

Tesis de Posgrado

Fuerzas intermoleculares en los gases nobles pesados

Rossi, Juan Carlos

1965

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Rossi, Juan Carlos. (1965). Fuerzas intermoleculares en los gases nobles pesados. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1268_Rossi.pdf

Cita tipo Chicago:

Rossi, Juan Carlos. "Fuerzas intermoleculares en los gases nobles pesados". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1965.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1268_Rossi.pdf

1-6

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Juan Carlos ROSSI

FUERZAS INTERMOLECULARES EN LOS GASES NOBLES PESADOS.

**Resumen de la tesis presentada
para optar al grado de Doctor de
la Universidad de Buenos Aires,**

1 9 6 5



La mecánica estadística permite expresar propiedades macroscópicas de la materia en términos de las fuerzas intermoleculares. Es entonces fundamental el conocimiento de las mismas. Esto puede ser alcanzado, en principio, por medio de la mecánica cuántica.

Sin embargo, las dificultades matemáticas son inmensas y se ha obtenido solamente una imagen cualitativa aceptable de las interacciones entre pares de moléculas.

Se describe entonces dicha interacción en términos de funciones semiempíricas simples, cuya forma es la obtenida por la mecánica cuántica y que contienen constantes ajustables. Estas constantes se determinan analizando medidas experimentales de propiedades macroscópicas que dependan de pares de moléculas, como el segundo coeficiente de virial o la viscosidad de un gas, por medio de la fórmula mecánico-estadística correspondiente.

El problema resulta mucho más complicado si la propiedad a considerarse depende de las interacciones entre muchos cuerpos. Es necesario suponer que la energía total del sistema es suma de las energías de los pares de moléculas que pueden formarse. Esta es la llamada "hipótesis de aditividad de potenciales".

En este trabajo un potencial de par de dos parámetros, debido a Kihara y modificado por el uso del factor esférico de Pitzer, fue determinado ajustando simultáneamente medidas experimentales del segundo coeficiente de virial y viscosidad para los gases nobles pesados argón, kriptón y xenón.

El potencial así hallado reproduce los datos experimentales de las propiedades mencionadas mejor que cualquier otro potencial de par, incluido el conocido Lennard-Jones (6-12). Muchos datos experimentales -

los, reducidos apropiadamente con los parámetros del potencial Kihara, satisfacen el principio de estados correspondientes.

Además su rama atractiva está de acuerdo con la hallada por Salgarno usando consideraciones mecánico-cuánticas.

La posesión de un buen potencial de par para gases nobles permite intentar resolver el problema de su estructura cristalina. Los gases nobles cristalizan en el sistema cúbico centrado en las caras. Todas las cálculas realizadas hasta ahora, usando la hipótesis de aditividad y distintos potenciales de par, aunque predicen correctamente el calor de sublimación a 0°K y la constante de red, dan como más estable el sistema hexagonal compacto. La diferencia de energías entre las dos estructuras es del orden de 10^{-4} veces la energía de cohesión.

Se encontró que usando el potencial de Kihara, tanto para una red estática como para un sistema que tenga en cuenta vibraciones moleculares el problema estructural no queda resuelto. Es entonces necesario abandonar la hipótesis de aditividad y considerar correcciones no aditivas.

Se demuestra en este trabajo que la inclusión de la energía de tripletes de Axilrod, refinada por Kihara, explica la estabilidad de la estructura cúbica para kriptón y xenón y reduce considerablemente la diferencia en el caso del argón.

Se calculan finalmente, en base a los resultados obtenidos, algunas propiedades de los sólidos.

Los gases nobles helio y neón no se consideran ya que en ellos los efectos cuánticos son importantes a bajas temperaturas, aún en fase gaseosa.-

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

JUAN CARLOS ROSSI

FUERZAS INTERMOLECULARES EN LOS GASES NOBLES PESADOS

Tesis
1268

Tesis presentada para optar
al grado de Doctor de la U-
niversidad de Buenos Aires.

1965

Δ mis padres

Δ mi esposa

INDICE

| | |
|---|----|
| 1 - INTRODUCCION | 4 |
| 2 - POTENCIAL DE PAR | 6 |
| Segundo coeficiente de virial | 8 |
| Viscosidad | 11 |
| Determinación de parámetros | 12 |
| Resultados | 12 |
| 3 - ESTADOS CORRESPONDIENTES | 24 |
| 4 - FUERZAS DE DISPERSION | 29 |
| 5 - PROPIEDADES DE LOS GASES NOBLES SOLIDOS | 32 |
| Energía reticular estática | 33 |
| Inclusión de la energía vibratoria | 35 |
| Correcciones no aditivas | 35 |
| Otros resultados | 41 |
| 6 - CONCLUSIONES | 44 |
| AGRADECIMIENTOS | 46 |
| BIBLIOGRAFIA | 47 |
| APENDICES | |
| 1 - Parámetros de potencial a partir de $B(T)$ | 50 |
| 2 - Interpolación de las integrales de colisión ($en\lambda$) | 53 |
| 3 - Interpolación de las integrales de colisión (enT^*) | 54 |
| 4 - Determinación simultánea de parámetros | 56 |
| 5 - Evaluación de la integral del resto | 58 |
| 6 - Método de Corner | 59 |
| 7 - Cálculos en sólidos | 62 |

1 - INTRODUCCION

La mecánica estadística permite expresar propiedades macroscópicas de la materia en términos de las fuerzas intermoleculares. Es entonces fundamental el conocimiento de las mismas. Este puede ser alcanzado, en principio, por medio de la mecánica cuántica.

Sin embargo, las dificultades matemáticas son inmensas y se ha obtenido solamente una imagen cualitativa aceptable de las interacciones entre pares de moléculas.

Se describe entonces dicha interacción en términos de funciones semiempíricas simples, cuya forma es la obtenida por la mecánica cuántica y que contienen constantes ajustables. Estas constantes se determinan analizando medidas experimentales de propiedades macroscópicas que dependan de pares de moléculas, como el segundo coeficiente de virial o la viscosidad de un gas, por medio de la fórmula mecánico-estadística correspondiente.

El problema resulta mucho más complicado si la propiedad a considerar depende de las interacciones entre muchos cuerpos. Es necesario suponer que la energía total del sistema es suma de las energías de los pares de moléculas que pueden formarse. Esta es la llamada "hipótesis de aditividad de potenciales".

En este trabajo un potencial de par de dos parámetros, debido a Kihara y modificado por el uso del factor acéntrico de Pitzer, fué determinado ajustando simultáneamente medidas experimentales del segundo coeficiente de virial y viscosidad para los gases nobles pesados argón, kriptón y xenón.

El potencial así hallado reproduce los datos experimentales de las propiedades mencionadas mejor que cualquier otro potencial de par, incluido el conocido Lennard-Jones (6-12). Dichos datos experimentales, reducidos apropiadamente con los parámetros del potencial Kihara, satisfacen el principio de estados correspondientes.

Además su rama atractiva está de acuerdo con la hallada por Dalgarno usando consideraciones mecánico-cuánticas.

La posesión de un buen potencial de par para gases nobles permite intentar resolver el problema de su estructura cristalina. Los gases nobles cristalizan en el sistema cúbico centrado en las caras. Todos los cálculos realizados hasta ahora, usando la hipótesis de aditividad y distintos potenciales de par, aunque predicen correctamente el calor de sublimación a 0°K y la constante de red, dan como más estable el sistema hexagonal compacto. La diferencia de energías entre las dos estructuras es del orden de 10^{-4} veces la energía de cohesión

Se encontró que usando el potencial Kihara, tanto para una red estática como para un sistema que tenga en cuenta vibraciones moleculares el problema estructural no queda resuelto. Es entonces necesario abandonar la hipótesis de aditividad y considerar correcciones no aditivas.

Se demuestra en este trabajo que la inclusión de la energía de tripletes de Axilrod, reformulada por Kihara, explica la estabilidad de la estructura cúbica para kriptón y xenón y reduce sensiblemente la diferencia en el caso del argón.

Se calculan finalmente, en base a los resultados obtenidos, algunas propiedades de los sólidos.

Los gases nobles helio y neón no se consideran ya que en ellos los efectos cuánticos son importantes a bajas temperaturas, aún en fase gaseosa.-

2 - POTENCIAL DE PAR

La descripción de la energía potencial de un par de moléculas en función de la distancia entre ellas (r) debe ser simple pero precisa. La más usada es la de Lennard-Jones ⁽¹⁾ (LJ), cuya expresión es

$$U(r) = U_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (2-1)$$

donde U_0 es el mínimo de $U(r)$ en $r=r_0$.

Los dos parámetros de este potencial, U_0 y r_0 , se calculan a partir de las medidas experimentales de varias propiedades: segundo coeficiente de virial y viscosidad de gases, dispersión de haces moleculares o energía y constante reticular del sólido. Un potencial de par adecuado cuyos parámetros han sido calculados usando una de dichas propiedades debe reproducir, no solamente los valores experimentales de dicha propiedad en un rango amplio de temperaturas, sino también valores de las otras propiedades.

El potencial LJ no satisface siquiera la primera condición: no existe un único juego de parámetros capaz de ajustar los datos del segundo coeficiente de virial teóricos y experimentales en todo el rango en que han sido medidos ^(2,3). La incorrección del potencial LJ ha sido confirmada por varias investigaciones independientes ⁽⁴⁻⁶⁾.

Al introducir su modelo Kihara ⁽⁷⁾ hizo una importante contribución al estudio de las interacciones moleculares. En su modelo se supone un cuerpo rígido dentro de la molécula y se define la distancia intermolecular ρ como la menor entre la superficie de dos cuerpos rígidos. El potencial de par es entonces una función tipo LJ de ρ

$$U(\rho) = U_0 \left[\left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^6 \right] \quad (2-2)$$

donde los parámetros ρ_0 y U_0 tienen el mismo significado que los correspondientes en la ecuación (2-1). La forma del cuerpo rígido se elige en base a la geometría de la molécula y su tamaño en base a las longitudes de la unión.

El modelo Kihara ha sido aplicado con éxito en el cálculo del segundo coeficiente de virial y coeficiente de Joule-Thompson de moléculas más complejas que los gases raros⁽⁷⁻⁹⁾ y también en el estudio de cristales moleculares⁽¹⁰⁻¹¹⁾. La aplicación del modelo Kihara a los gases nobles ha sido limitada por el desconocimiento del tamaño del cuerpo rígido, ya que la información estructural que se usa para su determinación no existe.

Puede obtenerse sin embargo una estimación razonable de dichos tamaños⁽¹²⁾. Se define un parámetro χ , vinculado con la curvatura media M_0 del cuerpo rígido por

$$\chi = \frac{3M_c}{2\pi\rho_0} \quad (2-3)$$

y se encuentra que

$$\chi = 7,0 \omega + 0.24 \quad (2-4)$$

donde ω es el factor acéntrico introducido por Pitzer⁽¹³⁾, relacionado con la presión de vapor reducida del fluido. Los gases nobles tienen $\omega = 0$ y si se supone un cuerpo rígido esférico de diámetro d , $M_0 = 2\pi d$.

De las ecuaciones (2-3) y (2-4) se obtiene inmediatamente

$$d = 0.08\rho_0$$

Resulta así que el diámetro del cuerpo rígido queda vinculado a un parámetro de potencial y no es un tercer parámetro arbitrario.

Este resultado fué aplicado por primera vez en el cálculo del segundo coeficiente de virial de argón⁽¹⁴⁾. Trabajos posteriores⁽¹⁵⁻¹⁶⁾ informan la aplicación del potencial Kihara a los gases nobles, pero considerando el diámetro del cuerpo rígido como un tercer parámetro ajustable.

El potencial Kihara, modificado por el uso del factor acéntrico, es aplicado en este trabajo al cálculo del segundo coeficiente de virial y al coeficiente de viscosidad de argón, kriptón y xenón.

SEGUNDO COEFICIENTE DE VIRIAL

El segundo coeficiente de virial B(T) está vinculado con el potencial de par por

$$B(T) = -2\pi \int_0^{\infty} \exp \left[\frac{-U(r)}{kT} - 1 \right] r^2 dr \quad (2-5)$$

Si se reemplaza la ec (2-2) y se integra, se obtiene⁽⁷⁾

$$B(T) = \frac{2\pi}{3} \rho_0^3 F_3(z) + M_0 \rho_0^2 F_2(z) + \left(S_0 + \frac{M_0^2}{4\pi} \right) \rho_0 F_1(z) + \left(V_0 + \frac{M_0 S_0}{4\pi} \right)$$

donde $z = U_0/kT$, V_0 es el volumen de cuerpo rígido, S_0 su superficie y M_0 su curvatura media. $F_1(z)$, $F_2(z)$, $F_3(z)$ son funciones definidas y calculadas por Kihara y ampliadas por Connolly y Kandalik⁽¹⁷⁾.

Para un cuerpo rígido esférico

$$\begin{aligned} V_0 &= \frac{1}{6} \pi d^3 \\ S_0 &= \pi d \\ M_0 &= 2 \pi d \end{aligned}$$

Reemplazando y teniendo presente las ec.(2-3) y (2-4) queda

$$B(T) = \frac{2\pi}{3} \rho_0^3 \left[F_3(z) + x F_2(z) + \frac{x^2}{2} F_1(z) + \frac{x^3}{27} \right] \quad (2-6)$$

Si además el factor acéntrico es cero, como en el caso de los gases nobles

$$B(T) = \frac{2\pi}{3} \rho_0^3 \left[F_3(z) + 0.24 F_2(z) + 0.0192 F_1(z) + 0.000512 \right]$$

que puede escribirse

$$B(T) = \frac{2\pi}{3} \rho_0^3 G(z) \quad (2-7)$$

Usando el potencial LJ en la ec. (2-5) se obtiene

$$B(T) = \frac{2\pi}{3} \rho_0^3 F_3(z) \quad (2-8)$$

El cero de las funciones $F_3(z)$ o $G(z)$ permite un cálculo aproximado de los parámetros de potencial. Dicho cero corresponde a $B(T) = 0$, y la temperatura en la cual esto ocurre se conoce como temperatura de Boyle (T_B). El volumen del gas en ese punto es el volumen de Boyle⁽⁷⁾ y está expresado por

$$V_B = T \left[\frac{d B(T)}{d T} \right]_{T=T_B} \quad (2-9)$$

Para el potencial Kihara se encuentra que

$$\begin{aligned} U_0/k &= 0.3416 T_B \\ V_B &= 1.6063 r_0^3 \end{aligned}$$

Para el potencial LJ:

$$\begin{aligned} U_0/k &= 0.2926 T_B \\ V_B &= 1.20 r_0^3 \end{aligned}$$

Los valores experimentales de la temperatura y volumen de Boyle, y los parámetros obtenidos en base a ellos se encuentran en la tabla 1.

Sin embargo, estos parámetros determinados por medio de un solo punto experimental no son precisos. Es mejor ajustar las expresiones teóricas con los experimentos en todo el rango de temperaturas por cuadrados mínimos. Se prepararon programas autocode para usar con la computadora Mercury del Instituto de Cálculo de la Facultad de Ciencias Exactas para ambos potenciales, aprovechando la analogía entre las ecuaciones (2-7) y (2-8). Los detalles del método usado y la operación de los programas se encuentran en el apéndice 1.

Si se usan todos los datos experimentales determinados hasta ahora se obtienen los parámetros informados recientemente.⁽¹⁸⁾ Hay razones para preferir, sin embargo, ciertos datos. Schneider⁽¹⁹⁾ ha hecho un análisis cuidadoso de las mediciones y calculó los "mejores valores pesados" de $B(T)$ para Ar, Kr y Xe. En este trabajo se han usado los valores de Schneider y las medidas posteriores fueron consideradas con peso unitario. Las referencias se encuentran en las tablas 3 - 5.

TABLA 1

Valores aproximados de los parametros de potencial

| | T_B (a) | V_B (a) | Pot. Kih | | Pot. LJ | |
|----|-------------|----------------------------|----------|---------|---------|---------|
| | $^{\circ}K$ | $\text{\AA}^3/\text{mol.}$ | ρ_0 | U_0/K | r_0 | U_0/K |
| Ar | 410 | 66,2 | 3,43 | 140 | 3,80 | 120 |
| Kr | 578 | 80,8 | 3,70 | 197 | 4,07 | 169 |
| Xe | 775 | 108,9 | 4.07 | 265 | 4.49 | 227 |

a. R. J. Munn, J. Chem. Phys. 40, 1439 (1964)

VISCOSIDAD

El coeficiente de viscosidad, $\eta(T)$, expresado en g/cm seg. está dado por

$$10^7 \eta(T) = \frac{266.93 (mT)^{\frac{1}{2}}}{R_0^2 \Omega^{(2,2)*}(T^*)} \quad (2-10)$$

donde m es la masa de la molécula, T la temperatura absoluta, T^* es la temperatura reducida $T^* = Tk/U_0$, R_0 es el diámetro de colisión y

$$f_{\eta} = 1 + \frac{3}{49} \left[\frac{4 \Omega^{(2,3)*}(T^*)}{\Omega^{(2,2)*}(T^*)} - \frac{7}{2} \right] \quad (2-11)$$

es el factor de corrección dado por la segunda aproximación de Kihara.

Las integrales de colisión $\Omega^{(l,s)*}(T^*)$ fueron calculadas para el modelo de Kihara por Barker et al.⁽¹⁶⁾ Los parámetros usados por Barker están vinculados con los de la ec. (2-2) por las relaciones

$$R_0 = 2^{-1/6} \rho_0 + d \quad \gamma = d/R_0 \quad (2-10)$$

usando la fórmula $\gamma = 0.08 \rho_0$, resulta

$$R_0 = (0.890 + 0.08) \rho_0$$

$$\gamma = 0.082$$

Los resultados de Barker están dados en forma tabular para γ entre 0 y 0.6, variando en 0.1. El valor $\gamma = 0$ corresponde al caso LJ.

Para cada valor de T^* las integrales de colisión son casi lineales con γ . Para hallar los valores correspondientes a $\gamma = 0.082$ se hizo una interpolación parabólica entre $\gamma = 0$ y $\gamma = 0.2$. El método seguido y sus especificaciones se encuentran en el apéndice 2.

La tabla así obtenida para $\gamma = 0.082$ tabula 30 valores de T , con los rangos y pasos siguientes:

entre 0.6 y 1.4 pasc 0.1; entre 1.5 y 5.5 paso 0.4 y entre 5.5 y 21.5 paso 1.6

Para facilitar los cálculos es conveniente que el paso en T sea 0.1. Se prepararon entonces programas de interpolación cúbica, que se detallan en el apéndice 3.

DETERMINACION DE PARAMETROS

Como es importante encontrar el mejor potencial de par en fase gaseosa, se realizó ajuste simultaneo de los datos experimentales de viscosidad y segundo coeficiente de virial, usando computación automática.

El método seguido es el siguiente: para un valor de U_0/k se calcula la suma de los cuadrados de los errores (Δ^2) para una serie de valores de ρ_0 (o r_0) y para cada propiedad. Esto se repite para distintos valores de U_0/k , obteniéndose en un espacio Δ , ρ_0 , U_0/k dos familias de curvas (Figura 1) Los mínimos de estas curvas se proyectan sobre el plano ρ_0 , U_0/k obteniéndose dos curvas, una para cada propiedad. Se elige como mejor juego de parámetros el punto de intersección de esas dos curvas, correspondiente a un mínimo simultaneo.

Hay otros pares de parámetros cuyos Δ son muy cercanos a los mínimos. En algún, por ejemplo, se obtienen dos juegos para el potencial Kihara, llamados I y II. El I corresponde a los mínimos simultáneos. El II ajusta el segundo coeficiente de virial tan bien como el I, pero no ajusta viscosidad. Sin embargo predice correctamente la constante de red del sólido, como se verá en el § 5.

Los parámetros obtenidos, juntamente con sus correspondientes desviaciones standard, se presentan en la tabla 2. La operación de los programas correspondientes se detalla en el apéndice 4

RESULTADOS

Los valores experimentales y calculados del segundo coeficiente de virial y de la viscosidad, así como el origen de los datos experimentales se presentan en las tablas 3-8.

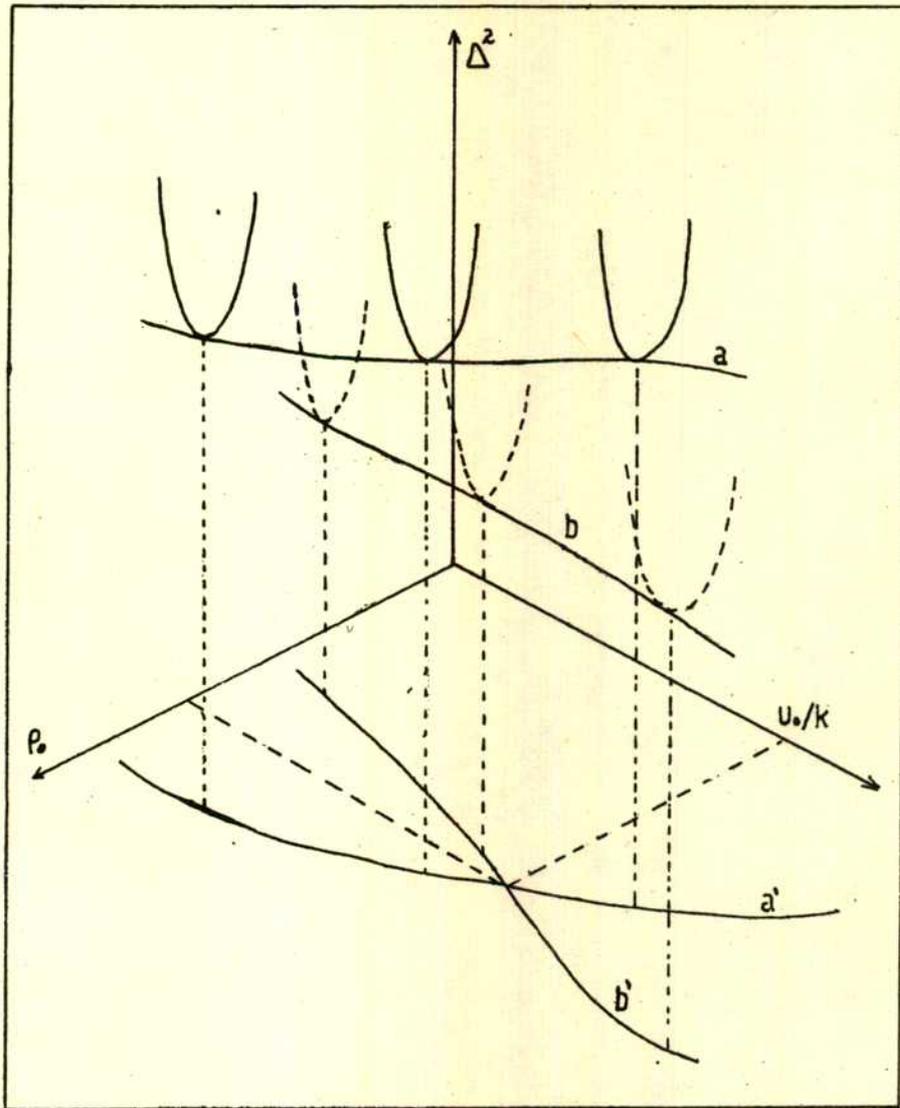


Figura 1 - Determinación de Parametros.

TABLA 2

PARAMETROS DEL POTENCIAL DE PAR

| modelo | d Å | ρ_0 Å | U_0/k °K | Desviaciones standard | | |
|--------|--------|---------------|---------------|---------------------------------------|----------------------------|------|
| | | | | $\eta \cdot 10^7$ (mT) ^{1/2} | B(T) (Å ³ /mol) | |
| Ar | Kih I | 0.279 | 3.482 | 138.0 | 0.39 | 1.60 |
| | Kih II | 0.276 | 3.446 | 140.4 | 0.56 | 1.65 |
| | L-J | 0 | 3.870 | 121.1 | 0.41 | 3.9 |
| Kr | Kih | 0.299 | 3.735 | 196.1 | 0.07 | 3.9 |
| | L-J | 0 | 4.144 | 174.3 | 0.05 | 7.6 |
| Xe | Kih | 0.326 | 4.078 | 263.6 | 0.03 | 1.1 |
| | L-J | 0 | 4.562 | 225.3 | 0.02 | 1.6 |

TABLA 3

SEGUNDO COEFICIENTE DE VIRIAL DE ARGON

| T (°K) | B(T) A ³ / mol. | | B(T) exp. - B(T) cal. | | |
|-----------|-------------------------------|---|-----------------------|---------|--------|
| | | | Kih. I | Kih. II | L - J |
| 84.80 | - 413.98 | a | - 2.38 | - 2.01 | - 9.93 |
| 88.30 | - 381.69 | a | - 0.14 | 0.10 | - 5.59 |
| 92.31 | - 351.63 | a | 0.45 | 0.58 | - 3.17 |
| 95.07 | - 333.50 | a | 0.17 | 0.25 | - 2.34 |
| 101.41 | - 296.75 | a | 0.07 | 0.07 | - 0.54 |
| 102.02 | - 294.95 | a | - 1.33 | - 1.33 | - 1.60 |
| 105.52 | - 275.71 | a | 0.55 | 0.76 | 0.88 |
| 108.16 | - 266.10 | a | - 1.88 | - 1.91 | 1.07 |
| 108.61 | - 268.10 | b | - 5.85 | - 5.88 | - 4.96 |
| 133.16 | - 179.28 | c | 1.88 | 1.97 | 5.08 |
| 138.16 | - 167.49 | c | - 1.75 | 1.88 | 5.14 |
| 142.60 | - 156.10 | b | 3.47 | 3.62 | 6.98 |
| 143.20 | - 156.77 | c | 1.55 | 1.71 | 5.82 |
| 148.20 | - 146.85 | c | 1.90 | 1.77 | 5.21 |
| 150.66 | - 142.70 | c | 1.23 | 1.10 | 5.36 |
| 153.20 | - 137.70 | c | 1.35 | 1.89 | 5.35 |
| 163.20 | - 121.62 | c | 1.68 | 1.99 | 5.43 |
| 173.20 | - 108.26 | c | 1.29 | 1.67 | 5.03 |
| 176.70 | - 103.30 | b | 1.90 | 2.29 | 5.62 |
| 188.20 | - 91.03 | c | 1.23 | 1.71 | 4.89 |
| 203.20 | - 77.24 | c | 0.82 | 1.39 | 4.34 |
| 223.2 | - 62.10 | c | 0.50 | 1.18 | 3.80 |
| 239.8 | - 52.10 | d | 0.58 | 0.82 | 3.18 |
| 248.2 | - 47.43 | d | 0.07 | 0.85 | 3.08 |
| 273.2 | - 36.69 | d | - 1.13 | - 0.26 | 1.61 |
| 295.0 | - 27.40 | b | - 0.34 | 0.60 | 2.19 |
| 298.20 | - 26.66 | d | - 0.73 | 0.23 | 1.77 |
| 323.2 | - 18.55 | d | - 0.53 | 0.49 | 1.75 |
| 348.2 | - 12.24 | d | - 0.84 | 0.24 | 1.20 |
| 373.2 | - 6.87 | d | - 1.07 | 0.06 | 0.84 |
| 398.2 | - 1.59 | d | - 0.58 | 0.58 | 1.17 |
| 423.2 | 2.42 | d | - 0.72 | 0.48 | 0.90 |
| 447.2 | 6.18 | d | - 0.45 | 0.79 | 1.05 |
| 473.2 | 8.28 | d | - 1.67 | - 0.40 | - 0.28 |
| 573.2 | 17.88 | d | - 1.66 | - 0.32 | - 0.60 |

...cont...

... cont... Tabla 3

| | | | | | |
|-------|-------|---|--------|------|--------|
| 673.2 | 26.13 | d | 0.23 | 1.62 | 1.07 |
| 773.2 | 29.48 | d | - 0.88 | 0.54 | - 0.19 |
| 873.2 | 32.34 | d | - 1.30 | 0.15 | - 0.71 |

a. Referencia 24

b. G. Thomaes, R. Van Steenwinkel y W. Stone, Mol. Phys. 5, 301 (1962)

c. A. Michels, J. M. Levelt y W. De Graaff, Physica, 24, 659 (1958)

d. Referencia 19

TABLA 4

SEGUNDO COEFICIENTE DE VIRIAL DE KRIPTON

| T (°K) | B(T) Å ³ / mol. | | B(T) exp. - B(T) cal. | |
|-----------|-------------------------------|---|-----------------------|---------|
| | | | Kihara | L - J |
| 108.894 | - 621.33 | a | - 6.71 | - 14.08 |
| 109.938 | - 606.06 | a | - 2.52 | - 9.11 |
| 112.273 | - 580.69 | a | - 0.73 | - 5.73 |
| 115.351 | - 549.23 | a | 1.92 | - 1.24 |
| 118.498 | - 522.71 | a | 1.38 | - 0.17 |
| 120.00 | - 526.30 | b | - 14.35 | - 15.22 |
| 121.467 | - 500.73 | a | - 0.20 | - 0.44 |
| 121.641 | - 493.89 | a | 5.32 | 5.15 |
| 128.137 | - 449.09 | a | 4.48 | 6.59 |
| 132.126 | - 424.40 | a | 4.44 | 7.61 |
| 138.071 | - 393.04 | a | 2.80 | 7.28 |
| 155.80 | - 311.00 | b | 7.20 | 13.96 |
| 198.80 | - 203.90 | b | - 0.18 | 8.16 |
| 241.20 | - 139.30 | b | 1.5 | 8.99 |
| 273.16 | - 104.10 | c | - 4.74 | 11.65 |
| 294.20 | - 88.00 | b | 4.35 | 10.88 |
| 298.152 | - 86.93 | d | 2.64 | 9.09 |
| 323.10 | - 71.03 | c | 2.80 | 8.81 |
| 348.153 | - 58.46 | d | 2.30 | 7.91 |
| 373.160 | - 48.61 | c | 1.12 | 6.35 |
| 398.17 | - 38.97 | d | 1.34 | 6.24 |
| 423.16 | - 30.10 | c | 2.08 | 6.68 |
| 448.198 | - 24.46 | d | 0.63 | 4.94 |
| 473.16 | - 17.85 | c | 1.03 | 5.09 |
| 498.231 | - 13.95 | d | - 0.59 | 3.24 |
| 523.248 | - 9.45 | d | - 1.00 | 2.63 |
| 548.264 | - 5.26 | d | - 1.20 | 2.24 |
| 573.160 | 0.70 | c | 0.83 | 4.09 |
| 673.16 | 12.02 | c | - 0.33 | 2.36 |
| 773.16 | 21.08 | c | - 0.11 | 2.17 |
| 873.16 | 28.54 | c | 0.82 | 2.80 |

... cont

... cont ... Tabla 4

- a. Referencia 24
- b. G. Thomaes, R. van Steenwinkel y W. Stone, Mol. Phys.
5, 301 (1962)
- c. Referencia 19
- d. J. A. Beattie, J. S. Brierley y R. S. Barriault, J.
Chem. Phys. 20, 1615 (1952)

TABLA 5

SEGUNDO COEFICIENTE DE VIRIAL DE XENON

| T (°K) | B(T) Å ³ / mol. | | B(T) exp. - B(T) cal. | |
|-----------|-------------------------------|---|-----------------------|--------|
| | | | Kihara | L - J |
| 273.16 | - 256.11 | b | - 1.93 | - 3.70 |
| 289.804 | - 228.76 | a | - 0.72 | - 1.57 |
| 298.16 | - 216.10 | b | - 0.14 | - 0.70 |
| 323.16 | - 183.66 | b | 0.82 | 0.87 |
| 348.16 | - 157.79 | b | 0.73 | 1.17 |
| 373.16 | - 136.36 | b | 0.43 | 1.08 |
| 398.17 | - 116.35 | a | 1.99 | 2.73 |
| 423.16 | - 103.10 | b | - 0.58 | 0.17 |
| 448.198 | - 87.38 | a | 1.35 | 2.10 |
| 473.16 | - 77.60 | b | - 0.88 | - 0.19 |
| 498.231 | - 64.83 | a | 1.23 | 1.86 |
| 523.248 | - 55.14 | a | 1.48 | 2.03 |
| 548.264 | - 46.52 | a | 1.60 | 2.13 |
| 573.160 | - 41.61 | b | - 0.99 | - 0.60 |
| 673.16 | - 17.88 | b | - 1.18 | - 1.13 |
| 773.16 | - 0.22 | b | - 0.44 | - 0.68 |
| 873.16 | 13.20 | b | 0.44 | - 0.03 |
| 973.16 | 23.61 | b | 1.23 | 0.58 |

a. J. A. Beattie, J. S. Brierley y R. J. Barriault,
J. Chem. Phys. 19, 1219 (1951) y 19, 1222 (1951)

b. Referencia 19

TABLA 6

COEFICIENTE DE VISCOSIDAD DE ARGON

| T (°K) | $\eta(T) 10^{7a}$ (g/cm sec) | $\eta(T)_{\text{exp.}} - \eta(T)_{\text{calc.}}$ | | |
|-----------|---------------------------------|--|---------|-------|
| | | Kih. I | Kih. II | L - J |
| 90 | 754 | 25 | 16 | 31 |
| 100 | 836 | 27 | 17 | 30 |
| 110 | 915 | 26 | 15 | 26 |
| 120 | 992 | 23 | 11 | 21 |
| 130 | 1069 | 20 | 7 | 16 |
| 140 | 1148 | 19 | 5 | 14 |
| 150 | 1226 | 19 | 3 | 14 |
| 160 | 1297 | 14 | - 3 | 7 |
| 170 | 1378 | 19 | 1 | 10 |
| 180 | 1450 | 16 | - 3 | 7 |
| 190 | 1526 | 18 | - 2 | 10 |
| 200 | 1600 | 19 | - 3 | 12 |
| 210 | 1674 | 22 | - 1 | 15 |
| 220 | 1740 | 18 | - 6 | 11 |
| 230 | 1810 | 20 | - 6 | 12 |
| 240 | 1878 | 20 | - 7 | 12 |
| 250 | 1946 | 20 | - 8 | 14 |
| 260 | 2015 | 23 | - 6 | 18 |
| 270 | 2081 | 25 | - 6 | 19 |
| 280 | 2145 | 26 | - 7 | 21 |
| 290 | 2208 | 26 | - 8 | 23 |
| 300 | 2269 | 25 | - 9 | 23 |
| 310 | 2324 | 19 | -16 | 18 |
| 320 | 2385 | 21 | -17 | 20 |
| 330 | 2448 | 25 | -13 | 25 |
| 340 | 2508 | 28 | -12 | 28 |
| 350 | 2565 | 28 | -13 | 28 |
| 360 | 2620 | 26 | -16 | 28 |
| 370 | 2675 | 25 | -18 | 28 |
| 380 | 2729 | 24 | -21 | 27 |
| 390 | 2785 | 24 | -21 | 30 |
| 400 | 2842 | 28 | -19 | 35 |
| 410 | 2898 | 30 | -17 | 38 |
| 420 | 2954 | 32 | -15 | 43 |
| 430 | 3008 | 37 | -15 | 45 |

...cont ...

...cont... Tabla 6

| | | | | |
|------|------|------|------|------|
| 440 | 3059 | 38 | -13 | 45 |
| 450 | 3109 | 35 | -14 | 45 |
| 460 | 3160 | 36 | -17 | 46 |
| 470 | 3207 | 33 | -20 | 44 |
| 480 | 3252 | 29 | -26 | 41 |
| 490 | 3295 | 27 | -32 | 36 |
| 500 | 3332 | 15 | -41 | 25 |
| 600 | 3794 | 19 | -48 | 33 |
| 700 | 4219 | 21 | -54 | 38 |
| 800 | 4600 | 7 | -76 | 23 |
| 900 | 4965 | -2 | -93 | 12 |
| 1000 | 5330 | 5 | -93 | 18 |
| 1100 | 5632 | -34 | -138 | -25 |
| 1200 | 5940 | -61 | -157 | -50 |
| 1300 | 6242 | -71 | -188 | -70 |
| 1400 | 6524 | -368 | -491 | -370 |
| 1500 | 6798 | -125 | -253 | -130 |
| 1600 | 7062 | -153 | -287 | -164 |
| 1700 | 7310 | -190 | -329 | -205 |
| 1800 | 7564 | -214 | -359 | -236 |
| 1900 | 7800 | -252 | -401 | -255 |
| 2000 | 8033 | -286 | -441 | -312 |

a. Los valores experimentales fueron tomados de Cook, Argon, Helium and the Rare Gases. Interscience, Nueva York(1961), Capítulc VII, donde se indican las referencias originales.

TABLA 7

COEFICIENTE DE VISCOSIDAD DE KRIPTON

| T (°K) | $\eta(T) 10^7$ (g/cm sec) | $\eta(T)$ exp. - $\eta(T)$ calc. | |
|-----------|------------------------------|----------------------------------|-----|
| | | Kihara | L-J |
| 273.2 | 2326 a | 38 | 31 |
| 288.2 | 2436 a | 33 | 27 |
| 293.2 | 2493 c | 52 | 46 |
| 298.0 | 2513 b | 37 | 30 |
| 300.0 | 2526 b | 35 | 28 |
| 350.0 | 2861 b | 8 | 1 |
| 373.2 | 3015 b | 0 | -5 |
| 400 | 3186 b | -9 | -13 |
| 450 | 3492 b | -27 | -26 |
| 500 | 3784 b | -40 | -38 |
| 550 | 4069 b | -50 | -43 |
| 600 | 4351 b | -52 | -37 |
| 650 | 4630 b | -40 | -25 |
| 690 | 4851 b | -24 | -11 |

a. A. G. Nasini y C. Rossi, Gazz. Chim. Ital. 58, 433, 898 (1928)

b. Referencia 25

c. J. Kestin y W. Leidenfrost, Physica 25, 1033 (1959)

TABLA 8

COEFICIENTE DE VISCOSIDAD DE XENON

| T (°K) | $\eta(T) \times 10^7$ ^a (g/cm sec) | $\eta(T)_{\text{exp.}} - \eta(T)_{\text{calc.}}$ | |
|-----------|--|--|-----|
| | | Kihara | L-J |
| 289.7 | 2235 | 5 | -2 |
| 293 | 2260 | 6 | -1 |
| 400 | 3009 | -3 | -6 |
| 450 | 3351 | 9 | 8 |
| 500 | 3652 | -9 | -3 |
| 550 | 3954 | -11 | -4 |

a. M. Trautz y R. Heberling, *ann. Physik* (5), 20, 118
(1934)

3 - ESTADOS CORRESPONDIENTES

Las características de las interacciones en los gases nobles pesados satisfacen las condiciones restrictivas requeridas por la deducción mecánico estadística del principio de estados correspondientes.⁽²⁰⁾

Es por eso que las propiedades termodinámicas de estos gases han sido muy usadas para verificar la validez de dicho principio⁽¹⁾. Los factores de reducción usados son las constantes críticas o los parámetros moleculares^(1,21,22).

En este trabajo consideraremos segundo coeficiente de virial y viscosidad reducidos en términos de los parámetros del potencial de Kihara. (§ 2), presentados en la tabla 2.

La expresión reducida para el segundo coeficiente de virial es

$$B^*(T^*) = \frac{B(T^*)}{\frac{2}{3}\pi \rho_0^3} \quad (3-1)$$

donde $T^* = kT/U_0$. Myers y Prausnitz⁽²³⁾ han hecho un estudio similar, pero los datos experimentales de que se dispone actualmente, principalmente a baja temperaturas⁽²⁴⁾, permiten una verificación más precisa del principio de estados correspondientes.

En la figura 2 se muestra la curva teórica correspondiente al potencial de Kihara y los datos experimentales para argón, kriptón y xenón. Se ve claramente que el principio de estados correspondientes se verifica para estos gases.

Los coeficientes de viscosidad reducidos están expresados por

$$\eta^*(T^*) = \frac{\eta(T^*) R_0^2}{\sqrt{m} U_0} \quad (3-2)$$

donde la notación es la misma que en la ec. (2-8). La curva teórica y los resultados experimentales se muestran en la figura 3

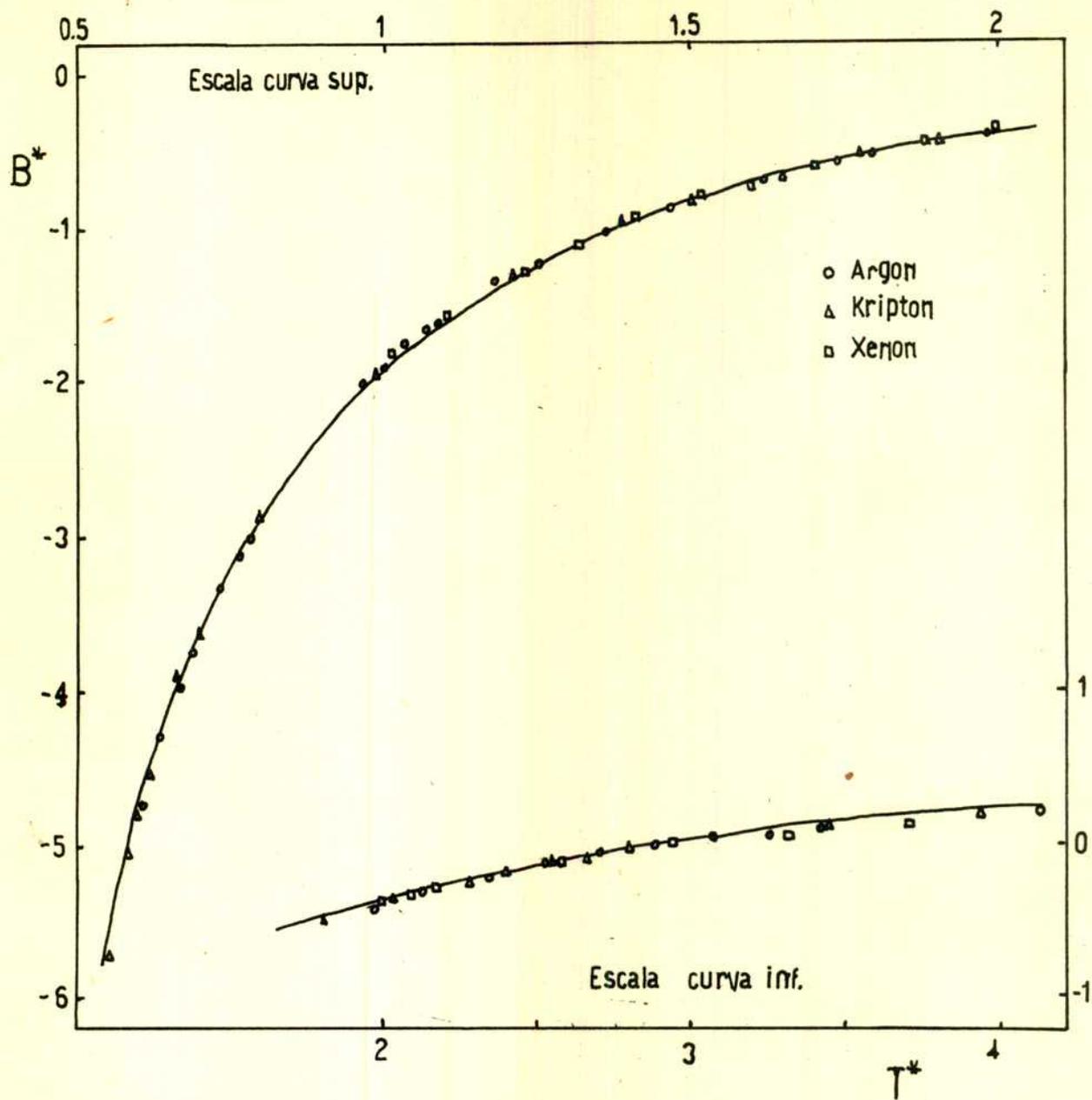


Figura 2 - Segundo Coeficiente de Virial Reducido.

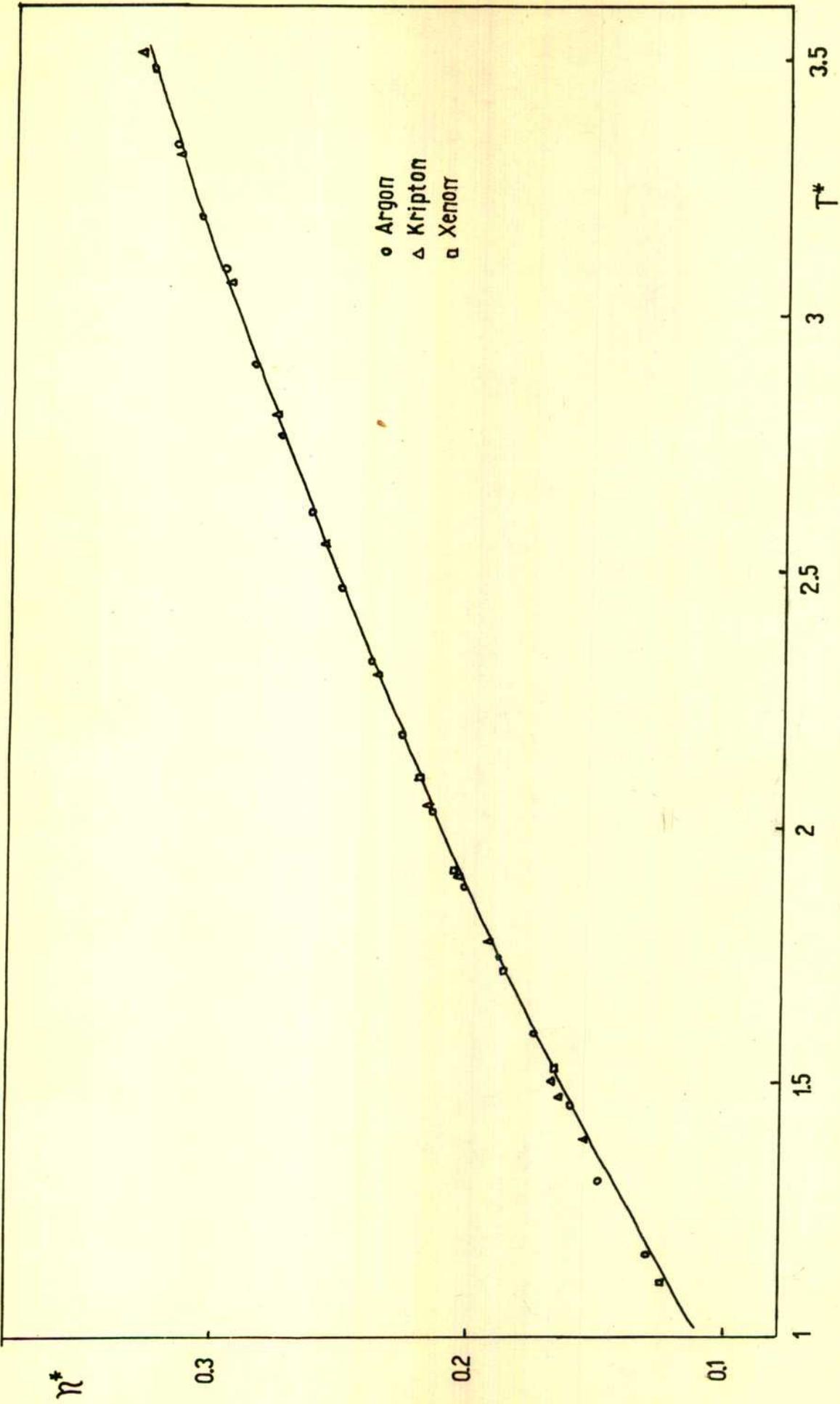


Figura 3 - Coeficientes de Viscosidad Reducidos

Se incluyen en este estudio los datos recientes de kriptón⁽²⁵⁾. Esto permite comparar en un rango de temperaturas más amplio. Nuevamente se observa concordancia entre teoría y experimento, y se ve que el principio de estados correspondientes se cumple también en esta propiedad.

Levelt⁽²²⁾ hizo determinaciones cuidadosas de las compresibilidades de argón y xenón. En este trabajo se observa que es imposible representar coincidentemente las curvas experimentales $B(T)-T$ de esos gases, reduciendo con un potencial LJ. Esas curvas pueden ser superpuestas, dentro del error experimental, por medio de dos factores de reducción, para la temperatura y para la densidad.

Las isothermas reducidas PV/RT del argón también pueden ser transformadas en las del xenón multiplicando por factores de escala. Levelt encontró que los valores de escala ideales eran 1.931 para la temperatura y 0.633 para la densidad. Los factores de reducción obtenidos en base a los parámetros de potencial se presentan en la tabla 9. Se observa que las relaciones obtenidas están más cercanas a las ideales que las de Levelt.

Para obtener coincidencia en las isothermas reducidas hay que modificar un juego de parámetros aproximadamente 1 por ciento en el pozo de potencial y 0.6 por ciento en el diámetro de choque. Esas modificaciones son poco más grandes que los errores en la determinación de los parámetros.

Puede esperarse, por lo tanto, que si se reducen las isothermas de argón y xenón con los parámetros del potencial Kihara obtenidos en este trabajo, los valores experimentales estarán más próximos entre sí que si se reducen con parámetros LJ. Podrán entonces correlacionarse los factores de compresibilidad de esos gases mediante el principio de estados correspondientes.

TABLA 9

FACTORES DE REDUCCION

| | Levelt LJ (6-12) | | Este Trabajo | | "Ideal" | |
|------------------|---------------------|-------|-----------------|-------|---------|-------|
| | Temp. | Dens. | Temp. | Dens. | Temp. | Dens. |
| <u>Parám. xe</u> | 1.889 | 0.595 | 1.910 | 0.623 | 1.931 | 0.633 |
| Parám. Ar | | | | | | |

4 - FUERZAS DE DISPERSION

La teoría general de las fuerzas de dispersión ha sido discutida por Margenau⁽²⁶⁾ y por Pitzer⁽²⁷⁾. La aplicación de dicha teoría al caso de un par de moléculas neutras en estados no degenerados, da como resultado el valor numérico de los coeficientes del desarrollo en serie de la energía de interacción $\phi^{disp}(r)$

$$\phi^{disp}(r) = - \frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^8} + \frac{C}{r^{10}} \quad (4-1)$$

Los valores así obtenidos del coeficiente A son aproximadamente la mitad de los considerados como experimentales, esto es, la rama atractiva del potencial LJ, ec. (2-1).

Se intentó corregir esta discrepancia incluyendo en la teoría términos de correlación electrónica^(28,29) pero los resultados no son satisfactorios.

Además cálculos semiempíricos de Dalgarno y Kingston⁽³⁰⁾ dan resultados similares a cálculos anteriores que usan el método variacional⁽³¹⁾. En el método de Dalgarno se estudian los valores teóricos y experimentales de las fuerzas del oscilador dipolar eléctrico, y estos valores se usan para calcular fuerzas de dispersión con un error menor que el diez por ciento. Trabajos posteriores siguiendo el mismo método dan resultados análogos⁽³²⁾.

Como ya se discutió en este trabajo (§ 2) el potencial LJ no es una representación muy precisa de las fuerzas intermoleculares. Es entonces interesante comparar los cálculos teóricos con los resultados del potencial Kihara, ya que se sabe que éste es superior.

La expresión matemática del potencial Kihara permite, en ciertos casos desarrollar en serie y comparar, no solo los coeficientes del término en r^{-6} , sino también los términos superiores. Efectivamente, para un cuerpo rígido esférico

$\rho = r - d$ y la ec. (2-2) puede escribirse

$$\frac{U(r)}{U_0} = \left(\frac{\rho_0}{r-d}\right)^{12} - \left(\frac{\rho_0}{r-d}\right)^6 = \left(\frac{\rho_0}{r}\right)^{12} \left[1 - \frac{d}{r}\right]^{-12} - 2\left(\frac{\rho_0}{r}\right)^6 \left[1 - \frac{d}{r}\right]^{-6}$$

y desarrollando en serie los binomios:

$$\frac{U(r)}{U_0} = \left(\frac{\rho_0}{r}\right)^{12} \left[1 + 12 \frac{d}{r} + 78 \left(\frac{d}{r}\right)^2 + \dots\right] - 2\left(\frac{\rho_0}{r}\right)^6 \left[1 + 6 \frac{d}{r} + 21 \left(\frac{d}{r}\right)^2 + \dots\right]$$

Los resultados obtenidos para los coeficientes A y B de la ec. (4-1) están dados en la tabla 10.

Merece destacarse que Loech y Reissland⁽³³⁾, estudiando calores específicos de argón sólido usaron un potencial de tres parámetros que incluye un término en r^{-8} , y obtuvieron mejor ajuste con la experiencia que el logrado hasta entonces. El potencial de Buckingham-Corner (exp-6-8) fué también usado para explicar resultados de estado sólido⁽³⁴⁻³⁵⁾.

La relación adimensional de los coeficientes A/B en la ec. (4-1), que resulta de esos trabajos y de teoría cuántica es aproximadamente 1/6, pero la vinculación entre los parámetros de esos potenciales con los datos experimentales se hace a través de ecuaciones complicadas⁽⁶⁾. El potencial kihara introduce para la relación citada el valor 0.13 en forma simple y directa.

Se observa en la tabla 10 que se redujo apreciablemente la diferencia entre los valores teóricos y "experimentales" de los coeficientes del término atractivo, si se considera que los resultados de Dalgarno y Kingston⁽³⁰⁾ son los mejores valores teóricos⁽³⁶⁾.

Se han hecho recientemente⁽³⁷⁾ estudios de la sensibilidad de los parámetros de potencial frente al ajuste con alguna propiedad física. Dichos estudios indican que la interpretación de experimentos de dispersión de haces moleculares es mejor que la viscosidad para determinar la parte atractiva

del potencial de interacción. Si bien hay medidas recientes sobre gases nobles⁽³⁸⁾, los resultados son dudosos debido a los grandes errores experimentales⁽³⁹⁾.

TABLA 10

COEFICIENTES DE FUERZAS DE DISPERSION

10 - I Coeficiente A, (ec. (4-1)) (10^{-60} erg cm⁶)

| | Slater Kirkwood | Salem | Dalgarno Kingston | Kih. | L - J |
|-----------|--------------------|--------------------|----------------------|-------|-------|
| Ar-Ar(I) | | | | 67.9 | |
| Ar-Ar(II) | 64.2 ^a | 86.5 ^a | 65.2 ^a | 64.9 | 112.3 |
| Kr-Kr | 120.4 ^a | 204.8 ^a | 125.7 ^b | 146.9 | 243.6 |
| Xe-Xe | 247 ^c | | 258 ^b | 334.6 | 560.6 |

a. Referencia 36

b. Referencia 30

c. Referencia 27

10 - II Coeficiente B, (ec.(4-1)) (10^{-76} erg cm⁸)

| | Margenau ^d | Kih. |
|-----------|-----------------------|-------|
| Ar-Ar(I) | | 110.7 |
| Ar-Ar(II) | 120 | 103.5 |
| Kr-Kr | 275 | 275.7 |
| Xe-Xe | 710 | 996.4 |

d. Referencia 1

5 -PROPIEDADES DE LOS GASES NOBLES SOLIDOS

Se puede obtener información acerca de las fuerzas intermoleculares estudiando las propiedades de sólidos moleculares cristalinos. Las más usadas son el calor de sublimación y la constante de red.

Los potenciales L-J y exp-6 han sido aplicados a sólidos⁽⁴⁰⁾ y sus parámetros calculados usando dichas propiedades⁽⁴¹⁻⁴³⁾. Sin embargo el potencial de par debe ser determinado a partir de propiedades que dependan solamente de interacciones binarias, como son el segundo coeficiente de virial y la viscosidad. Este no es el caso de los sólidos, donde están presentes y son importantes interacciones de muchos cuerpos⁽⁴⁴⁻⁴⁵⁾.

Además los potenciales mencionados, aunque permiten predecir la energía de sublimación correctamente, fracasan en la determinación de la estructura cristalina.

Born demostró⁽⁴⁶⁾ que los empaquetamientos teóricamente posibles para los sólidos de los gases nobles son dos: el cúbico centrado en las caras y el hexagonal compacto. Ambos se notarán en lo sucesivo con los sub-índices c y h respectivamente.

Si se calcula la energía de cohesión para ambas estructuras se encuentra que $E_h < E_c$, esto es, la hexagonal resulta más estable que la cúbica. La experiencia indica sin embargo lo contrario.

Dos son las posibles causas de esta discrepancia: el potencial de par puede no ser apropiado o bien es incorrecta la hipótesis de aditividad usada en los cálculos.

En este trabajo se estudian ambas causas. Se usan los potenciales Kihara y LJ ajustados en base a propiedades de gas. Primeramente se supone aditividad y se consideran la energía de la red estática y el efecto de las vibraciones del sólido.

Luego se estudian las correcciones a la hipótesis de aditividad.

Todos los cálculos fueron hechos automáticamente y los detalles se encuentran en el apéndice 7.

ENERGIA RETICULAR ESTÁTICA

La hipótesis de aditividad de potenciales permite expresar la energía de un sistema de N moléculas como suma de las energías de pares:

$$U(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{i>j}^N U(r_{ij})$$

Usando esa aproximación, la energía reticular estática del cristal está dada⁽¹⁾ por el mínimo de

$$E(a) = \frac{1}{2} \sum n_i U(\rho_i) \quad (5-1)$$

con respecto a a , la distancia entre primeros vecinos. En ésta fórmula n_i es el número de moléculas a la distancia r_i de la molécula central. $U(\rho_i)$ es el potencial de par y $\rho_i = r_i - d = f(i)a - d$; donde $f(i)$ depende de la geometría del retículo y d es el diámetro del cuerpo rígido.

En la ref. 40 se encuentran tablas de n_i en función de la distancia para los dos tipos de empaquetamientos compactos.

En este trabajo se sumó sobre aproximadamente 3000 átomos y el resto se evaluó mediante la integral

$$\int_{aa}^{\infty} U(\rho) \frac{\sqrt{2}}{a^3} 4\pi r^2 dr \quad (5-2)$$

donde aa es el radio de la esfera que contiene todos los átomos ya considerados en la suma. Detalles del cálculo del resto se dan en el apéndice 5. Este método fué usado por Kihara y Koba⁽⁴⁰⁾ para los potenciales LJ y exp-6. Los resultados obtenidos en este trabajo, usando los potenciales LJ y Kihara con los parámetros de la tabla 2, están dados en la tabla 11.

TABLA 11

PROPIEDADES DE LOS GASES NOBLES SOLIDOS (RED ESTÁTICA)

| | | Valores calculados | | | Valores experimentales | |
|--------|-------------------------|--|----|----------|-------------------------|----------------------|
| modelo | ϵ_c cal/mol | estabilidad | | a (Å) | ϵ_c cal/mol | a (Å) |
| | | $\epsilon_c - \epsilon_h$ (10^2 cal/mol) | | | | |
| Ar | Kih I | 2218 | 24 | 3.681 | 2030 ^a | 3.756 ^{b,c} |
| | Kih II | 2256 | 25 | 3.643 | | |
| | LJ | 2072 | 21 | 3.759 | | |
| Kr | Kih | 3151 | 34 | 3.948 | 2730 ^a | 3.991 ^b |
| | LJ | 2982 | 30 | 4.025 | | |
| Xe | Kih | 4236 | 46 | 4.310 | 3950 ^a | 4.335 ^{b,a} |
| | LJ | 3855 | 39 | 4.431 | | |

a. E. R. Dobbs y G. O. Jones, Rep. Prog. Physics, 20, 516 (1957)

b. L. H. Bolz y F. A. Bauer, citado en referencia 6

c. C. S. Barret y L. Meyer, J. Chem. Phys. 41, 1078 (1964)

d. D. R. Sears y H. P. Klug, J. Chem. Phys. 37, 3002 (1962)

INCLUSION DE LA ENERGIA VIBRATORIA

Consideraremos ahora el efecto de las vibraciones moleculares sobre la energía de cohesión del cristal, en el cero absoluto y limitándonos a la aproximación armónica. Jansen y Dawson⁽⁴⁷⁾ hicieron cálculos similares para los gases nobles sólidos usando los potenciales LJ y exp-6.

En este trabajo se usará para el cálculo de la energía vibratoria el método de Corner⁽⁴⁸⁾, que se detalla en el apéndice 6. La expresión final para la frecuencia cuadrática media es

$$\overline{\nu^2(a)} = \frac{1}{2m} \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{i=\infty} n_i \left[\frac{1}{r_{i+d}} \frac{\partial U(r_i)}{\partial r_i} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U(r_i)}{\partial r_i^2} \right]$$

y la energía potencial de la red es entonces

$$E(a) = E_1(a) + \frac{9}{8} \left(\frac{5}{3} \right)^{\frac{1}{2}} N h (\overline{\nu^2})^{\frac{1}{2}} \tag{5-4}$$

donde m es la masa de la molécula, E₁ está dado por la ec. (5-1) y los demás símbolos tienen el mismo significado que en dicha ecuación.

Los resultados obtenidos para los dos potenciales considerados se presentan en la tabla 12.

En las tablas 11 y 12 se observa que, pese al uso de un mejor potencial de par, el problema de la estabilidad no queda resuelto.

CORRECCIONES NO-ADITIVAS

En los cálculos de propiedades de sólidos realizados hasta ahora se usó la hipótesis de aditividad de potenciales de par. Sin embargo se deduce de varios estudios independientes⁽⁴⁹⁻⁵¹⁾ que esta hipótesis es de validez dudosa.

Es necesario entonces una teoría que considere interacciones entre muchos cuerpos. Hay dos aproximaciones:

TABLA 12

PROPIEDADES DE LOS GASES NOBLES SOLIDOS (APROX. ARMONICA)

| | | Valores calculados | | | Valores experimentales | |
|--------|---------|--------------------|--------------|---------|------------------------|--------------------|
| | | Estabilidad | | | | |
| modelo | E_c | $E_c - E_h$ | a | E_c | a | |
| | cal/mol | (10^2 cal/mol) | (Δ) | cal/mol | (Δ) | |
| Ar | Kih I | 2008 | 23 | 3.726 | 1846 ^a | 3.756 ^d |
| | Kih II | 2043 | 23 | 3.688 | 1806 ^b | |
| | LJ | 1886 | 20 | 3.806 | | |
| Kr | Kih | 2986 | 33 | 3.974 | 2666 ^a | 3.991 ^d |
| | LJ | 2834 | 29 | 4.052 | 2601 ^b | |
| Xe | Kih | 4094 | 46 | 4.328 | 3828 ^c | 4.335 ^a |
| | LJ | 3732 | 38 | 4.450 | | |

a. R.H. Beaumont, H. Chihara y J. A. Morrison, Proc.Phys. Soc. 78, 1462 (1961)

b. L.S. Salter, Trans. Faraday Soc. 59, 657 (1963)

c. Referencia 19

d. referencia d, tabla 11

- a) el método de Jansen y colaboradores (52-55)
- b) el método de Axilrod⁽⁵⁶⁻⁵⁷⁾, Bade⁽⁵⁸⁾ y Kihara⁽⁵⁹⁾

Jansen considera fuerzas de intercambio de corto alcance entre tres átomos de gases raros, usando teoría de perturbaciones de primer y segundo orden con una función gaussiana simple como función de onda.

Esta teoría ha sido usada para predecir la estabilidad relativa de estructuras de gases nobles sólidos⁽⁶⁰⁾ y de haluros alcalinos⁽⁶¹⁾, dando resultados acordes con los experimentales. Ha sido también aplicada al cálculo de la energía de formación de una vacancia en argón sólido⁽⁶²⁾ y aunque explica discrepancias previas debido al uso de la hipótesis de aditividad, el acuerdo puede ser fortuito⁽⁶³⁾.

Las ventajas de la teoría de Jansen son:

- (i) Considera la superposición de las nubes electrónicas entre átomos vecinos en el sólido. Este efecto es sin duda importante⁽⁵²⁻⁵³⁾ y no fué considerado previamente.
- (ii) Evita el desarrollo del potencial electrostático perturbador en serie de multipolos. Por lo tanto el problema de la convergencia⁽⁶⁴⁻⁶⁵⁾ no se plantea.

Pero tiene además algunos inconvenientes:

- (i) La estructura cúbica de los gases nobles pesados se estabiliza porque la contribución de segundo orden es tal que sobrepasa el efecto de la de primer orden, de diferente signo. Debe confirmarse la convergencia del método perturbativo antes de obtener conclusiones definitivas.
- (ii) Esta teoría no permite minimizar la energía de cohesión del sólido con respecto a la constante de red⁽⁶⁶⁾.

Los métodos de Axilrod, Bade y Kihara consisten esencialmente en una generalización del tratamiento de fuerzas de dispersión debido a London⁽⁶⁷⁾. El potencial perturbativo está en ambos casos limitado al término dipolo-dipolo de la expansión multipolar. Axilrod, con un modelo atómico simplificado, usó teoría de perturbaciones hasta tercer orden.

Bade usó un modelo de osciladores de Drude y obtuvo expresiones generales del término dipolo-dipolo de la energía de interacción, para todos los órdenes de perturbación.

Los resultados de Kihara se obtienen tanto por el método perturbativo como variacional y no dependen de ningún modelo atómico particular. Esto hace que el tratamiento de Kihara sea más riguroso que los de Axilrod y Bade.

La energía de interacción de triple dipolo está dada por

$$U (r_{12}, r_{23}, r_{31}) = \mathcal{V} (r_{12} r_{23} r_{31})^{-3} \times \quad (5-5)$$

$$\times (3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3 + 1)$$

donde r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j y $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ son los ángulos interiores del triángulo formado por esos tres átomos.

En la teoría de Axilrod el coeficiente \mathcal{V} está dado por

$$\mathcal{V} = \frac{9}{16} V \alpha^3 \quad (5-6)$$

donde α es la polarizabilidad y V la energía media de excitación. En la teoría de Kihara \mathcal{V} está vinculado con el coeficiente μ de interacción de pares por la ecuación

$$-4\mathcal{V} = 3\alpha\mu \quad (5-7)$$

Estos tratamientos tienen varias limitaciones⁽⁶⁸⁾:

- (i) No se considera superposición de nubes electrónicas entre átomos vecinos.
- (ii) El desarrollo en serie multipolar se corta en el término dipolo-dipolo.

Las ventajas son:

- (i) La energía de interacción depende en forma sencilla de las distancias interatómicas y ángulos. Esto permite la minimización de la energía potencial total del cristal respecto de la constante de red.

(ii) La simplicidad de las fórmulas permiten efectuar los cálculos fácilmente.

La expresión para la energía de cohesión está dada por el mínimo de

$$E(a) = E_2(a) + \frac{K \checkmark}{a^9} \quad (5-8)$$

con respecto a a . En ésta fórmula K es la parte geométrica de (5-5) sumada sobre la estructura⁽⁵⁷⁾, \checkmark está dada por las ecs. (5-6) ó (5-7), $E_2(a)$ está dada por la ec. (5-4) y los demás símbolos tienen el significado usual.

En la tabla 13 se presentan los resultados correspondientes al uso del valor de \checkmark dado por Axilrod, ec. (5-6)

Tabla 13

PROPIEDADES DE GASES NOBLES SOLIDOS

(Incluyendo correcciones no aditivas de Axilrod)

| | | Valores calculados | | | Valores experimentales ^(a) | |
|--------|------------------|---|------------|------------------|---------------------------------------|-------|
| Modelo | E_c cal/mol | Estabilidad $E_c - E_n$ (10^2 cal/mol) | a (Å) | E_c cal/mol | a (Å) | |
| Ar | Kih I | 1889 | 14 | 3.751 | | |
| | Kih II | 1909 | 14 | 3.716 | 1846 | 3.756 |
| | LJ | 1787 | 13 | 3.832 | | |
| Kr | Kih | 2781 | 19 | 4.005 | 2666 | 3.991 |
| | LJ | 2661 | 17 | 4.084 | | |
| Xe | Kih | 3748 | 20 | 4.369 | 3828 | 4.335 |
| | LJ | 3460 | 18 | 4.492 | | |

a. Referencias en la tabla 12

En la tabla 14 se presentan los resultados correspondientes al uso de la ec. (5-7), esto es, del método de Kihara. Para calcular \bar{v} se usaron los valores de μ calculados por el mismo Kihara⁽⁵⁹⁾. Esto se justifica porque

- (i) No hay un único valor teórico del coeficiente μ , como se vió en § 4.
- (ii) Los valores experimentales de μ están influenciados por la parte repulsiva del potencial de par, poco conocida hasta el presente.

TABLA 14

PROPIEDADES DE GASES NOBLES SOLIDOS
(Incluyendo correcciones no aditivas de Kihara)

| | | Valores calculados | | | Valores experimentales ^(a) | |
|--------|------------------|---|----------------|------------------|---------------------------------------|-------|
| Modelo | E_c cal/mol | Estabilidad $E_c - E_h$ (10^2 cal/mol) | a (μ) | E_c cal/mol | a (μ) | |
| | Kih I | 1726 | 2 | 3.792 | | |
| Ar | Kih II | 1734 | 1 | 3.758 | 1846 | 3.756 |
| | LJ | 1652 | 3 | 3.873 | | |
| | Kih | 2468 | -3 | 4.060 | 2666 | 3.991 |
| Kr | LJ | 2400 | -1 | 4.140 | | |
| | Kih | 3152 | -20 | 4.456 | 3828 | 4.335 |
| Xe | LJ | 2997 | -12 | 4.578 | | |

a. Referencias en la tabla 12

Es conocido el hecho de que el efecto de tres cuerpos favorece la estructura cúbica sobre la hexagonal. Además se sabe que la energía de tripletes de Axilrod no alcanza a sobrepasar el efecto desfavorable de las energías aditivas.

En este trabajo se confirman resultados ya presentados^(18, 68). La energía de tripletes de Mihara es de dos a tres veces más grande que la de axilrod, y como la diferencia relativa entre las energías estructurales es la misma, el efecto absoluto alcanza para estabilizar la estructura cúbica.

El hecho de que la energía de tripletes sea de magnitud apreciable fué confirmado por investigaciones independientes. Sparnaay⁽⁶⁹⁾, estudiando fuerzas de dispersión entre grupos de átomos, encontró desviaciones a la aditividad del orden del 10 al 30 por ciento. Kostner y Sinanoglu⁽⁷⁰⁾ usando teoría de perturbaciones de tercer orden estimaron que el potencial de par decrece en los gases nobles aproximadamente 20 por ciento, debido al efecto de muchos cuerpos.

OTROS RESULTADOS

El método usado en este trabajo no considera interacciones de orden superior al tercero. Bade⁽⁷¹⁾ demostró que la energía de cuarto orden es negativa y es una importante contribución a la energía total. Esto probablemente explica las diferencias entre las energías de cohesión calculadas y experimentales (tabla 14). Su inclusión significaría además un acortamiento en la constante de red teórica.

Este acortamiento puede tener importancia en los valores de la energía de tripletes y en la vibratoria, que dependen más sensiblemente de la constante de red que la energía de pares. Como el programa de cálculo informa por separado cada una de dichas energías, y permite además hacer el cálculo por cualquier valor de λ , se repitieron los cálculos de estabilidad usando la constante de red experimental. Los resultados se presentan en la tabla 15

En la tabla 16 se informan los valores correspondientes a la energía de tripletes y en la tabla 17 las temperaturas de Debye, vinculadas con la energía vibratoria en 0°K por la relación

$$E_0 = \frac{9}{8} NR\theta_D$$

En ambos casos se tabulan los valores correspondientes a las constantes de red teórica.

Tabla 15

Estabilidad de estructuras cristalinas
calculadas con la constante de red
experimental

| Sust | Modelo | Estructura más estable | Estabilidad Ec-Eh 10 ² (cal/mol) | Ec calc (cal/mol) | Ec (a) exp (cal/mol) |
|------|--------|------------------------|--|----------------------|----------------------------|
| Ar | Kih I | Hex | + 1.8 | 1715 | 1846 |
| | LJ | Hex | + 0.6 | 1586 | |
| Kr | Kih | Cub | - 6.5 | 2432 | 2666 |
| | LJ | Cub | - 8.2 | 2257 | |
| Xe | Kih | Cub | - 30.3 | 3033 | 3828 |
| | LJ | Cub | - 33.5 | 2565 | |

a. Referencias en la tabla 12

TABLA 16

Energía de tripletes (aprox.armónica)

| Sust. | Modelo | a (Å) | Energía de tripletes cal/mol | |
|-------|--------|----------|------------------------------|---------------|
| | | | Red cúbica | Red hexagonal |
| Ar | Kih I | 3.792 | 260.909 | 261.096 |
| | Kih II | 3.758 | 282.971 | 283.174 |
| | LJ | 3.873 | 215.695 | 215.850 |
| Kr | Kih | 4.060 | 468.817 | 469.152 |
| | LJ | 4.140 | 393.221 | 393.502 |
| Xe | Kih | 4.456 | 822.576 | 823.164 |
| | LJ | 4.578 | 645.069 | 645.531 |

TABLA 17

Temperaturas de Debye

| Sust. | Modelo | a (Å) | Temperatura de Debye (°K) | |
|-------|--------|----------|---------------------------|----------------------|
| | | | Calculada ^a | Experimental |
| Ar | Kih I | 3.792 | 73.1 | 71 ± 8 ^b |
| | Kih II | 3.758 | 73.3 | 80 ^c |
| | LJ | 3.873 | 66.5 | |
| Kr | Kih | 4.060 | 57.1 | 55 ± 10 ^b |
| | LJ | 4.140 | 52.3 | |
| Xe | Kih | 4.456 | 45.8 | 54 ^c |
| | LJ | 4.578 | 41.3 | |

a. Es la misma para las dos estructuras.

b. R. H. Beaumont, H. Chihara y J. A. Morrison, Proc. Phys. Soc. 78, 1462 (1961)

c. E. R. Dobbs y G. O. Jones, Rep. Prog. Phys. 20, 516 (1957)

6 - CONCLUSIONES

El propósito de este trabajo ha sido presentar un potencial intermolecular de dos parámetros para argón, kriptón y xenón. Las medidas recientes de segundo coeficiente de virial a bajas temperaturas permiten un estudio más completo que el posible hasta ahora⁽⁷²⁾.

Los resultados obtenidos indican mejor ajuste con los datos experimentales que el dado por el potencial Lennard-Jones.

Los resultados de viscosidad no son tan concluyentes. Los valores calculados para argón están más cercanos a los experimentales que los de LJ, pero no ocurre lo mismo en kriptón y xenón. Las discrepancias pueden deberse a que no se han considerado efectos cuánticos. Se ha demostrado recientemente que esos efectos no son despreciables, especialmente en el argón^(73,74). Debe tenerse presente, además, que el rango de temperaturas en que fueron determinados los datos de kriptón, y especialmente de xenón, es mucho menor que el de argón.

Los valores de los parámetros obtenidos para el potencial de cuerpo rígido son muy distintos a los del LJ. Por el contrario, son muy similares a los correspondientes del potencial de seis parámetros de Guggenheim-Mc Glasham para argón⁽⁷⁵⁾, luego aplicado a kriptón⁽⁷⁶⁾ y xenón⁽⁷⁷⁾.

Los potenciales de par, con parámetros determinados a partir de datos de fase gaseosa, fueron usados para calcular propiedades de sólidos cristalinos. El potencial LJ da resultados aceptables para la energía de cohesión y constante de red sólo si no se consideran energías vibratorias y de tripletes. Esto es incorrecto, lo que indica que el acuerdo puede ser fortuito.

La estabilidad relativa de las estructuras cristalinas no depende del potencial de par, sino del efecto de tres cuerpos. Ambos potenciales dan resultados correctos para Kr y Xe. Las diferencias de energía entre las estructuras en argón son ahora menores que en cálculos previos, que no consideran efec-

tos de muchos cuerpos^(40,47). Si embargo, la estructura hexagonal sigue siendo la favorecida.

Esto puede deberse a la aproximación armónica usada en el método de Corner. Se demostró recientemente⁽⁷⁸⁾ que las contribuciones anarmónicas son importantes en neón y argón, y favorecen la estructura cúbica sobre la hexagonal.

Estudios anteriores⁽⁴⁻⁶⁾ indican que el efecto de cuerpo rígido debe incorporarse al potencial de par de los gases raros en forma tal que varíe con el número atómico. Además deben agregarse los términos atractivos de orden superior, como lo requiere la teoría de fuerzas intermoleculares.

Estas críticas, válidas para el potencial LJ, no se aplican al potencial Kihara. Aunque el diámetro de la esfera rígida se calcula aquí solo en forma aproximada, si el valor teórico del coeficiente B de la ec. (4-1), dado por la mecánica cuántica, se iguala al término correspondiente de la ec. (4-2) y se calcula d , los valores obtenidos son comparables a los usados en este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. F. Danón, director de este trabajo, su constante interés y dedicación.

A la Dra. Rebeca Ch. de Guber, del Instituto del Cálculo, de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, la preparación de los programas de estado sólido y las facilidades para el uso de la computadora Mercury, de ese Instituto.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas porque este trabajo se realizó durante la vigencia de sus becas.

A large, stylized handwritten signature in brown ink, likely belonging to F. Danón, the director mentioned in the text. The signature is written in a cursive style with a large loop at the beginning.

BIBLIOGRAFIA

1. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss y R. B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, Nueva York (1954)
2. J. M. H. Levelt, Tesis, Universidad de Amsterdam, (1958)
3. M. Klein y M. S. Green, J. Chem. Phys. 39, 1367 (1963)
4. W. B. Brown y J. S. Rowlinson, Mol. Phys. 3, 35 (1960)
5. G. Boato y G. Casanova, Physica, 27, 517 (1961)
6. G. L. Pollack, Rev. Mod. Phys. 36, 748 (1964)
7. T. Kihara, Rev. Mod. Phys. 25, 831 (1953); ibid. 27, 412 (1955); Advan. Chem. Phys. 2, 147 (1963)
8. D. R. Douslin, R. T. Moore y G. Waddington, J. Phys. Chem. 63, 1959 (1959)
9. F. G. Francis y C. R. Luckhurst, Trans Faraday Soc. 59, 667 (1963)
10. T. Kihara y S. Koba, J. Phys. Soc. Japan, 14, 247 (1959)
11. S. Koba, J. Phys. Soc. Japan, 16, 627 (1961)
12. F. Danón y K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. 36, 425 (1962)
13. K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc. 77, 3427 (1955)
14. F. Danón, Tesis, Universidad de California, Berkeley (1962) UCRL 10029
15. A. E. Sherwood y J. M. Prausnitz, J. Chem. Phys. 41, 419 (1964)
16. J. A. Barker, W. Fock y F. Smith, Phys. Fluids, 7, 897 (1964)
17. F. J. Connolly y G. A. Kandalic, Phys. Fluids, 3, 463 (1960) y Documento ADI 6307 de la Biblioteca del Congreso de EE.UU.
18. J. C. Rossi y F. Danón, J. Chem. Phys. 43, 762 (1965)
19. E. Whalley y W. G. Schneider, J. Chem. Phys. 23, 1644 (1955)
20. K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. 7, 583 (1939)
21. F. Danón y K. S. Pitzer, J. Phys. Chem. 66, 583 (1962)
22. J. M. H. Levelt, Physica, 26, 361 (1960)
23. A. L. Myers y J. M. Prausnitz, Physica, 28, 303 (1962)
24. B. E. Fender y D. Halsey, J. Chem. Phys. 36, 1881 (1963)
25. D. G. Clifton, J. Chem. Phys. 38, 1123 (1963)
26. H. Margenau, Rev. Mod. Phys. 11, 1 (1939)

27. K. S. Pitzer, *Advan. Chem. Phys.* 2, 59 (1959)
28. W. E. Donath, Tesis, Universidad de California (1958), citado en la ref. 27.
29. L. Salem, *Molec. Phys.* 3, 441 (1960)
30. A. Dalgarno y A. E. Kingston, *Proc. Phys. Soc.* 78, 607 (1961); A. Dalgarno, *Rev. Mod. Phys.* 35, 611 (1963); A. E. Kingston, *Phys. Rev.* 135, A 1018 (1964)
31. J. C. Slater y J. G. Kirkwood, *Phys. Rev.* 37, 682 (1931)
32. R. J. Bell, *Proc. Phys. Soc.* 86, 17 (1965)
33. J. W. Leech y J. A. Reissland, *Proc. VIII Inter. Conf. Low Temp. Physics, London (1962)* Editor Davies, Butterworths, London (1963) pg. 409.
34. J. Corner, *Trans. Faraday Soc.* 44, 914 (1948)
35. A. A. Barua, *J. Chem. Phys.* 31, 957 (1959)
36. J. A. Barker, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 14, 229 (1963)
37. C. R. Mueller y J. W. Brackett, *J. Chem. Phys.* 40, 654 (1964)
38. E. W. Rothe, L. L. Marino, R. H. Neinaber, P. K. Rol y S. M. Trujillo, *Phys. Rev.* 126, 598 (1962)
39. M. Karplus y H. J. Kolker, *J. Chem. Phys.* 41, 3955 (1964)
40. T. Kihara y S. Koba, *J. Phys. Soc. Japan*, 7, 348 (1952)
41. C. Lomb e I. J. Zucker, *Nature, London* 178, 484 (1956)
42. I. J. Zucker, *J. Chem. Phys.* 25, 915 (1956)
43. E. A. Mason y W. E. Rice, *J. Chem. Phys.*, 22, 522 (1954) y 22, 843 (1954)
44. B. J. Alder, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 12, 195 (1961)
45. R. J. Munn, *J. Chem. Phys.*, 40, 1439 (1964)
46. M. Born, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 36, 160 (1940)
47. L. Jansen y L. M. Dawson, *J. Chem. Phys.*, 23, 482 (1955)
48. J. Corner, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 711 (1939)
49. L. Jansen y S. Slawsky, *J. Chem. Phys.* 22, 1701 (1954)
50. Y. Midzuno y T. Kihara, *J. Phys. Soc. Japan* 11, 1045 (1956)
51. H. W. Graben y R. D. Present, *Phys. Rev. Letters*, 9, 247 (1962)
52. R. Mc Ginnies y L. Jansen, *Phys. Rev.* 101, 1301 (1956)
53. L. Jansen y R. Mc Ginnies, *Phys. Rev.* 104, 961 (1956)

54. L. Jansen, Physics Letters, 4, 91 (1963)
55. L. Jansen y S. Zimering, Physics Letters, 4, 95 (1963)
56. B. M. Axilrod y E. Teller, J. Chem. Phys. 11, 299 (1943)
57. B. M. Axilrod, J. Chem. Phys. 17, 1349 (1949) 19, 719 (1951) y 19, 724 (1951)
58. W. L. Bade, J. Chem. Phys., 27, 1280 (1957)
59. T. Kihara, Advan. Chem. Phys., 1, 267 (1958)
60. L. Jansen, Phys. Rev., 135, A1292 (1964)
61. E. Lombardi y L. Jansen, Phys. Rev. 136, A1011 (1964)
62. L. Jansen, Phil. Mag. 8, 1305 (1963)
63. L. Jansen, Adv. Quant. Chem., 2, 000 (1965)
64. E. C. Brooks, Phys. Rev., 86, 92 (1952)
65. A. Dalgarno y J. T. Lewis, Proc. Phys. Soc. A69, 57 (1956)
66. R. S. Knox y M. K. Reilly, Phys. Rev., 135, 1166 (1964)
67. F. London, Z. Physik, 63, 245 (1930)
68. J. C. Rossi y F. Danón, J. Phys. Chem. Sol. 26, 1093 (1965)
69. M. J. Sparnaay, Physica, 25, 217 (1959)
70. N. Kestner y O. Sinanoglu, J. Chem. Phys. 38, 1730 (1963)
71. W. L. Bade, J. Chem. Phys. 28, 282 (1958)
72. A. E. Kingston, J. Chem. Phys. 42, 719 (1965)
73. S. Iman-Rahajoe, C. F. Curtiss y R. B. Bernstein, J. Chem. Phys. 42, 530 (1965)
74. R. J. Munn, F. J. Smith, E. A. Mason y L. Monchick, J. Chem. Phys. 42, 537 (1965)
75. E. A. Guggenheim y M. L. Mc Glashan, Proc. Roy. Soc. A255, 456 (1960)
76. A. K. Barua y P. K. Chakraborti, Physica, 27, 723 (1961)
77. P. K. Chakraborti, Physica, 29, 227 (1963)
78. D. C. Wallace, Phys. Rev. 131, 2046 (1963); id. 133, A153 (1964)

APENDICE 1

Determinación de parámetros de potencial usando datos de segundo coeficiente de virial

1.- Método usado

La expresión analítica general del segundo coeficiente de virial está dada por la ec. (2-6), que puede escribirse

$$B(T) = \frac{2\pi}{3} \rho_0^3 \left[\alpha F_3(z) + \beta F_2(z) + \gamma F_1(z) + \delta \right]$$

usando la notación del texto.

Para ajustar los datos experimentales se adoptará el método de los cuadrados mínimos. Como la fórmula no es lineal se sigue el método expuesto en Whittaker y Robinson (The Calculus of Observations, pg. 214). Sus lineamientos son los siguientes:

El mejor valor de x, y que satisface el sistema sobredeterminado

$$\begin{cases} a_1x + b_1y = n_1 \\ a_2x + b_2y = n_2 \\ \dots\dots\dots \\ a_sx + b_sy = n_s \end{cases} \quad (1)$$

es la solución del sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas

$$\begin{cases} [aa] x + [ab] y = [an] \\ [ab] x + [bb] y = [bn] \end{cases} \quad (2)$$

donde

$$[aa] = \sum a_i^2$$
$$[ab] = \frac{1}{2} \left\{ [(a+b)(a+b)] - [aa] - [bb] \right\}$$

Si el sistema no es lineal

$$\begin{cases} f_1(x,y) = u_1 \\ f_2(x,y) = u_2 \\ \dots\dots\dots \\ f_s(x,y) = u_s \end{cases}$$

donde las f_i son funciones conocidas y las u_i son medidas sujetas a error experimental

Se encuentra un par de valores x, y

$$x = \bar{x} + \xi$$

$$y = \bar{y} + \eta$$

y cada ecuación del sistema queda

$$f_i(x,y) = f_i(\bar{x} + \xi, \bar{y} + \eta) = f(\bar{x}, \bar{y}) + \frac{\partial f_i}{\partial \bar{x}} \xi + \frac{\partial f_i}{\partial \bar{y}} \eta$$

usando la ec. (A3)

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial \bar{x}} \xi + \frac{\partial f_1}{\partial \bar{y}} \eta &= u_1 - f_1(\bar{x}, \bar{y}) \\ \dots \dots \dots & \dots \dots \dots \\ \frac{\partial f_s}{\partial \bar{x}} \xi + \frac{\partial f_s}{\partial \bar{y}} \eta &= u_s - f_s(\bar{x}, \bar{y}) \end{aligned}$$

y este sistema lineal se resuelve como (A1). Puede reiterarse el método hasta obtener la precisión buscada.

En este trabajo se usaron las facilidades para matrices del método de programación AUTOCODE. Si el sistema (A1) se escribe

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \\ \dots & \dots \\ a_s & b_s \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} n_1 \\ n_2 \\ \cdot \\ n_s \end{vmatrix}$$

multiplicando miembro a miembro por la transpuesta de la matriz de los coeficientes se obtiene el sistema (A2). Este se resuelve por sustitución.

Los valores necesarios del $B(T)$ teórico y sus derivadas se calculan por interpolación cúbica en una tabla que contiene $F(z)$, con paso en z igual a 0.01.

2.- Programa

El programa está preparado para trabajar con z entre 0.01 y 2, con paso 0.01, esto es, 200 valores de z . La función de z que es necesario usar es una combinación lineal de las fun-

de las funciones de Kihara $F_1(z)$, $F_2(z)$ y $F_3(z)$ con coeficientes α , β , γ y δ dados en la ec. (2-6) y que dependen del factor acéntrico y del tamaño y forma del cuerpo rígido.

Se preparó un programa (programa 1) que hace automáticamente dicha combinación lineal. La cinta de datos es la siguiente:

A_I 100 valores de F_3 , entre 0.01 y 1
 B_I id. de F_2
 C_I id. de F_1
 X_I los cuatro valores de α , β , γ y δ , en ese orden

La salida son los 100 valores de la combinación lineal buscada. Luego se reentra el programa con los datos correspondientes a z entre 1.01 y 2.00.

Estos 200 valores de la combinación lineal se usan en el programa 2. En este programa se calculan por el método ya descrito ρ_0 y U_0/K con error 0.001 μ y 0.01 $^\circ K$ respectivamente.

La cinta de datos es

ZI 200 valores de la combinación lineal
 N número de datos de $B(T)$ experimentales $N < 42$
 XI, YI pares de datos T , $B(T)$ experimentales
 F valor aproximado de ρ_0
 G id. de U_0/K

El programa termina en un ALTO. Si se lo supera lee un nuevo juego de datos, desde N .

La salida indica los valores finales de ρ_0 y U_0/K , y una tabla con la temperatura, los coeficientes de virial teórico y experimental y la diferencia entre ambos, en $\mu^3/\text{molécula}$.

APENDICE 2

Tablas de $\Omega^{(l,s)*}(T^*)$ para $\gamma = 0.082$

Barker (ver ref. 16) calcula las integrales $\Omega^{(l,s)}$ para 30 valores de T^* , y para γ entre 0 y 0.6, con variación en 0.1.

Es fácil verificar que, para cada T^* , las $\Omega^{(l,s)}$ son casi lineales con γ . Se preparó un programa (Programa 3) que calcula las $\Omega^{(l,s)}$ para cualquier γ entre 0 y 0.1, mediante una interpolación parabólica entre los valores de γ 0, 0.1 y 0.2 para cada T^* .

La cinta de datos es

- MI 30 valores de $\Omega^{(l,s)}$ para $\gamma = 0$
- YI id. para $\gamma = 0.1$
- ZI id. para $\gamma = 0.2$
- U valor del nuevo γ multiplicado por 10.

La salida son los 30 valores de $\Omega^{(l,s)}$ correspondientes al nuevo γ .

APENDICE 3 - Tablas de $\Omega^{(\ell,s)*}(T^*)$ con T^* variando en 0.01

Como se indica en el texto, las tablas de $\Omega^{(\ell,s)}$ están preparadas con valores de T^* que varían en 0.1, 0.4 o 1.6. Para comodidad en los cálculos, tanto manuales como automáticos, se prepararon programas que interpolan en dichas tablas valores de T^* con intervalos 0.1.

Programa 4.: interpolación cúbica en la zona de T^* de paso 0.4.

Cinta de datos

XI 11 valores de T^* (desde 1.5)

YI 11 valores correspondientes de las $\Omega^{(\ell,s)}$

Salida: una tabla con los 40 pares de valores T^* , $\Omega^{(\ell,s)*}(T^*)$.

Programa 5: interpolación análoga en la zona de paso 1.6

Cinta de datos

XI 11 valores de T^* (desde $T^* = 5.50$)

YI 11 valores de $\Omega^{(\ell,s)*}$

Salida: una tabla con los 160 pares de valores T^* , $\Omega^{(\ell,s)*}$

Para la determinación de parámetros (Apéndice 4) es necesario ordenar en una sola tabla los 210 valores de $\Omega^{(2,2)}$ y de $\Omega^{(2,3)}$ que se obtienen en definitiva de las tablas de Barker. Además es necesario calcular la corrección de Kihara (ec.2-11) que es función de las integrales de choque mencionadas. Se preparó un programa (Programa 6) cuya cinta de datos es:

N 8

XI,YI 8 pares de valores T^* , $\Omega^{(2,2)}$ en la zona de la tabla de Barker donde el paso es 0.1

XI,ZI 8 pares de valores T^* , $\Omega^{(2,3)}$ en la misma zona

N 39

XI,YI cinta de salida del programa 4 para $\Omega^{(2,2)}$

XI,ZI idem para $\Omega^{(2,3)}$

N 159

XI,YI cinta de salida del programa 5 para $\Omega^{(2,2)}$

XI,ZI idem para $\Omega^{(2,3)}$

N 0

| | | |
|----|---------------------------|-------------------|
| XI | 21.5 | . |
| YI | valor de $\Omega^{(2,2)}$ | para $T^* = 21.5$ |
| XI | 21.5 | |
| ZI | valor de $\Omega^{(2,3)}$ | para $T^* = 21.5$ |

y cuya salida es una tabla en que aparecen la temperatura reducida y los valores correspondientes de $\Omega^{(2,2)}$, $\Omega^{(2,3)}$, y $\Omega^{(2,2)}$:

En el programa 7, que usa dicha salida como cinta de datos, se obtienen los 210 valores de $\{ \eta / \Omega^{(2,2)} \}$, que se utilizaran en la determinación de parámetros.

APENDICE 4

Determinación de parámetros por ajuste simultaneo

El método usado fué descripto en el § 2. Tanto para la viscosidad como para el segundo coeficiente de virial, la interpolación en las tablas correspondientes se hace por el método de Newton-Gregory hasta tercer orden.

Aquí se indicará solamente la forma de operar el programa.

a) Segundo coeficiente de virial (Programa 8)

Cinta de datos:

| | |
|----------|--|
| ZI' | 200 valores de la función de Kihara (Programa 1) |
| N | número de datos experimentales $N < 60$ |
| XO', YJ' | pares de datos experimentales $T, \mu(T)$ |
| F | primer valor de ρ_0 |
| G | id. de U_0/k |
| D | intervalo en que se quiere variar U_0/k |
| R | número de casos que se desean de U_0/k |
| E | intervalo en que se quiere variar ρ_0 |
| S | número de casos que se desean de ρ_0 |

El programa termina con un ALTO. Al ser superado recomienza desde N.

Salida: tablas encabezadas por el valor U_0/k y que contienen las Δ^2 correspondientes a cada ρ_0 .

b) Viscosidad (Programa 9)

Cinta de datos

| | |
|--------|---|
| ZI | 210 valores de $\eta/\Omega^{(2,2)}$ (Programa 7) |
| N | número de datos experimentales $N < 80$ |
| XI, YI | pares de valores $T, \eta(T)$ experimentales. |
| A | primer valor de ρ_0 |
| A' | valor de d/ρ_0 |
| B | primer valor de U_0/k |
| C | peso atómico |
| E | paso en ρ_0 |

F paso en U_0/k
Q número de casos de ρ_0
R idem de U_0/k

El programa termina en un ALTO. Al ser superado recomienza desde N.

Salida: análoga a la del programa 8.

Los mejores valores U_0/k y ρ_0 se eligen usando el método ya indicado. Para hallar los valores teóricos de $B(T)$ y $\eta(T)$ se han desarrollado dos programas.

a) Segundo coeficiente de virial (Prog. 10)

Cinta de datos

ZI 200 valores de la función de Kihara (Prog.1)
M entero que vale 1 ó 2
N número de datos experimentales
XI, YI pares de datos experimentales T, B(T)
F valor de ρ_0
G valor de U_0/k

El programa termina en un ALTO. Si se lo supera y $M = 1$, recomienza desde N. Si $M = 2$, sigue desde F.

Salida: tabla en que aparecen T, B(T) experimental y teórico y la diferencia entre ambos. Al final se indica Δ^2 .

b) Viscosidad (Prog. 11)

Cinta de datos.

ZI 210 valores de $f_{\eta}/\Omega^{(2,2)}$
M entero que vale 1 ó 2
N número de datos experimentales ($N < 100$)
XI, YI pares de datos experimentales T, $\eta(T)$.
A valor de ρ_0
A' valor de a
B valor de U_0/k
C peso atómico.

El programa termina en un ALTO. Si se lo supera y $M = 1$ sigue desde N; si $M = 2$ sigue desde A.

Salida: similar a la del programa 10

APENDICE 5

Evaluación de la integral del resto

La integral del resto, ec. (5-2), puede escribirse, para cualquiera de los potenciales usados en este trabajo, como

$$2I = I_{12} - 2I_6$$

donde

$$I_s = \int_{\Delta a}^{\infty} \left(\frac{\rho_0}{r}\right)^s \frac{\sqrt{2}}{a^3} 4\pi r^2 dr$$

Δa es el radio que corresponde a una esfera que contiene a los átomos ya considerados en la suma:

$$\frac{4}{3}\pi(\Delta a)^3 \frac{\sqrt{2}}{a^3} = 1 + \sum n_i$$

En nuestro caso $\sum n_i = 2882$. Reemplazando se obtiene finalmente $\Delta = 7.8658$. Conocido el límite inferior, puede ahora calcularse la integral. Pasando a ρ como variable

$$I_s = \frac{4\pi\sqrt{2}}{a^3} \int_{\Delta a}^{\infty} \left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^s (\rho + d)^2 d\rho$$

$$I_s = \frac{4\pi\sqrt{2}\rho_0^s}{a^3} \left[\frac{1}{(s-3)(\Delta a)^{s-3}} + \frac{2d}{(s-2)(\Delta a)^{s-2}} + \frac{d^2}{(s-1)(\Delta a)} \right]$$

Solamente tiene importancia el cálculo I_6 , ya que I_{12} es despreciable frente a ella.

$$I_6 = \frac{4\pi\sqrt{2}\rho_0^6}{a^6} \left[\frac{1}{3\Delta^3} + \frac{d}{2\Delta^4 a} + \frac{d^2}{5\Delta^5 a^2} \right]$$

Reemplazando el valor de Δa y despreciando el término de orden superior queda

$$I_6 = \left(\frac{\rho_0}{a}\right)^6 \left[0.01217 + 0.00232 \left(\frac{d}{a}\right) \right]$$

APENDICE 6

Método de Corner

Este método permite calcular la frecuencia de Debye, y por lo tanto la energía vibratoria en 0°K .

Se fijan $N - 1$ moléculas del sistema y se aparta de su posición de equilibrio la restante. Sean

M_0 punto red de la molécula M

M posición de la molécula M

i posición de la molécula tomada como origen

Con la notación de la figura (A-1)

$$R_i^2 = r_i^{-2} + r^2 - 2 r_i r \cos \theta$$

$$R_i = r_i \left[1 + \left(\frac{r}{r_i}\right)^2 - 2 \frac{r}{r_i} \cos \theta \right]$$

recordando que $(1 + t)^{\frac{1}{2}} = 1 + \frac{1}{2}t + (1/8) t^2 + \dots$

queda, usando las relaciones trigonométricas usuales y reteniendo términos hasta r^2 (aprox. armónica)

$$R_i = r_i + r_i \left[\frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_i}\right)^2 \sin^2 \theta - \frac{r}{r_i} \cos \theta \right] \quad (A6-1)$$

es decir

$$R_i = r_i + h$$

La energía de la molécula M referida a la molécula central es $U(R_i)$, pero

$$U(R_i) = U(r_i + h) = U(r_i) + h \frac{\partial U}{\partial r_i} + h^2 \frac{\partial^2 U}{\partial r_i^2}$$

Reemplazando h , y reteniendo términos hasta r^2

$$U(R_i) = U(r_i) + r_i \frac{\partial U}{\partial r_i} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_i}\right)^2 \sin^2 \theta - \frac{r}{r_i} \cos \theta + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial r_i^2} r^2 \cos^2 \theta \right]$$

Promediando sobre los ángulos, recordando que

$$\overline{f(\theta)} = \frac{\int_0^{\pi} f(\theta) \sin \theta \, d\theta}{\int_0^{\pi} \sin \theta \, d\theta}$$

queda

$$\overline{U(R_i)} = U(r_i) + \frac{1}{3} r^2 \left[\frac{1}{r_i} \frac{\partial U}{\partial r_i} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial r_i^2} \right] \quad (\text{A6-2})$$

La energía total está dada por

$$\sum_i n_i U(R_i)$$

que puede igualarse a $V(0) + 2\pi^2 \bar{\nu}^2 r^2$, de donde, para iguales potencias de r , queda

$$2\pi^2 \bar{\nu}^2 = \frac{1}{3} \sum_i n_i \left(\frac{1}{r_i} \frac{\partial U}{\partial r_i} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial r_i^2} \right) \quad (\text{A6-3})$$

Esta expresión permite calcular la frecuencia cuadrática media del **espectro**, ya que resulta de promediar sobre todas las direcciones. Considerando una distribución de Debye

$$\frac{g(\nu)}{\nu^2} = \alpha \nu^2$$

$$\bar{\nu}^2 = (3/5) \nu_m^2$$

y en este caso

$$E_0 = \frac{9}{8} N h \nu_m = \frac{9}{8} \left(\frac{5}{3} \right)^{\frac{1}{2}} N h (\bar{\nu}^2)^{\frac{1}{2}}$$

Esta es la fórmula (5-4).

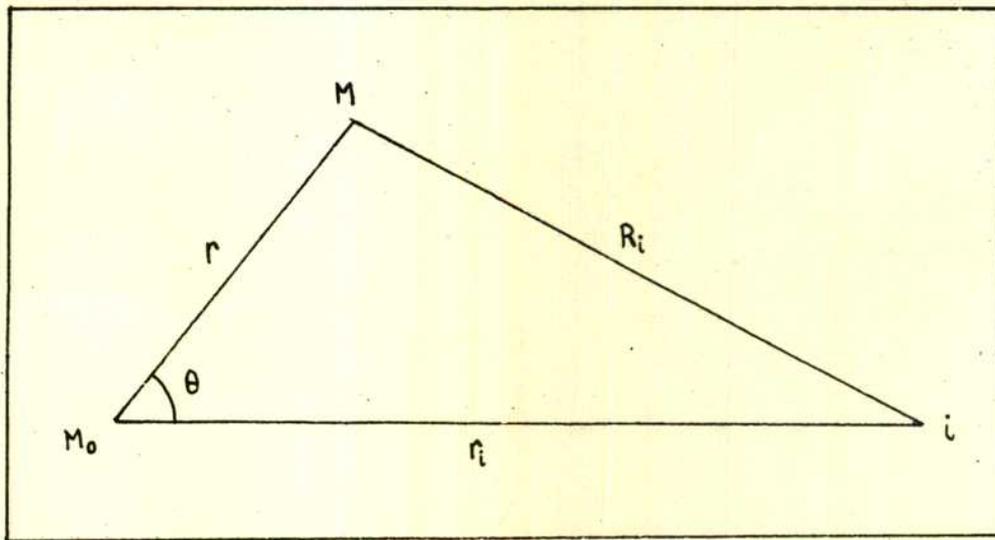


Figura A-1 - Notación en el Método de Corner.

APENDICE 7

Cálculos en sólidos

Se han desarrollado dos programas similares para el cálculo de la energía de cohesión en función de la constante de red, para las estructuras cúbica y hexagonal. La minimización se hace en la forma siguiente: se calcula $E(R)$ para R que difieren entre sí en un valor w . Acotado el valor de R correspondiente a $E(R)$ mínimo, se repiten los cálculos dentro de ese intervalo, con R variando en $0.1w$. El método se repite hasta obtener la precisión buscada en R .

Las especificaciones de los programas son las siguientes:

a) Estructura cúbica (Prog. 12)

Cinta de datos

| | |
|----|--|
| N | entero que indica el número de capas de átomos que se consideran. En este trabajo $N = 61$ |
| XI | N enteros, correspondientes al número de átomos en cada capa. |
| G | primer valor de R |
| X' | último valor de R |
| W | paso en R |
| A | diámetro del cuerpo rígido |
| H | valor de ρ_0 |
| U | valor de U_0/k |
| B | coeficiente β (ec.5-8) |
| D | coeficiente α (ec.5-4) |

El programa termina en un ALTO y al ser superado, sigue desde G

b) Estructura hexagonal (Prog. 13)

Cinta de datos y operación: análoga a la del programa anterior, pero con $N = 130$ e intercalando luego de los XI, 130 números que indican la distancia (en unidades de constante de red) de cada capa de átomos al átomo central.

Salida en ambos programas: una tabla que indica R , y las ener-

gías de pares, vibratoria, de tres cuerpos y la total, reducidas con u_j/k