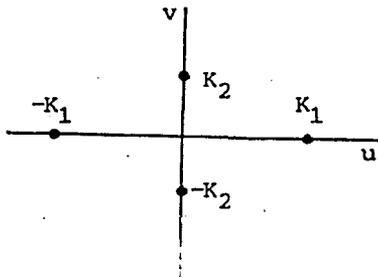


FIGURA III.29 Localización de los polos cuando $\epsilon < -1$

Esos polos se alejan del origen sobre los ejes a medida que aumenta la densidad, la intensidad de la interacción o el alcance; o disminuye la temperatura.

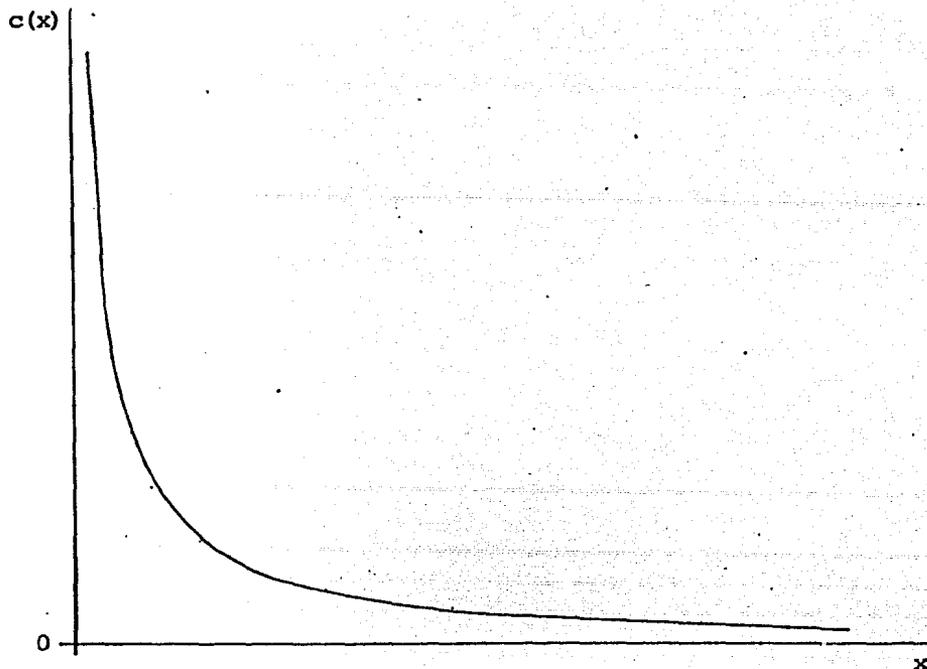
En este caso:

$$c(x) = \frac{\Omega}{8\pi N} \frac{1}{x} \{2 \cos K_1 x - e^{-v_3 x}\}$$

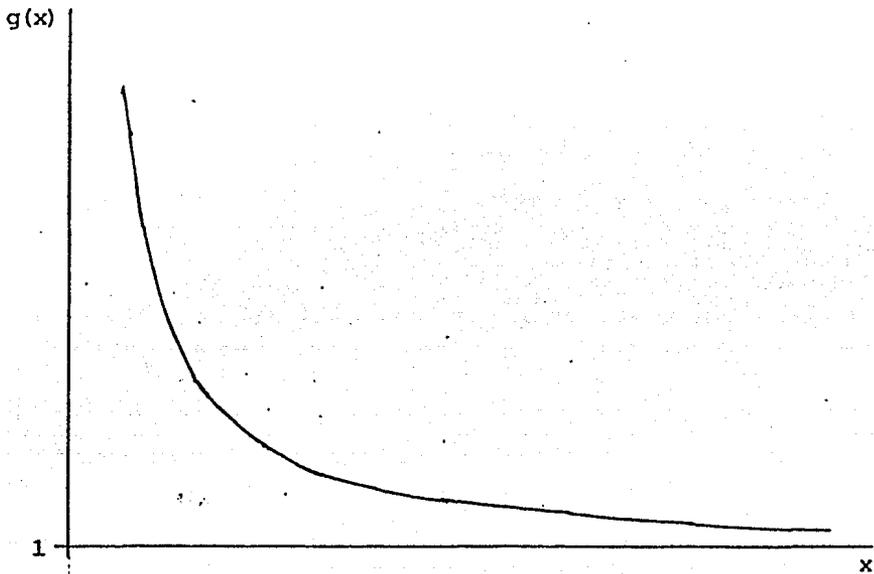
III.12

donde v_3 es la parte imaginaria de K_3 (apéndice III.3).

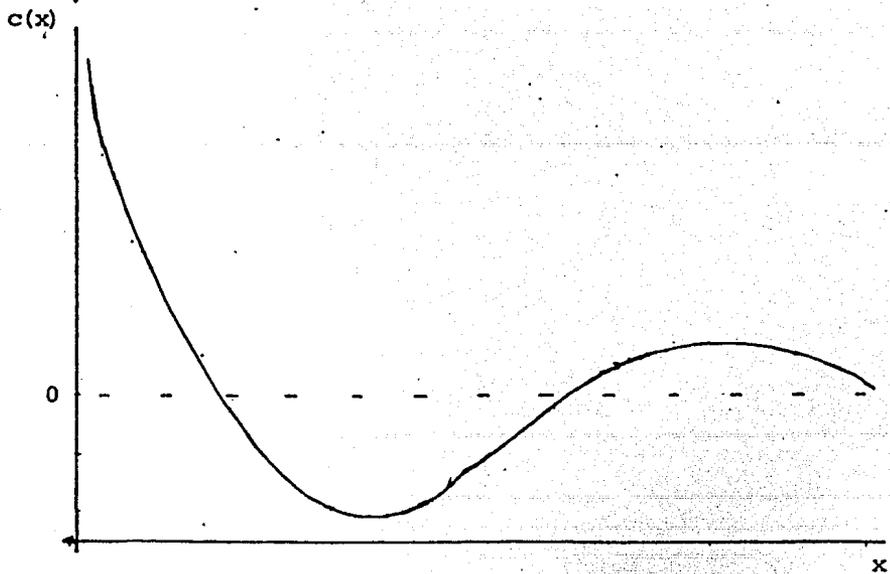
Su forma se puede apreciar en la gráfica III.32 y la función radial corresponde a la gráfica III.33.



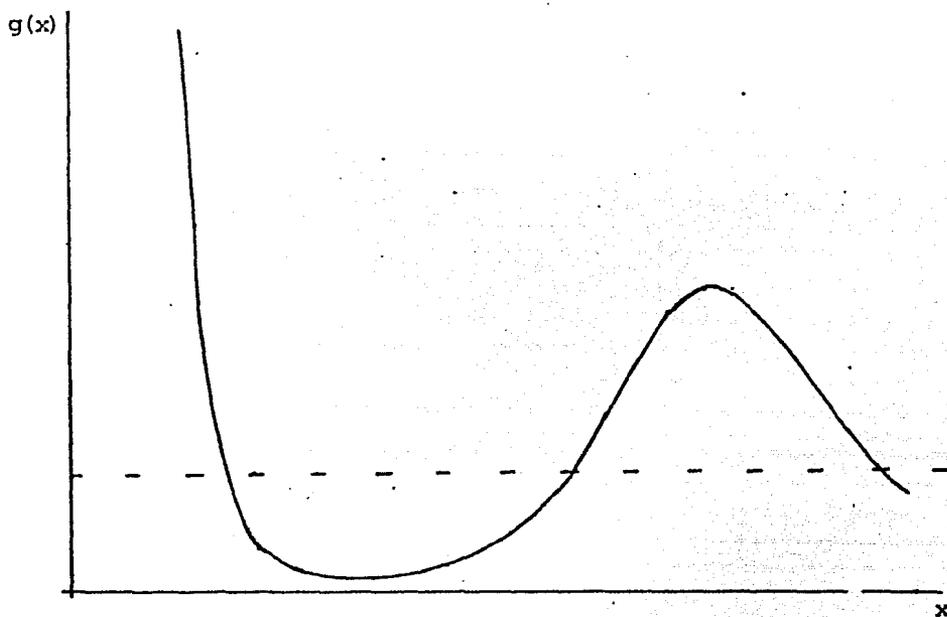
Gráfica III.30 Función de correlación total para $\epsilon = -1$.



GRAFICA III.31 Función radial de distribución cuando $\epsilon = -1$.



GRAFICA III.32 Función de correlación total cuando $\epsilon < -1$.



GRAFICA III.33 Forma de la función radial en su aproximación no lineal cuando $\epsilon < -1$

POTENCIAL DE BORN - MAYER II

Proponemos ahora una forma para el potencial intermolecular donde se incluyen dos términos:

$$u(r) = A_2 e^{-\alpha_1 r} - A_1 e^{-\alpha_2 r}$$

o bien escrito de esta manera:

$$\beta u(x) = \Lambda_2 e^{-x_1} - \Lambda_1 e^{-x_2}$$

donde se incluyen estas cantidades dimensionales:

$$x_1 = \alpha_1 r ; \quad x_2 = \alpha_2 r ; \quad \Lambda_1 = \beta A_1 ; \quad \Lambda_2 = \beta A_2$$

De la siguiente relación:

$$\beta \bar{u}(K_1, K_2) = \frac{\Lambda_1}{\Omega_1} \int e^{-x_1} e^{-i\vec{K}_1 \cdot \vec{x}_1} d^3 x_1 - \frac{\Lambda_2}{\Lambda_2} \int e^{-x_2} e^{-i\vec{K}_2 \cdot \vec{x}_2} d^3 x_2 \quad \text{III.13}$$

en donde $\Omega_i = \alpha_i^3 V$; $K_i = \frac{\vec{k}}{\alpha_i}$, al efectuar las integraciones se obtiene (véase apéndice III.4):

$$\beta \bar{u}(K_1, K_2) = w_1 \frac{1}{(1+K_1^2)^2} - w_2 \frac{1}{(1+K_2^2)^2}$$

en donde $w_1 = \frac{8\pi\Lambda_1}{\Omega_1}$ y $w_2 = \frac{8\pi\Lambda_2}{\Omega_2}$

De la relación entre $\bar{c}(K)$ y $\bar{u}(K)$ se puede llegar a este resultado:

$$\bar{c}(K) = \frac{w_1 (1+K^2)^2 - w_2 (1+\phi^2 K^2)^2}{(1+\phi^2 K^2)^2 (1+K^2)^2 - w_1 (1+K^2)^2 + w_2 (1+\phi^2 K^2)^2}$$

III.14

en donde $W_i = Nw_i$; $\phi = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$; $K_1 = \phi K$; $K = K_2$

Esto significa que los polos de la función transformada de correlación se pueden encontrar al igualar a cero el denominador de la expresión anterior, el cual se reduce de una ecuación de octavo grado en K a dos en " x " e " y " (apéndice III.5):

$$[1+W_2+2x+x^2-y^2] [1-W_1+2\psi x+\psi^2(x^2-y^2)] - 4y^2\psi(1+x)(1+\psi x) = 0$$

$$[1+W_2+2x+x^2-y^2\psi(1+\psi x)] - (1+x) [1-W_1+2\psi x+\psi^2(x^2-y^2)] = 0$$

III.15

donde $K^2 = x + iy$, $\psi = \phi^2$

Una solución de este sistema de ecuaciones, cuando $x = -1$ y $W_1 = W_2 = 1$ es decir $\rho = \frac{\kappa \alpha^3 T}{8\pi A}$, es un par de polos dobles cuyas partes imaginarias son $+1$ y -1 respectivamente:

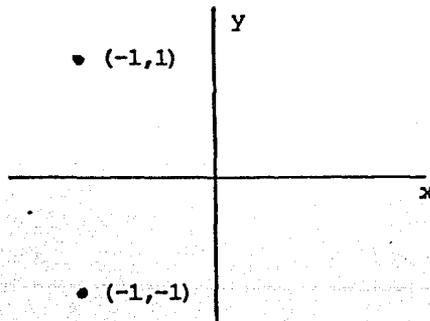


FIGURA III.33 Una solución del sistema III.15 es $x = -1$ y $y = \pm 1$

Si $K = u + iv$, esos dos polos sobre el plano x - y se transforman en cuatro polos simétricos y dobles en el plano u - v como

se muestra a continuación:

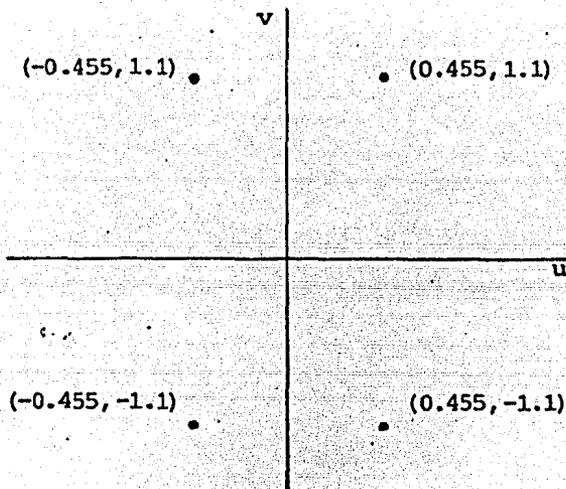


FIGURA III.34 Localización de los polos de $N\hat{c}(K)$ en el plano $u-v$ cuando $K^2 = -1+i$

Lo anterior implica que el denominador de III.14 se puede expresar así:

$$(K^2 - K_1^2)^2 (K^2 - K_1^{*2})^2 = 0 \quad \text{con } K^* = u - iv$$

Ahora bien, si utilizamos la relación II.2 y el Teorema del Residuo, $c(x)$ se puede expresar así:

$$c(x) = \frac{V}{2\pi x} \sum_{\ell=1}^{\ell=4} \text{Res } K_{\ell} e^{iK_{\ell} x} \hat{c}(K) \Big|_{K=K_{\ell}}$$

III.16

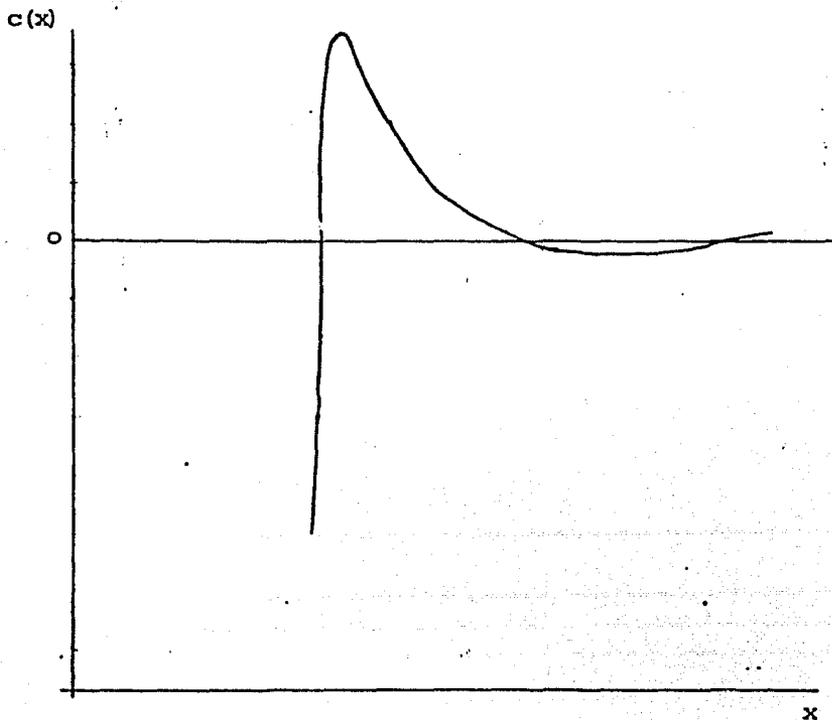
en donde los residuos corresponden a los polos que se encuentran en el semiplano superior $u-v$ encerrados por un circuito semicircular.

Después de calcular la suma de los residuos y de hacer las -
 substituciones correspondientes con $\Psi=5$, se obtiene este resul-
 tado (apéndice III.6).

$$c(x) = \frac{v}{2\pi N} \frac{e^{-v_1 x}}{x} \{ 2a \cos u_1 x + 2b \operatorname{sen} u_1 x \} \quad \text{III.17}$$

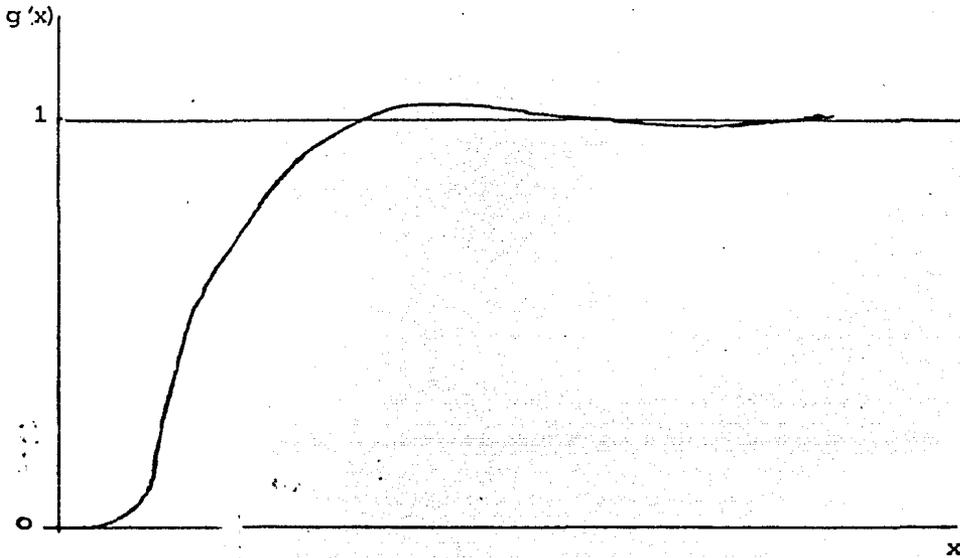
donde $a = -15 + .425 x$; $b = -5.02 + 2.11 x$; $u = 0.455$; $v = 1.1$.

A continuación se muestra la gráfica para tener una idea más
 clara del comportamiento de $c(x)$:



GRAFICA III.35

y la correspondiente forma de la función radial (lineal):



GRAFICA III.36

El sistema de ecuaciones III.15 se resolvió mediante un programa de computadora aquí solo se ha expuesto un resultado. Otros polos de $N\tilde{C}(K)$ que fueron calculados para diferentes valores de W_1 , W_2 y Ψ son los que aparecen en la lista del apéndice III.7.

CONCLUSIONES

Se puede observar, en los tres modelos de potencial analizados, que las singularidades de la transformada de Fourier son po los simples o dobles, cuya localización y cambio de posición en el plano complejo depende de los valores de la densidad y de la tempe ratura, para una intensidad de interacción y un alcance dados.

Cuando los potenciales son repulsivos se obtuvieron expresio nes de las funciones de correlación total cuyas formas se asemejan, sobre todo en el potencial de Born Mayer II, a los resultados expe rimentales obtenidos por medio de difracción de rayos x, aunque es te es el caso de más dificultades de tipo matemático.

Lo anterior significa que los modelos de potencial propuestos representan, desde un punto de vista cualitativo, buenas aproxima ciones para estudiar el comportamiento de fluidos simples. Resul tados menos realistas pero relativamente más fáciles de tratar son los que corresponden a los potenciales de Yukawa y Born Mayer I.

Cuando los potenciales son atractivos las funciones de corre lación total y radial de distribución no corresponden a hechos rea listas aunque se observó consistencia en los resultados.

Cabe señalar que, si bien no se consigna en este trabajo, se estudió el potencial de Gauss: $u(r) = Ae^{-\alpha^2 r^2}$; sin embargo, no se encontraron resultados congruentes.

Una serie de potencias puede considerarse como un medio de transformar una secuencia dada a_n en una función f con un intervalo como dominio:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n \quad \text{o} \quad f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a(n) x^n$$

Ahora supóngase que a_n es una función cuyo dominio es el conjunto de números reales positivos. En este caso $f(x)$ es una suma promedio que corresponde a la integral $\int_0^{\infty} a(t) x^t dt$. Es conveniente substituir x por e^{-s} tal que la integral pueda escribirse como $\int_0^{\infty} a(t) e^{-st} dt$.

Esta última expresión determina una nueva función La , llamada la transformada de Laplace de a :

$$La(s) = \int_0^{\infty} a(t) e^{-st} dt$$

Para el producto de dos transformadas de Laplace Lf y Lg , tenemos:

$$\begin{aligned} Lf(s) \cdot Lg(s) &= \int_0^{\infty} f(x) e^{-sx} dx \int_0^{\infty} g(y) e^{-sy} dy \\ &= \int e^{-s(x+y)} f(x) g(y) dA \end{aligned}$$

Esta última integral es una integral doble sobre el primer cuadrante del plano $x - y$. Cuando se introduce la transformación lineal $x = u$, $y = u - v$.

$$\begin{aligned} Lf(s) \cdot Lg(s) &= \iint e^{-su} f(u) g(u-v) du dv \\ &= \int_0^{\infty} \left[\int_0^u f(v) g(u-v) dv \right] e^{-su} du \end{aligned}$$

o cuando la variable de integración u se reemplaza por t ,

$$\begin{aligned} Lf(s) \cdot Lg(s) &= \int_0^{\infty} \left[\int_0^t f(v) g(t-v) dv \right] e^{-st} dt \\ &= L \left[\int_0^t f(v) g(t-v) dv \right] (s) \end{aligned}$$

Así se ha demostrado que el producto de dos transformadas de Laplace de dos funciones f y g es igual a la transformada de Laplace de la función $f * g$ definida por la integral de convolución de la siguiente manera:

$$[f * g](t) = \int_0^t f(v) g(t-v) dv$$

Por definición:

$$\tilde{c}(\vec{k}) = \frac{1}{V} \int c(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3r$$

Al utilizar coordenadas esféricas el elemento de volumen queda expresado como $d^3r = r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi$; por lo tanto:

$$\tilde{c}(\vec{k}) = \frac{1}{V} \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi c(r) e^{-ikr \cos \theta}$$

Integrando con respecto a ϕ y haciendo un cambio de coordenadas con $z = \cos \theta$:

$$\tilde{c}(\vec{k}) = \frac{2\pi}{V} \int_0^\infty dr r^2 c(r) \int_{-1}^1 e^{-ikrz} dz$$

Si se integra con respecto a z :

$$\tilde{c}(\vec{k}) = \frac{2\pi}{V} \int_0^\infty dr r^2 c(r) \frac{e^{ikr} - e^{-ikr}}{ikr}$$

Vemos entonces que si $c(\vec{r})$ es una función esféricamente simétrica, entonces $\tilde{c}(\vec{k}) = \tilde{c}(k)$ es una función de variable real con $k \geq 0$.

Si se toma $r' = -r$ tenemos:

$$\tilde{c}(k) = \frac{2\pi}{ikV} \left[\int_0^\infty dr r e^{ikr} c(r) + \int_{-\infty}^0 dr' r' e^{ikr'} c(-r') \right]$$

y suponiendo que $c(r') = c(-r')$, i.e. que $c(r)$ es una función par, resulta después de hacer $x=r$ para la primera integral y $x=r'$ para la segunda:

$$\tilde{c}(k) = \frac{2\pi}{ikV} \int_{-\infty}^\infty dx x e^{ikx} c(x) \quad \forall k > 0$$

A P E N D I C E III. 1

$$\beta \tilde{u}(\vec{k}) = \int \frac{d^3x}{\Omega} \beta u(\vec{x}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}}$$

En coordenadas polares esféricas: $\vec{x} = \vec{x}(x_1, x_2, x_3)$

$$x_1 = x \operatorname{sen} \theta \cos \phi$$

$$x_2 = x \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi$$

$$x_3 = x \cos \theta$$

Entonces: $d^3x \equiv x^2 \operatorname{sen} \theta dx d\theta d\phi$

$$\beta \tilde{u}(\vec{k}) = \int_0^\infty \frac{dx x^2}{\Omega} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \operatorname{sen} \theta \beta u(\vec{x}) e^{-iKx \cos \theta}$$

Siempre que se elija el sistema coordenado de tal forma, que el vector \vec{k} sea paralelo al eje \vec{oz} , y $\beta u(\vec{x}) \equiv \beta u(x)$, siendo $x \equiv |\vec{x}|$.

Haciendo un cambio de variable: $z \equiv \cos \theta$; $dz = -\operatorname{sen} \theta d\theta$
e integrando al ángulo azimutal ϕ :

$$\beta \tilde{u}(\vec{k}) = \frac{2\pi}{\Omega} \int_0^\infty x^2 dx \int_{-1}^1 dz \beta u(\vec{x}) e^{-iKxz} \quad (1)$$

Se ve que en el caso de campo central: $\beta \tilde{u}(\vec{k}) \equiv \beta \tilde{u}(K)$ donde $K \equiv |\vec{k}|$. Entonces:

$$\beta \tilde{u}(\vec{k}) = \frac{4\pi}{\Omega} \int_0^\infty dx x^2 \frac{\operatorname{sen} Kx}{Kx} \beta u(x)$$

puesto que:

$$\int_{-1}^1 dz e^{-iKxz} = \frac{2}{Kx} \operatorname{sen} Kx. \quad (2)$$

Substituyendo (3) en (1):

$$\beta \tilde{u}(K) = \frac{4\pi\lambda}{\Omega K} \int_0^{\infty} dx \operatorname{sen} Kx e^{-x}$$

Integrando:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dx e^{-x} \operatorname{sen} Kx &= \frac{1}{2i} \int_0^{\infty} dx e^{-x} (e^{iKx} - e^{-iKx}) = \\ &= \frac{1}{2i} \left[\int_0^{\infty} dx e^{-x(1-iK)} - \int_0^{\infty} dx e^{-x(1+iK)} \right] = \\ &= \frac{1}{2i} \left[\frac{1}{1-iK} - \frac{1}{1+iK} \right] = \frac{K}{1+K^2} \end{aligned}$$

De modo que:

$$\beta \tilde{u}(K) = \frac{4\pi\lambda}{\Omega} \frac{1}{1+K^2}$$

A P E N D I C E III.2

Por definición:

$$\tilde{u}(\mathbf{k}) = \int \frac{d^3x}{\Omega} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} u(\mathbf{x}) \quad \text{donde } \Omega = V\alpha^3; \quad \vec{k} = \frac{\vec{k}}{\alpha}$$

es decir:

$$\begin{aligned} \tilde{u}(\mathbf{k}) &= \frac{\Lambda}{\Omega} \int d^3x e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} e^{-x} \quad \text{con } x = \alpha r \\ &= \frac{\Lambda}{\Omega} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty x^2 \sin\theta \, d\theta \, d\phi \, dx e^{-iKx \cos\theta} e^{-x} \\ &= \frac{\Lambda 2\pi}{\Omega} \int_0^\pi \int_0^\infty x^2 \sin\theta \, d\theta \, dx e^{-iKx \cos\theta} e^{-x} \end{aligned}$$

Si $z = \cos\theta$; $dz = -\sin\theta d\theta$:

$$\tilde{u}(\mathbf{k}) = \frac{2\pi\Lambda}{\Omega} \int_0^\infty x^2 e^{-x} dx \int_{-1}^1 e^{-iKxz} dz$$

Pero:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 e^{-iKxz} dz &= \left[\frac{e^{-iKxz}}{-Kx} \right]_{-1}^1 \\ &= \frac{e^{-iKx} - e^{+iKx}}{-iKx} \\ &= \frac{e^{iKx} - e^{-iKx}}{iKx} \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned}
 \beta \tilde{u}(K) &= \frac{2\pi\Lambda}{\Omega} \int_0^{\infty} x^2 e^{-x} dx \int_{-1}^1 e^{-iKxz} dz \\
 &= \frac{2\pi\Lambda}{\Omega} \int_0^{\infty} x^2 e^{-x} dx \frac{e^{+iKx} - e^{-iKx}}{+iKx} \\
 &= \frac{2\pi\Lambda}{\Omega iK} \int_0^{\infty} x e^{-x} (e^{iKx} - e^{-iKx}) dx \\
 &= \frac{2\pi\Lambda}{\Omega iK} \int_0^{\infty} (x e^{-x+iKx} - x e^{-x-iKx}) dx
 \end{aligned}$$

Además:

$$\begin{aligned}
 \int_0^{\infty} x e^{-x+iKx} dx &= \int_0^{\infty} x e^{-x} (1-iK) dx \\
 &= \frac{1}{(1-iK)^2} \int_0^{\infty} \rho e^{-\rho} d\rho \quad \text{donde } \rho = (1-iK)x
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \int_0^{\infty} x e^{-x-iKx} dx &= \int_0^{\infty} x e^{-x} (1+iK) dx \\
 &= \frac{1}{(1+iK)^2} \int_0^{\infty} \rho e^{-\rho} d\rho \quad \text{donde } \rho = (1+iK)x
 \end{aligned}$$

$$\int_0^{\infty} \rho e^{-\rho} d\rho = \left[e^{-\rho} (-\rho - 1) \right]_0^{\infty} = 1$$

Entonces:

$$\begin{aligned}
 \beta \tilde{u}(k) &= \frac{2\pi\Lambda}{\Omega iK} \left\{ \frac{1}{(1+iK)^2} - \frac{1}{(1-iK)^2} \right\} \\
 &= \frac{2\pi\Lambda}{-\Omega iK} \left\{ \frac{(1+iK)^2 - (1-iK)^2}{(1+iK)^2 (1-iK)^2} \right\} \\
 &= \frac{2\pi\Lambda}{\Omega iK} \left\{ \frac{1+2iK-K^2-1+2iK+K^2}{(1-iK)^2 (1+iK)^2} \right\}
 \end{aligned}$$

Simplificando resulta que:

$$\beta \tilde{u}(k) = \frac{8\pi\Lambda}{\Omega} \frac{1}{(1+K^2)^2}$$

donde $\Lambda = A\delta$

APENDICE III.3

Cuando $-1 < \epsilon < 0$:

$$\tilde{N}\tilde{C}(K) = \frac{|\epsilon|}{(1+K^2)^2 - |\epsilon|}$$

y las partes real e imaginaria de K están expresadas por:

$$u = \pm \left\{ \frac{-1 \pm \sqrt{1-|\epsilon|}}{2} \right\}^{1/2} ; \quad v = \pm \left\{ \frac{1 \pm \sqrt{1-|\epsilon|}}{2} \right\}^{1/2}$$

Sumando los residuos en K_1 y $-K_1$ se obtiene:

$$c(x) = \frac{\Omega}{16\pi N} \frac{|\epsilon|}{u_1 v_1} \frac{1}{x} \left\{ \frac{e^{iK_1 x} - e^{iK_2 x}}{1} \right\}$$

pero $K_2 = -K_1$, por lo tanto:

$$c(x) = \frac{\Omega}{8\pi N} \frac{|\epsilon|}{u_1 v_1 x} \operatorname{sen} u_1 x e^{-u_1 x}$$

Cuando $\epsilon = -1$, los residuos se deben calcular en $K=0$ (polo doble) y $K = \pm \sqrt{2} i$. Al sumarlos y hacer simplificaciones:

$$c(x) = \frac{\Omega|\epsilon|}{4\pi N} \frac{1}{x} \left\{ 1 - \frac{e^{-\sqrt{2} x}}{2} \right\}$$

Cuando $\epsilon < -1$ los polos de $\tilde{N}\tilde{C}(K)$ quedan expresados así:

$$K_1 = + \{-1 + \sqrt{|\epsilon|}\}^{1/2}$$

$$K_2 = - \{-1 + \sqrt{|\epsilon|}\}^{1/2}$$

$$K_3 = + \{-1 - \sqrt{|\epsilon|}\}^{1/2}$$

$$K_4 = - \{-1 - \sqrt{|\epsilon|}\}^{1/2}$$

Calculando la suma de los residuos en K_1 , K_2 y K_3 y haciendo simplificaciones se obtiene:

$$c(x) = \frac{\Omega}{8\pi N} \frac{1}{x} \{2 \cos K_1 x - e^{-\nu_3 x}\}$$

APENDICE III. 4

$$\tilde{d}(K_1, K_2) = \frac{\Lambda_1}{\Omega} \int e^{-x_1} e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{x}_1} d^3x_1 - \frac{\Lambda_2}{\Omega} \int e^{-x_2} e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{x}_2} d^3x_2$$

donde $\Omega_1 = \alpha_1^3 V$; $\vec{k}_1 = \frac{\vec{K}}{\alpha_1}$, $\vec{k}_2 = \frac{\vec{K}}{\alpha_2}$, $\Omega_2 = \alpha_2^3 V$

$$= \frac{2\pi\Lambda_1}{\Omega_1} \int_0^\pi \int_0^\pi x_1^2 \sin\theta_1 e^{-iK_1 x_1 \cos\theta_1} e^{-x_1} d\theta_1 dx_1$$

$$- \frac{2\pi\Lambda_2}{\Omega_2} \int_0^\pi \int_0^\pi x_2^2 \sin\theta_2 e^{-iK_2 x_2 \cos\theta_2} e^{-x_2} d\theta_2 dx_2$$

$$= \frac{2\pi\Lambda_1}{\Omega_1} \int_0^\infty x_1^2 e^{-x_1} dx_1 \int_{-1}^1 e^{-iK_1 x_1 z} dz_1$$

$$- \frac{2\pi\Lambda_2}{\Omega_2} \int_0^\infty x_2^2 e^{-x_2} dx_2 \int_{-1}^1 e^{-iK_2 x_2 z} dz_2$$

Pero $\int_{-1}^1 e^{-iKxz} dz = -\frac{1}{iKx} \left[e^{-iKxz} \right]_{-1}^1$

$$= \frac{1}{iKx} \left[e^{iKx} - e^{-iKx} \right]$$

Por lo tanto:

$$\tilde{d}(K_1, K_2) = \frac{2\pi\Lambda_1}{iK_1\Omega_1} \int_0^\infty x_1 e^{-x_1} (e^{iK_1 x_1} - e^{-iK_1 x_1}) dx_1$$

$$- \frac{2\pi\Lambda_2}{iK_2\Omega_2} \int_0^\infty x_2 e^{-x_2} (e^{iK_2 x_2} - e^{-iK_2 x_2}) dx_2$$

Sin embargo:

$$\int_0^{\infty} x e^{-x(1 \pm iK)} dx = \frac{1}{(1 \pm iK)^2} \int_0^{\infty} \rho e^{-\rho} d\rho$$

donde $\rho = (1 \pm iK) x$

$$\text{pero: } \int_0^{\infty} \rho e^{-\rho} d\rho = [-\rho e^{-\rho}]_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-\rho} d\rho = [-e^{-\rho}]_0^{\infty} = 1$$

con $u = \rho$, $dv = e^{-\rho} d\rho$

Con ese resultado:

$$\begin{aligned} \tilde{d}(K_1, K_2) &= \frac{2\pi\Lambda_1}{iK_1 \Omega_1} \left[\frac{1}{(1-iK_1)^2} - \frac{1}{(1+iK_1)^2} \right] \\ &+ \frac{-2\pi\Lambda_2}{iK_2 \Omega_2} \left[\frac{1}{(1-iK_2)^2} - \frac{1}{(1+iK_2)^2} \right] \end{aligned}$$

Al simplificar lo anterior:

$$\tilde{d}(K_1, K_2) = \frac{8\pi\Lambda_1}{\Omega_1} \frac{1}{(1+K_1^2)^2} - \frac{8\pi\Lambda_2}{\Omega_2} \frac{1}{(1+K_2^2)^2}$$

Es decir:
$$\tilde{d}(K_1, K_2) = \frac{w_1}{(1+K_1^2)^2} - \frac{w_2}{(1+K_2^2)^2}$$

$$\text{donde } w_1 = \frac{8\pi\Lambda_1}{\Omega_1} \quad w_2 = \frac{8\pi\Lambda_2}{\Omega_2}$$

A P E N D I C E III.5

Si en la ecuación

$$(1+\phi^2 K^2)^2 (1+K^2)^2 - W_1 (1+K^2)^2 + W_2 (1+\phi^2 K^2)^2 = 0$$

se substituye $\psi = \phi^2$; $K^2 = z = x + iy$ y se factoriza, se obtiene:

$$[W_2 + (1+z)^2] [(1+\psi z)^2 - W_1] + W_1 W_2 = 0$$

Si en esa igualdad A_0 denota al primer paréntesis, B_0 al segundo y $C_0 = W_1 W_2$, se pueden igualar partes reales e imaginarias de la siguiente manera:

$$\text{Re } (A_0 B_0 + C_0) = 0 \quad (1)$$

$$\text{Im } (A_0 B_0 + C_0) = 0 \quad (2)$$

es decir:

$$(\text{Re } A_0)(\text{Re } B_0) - (\text{Im } A_0)(\text{Im } B_0) + C_0 = 0$$

$$(\text{Re } A_0)(\text{Im } B_0) + (\text{Im } A_0)(\text{Re } B_0) = 0$$

pero:

$$\begin{aligned} \text{Re } A_0 &= \text{Re } [W_2 + (1+z)^2] \\ &= W_2 + 1 + 2 \text{Re } z + \text{Re } z^2 \\ &= 1 + W_2 + 2x + x^2 - y^2 \end{aligned}$$

$$\text{Im } A_0 = 2y + 2xy$$

$$\text{Re } B_0 = 1 - W_1 + 2\psi x + \psi^2 (x^2 - y^2)$$

$$\text{Im } B_0 = 2\psi y + 2\psi^2 xy$$

Sustituyendo en (1) y (2) éstas se transforman respectivamente en:

$$[1 + W_2 + 2x + x^2 - y^2] [1 - W_1 + 2\psi x + \psi^2 (x^2 - y^2)] - 4y^2 \psi (1+x) (1+\psi x) = 0$$

$$[1 + W_2 + 2x + x^2 - y^2] \psi (1 + \psi x) + (1+x) [1 - W_1 + 2\psi x + \psi^2 (x^2 - y^2)] = 0$$

APENDICE III.6

Si $K = u + iv$ y $K^2 = x + iy$ se obtiene:

$$u = \frac{y}{2} \left\{ \pm \frac{-x \pm \sqrt{x^2 + y^2}}{2} \right\}^{1/2} ; v = \pm \left\{ \frac{-x \pm \sqrt{x^2 + y^2}}{2} \right\}^{1/2}$$

Quando $w_1 = w_2 = 1$, $x = -1$, $y = \pm 1$ resulta que los cuatro polos se pueden expresar de esta manera:

$$K_1 = .455 + 1.1i$$

$$K_2 = -.455 + 1.1i$$

$$K_3 = -.455 - 1.1i$$

$$K_4 = .455 - 1.1i$$

Con este resultado el denominador de $N\check{c}(K)$ se puede expresar así:

$$(K^2 - K_1^2)^2 (K^2 - K_1^{*2})^2 = 0$$

como se trata de polos dobles, para calcular los residuos de $N\check{c}(K)$ en cada polo P , empleamos esta fórmula:

$$\text{Res}_P = \lim_{K \rightarrow P} \frac{d}{dK} \{ (K - P)^2 f(K) \}$$

De esa manera, al aplicar el Teorema del Residuo, después de hacer simplificaciones se obtiene que:

$$c(x) = \frac{v}{2\pi N} \frac{e^{-v_1}}{x} \{2a \cos u_1 x + 2b \operatorname{sen} u_1 x\}$$

APENDICE III.7

w_1	w_2	ψ	k^2
1	1	5	-1 ± 1
1	1	10	-1 ± 1
1	1	20	-1 ± 1
1	1	50	-1 ± 1
1	1	100	-1 ± 1
5	5	100	-1 ± 2.236
7	7	100	-1 ± 2.646
10	10	100	-1 ± 3.162
30	30	100	-1 ± 5.477
50	50	100	-1 ± 7.071
10	100	10	-1 ± 10

R E F E R E N C I A S

- (1) T.L. Hill. An Introduction to Statistical Thermodynamics.
Ed. Addison Wesley. 1960. p.p. 303-308.
- (2) Einsestein y N.S. Gingrich, Phys. Rev. 58, 307 (1940) 62,
261 (1942).
- (3) J.G. Kirkwood, J. Chem. Phys. 3, 300 (1935).
- (4) L.S. Ornstein y F. Zernike, 1914, Proc. Acad. Sci. Amst.,
17, 793.
- (5) L.L. Pennisi, L.I. Gordon y S. Lasher. Elements of complex
variables. Holt, Rinehart and Wilson. 1963. -
p.p. 281.
- (6) J.P. Hansen y I.R. McDonald. Theory of simple liquids. Aca-
demic Press. 1976. p.p. 98,110.
- (7) J. de Boer, Reports on progress in Physics, 12, 305 (1949).
- (8) L. Verlet. Physical Review. 165,1 (1965).