



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

**INSTITUTO DE FÍSICA "ING. LUIS RIVERA TERRAZAS"**

**"COEXISTENCIA LÍQUIDO-VAPOR Y ESTADOS  
CORRESPONDIENTES"**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRÍA EN CIENCIAS  
(FÍSICA)**

PRESENTA:

**FÍS. NOEMI OCHOA MEJÍA**

DIRECTORA:

**DRA. MINERVA GONZÁLEZ MELCHOR**

**AGOSTO DE 2017**



©2017 - Noemi Ochoa Mejía

Derechos Reservados

*Wer kämpft, Kann verlieren.  
Wer nicht kämpft, hat schon verloren.*

*Bertolt Brecht*

*A mi familia*

# Agradecimientos

Agradezco principalmente a la Dra. Minerva González Melchor por su interés y seguimiento en este trabajo. Gracias por compartir sus conocimientos conmigo, por sus comentarios, aclaraciones, correcciones, por todo el apoyo brindado en esta etapa de mis estudios, muchas gracias por su valioso tiempo y por inmiscuirme en el loable mundo del quehacer científico.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría, a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (Proyecto GOMM-EXC17-I) y al Cuerpo Académico “Física Computacional de la Materia Condensada”.

Los autores agradecen al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México perteneciente a la red de laboratorios nacionales CONACYT, por los recursos computacionales, el apoyo y la asistencia técnica.

A la M.C. Rosario Eustaquio Armenta por sus comentarios y asesoría brindada así como al M.C. Juan Carlos Molina Victoria por sus valiosas críticas y sugerencias.

Al comité tutorial de seguimiento, los doctores: Eduardo Jonathan Torres Herrera, José Elías López Cruz y Carlos L. Pando Lambruschini, no sin antes mencionar que los posibles errores son sólo míos.

Finalmente, pero no menos importante, a mi familia por sus sabios consejos y por todo su inmenso apoyo recibido para la culminación de este trabajo.

# Resumen

La ecuación de estado de Van der Waals (VdW), derivada en su trabajo doctoral en 1873, exhibe coexistencia de fases líquido-vapor y posee un punto crítico. A pesar de las limitaciones que la teoría de VdW pudiera exhibir, una característica sobresaliente es que escrita de manera conveniente adquiere una forma universal. En 1945 Guggenheim encontró que la coexistencia líquido-vapor experimental de diferentes fluidos colapsan a una misma curva. En este trabajo de tesis investigamos sobre la correspondencia de estados entre dos y tres dimensiones (3D) usando el modelo de Lennard-Jones. Para ello usamos dinámica molecular y determinamos la curva de coexistencia líquido-vapor del modelo bidimensional (2D) y estimamos su punto crítico. Con ayuda de datos reportados en la literatura para el caso tridimensional exploramos la correspondencia entre dos y tres dimensiones. Encontramos que cuando el exponente crítico es Ising 2D el principio de estados correspondientes es escasamente satisfecho. Sin embargo, al aumentar el exponente crítico hasta un determinado valor, nuestros resultados en 2D y los de la literatura en 3D sugieren una correspondencia de estados. Por último exploramos la posibilidad de correspondencia de estados en 2D en términos del radio de corte y encontramos que las curvas de coexistencia líquido-vapor colapsan a una misma curva.

# Abstract

The Van der Waals (VdW) equation of state, derived in his doctoral work in 1873, exhibits coexistence of liquid-vapor phases and has a critical point. Despite the limitations that the VdW theory might exhibit, a salient feature is that writing conveniently takes on a universal form. In 1945 Guggenheim found that the experimental liquid-vapor coexistence of different fluids collapse into a master curve. The main goal of our study is about the correspondence of states between two and three dimensions (3D) using the Lennard-Jones model. To do this we use molecular dynamics and determine the liquid-vapor coexistence curve of the two dimensional (2D) model and estimate its critical point. With the aid of reported data for the same potential in three dimensions, we explore the correspondence between two and three dimensions. We find that when the critical exponent is Ising 2D does not follow the principle of corresponding states. However, by increasing the critical exponent to a certain value, our results in 2D and those of the literature in 3D suggest a correspondence of states. Finally we investigated the possibility of 2D states correspondence in terms of the cut-off radius, and we find that the liquid-vapor coexistence curves collapse to the same curve.

## Participación en eventos

- Asistencia a cursos de simulación molecular, 8th Meeting on Molecular Simulations: From simple fluids to chemical reactions, Ciudad de México, México (7 al 9 de diciembre 2016).
- Liquid-vapor coexistence and correspondig states, Noemi Ochoa Mejía, Minerva González Melchor, XLVI Winter Meeting on Statistical Physics, Taxco, México (8 al 11 de enero de 2017).
- Coexistencia líquido-vapor y estados correspondientes, Noemi Ochoa Mejía, Minerva González Melchor, Seminario de estudiantes IFUAP, Puebla, México (23 de mayo de 2017).

# Índice general

<b>Introducción</b>	<b>II</b>
<b>1. Conceptos fundamentales</b>	<b>1</b>
1.1. Teoría de Van der Waals . . . . .	4
1.2. Principio de estados correspondientes . . . . .	6
1.3. Modelo de Lennard-Jones . . . . .	8
1.4. Mecánica Estadística . . . . .	11
1.4.1. Ensamblés estadísticos . . . . .	13
<b>2. Dinámica Molecular (DM)</b>	<b>16</b>
2.1. Algoritmo general de DM . . . . .	19
2.1.1. Configuración inicial . . . . .	20
2.1.2. Condiciones de borde periódicas . . . . .	21
2.1.3. Evaluación de las fuerzas y truncamiento del potencial . . . . .	23
2.2. Termostato cadenas de Nose-Hoover . . . . .	25
2.3. Propiedades de interés . . . . .	27
<b>3. Resultados</b>	<b>31</b>
3.1. Revisión en la literatura del fluido LJ 3D . . . . .	32
3.2. Coexistencia líquido vapor del fluido LJ 2D . . . . .	34
3.3. Correspondencia entre el fluido LJ 2D y el 3D . . . . .	43
<b>Conclusiones</b>	<b>46</b>
<b>A. Datos de coexistencia líquido-vapor</b>	<b>48</b>
<b>B. Estimación de punto crítico</b>	<b>56</b>
<b>C. Segundo coeficiente del virial</b>	<b>59</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>62</b>

# Introducción

La aportación de Johannes Diderik van der Waals con la ecuación de estado para describir el comportamiento de los gases reales considerando que las partículas poseen un tamaño (esferas duras) y además interactúan entre ellas, no es lo único sobresaliente de su trabajo de tesis doctoral (1873), si no que además, posterior a la formulación de su ecuación de estado, postuló el principio de estados correspondientes en 1880 [1]. A más de medio siglo después, en 1945 Edward Armand Guggenheim corroboró experimentalmente el principio de estados correspondientes para diferentes fluidos, al darse cuenta de que la curva de coexistencia líquido-vapor (LV) llega a ser universal cuando la temperatura y la densidad se miden en términos de sus valores críticos [2].

Hoy en día, hay estudios de simulación molecular en tres dimensiones cuyos resultados han permitido establecer que el principio de estados correspondientes se satisface cuando se modela la interacción entre partículas: con el modelo de Yukawa, el de Lennard-Jones (LJ), el potencial de la aproximación no conforme (ANC, por sus siglas en inglés), entre otros [3–5]. Sin embargo hay una pregunta de carácter fundamental que no se ha abordado y que es el objetivo de estudio de este tema de tesis: ¿Se satisface o no la ley de estados correspondientes cuando pasamos de tres a dos dimensiones?, es decir, existe o no una correspondencia entre los estados de un fluido en tres dimensiones y los estados de un fluido en dos dimensiones. Para realizar el estudio usaremos el modelo de Lennard-Jones en dos y tres dimensiones. Este modelo ha sido fundamental en el área de simulación molecular por diferentes razones: (a)

contiene atracción y repulsión entre partículas, (b) su expresión matemática es una función continua de la distancia, (c) es relativamente sencillo desde el punto de vista numérico y (d) el término atractivo se puede asociar a fuerzas de Van der Waals, las cuales decaen con la distancia de separación como  $1/r^6$ .

En la literatura la curva de coexistencia LV se ha determinado numéricamente para diferentes modelos de interacción entre partículas. La curva de coexistencia del modelo Lennard-Jones tridimensional se ha calculado por diferentes autores y diferentes métodos [6–13]. En el caso del fluido LJ bidimensional, la curva de coexistencia que se encuentra en la literatura, fue calculada hace aproximadamente 20 años, cuando aún se desconocía con precisión de qué manera es que los parámetros usados en la simulación molecular pueden afectar la localización de la curva de coexistencia. Por tanto es necesario dilucidar el conjunto de parámetros que conducen a la curva de coexistencia LV del modelo LJ bidimensional, para posteriormente realizar el análisis que nos permita verificar si se satisface o no la ley de estados correspondientes entre dimensiones.

A continuación damos una breve descripción del contenido y organización de este trabajo, que consta de 3 capítulos. El capítulo 1 está dedicado a explorar los conceptos fundamentales involucrados: teoría de Van der Waals, principio de estados correspondientes, modelo de Lennard-Jones, unidades reducidas y conceptos de mecánica estadística involucrados en una simulación de dinámica molecular. En el capítulo 2 se hace una descripción del método de dinámica molecular clásica refiriéndonos en adelante únicamente como, dinámica molecular y en el apartado 2.3 se describen las propiedades de interés; perfil de densidad de una coexistencia líquido-vapor, y tensión lineal. En el capítulo 3 nos ocupamos de los resultados obtenidos, comenzando con la recopilación de datos reportados en la literatura para la curva de coexistencia LV del fluido LJ en tres dimensiones así como sus respectivos puntos críticos. Seguido de la curva de coexistencia LV y tensión lineal en dos dimensiones, calculada en este trabajo por simulaciones de dinámica molecular, comparamos siempre que fue posible nuestros resultados con los de la literatura. En 3.3 se localizan los estudios de corres-

---

pondencia. Por último, este trabajo finaliza con las conclusiones y las perspectivas.

# Capítulo 1

## Conceptos fundamentales

Las fases más exóticas de la materia son los plasmas a temperaturas demasiado altas o los condensados cuánticos a temperaturas demasiado bajas, las fases más comunes son el sólido, el líquido y el gas. A diferencia de un gas ideal, los gases reales pueden licuarse o solidificarse. Estos cambios de fase son consecuencia de las interacciones entre las partículas que los constituyen y de las condiciones físicas a las que se somete al sistema; por ejemplo, presión, volumen, temperatura. Para un sistema  $PVT$ , su diagrama de fases muestra las condiciones de presión, volumen y temperatura a las cuales las distintas fases de la sustancia existen, también muestra las condiciones donde dos o más fases coexisten en equilibrio<sup>1</sup>. En la figura 1.1 (a) se muestra el diagrama de fases de una sustancia pura en el plano presión-temperatura ( $P$ - $T$ ), un ejemplo de una sustancia es el argón. Las líneas corresponden a estados de coexistencia de dos fases. Por ejemplo, la línea de condensación muestra las condiciones de presión y temperatura donde coexisten las fases líquido y vapor en equilibrio; mientras que las regiones fuera de las líneas de coexistencia son estados de una fase. La línea de condensación termina en el punto crítico. El punto triple es donde coexisten

---

<sup>1</sup>Para que dos fases,  $A$  y  $B$ , coexistan en equilibrio es necesario que se satisfagan las condiciones termodinámicas de equilibrio mecánico  $P_A = P_B$ , equilibrio térmico  $T_A = T_B$  y equilibrio químico  $\mu_A = \mu_B$ .

sólido, líquido y gas. En la figura 1.1 (b) se muestra el diagrama de fases proyectado en el plano temperatura-densidad ( $T-\rho$ ); en esta proyección la línea de coexistencia se transforma en la curva de coexistencia líquido-vapor, la cual termina en el punto crítico. Las fases termodinámicas son regiones en el diagrama de fases donde las propiedades termodinámicas son funciones analíticas de los parámetros termodinámicos, mientras las transiciones de fase son puntos, líneas o superficies en el diagrama de fases donde las propiedades termodinámicas no son finitas [14].

La transformación de sólido a líquido se denomina fusión; la de gas a líquido, condensación, y la de sólido a gas, sublimación. Al aproximarse a la temperatura crítica, la diferencia de la densidad en las fases líquida y vapor disminuye y en el punto crítico la densidad de la fase líquida es igual a la fase de vapor, entonces, el punto crítico corresponde físicamente a las condiciones de temperatura, presión y densidad donde termina la coexistencia líquido-vapor y cuyos parámetros se denotarán como  $T_c$ ,  $P_c$  y  $\rho_c$

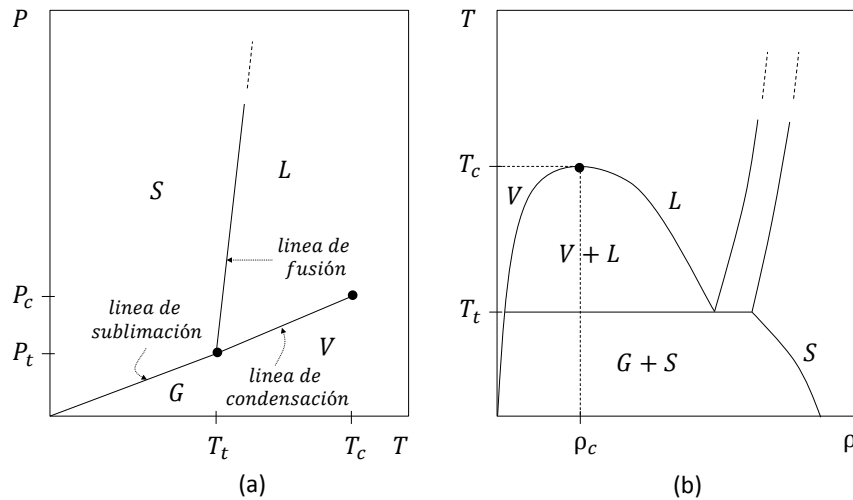


Figura 1.1: Diagrama de fases de una sustancia pura en los planos:  $P-T$  en (a) y  $T-\rho$  en (b). Las letras S, L, G y V denotan sólido, líquido, gas y vapor respectivamente (imagen adaptada de [15]).

Observando el estado gaseoso en la figura 1.1 (a) (GV) algunos autores no hacen distinción alguna entre gas y vapor; nombrando por gas a la región completa. Haremos

---

la diferencia, y nos referiremos como vapor a la fase que coexiste con líquido en la línea de condensación.

En una transición líquido-vapor a temperaturas menores a la temperatura crítica hay una transición de fase de primer orden y en la temperatura crítica la transición de fase es de segundo orden [16].

**Transiciones de primer orden:** están caracterizadas por una discontinuidad en la primera derivada de la energía libre de Gibbs, la entropía y el volumen son discontinuos, durante la transición el sistema absorbe o libera energía en forma de calor. La diferencia en entalpía es igual al calor latente liberado o absorbido en una transformación de fase que ocurre a presión constante [14].

**Transiciones de segundo orden:** la primera derivada de la energía libre de Gibbs es continua, ahora la discontinuidad se encuentra en la segunda derivada de la energía libre de Gibbs [14].

---

## 1.1. Teoría de Van der Waals

El físico neerlandés Johannes Diderik van der Waals (VdW) modificó la ley del gas ideal al considerar que las moléculas ocupan espacio, ejercen atracción entre ellas y poseen una forma de esfera impenetrable, llegó, de forma semi-empírica, al resultado de que la ecuación de estado de un mol de un gas no ideal, tiene la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (1.1)$$

donde  $P$  es la presión,  $T$  es la temperatura,  $R$  es la constante universal de los gases ideales,  $v$  el volumen molar del gas; los parámetros  $a$  y  $b$  también corresponden a un mol del gas y son los parámetros fenomenológicos de los fluidos. Mientras  $a$  es una medida de las fuerzas atractivas entre las moléculas del sistema, a las que comúnmente se les denomina fuerzas de Van der Waals,  $b$  es una medida de las fuerzas repulsivas que entran en juego cuando dos moléculas se acercan demasiado entre sí; en consecuencia,  $b$  es también una medida del espacio ocupado por las moléculas. Las constantes  $a$  y  $b$  tienen unidades en el sistema internacional de  $[Pa \cdot m^6/mol^2]$  y  $[m^3/mol]$  respectivamente.

La ecuación de estado de VdW<sup>2</sup>, fue la primera ecuación en mostrar la coexistencia de las fases líquido-vapor y posee un punto crítico. El punto crítico de la ecuación de VdW es un punto de inflexión en la isoterma crítica tal que  $(\partial P/\partial v)_T$  y  $(\partial^2 P/\partial v^2)_T$  se anulan, entonces

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad (1.2)$$

En 1874 James Clerk Maxwell observó que la concordancia entre las isothermas deduci-

---

<sup>2</sup>En 1910 VdW recibió el premio nobel en física por su ecuación de estado.

das a partir de la ecuación de Van der Waals y las obtenidas experimentalmente no es completa, ver figura 1.2 en la porción 3-1, haciendo notar que las primeras muestran forma de S, en tanto que las segundas son planas. Además dicha porción no puede corresponder a estados físicamente realizables; una isoterma teórica corresponde a una región donde un aumento en el volumen va acompañado por un aumento en la presión y esto es imposible, por lo que, la compresibilidad isotérmica es negativa en esa porción<sup>3</sup> y por tanto el sistema es inestable. Para resolver el problema Maxwell utilizó criterios de estabilidad termodinámica, mostró que para obtener la curva experimental había que sustituir la porción señalada 3-1 por una línea horizontal y esa línea debe ser precisamente aquella que divide a la S en dos áreas iguales entre sí, esto es, el área 3O2 es igual al área 2P1. A esta construcción se conoce como la regla del área de Maxwell, o construcción de Maxwell.

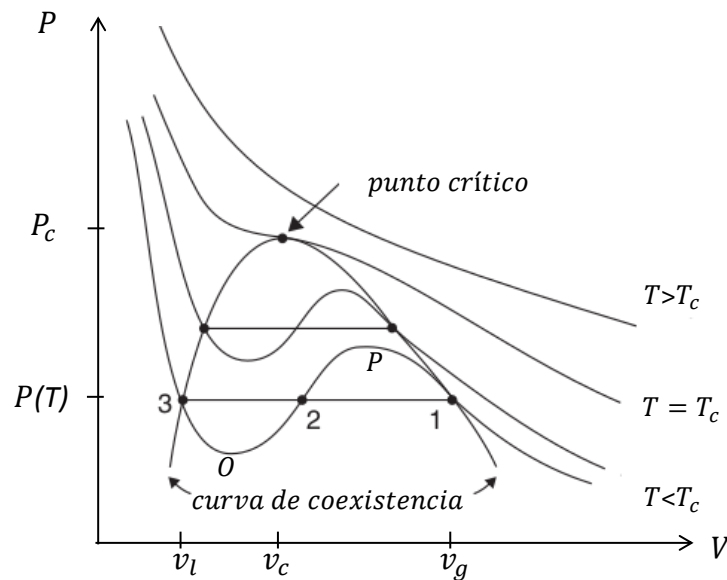


Figura 1.2: Comparación entre isotermas de un sistema de VdW y experimentales. Con la construcción de Maxwell se corrigen las isotermas para  $T < T_c$ , lo que conduce a la curva de coexistencia líquido vapor (imagen adaptada de [17]).

<sup>3</sup>La compresibilidad isotérmica  $\kappa_T$ , es siempre positiva, pues la disminución en el volumen de un sistema se acompaña de un aumento en la presión y se calcula como,  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ .

## 1.2. Principio de estados correspondientes

A pesar de las limitaciones que la teoría de VdW pudiera exhibir, una característica sobresaliente es el hecho de que la ecuación de estado, escrita en términos de los parámetros críticos adquiere una forma universal [17], es decir, su forma es independiente de los parámetros de la sustancia bajo estudio. Se puede hallar una ecuación reducida de VdW definiendo las variables reducidas

$$T_r = \frac{T}{T_c}, \quad v_r = \frac{v}{v_c}, \quad P_r = \frac{P}{P_c} \quad (1.3)$$

Al sustituir estas en la ecuación de VdW, e introduciendo los valores de  $T_c$ ,  $V_c$  y  $P_c$  obtenemos

$$\left( P_r + \frac{3}{v_r^2} \right) (3v_r - 1) = 8T_r \quad (1.4)$$

Esta ecuación ya no presenta a los parámetros  $a$  y  $b$  explícitamente. Esto implica que todas aquellas sustancias con los mismos valores de  $T_r$ ,  $v_r$  y  $P_r$  sus estados se corresponden incluso si su  $T$ ,  $v$  y  $P$  son muy diferentes, lo cual es aproximadamente cierto en algunos sistemas reales. A este hecho se le denominó *el principio o la ley de estados correspondientes*.

En 1945 Guggenheim [2] encontró que la curva de coexistencia experimental de diferentes fluidos, escalada en términos de sus valores críticos;  $T/T_c$  versus  $\rho/\rho_c$ , donde  $T_c$  y  $\rho_c$  son la temperatura crítica y la densidad crítica, colapsan en la misma curva de coexistencia para temperaturas abajo de la temperatura crítica y también en la vecindad del punto crítico, ver figura 1.3. Este hecho sugiere que el concepto de estados correspondientes descrito por Van der Waals es más fuerte de lo que originalmente se pensó.

Desde entonces, se han realizado estudios en desarrollar un análogo a la ley de estados correspondientes aplicable a diferentes sistemas, tal es el caso de carbonos microporo-

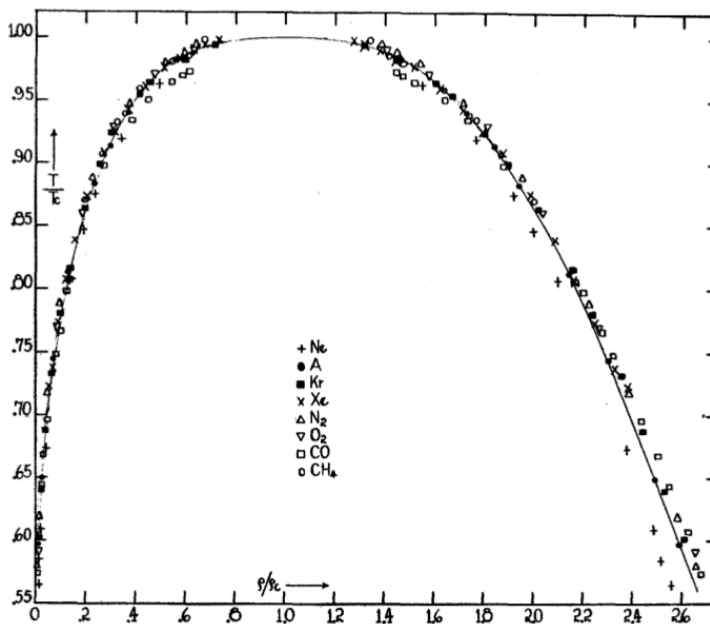


Figura 1.3: Curvas de coexistencia líquido-vapor de diferentes fluidos. La curva adquiere una forma universal cuando la temperatura y la densidad se escalan en términos de sus valores críticos;  $T/T_c$  versus  $\rho/\rho_c$  (imagen obtenida por Guggenheim [2])

En los cuales se deposita algún gas (metano, criptón y etano), fenómeno conocido como fisiorción de un gas [18]. Por otro lado se tiene la llamada ley extendida de los estados correspondientes propuesta por Noro y Frenkel [19] la cual es de gran utilidad en suspensiones coloidales [20] y soluciones de proteínas [21].

### 1.3. Modelo de Lennard-Jones

En general, la energía potencial  $\mathcal{V}$  de un sistema de  $N$  átomos puede expresarse en función de las coordenadas de los átomos individuales, de la distancia entre dos de ellos, las coordenadas de tres átomos, etc:

$$\mathcal{V} = \sum_{i=1}^N u_1(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \sum_{k>j>i}^N u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) \quad (1.5)$$

donde  $u_1$  representa las interacciones de un cuerpo con un campo externo,  $u_2$  las interacciones a pares,  $u_3$  interacciones de tres cuerpos y así sucesivamente. El término a pares,  $u_2$ , sólo depende de la distancia de separación  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ . Este término es muy importante pues se ha demostrado que por si solo describe muy bien ciertos sistemas físicos, como es el caso del potencial de Lennard-Jones para los elementos en el grupo de los gases nobles, el cual se describe a continuación.

Los fluidos de Lennard-Jones son llamados así, debido a que sus partículas constituyentes interactúan a pares a través del potencial de Lennard-Jones. En este potencial intervienen dos fuerzas, una atractiva de largo alcance ( $r_{ij} > r_{min}$ ), que decae como  $-1/r^6$  la cual representa la atracción de Van der Waals y una repulsiva de corto alcance ( $r_{ij} < r_{min}$ ) de la forma  $-1/r^{12}$ , cuyo origen proviene del principio de exclusión de Pauli y a nivel clásico se modela con este término de repulsión,  $r_{min}$  es la distancia a la cual el potencial es mínimo,  $r_{min} = 2^{1/6}\sigma$ . El potencial de Lennard-Jones entre la partícula  $i$  y la partícula  $j$  es:

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1.6)$$

donde  $r_{ij}$  es la distancia escalar entre la partícula  $i$  y la partícula  $j$ ,  $\sigma$  es la distancia entre las partículas a la cual el potencial es cero y  $\epsilon$  la profundidad del pozo de

---

potencial, una gráfica del potencial de LJ se muestra en la figura 1.4.

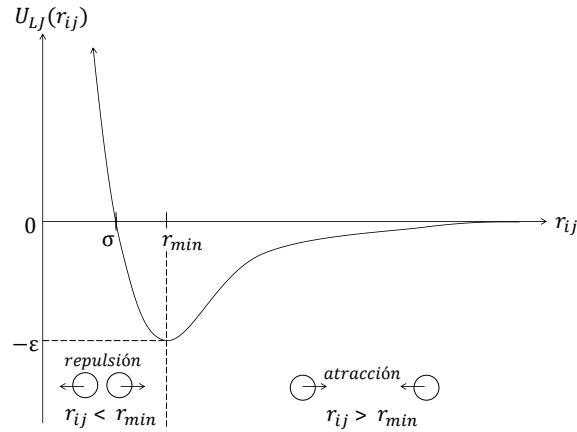


Figura 1.4: Potencial de Lennard-Jones.

## Unidades reducidas

Por conveniencia se introducen unidades reducidas, lo cual significa elegir unidades convenientes de energía, longitud y masa, para expresar otras cantidades en términos de estas unidades de referencia, de tal forma que, todas las cantidades de interés sean adimensionales. Por ejemplo en este trabajo usamos los parámetros de Lennard-Jones  $\epsilon$ ,  $\sigma$  y  $m$  (masa de los átomos en el sistema) como unidades de referencia y de estas unidades obtenemos la unidad de tiempo  $\sigma\sqrt{m/\epsilon}$  y la unidad de temperatura  $\epsilon/k_B$ . Con estas convenciones se definen las siguientes unidades reducidas

- temperatura,  $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}$
- potencial,  $U^* = \frac{U}{\epsilon}$
- densidad volumétrica  $\rho^* = \rho\sigma^3$ , densidad superficial  $\rho^* = \rho\sigma^2$
- tiempo,  $t^* = \frac{t}{\sigma\sqrt{m/\epsilon}}$

- tensión lineal,  $\gamma^* = \frac{\gamma\sigma}{\epsilon}$
- ancho de la interfase,  $\delta^* = \frac{\delta}{\sigma}$

Por lo que, el potencial de LJ en unidades reducidas es

$$U_{LJ}^*(r_{ij}^*) = 4 \left[ \left( \frac{1}{r_{ij}^*} \right)^{12} - \left( \frac{1}{r_{ij}^*} \right)^6 \right]. \quad (1.7)$$

Este potencial ha sido de gran utilidad en el desarrollo de métodos de simulación molecular y es el que, como mencionamos en la introducción, usaremos en este trabajo de tesis.

## 1.4. Mecánica Estadística

El formalismo proporcionado por la mecánica estadística permite conectar la descripción microscópica de un sistema, dada por sus coordenadas  $(q_i, p_i)$  en el espacio fase, con sus propiedades macroscópicas, las cuales siguen las leyes de la termodinámica y son medibles experimentalmente. Las cantidades macroscópicas se consiguen al tomar valores promedio de propiedades microscópicas, por ejemplo, la temperatura está relacionada con la energía cinética media de las partículas. La física estadística se divide en dos grandes ramas: la teoría de los estados de equilibrio y la teoría de los procesos fuera de equilibrio, en el primer caso la teoría opera con probabilidades y promedios estadísticos que no dependen explícitamente del tiempo y en el segundo caso con probabilidades y promedios dependientes del tiempo. Las simulaciones de dinámica molecular se hacen en el marco de la mecánica clásica y la física estadística de equilibrio [22] refiriéndonos en adelante a esta última únicamente como mecánica estadística.

### Espacio fase

Para un sistema clásico es suficiente saber a un tiempo  $t$  todas las coordenadas  $q_i$  y momentos  $p_i$  generalizados para fijar de forma única el estado de movimiento del sistema. Entonces para un sistema mecánico tridimensional compuesto por  $N$  partículas se puede interpretar el conjunto  $(q_i, p_i)$ , donde  $i = 1, \dots, 3N$  como el microestado de dicho sistema. Por eso el estado microscópico del sistema puede representarse como un punto  $\Gamma$  en el espacio de  $6N$  dimensiones, denominado espacio fase. La evolución temporal del sistema corresponde a una curva en el espacio fase  $\Gamma(t)$ , a la cual se le nombra trayectoria en el espacio fase y está determinada por el Hamiltoniano del sistema.

---

## Postulados de la mecánica estadística

La formulación de la mecánica estadística se basa en los siguientes postulados:

- En un sistema aislado en equilibrio, la probabilidad de que el sistema se encuentre en alguno de los microestados accesibles es la misma, a este hecho se le conoce como *postulado de igual probabilidad a priori o equiprobabilidad*.
- Con la *Hipótesis ergódica* introducida por Boltzmann en 1871 se propone que el promedio temporal que implica una medición es igual al promedio estadístico en el ensamble, o bien dicho de otra manera, si el tiempo de evolución del sistema permite que su trayectoria en el espacio fase pase por cada punto de la superficie de energía, entonces los promedios temporales serán iguales a los promedios del ensamble. Sea  $A$  el valor de una observable, entonces

$$\langle A \rangle_{\text{tiempo}} = \langle A \rangle_{\text{ens}}. \quad (1.8)$$

- Con ayuda del *postulado de Gibbs* se justifica que el promedio de una variable microscópica promediada en el ensamble corresponde a la propiedad termodinámica del sistema,

$$A_{\text{obs}} = \langle A \rangle_{\text{ens}}. \quad (1.9)$$

## Medición

Una medición implica interactuar con el sistema estableciendo una comunicación entre el mecanismo de medición y el sistema de interés. Toda medición implica un promedio

---

temporal sobre una cantidad definida en el espacio fase

$$A_{obs} = \langle A(\Gamma(t)) \rangle_{tiempo} = \lim_{t_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau_{obs}} \int_0^{\tau_{obs}} A(\Gamma(t)) dt. \quad (1.10)$$

En simulaciones de dinámica molecular  $\tau_{obs}$  representa el tiempo total de simulación, por consiguiente, no se puede esperar a extender la integración de la ecuación anterior 1.10 a un tiempo infinito. Se supone suficiente considerar un tiempo finito lo suficientemente grande para que las propiedades fluctúen alrededor de sus valores promedio y se calcula

$$A_{obs} = \frac{1}{\tau_{obs}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{obs}} A(\Gamma(\tau)). \quad (1.11)$$

Actualmente dependiendo del sistema a simular estos tiempos van desde cientos de nanosegundos hasta milisegundos, los cuales se producen en decenas de millones de pasos de simulación.

### 1.4.1. Ensamblés estadísticos

Otra manera de obtener el promedio, es considerar  $\aleph$  sistemas con las mismas condiciones termodinámicas, a esta colección de sistemas se le llama ensamble estadístico. Se obtiene el valor de la variable de interés cuando las  $\aleph$  copias hayan alcanzado el equilibrio (la variable ya no dependerá del tiempo y fluctuará alrededor de su valor promedio). El promedio estará regido por una densidad de probabilidad.

$$\langle A \rangle_{ens} = \frac{\int A(q_i, p_i) \rho(q_i, p_i) d^{3N} q d^{3N} p}{\int \rho(q_i, p_i) d^{3N} q d^{3N} p} \quad (1.12)$$

donde  $\rho$  corresponde a la densidad de probabilidad correspondiente. A este tipo de promedio se le llama promedio de ensamble.

---

Cada conjunto de copias de un sistema están regidos por una densidad de probabilidad  $\rho(q, p)$ , dependiendo de las condiciones termodinámicas en las que se encuentren los sistemas tendremos diferentes ensambles.

## Ensamble microcanónico

En este ensamble el macroestado de un sistema se encuentra completamente aislado, con paredes adiabáticas, rígidas y no permeables, cuyas variables naturales son: la energía  $E$ , la temperatura  $T$  y el número de partículas  $N$ . La probabilidad de que el sistema se encuentre en alguno de los microestados accesibles es la misma. La función de distribución en el ensamble microcanónico es:

$$\rho = \begin{cases} 1, & E \leq H \leq E + \Delta E \\ 0, & \end{cases} \quad (1.13)$$

donde  $H$  es el Hamiltoniano que describe el sistema, el cual depende de las coordenadas generalizadas y los momentos generalizados,  $E$  es la energía del sistema, y se considera un hipercascarón entre  $E$  y  $E + \Delta E$ .

La función termodinámica que se usa para relacionar la termodinámica y la física estadística es la entropía

$$S = k \ln \Omega_E \quad (1.14)$$

donde  $\Omega_E$  es el número de microestados accesibles al sistema a una energía constante.

---

## Ensamble canónico

Un ensamble canónico es tal que el sistema tiene paredes rígidas, diatérmicas y no permeables embebido en un baño térmico y el sistema en conjunto se encuentra en equilibrio térmico (las variables termodinámicas son estacionarias). Las variables naturales de este sistema serán: el número de partículas  $N$ , el volumen  $V$  y la temperatura  $T$

La densidad de probabilidad en el ensamble canónica viene descrita por

$$\rho(q_i, p_i) = \frac{e^{-\beta H}}{h^{3N} \int d^{3N} q d^{3N} p e^{-\beta H}}, \quad (1.15)$$

y su función de partición  $Z$  es

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} p d^{3N} q e^{-\beta H} \quad (1.16)$$

El potencial termodinámico que se relaciona con este ensamble es la energía libre de Helmholtz la cual se denota por las letras  $F$  o  $A$ , tal que

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Z(T, V, N) \quad (1.17)$$

---

# Capítulo 2

## Dinámica Molecular (DM)

De mecánica clásica se sabe que hay varias formulaciones para el estudio dinámico de un sistema de  $N$  partículas interactuantes [23]. Partiendo del Hamiltoniano, el cual es la suma de la energía cinética y potencial,

$$H(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} \right] + U(\mathbf{r}_i) \quad (2.1)$$

donde  $\mathbf{p}_i$  y  $m_i$  son el momento y la masa de la partícula  $i$  respectivamente,  $U(\mathbf{r}_i)$  es la energía potencial total del sistema, es posible derivar las ecuaciones de movimiento de Newton. Utilizando las ecuaciones de Hamilton dadas por

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (2.2)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}. \quad (2.3)$$

Suponiendo que la fuerza sobre cada partícula es conservativa, esta se obtiene del menos gradiente de la energía potencial  $U(\mathbf{r}_i)$ , es decir,

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U = \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij}, \quad (2.4)$$

la última igualdad en 2.4 se obtiene considerando que  $U(\mathbf{r}_i)$  es aditiva a pares, es decir,  $U = \sum_{i \neq j} u(r_{ij})$ , donde  $u(r_{ij})$  es el potencial de interacción entre la partícula  $i$  y la  $j$ , localizadas en  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{r}_j$ , separadas una distancia  $r = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ .

Al derivar la ecuación 2.3 con respecto al tiempo y sustituyendo 2.2 se tiene la ecuación de la segunda ley de Newton,

$$\boxed{m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}(\mathbf{r}_i), \quad i = 1, 2, \dots, N.} \quad (2.5)$$

El objetivo central de una dinámica molecular es resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento 2.5 de  $N$  partículas interactuantes en instantes de tiempo sucesivos. Las ecuaciones de movimiento de las  $N$  partículas son ecuaciones diferenciales de segundo orden acopladas, para resolverlas se requiere el conocimiento previo de las condiciones iniciales; las posiciones y velocidades al tiempo  $t = 0$ . En dinámica molecular el tiempo se discretiza en intervalos de ancho  $\delta t$ , en general el paso de integración es mucho menor que el tiempo  $t_0$  que le toma a una partícula desplazarse una distancia comparable a su diámetro,  $\delta t \ll t_0$ . Este procedimiento conduce a diferentes algoritmos de integración; Verlet, velocidad de Verlet, salto de rana, entre otros. Uno de los algoritmos más usados es el de velocidades de Verlet, el cual describimos a continuación.

### Algoritmo de velocidad de Verlet.

Una ecuación diferencial de  $n$ -ésimo orden puede ser reducida a un conjunto de  $n$  ecuaciones diferenciales de primer orden. En particular la ecuación de movimiento clásica en una dimensión  $\ddot{x}(t) = F_x(x)/m$ , la cual es de segundo orden, se reduce a 2 ecuaciones diferenciales de primer orden, como se muestra a continuación

$$\dot{x}(t) = v_x(t) \quad (2.6)$$

$$\dot{v}_x(t) = \frac{F_x(x(t))}{m} \quad (2.7)$$

donde  $v_x(t) = \dot{x}(t) = dx/dt$ . Para derivar el algoritmo de velocidad de Verlet hagamos un desarrollo en serie de Taylor de  $t + \delta t$  alrededor de  $x(t)$

$$x(t + \delta t) = x(t) + \delta t \dot{x}(t) + \frac{\delta t^2}{2} \ddot{x}(t) + O(\delta t^3) \quad (2.8)$$

o bien

$$x(t + \delta t) = x(t) + \delta t v_x(t) + \frac{\delta t^2}{2} \frac{F_x}{m} + O(\delta t^3) \quad (2.9)$$

Por lo que, en general, la posición a un tiempo posterior es

$$\boxed{\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{\delta t^2}{2} \frac{\mathbf{F}}{m} + O(\delta t^3)} \quad (2.10)$$

Expandiendo la segunda función,  $v_x(t + \delta t)$

$$v_x(t + \delta t) = v_x(t) + \delta t \dot{v}_x(t) + \frac{\delta t^2}{2} \ddot{v}_x(t) + O(\delta t^3) \quad (2.11)$$

Podemos usar  $F_x/m$  para eliminar  $\dot{v}_x(t)$ , pero se requiere desarrollar una expresión para  $\ddot{v}_x$  en términos de cantidades conocidas, esto puede hacerse expandiendo  $\dot{v}_x(t + \delta t)$

$$\dot{v}_x(t + \delta t) = \dot{v}_x(t) + \delta t \ddot{v}_x(t) + O(\delta t^2). \quad (2.12)$$

Multiplicando la ecuación anterior por  $\delta t/2$  y reorganizando términos tenemos

$$\frac{\delta t^2}{2} \ddot{v}_x(t) = \frac{\delta t}{2} [\dot{v}_x(t + \delta t) - \dot{v}_x(t)] + O(\delta t^3) \quad (2.13)$$

Por lo tanto la expresión para  $v_x(t + \delta t)$ , queda como

$$v_x(t + \delta t) = v_x(t) + \frac{\delta t}{2m} [F_x(t + \delta t) + F_x(t)] + O(h^3) \quad (2.14)$$

En general, la velocidad a un tiempo posterior es

$$\boxed{\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\delta t}{2m} [\mathbf{F}(t + \delta t) + \mathbf{F}(t)] + O(h^3)}. \quad (2.15)$$

La velocidad aparece explícitamente en el algoritmo de velocidad de Verlet, lo cual es importante ya que es necesaria para el cálculo de la energía cinética o para implementar algún tipo de control de temperatura.

## 2.1. Algoritmo general de DM

El diagrama en la figura 2.1 muestra los pasos principales de una dinámica molecular: Es necesario establecer las posiciones y velocidades iniciales, así como el potencial de interacción y parámetros como densidad, temperatura, etc. Con el potencial  $U$  y la ecuación 2.4 se calcula la fuerza que actúa sobre cada partícula y entonces se resuelven las ecuaciones de movimiento usando las ecuaciones 2.10 y 2.15 que van a determinar las nuevas posiciones y velocidades en un tiempo  $t + \delta t$ . Estas nuevas posiciones y velocidades serán tomadas como iniciales para volver a calcular las fuerzas. Esta secuencia de pasos se repiten el número de veces necesario para cubrir el tiempo por el cual se desea conducir la dinámica.

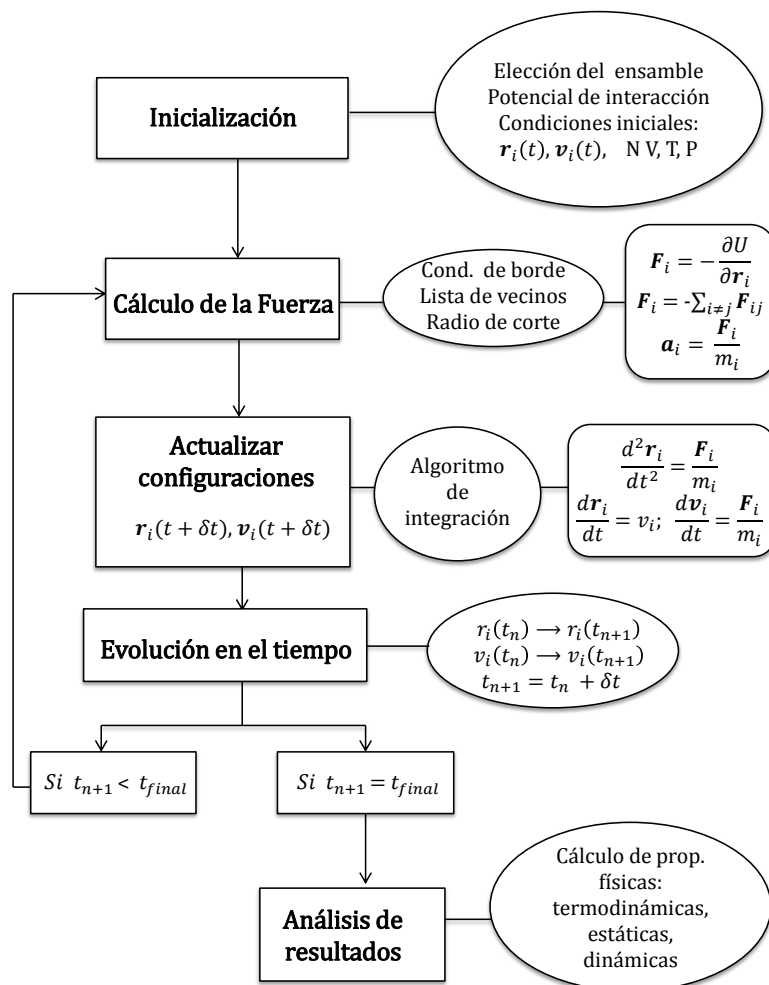


Figura 2.1: Esquema general de un algoritmo en dinámica molecular.

### 2.1.1. Configuración inicial

Una vez realizada la elección del: ensamble, potencial de interacción, paso de integración  $\delta t$ , tamaño de la caja de simulación, entre otros, la dinámica molecular requiere de la configuración inicial de las partículas del sistema para luego obtener su evolución con el tiempo. Las posiciones iniciales se colocan sobre una red cuadrada y sus velocidades iniciales se pueden asignar igual a cero, o bien, seleccionando aleatoriamente sus componentes de acuerdo a la ley de distribución de velocidades de

Maxwell-Boltzmann a la temperatura de equilibrio que se desea tenga el sistema.

La probabilidad de que una partícula  $i$  con masa  $m_i$  tenga una velocidad  $v_i$  en dirección  $(x, y, z)$  a una temperatura  $T$  es:

$$p(v_i) = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m_i v_i^2}{2k_B T}\right) \quad (2.16)$$

Existen otras maneras de asignar las condiciones iniciales a cada partícula, dependiendo de las características del sistema a simular.

### 2.1.2. Condiciones de borde periódicas

A pesar del vertiginoso desarrollo de la tecnología de las computadoras una simulación molecular involucra un número pequeño de átomos o moléculas (generalmente varía entre cientos y miles), comparado con el número de Avogadro  $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ , que es el orden de magnitud de elementos estructurales en una muestra macroscópica. La diferencia entre el número de partículas en sistemas reales y simulaciones resulta ser enorme, por lo que, una dificultad surge al tratar de obtener propiedades de bulto cuando se tiene un sistema con un número de partículas pequeño y los efectos de borde son dominantes. Como no hay forma práctica de manejar un sistema real en una simulación, la extensión macroscópica tiene que ser imitada. La forma tradicional de evitar los efectos de borde es la de imponer condiciones de borde periódicas, replicando la caja de simulación<sup>4</sup> de longitud  $L$  en todas direcciones, de esta forma se genera un sistema compuesto por un número infinito de partículas, en la figura 2.2 se muestran ocho réplicas de la celda central, etiquetadas con letras mayúsculas.

Las condiciones de borde periódicas permiten mantener la densidad de partículas

---

<sup>4</sup>En este caso la celda central de simulación es un cuadrado, para sistemas más complejos como lo son simulaciones con biomoléculas la celda central de simulación suele tener geometrías diferentes como lo son: octaedro truncado, prisma hexagonal y dodecaedro rómbico.

---

constante. En el transcurso de la simulación, cuando una partícula se mueve en la celda central, su imagen en cada una de las celdas vecinas se mueve exactamente de la misma forma, si una partícula sale de la caja central su imagen entrará por el lado opuesto como se muestra en la figura 2.2.

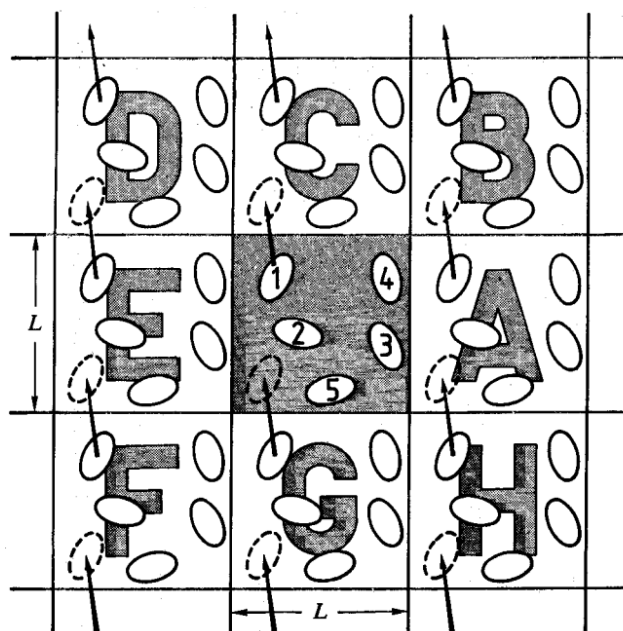


Figura 2.2: Condiciones de borde periódicas para un sistema bidimensional. La celda de simulación es cuadrada de lado  $L$ . Cuando una partícula abandona la celda central su imagen entra por el lado opuesto [24].

### 2.1.3. Evaluación de las fuerzas y truncamiento del potencial

En términos de computación la parte más costosa en una simulación de dinámica molecular es el cálculo de las fuerzas que experimentan las partículas [24]. El tiempo que se invierte en integrar las ecuaciones de movimiento es casi despreciable al lado de éste. De allí la necesidad de ocupar técnicas que permitan ahorrar tiempo en esta tarea. Para potenciales de interacción de corto alcance, el número de interacciones a evaluar se puede reducir imponiendo una distancia de corte  $R_c$ , de tal forma que más allá de esta distancia el potencial se considere nulo, es decir:

$$U_{trun}(r) = \begin{cases} U_{LJ}(r), & r < R_c \\ 0, & r > R_c \end{cases} \quad (2.17)$$

donde  $R_c$  tendrá como valor máximo la mitad de la longitud de la celda de simulación. Si el potencial de interacción es de corto alcance, la pérdida de información podrá evaluarse agregando correcciones de largo alcance [24]. En dinámica molecular, más que truncar el potencial de interacción se truncan las fuerzas, ya que son las que consumen más tiempo computacional debido a que se deben calcular  $N(N - 1)/2$  términos.

#### Convención de mínima imagen

La implementación de las condiciones de frontera periódicas requiere la evaluación de las fuerzas que se ejercen sobre cada partícula debida a todas las restantes, lo que en principio requiere que se incluyan las interacciones con las partículas de las celdas imágenes. En la figura 2.3 se muestran las replicas de la celda central etiquetadas con letras. Si consideramos que la partícula 1 se encuentra en el origen de una celda de las mismas dimensiones que la celda original y sólo interactúa con las partículas que están dentro del radio  $R_c$  independientemente de si son partículas de la celda original

---

o partículas imagen, observamos que la partícula imagen es la imagen más próxima, por ejemplo la partícula 1 interactúa con 2 y con la partícula imagen 4E. A esta convención de calcular interacciones con las partículas imagen más próximas se le denomina convención de imagen mínima y se satisface siempre que  $R_c \leq L/2$ .

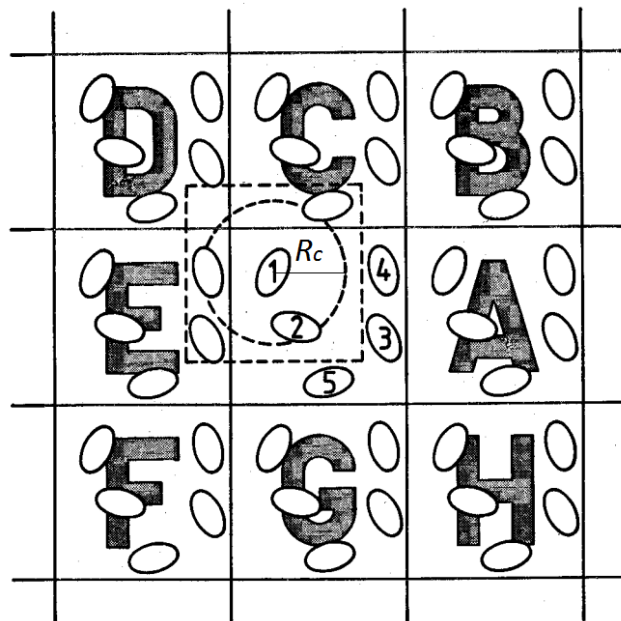


Figura 2.3: Convención de imagen mínima para calcular la fuerza sobre cada partícula en el sistema. La partícula 1 interactúa con aquellas dentro de  $R_c$ , en este caso con 2 y con 4E, siendo 4E la imagen de 4 más próxima a la partícula 1 [24].

## 2.2. Termostato cadenas de Nose-Hoover

En una simulación de dinámica molecular la temperatura del sistema se controla a través de un termostato. En este caso un termostato se entiende como la estructura matemática que produce como resultado fluctuaciones muy pequeñas en la temperatura, de tal forma que la temperatura del sistema pueda considerarse como constante<sup>5</sup>. Los termostatos representan restricciones sobre las ecuaciones de movimiento introduciendo grados de libertad adicionales a los grados de libertad de las partículas.

Dos de los métodos más usados para simular un ensamble  $NVT$  son el termostato de Nosé-Hoover (NH) y el de cadenas de Nosé-Hoover (NHC, por sus siglas en inglés), éste último es una generalización del método de NH y fue propuesto por Martyna, Klein y Tuckerman [25]. Para el termostato de NH se introduce una variable ficticia en las ecuaciones de movimiento, la cual representa una fuerza de fricción que lentamente desacelera el movimiento de los átomos hasta que el sistema alcanza la temperatura deseada. Por otro lado la idea en cadenas de Nose-Hoover consiste en acoplar el termostato del sistema físico real a una cadena de termostatos, donde el primer termostato de NH interactúa con el sistema real y los demás están acoplados entre ellos. El espacio fase que generan las NHC está formado por un conjunto adicional de variables extendidas que evolucionan en sus posiciones y momentos. De esta manera un punto en el espacio fase es

$$\Gamma(t) = (\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i, p_\eta, \eta) \quad (2.18)$$

donde  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{p}_i$  son las posiciones y momentos de las partículas (sistema físico real),  $p_\eta$  es el momento y  $\eta$  es la posición por partícula de las variables extendidas. Las ecuaciones de movimiento propuestas por MTK para simular un sistema en el ensamble canónico

---

<sup>5</sup>Para que el termostato usado en la simulación se considere apropiado, las fluctuaciones en la temperatura  $\Delta T$  con respecto a su valor promedio  $\langle T \rangle$ , deben ser tal que,  $\Delta T / \langle T \rangle \sim 10^{-4}$ .

son:

$$\begin{aligned}
 \dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \\
 \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{F}_i - \frac{p_{\eta_i}}{Q_i} \mathbf{p}_i \\
 \dot{\eta}_k &= \frac{p_{\eta_k}}{Q_k}, \quad k = 1, \dots, M \\
 \dot{p}_{\eta_k} &= G_k - \frac{p_{\eta_{k+1}}}{Q_{k+1}} p_{\eta_k} \\
 \dot{p}_{\eta_M} &= G_M
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

donde  $Q_k$  es la masa de los termostatos, las  $G_{k,M}$  son las fuerzas del baño que para el primer termostato y los de la cadena están dadas por:

$$G_1 = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - LNk_B T \quad G_k = \frac{p_{\eta_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} - k_B T \tag{2.20}$$

donde en tres dimensiones  $L = 3N$ , para dos dimensiones  $L = 2N$ . La cantidad que debe ser conservada para un sistema que obedece las ecuaciones de movimiento de las cadenas de Nosé-Hoover es [26]:

$$H' = H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) + \sum_{k=1}^M \frac{p_{\eta_k}^2}{2Q_k} + Lk_B T \eta_1 + k_B T \sum_{k=2}^M \eta_k \tag{2.21}$$

## 2.3. Propiedades de interés

Antes de adentrarnos en las propiedades de interés es importante describir el método que ocuparemos para generar una coexistencia líquido-vapor en una simulación de dinámica molecular. El método de la interfase explícita consiste en usar un rectángulo (paralelepípedo) como celda de simulación para sistemas bidimensionales (tridimensionales) [27]. En el centro de la celda se colocan las partículas a una densidad alta y se rodean de dos regiones de vacío. Si las condiciones de densidad y temperatura impuestas durante la simulación, son tales que el estado termodinámico pertenece a la ventana de coexistencia, en el transcurso de la dinámica el sistema evoluciona y se produce la separación de fases dando como resultado una región de alta densidad que corresponde al líquido y dos regiones de baja densidad que corresponden al vapor, como se ilustra en la figura 2.4 para un sistema bidimensional, donde la celda es un rectángulo de dimensiones  $L_x$  y  $L_y$ .

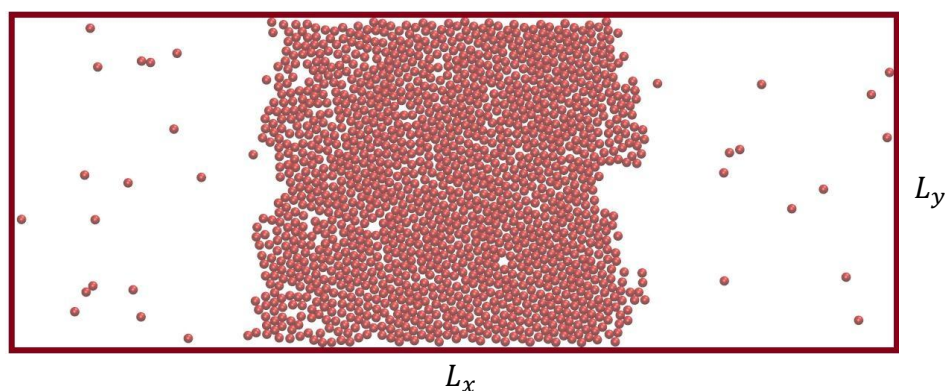


Figura 2.4: Celda de simulación rectangular. Para simular la coexistencia líquido-vapor usaremos el método de la interfase explícita, el cual da como resultado una región de alta densidad que corresponde a la fase líquida y dos regiones de baja densidad que corresponden al vapor.

## Perfil de densidad

El cálculo del perfil de densidad consiste en caracterizar la densidad promedio que hay en la caja de simulación en función de la longitud. La forma de realizar este cálculo es: Primero se divide la caja de simulación a lo largo de la dirección perpendicular a la interfase (en nuestro caso  $L_x$ , figura 2.4) de modo que nos queden  $n$  rebanadas de ancho  $\Delta x$ . Se cuenta el número de partículas en cada rebanada. En cada nueva configuración se realiza este cálculo y al final se promedia entre el número de veces que se realizó. El perfil de densidad promedio nos ayuda a averiguar si en un sistema dado hay coexistencia de fases, ya que encontraríamos una región con una densidad alta y dos regiones con una densidad baja, correspondientes éstas a las fases presentes. De esta manera, la densidad local a lo largo de la dirección  $x$  se calcula usando

$$\rho(x) = \frac{\langle N(x, x + \Delta x) \rangle}{\Delta A} \quad (2.22)$$

donde  $\langle N(x, x + \Delta x) \rangle$  es el número promedio de partículas entre  $x$  y  $x + \Delta x$  localizadas en el área  $\Delta A = L_y \Delta x$ . Para obtener la densidad adimensional, se multiplica a la ecuación 2.22 por el diámetro de las partículas,  $\sigma$  elevado al cuadrado y se tiene

$$\rho^*(x) = \frac{\langle N(x, x + \Delta x) \rangle \times \sigma^2}{\Delta A} \quad (2.23)$$

Un ejemplo ilustrativo de un perfil de densidad se muestra en la figura 2.5.

## Curva de coexistencia líquido-vapor

Con este procedimiento cuantificamos la densidad de la fase concentrada y la de la fase diluida, que son entonces usadas en la construcción de la curva de coexistencia líquido-vapor [27–29]. Este método ha mostrado acuerdo con otros métodos de simulación molecular donde la interfase no está explícita como es el método de Monte Carlo en el ensamble de Gibbs [11].

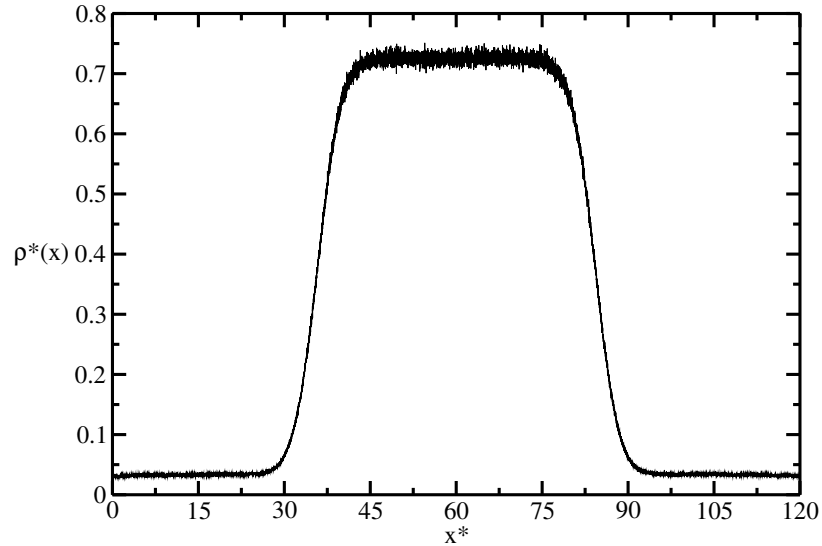


Figura 2.5: Perfil de densidad a lo largo de la dirección  $x$ . Las dos regiones de baja densidad corresponden a la fase vapor y la de alta densidad corresponde a la fase líquida.

## Tensión lineal

Para evaluar la tensión lineal haremos uso de la definición mecánica de la presión. En dos dimensiones interpretaremos a la presión como la fuerza  $\mathbf{F}$  que actúa sobre una unidad de longitud. Cuando tenemos coexistencia líquido-vapor el sistema no es homogéneo, en consecuencia la densidad no es uniforme y la presión tampoco lo será. La presión viene descrita de forma más general por un tensor  $\mathbf{P}$  de rango dos y de acuerdo a la condición de equilibrio hidrostático para interfaces planas el tensor es diagonal [30], tal que

$$P = \begin{pmatrix} P_{xx} & 0 \\ 0 & P_{yy} \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

donde, en un fluido de partículas esféricas cada componente del tensor  $P_{\alpha\beta}$  se compone de dos partes; la primera una contribución cinética que surge del momento lineal de

las partículas y la segunda una contribución configuracional que surge de las fuerzas centrales entre ellas [27]. Las componentes diagonales del tensor de presiones  $P_{\alpha\alpha}$  ( $\alpha = x, y$ ) se calculan como [31]:

$$P_{\alpha\alpha}A = \sum_i m_i (\mathbf{v}_i)_\alpha (\mathbf{v}_i)_\alpha + \sum_i \sum_{j>i} (\mathbf{F}_{ij})_\alpha (\mathbf{r}_{ij})_\alpha \quad (2.25)$$

donde  $A$  es el área del sistema,  $m_i$  y  $\mathbf{v}_i$  son la masa y la velocidad de la partícula  $i$ ,  $(\mathbf{r}_{ij})_\alpha$  es la proyección- $\alpha$  de  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ . La proyección- $\alpha$  de la fuerza  $(\mathbf{F}_{ij})_\alpha$  entre el par de partículas  $i$  y  $j$  separadas por una distancia  $\mathbf{r}_{ij}$  es

$$(\mathbf{F}_{ij})_\alpha = - \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{(\mathbf{r}_{ij})_\alpha}{r_{ij}} \quad (2.26)$$

Usando la definición mecánica del tensor de presiones en dos dimensiones, la tensión lineal asociada a la región física donde la fase líquida se une con la fase vapor se escribe como

$$\boxed{\gamma = \frac{L_x}{2} [\langle P_{xx} \rangle - \langle P_{yy} \rangle]} \quad (2.27)$$

donde  $L_x$  es la longitud de la celda en dirección normal a las interfases,  $P_{\alpha\alpha}$  ( $\alpha = x, y$ ) son las componentes diagonales del tensor de presiones, el factor de 1/2 toma en cuenta que con el método de la interfase explícita se producen dos interfases líquido-vapor en el sistema.

# Capítulo 3

## Resultados

En este capítulo se muestran las curvas de coexistencia líquido-vapor del fluido Lennard-Jones en dos dimensiones y en tres dimensiones así como sus respectivos puntos críticos: comenzando con la recopilación de datos reportados en la literatura en 3D, seguido de los resultados obtenidos en este trabajo mediante simulaciones de dinámica molecular en 2D. En el caso de dos dimensiones cabe mencionar que también se obtuvo la tensión lineal asociada a la interfase líquido-vapor. Finalmente para dar respuesta a la pregunta fundamental de este tema de tesis se muestra la correspondencia entre las dimensiones ya mencionadas, escalando cada curva con su respectivo punto crítico. A lo largo de este capítulo etiquetamos al fluido Lennard-Jones en tres y dos dimensiones como LJ 3D, LJ 2D, respectivamente.

Para mayor detalle en la lectura de datos, el apéndice A muestran todas las tablas de datos correspondientes a las curvas de coexistencia líquido-vapor que se presentan en este capítulo excepto los puntos críticos, en este caso los datos se incluyen en este capítulo.

### 3.1. Revisión en la literatura del fluido LJ 3D

Diferentes autores han obtenido la curva de coexistencia líquido-vapor del fluido Lennard-Jones en tres dimensiones por diferentes métodos de simulación molecular, entre ellos: (1) dinámica molecular (DM), (2) Monte Carlo (MC) en el ensamble de Gibbs propuesto por Panagiotopoulos [32], (3) Simulaciones en el ensamble isobárico-isotérmico (NPT) más partícula de prueba propuesto por Möller y Fisher. Este último método determina la presión de vapor en equilibrio calculando el potencial químico para después estimar la densidad de líquido y densidad de vapor,  $\rho_L$  y  $\rho_V$  [33]. (4) También han realizado simulación molecular vía integración a lo largo de la línea de saturación [8]. La explicación detallada de cada uno de estos métodos está fuera de nuestro alcance, detalles adicionales se pueden consultar en las referencias previamente citadas. Nosotros nos concentraremos en reunir los resultados de curvas de coexistencia líquido-vapor, los cuales se presentan en la figura 3.1 y que serán de utilidad para nuestros propósitos.

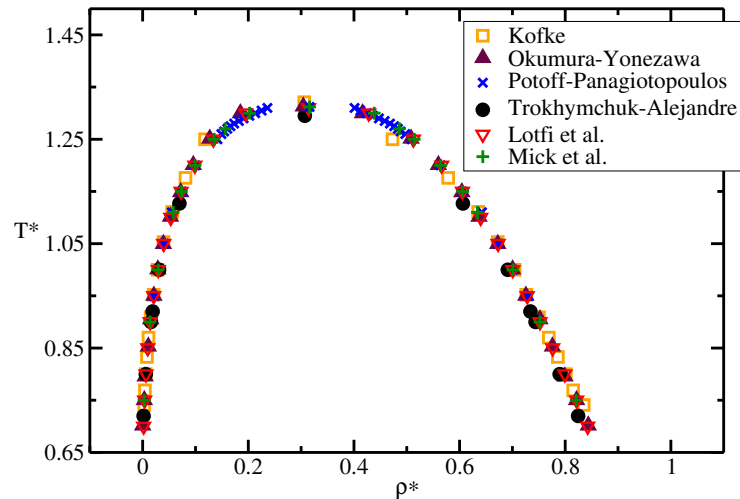


Figura 3.1: Curva de coexistencia líquido-vapor del fluido Lennard-Jones en tres dimensiones obtenidas de estudios de simulación molecular por diferentes autores: Kofke [8], Okumura-Yonezawa [9], Potoff-Panagiotopoulos [10], Trokhymchuk-Alejandre [11], Lotfi et al. [12] y Mick et al. [13]

**Punto crítico LJ 3D**

El punto crítico de esta transición de fase líquido-vapor ha sido estimado por diferentes autores en la literatura, cuyos valores se muestran en la tabla 3.1.

$\rho_c^*$	$T_c^*$	$P_c^*$	$\beta$	Método	Potencial	Referencia
0.307	1.295	0.1297	0.325	DM	ST	Trokhymchuk-Alejandre (1999) [11]
0.304 <sub>2</sub>	1.313 <sub>2</sub>	0.125 <sub>1</sub>	0.325	DM(NPT+prueba)	completo	Okumura-Yonezawa (2000) [9]
0.314	1.310	0.126	1/3	DM(NPT+prueba)	completo	Lotfi et al. (1992) [12]
-	1.311 <sub>2</sub>	-	-	MC	completo	Potoff-Panagiotopoulos (2000) [10]
0.316 <sub>1</sub>	1.3120 <sub>7</sub>	0.1279 <sub>6</sub>	-	MC	completo	Potoff-Panagiotopoulos (1998) [34]
0.306 <sub>1</sub>	1.321 <sub>4</sub>	-	0.32	Integración	completo	Kofke (1993) [8]
0.316 <sub>3</sub>	1.312 <sub>2</sub>	-	0.325	MC	completo	Mick et al. (2013) [13]
0.304 <sub>6</sub>	1.316 <sub>6</sub>	-	0.32	MC	completo	Smit (1992) [35]
0.309	1.312	-	0.36	-	completo	Heyes (2015) [36]

Tabla 3.1: Puntos críticos estimados por diferentes autores para fluidos Lennard-Jones en tres dimensiones.

En la table 3.1 se presenta el exponente crítico  $\beta$ , el cual está definido a través de la relación

$$(\rho_L - \rho_V) \sim \left( -\frac{T - T_c}{T_c} \right)^\beta \quad (3.1)$$

donde  $\rho_L$  y  $\rho_V$  son las densidades de líquido y vapor respectivamente,  $T$  es la temperatura del sistema y  $T_c$  es la temperatura crítica. La ecuación 3.1 establece la forma en que el parámetro de orden  $(\rho_L - \rho_V)$  se comporta en la vecindad del punto crítico [16].

Debemos mencionar que desde el punto de vista de la simulación molecular, el punto crítico se estima usando las densidades subcríticas y el exponente  $\beta$ .

El valor de  $\beta$  en la tabla 3.1 es el valor que se usó en cada referencia. Podemos afirmar que la coexistencia del fluido LJ 3D ha sido ampliamente estudiada y que los datos del punto crítico obtenidos por diferentes autores y diferentes métodos concuerdan entre sí. En lo que resta del estudio las cantidades denotadas con un superíndice \* denotan cantidades adimensionales (ver sección 1.3).

## 3.2. Coexistencia líquido vapor del fluido LJ 2D

Mediante simulaciones de dinámica molecular en el ensamble canónico (NAT) obtuvimos la curva de coexistencia líquido-vapor del fluido LJ en dos dimensiones. Previo a su obtención realizamos un estudio sistemático variando el número de partículas, longitud de la región interfacial  $L_y^*$  y el radio de corte  $R_c^*$ . Para simular la coexistencia LV usamos el método de la interfase explícita, el cual da como resultado una región de alta densidad que corresponde a la fase líquida y dos de baja densidad que corresponden al vapor, como se muestra en la figura 2.4. Además realizamos el cálculo de la tensión lineal asociada a la interfase LV usando la definición mecánica del tensor de presiones en dos dimensiones. Comparamos nuestros resultados con los obtenidos en la literatura; para la curva de coexistencia, con los de Smit-Frenkel (1991) [37] y Ouyang et al. (2011) [38], y para la tensión con Santra-Bagchi (2009) [39].

Actualmente existen resultados documentados en la literatura que analizan el efecto de  $R_c^*$ , del área interfacial y del número de partículas en simulaciones 3D. En particular, se analiza el efecto sobre la tensión superficial y la curva de coexistencia [6]. Sin embargo cuando la curva de coexistencia del fluido LJ 2D se calculó por primera vez [37], estos resultados no eran del todo conocidos y el estudio no fue sistemático. De ahí la necesidad de este estudio, el cual se describe enseguida.

---

## Optimización del radio de corte

Se sabe que la curva de coexistencia LV depende en gran medida del radio de corte usado para truncar el potencial [37], así que, es importante el estudio en función de este parámetro para el caso 2D. Consideramos los valores de radio de corte 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 7.5, 10, 12.5, y  $15\sigma$  manteniendo fija la temperatura del sistema a  $T^* = 0.42$ ; mediante el termostato cadenas de Nosé-Hoover. Para evitar una posible dependencia de las propiedades con el número de partículas del sistema en una simulación de dinámica molecular, Trokhymchuk-Alejandre recomiendan realizar simulaciones con al menos  $N=1000$  partículas y dimensiones del sistema  $L_x, L_y$  no más pequeñas a  $10\sigma$  para estudiar la coexistencia del fluido LJ 3D [11]. Ciertamente aunque la recomendación mencionada es para LJ 3D ayuda a darnos una idea, por lo que, para el estudio de la optimización del radio de corte utilizaremos  $N=1400$  partículas dentro de una caja rectangular de longitudes  $L_x^*=120$  y  $L_y^*=30$ . Las simulaciones se llevaron a cabo con un paso de tiempo  $\delta t^* = 0.001$ , con alrededor de  $1 \times 10^8$  iteraciones para calcular valores promedio de:  $\rho_L^*, \rho_V^*, \gamma^*$  (tensión lineal) y  $\delta^*$  (ancho de la interfase)<sup>6</sup>.

La figura 3.2 muestra los resultados obtenidos de las simulaciones, podemos observar diferencias significativas en las propiedades al comparar un radio de corte pequeño de 2.5 y uno grande de  $15\sigma$ . Por otro lado las propiedades no exhiben dependencia del radio de corte para los valores de 7.5, 10, 12.5 y  $15\sigma$ . Por tanto es recomendable usar un radio de corte de  $7.5\sigma$ , con el que se aseguran dos cosas importantes: la primera no hay efecto de este parámetro sobre las propiedades de interés y la segunda, tenemos un menor consumo en tiempo de cómputo comparado con el que tendríamos si usamos un  $R_c^*$  mayor.

---

<sup>6</sup>El ancho de la interfase se determina ajustando el perfil de densidad a la forma:  $\rho(x) = \frac{1}{2}(\rho_L + \rho_V) - \frac{1}{2}(\rho_L - \rho_V) \tanh \left[ \frac{2(x-x_0)}{\delta} \right]$  donde  $x_0$  es la línea divisora de Gibbs [27], nos ocupamos de esta propiedad únicamente para el estudio de optimización de radio de corte.

---

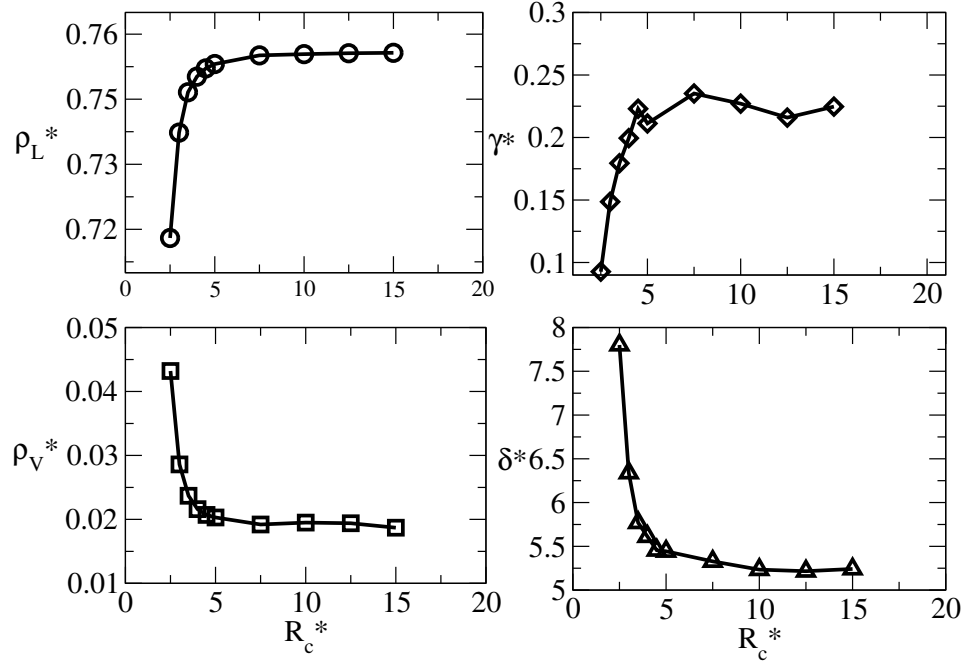


Figura 3.2: Estudio en función del radio de corte a una temperatura fija,  $T^* = 0.42$  y  $N=1400$  partículas. Notamos que las propiedades dejan de cambiar significativamente a partir de  $R_c^*=7.5$ .

### Variando el número de partículas y longitud de la región interfacial

La influencia del número de partículas sobre las propiedades, es muy importante, pues los resultados podrían verse afectados. Usualmente se le nombra efecto de tamaño finito a aquellos que se producen por usar un número de partículas pequeño y una celda de simulación finita. Para evitar efectos de tamaño finito es necesario dilucidar el número de partículas y tamaño de la celda de simulación que conduzcan a la curva de coexistencia LV y tensión lineal, tales que, no exhiban dependencia alguna con los parámetros mencionados. Además a un radio de corte pequeño,  $R_c^* = 2.5$  exploramos la ventana de coexistencia LV y la tensión lineal. El estudio consistió en realizar simulaciones con  $N=1500$ ,  $1400$  y  $1000$  partículas. Consideramos longitudes de la caja de simulación de:  $L_x^*=140$ ,  $L_y^*=40$  para  $1000$  y  $1500$  partículas y  $L_x^*=140$ ,  $L_y^*=30$  para  $1500$  partículas. Para mantener la temperatura del sistema ocupamos el

termostato cadenas de Nosé-Hoover. Todas las simulaciones se realizaron con un paso de tiempo  $\delta t^* = 0.001$ . El número de iteraciones para calcular los valores promedio de  $\rho_L^*$ ,  $\rho_V^*$  y  $\gamma^*$  fue mayor o igual a 16 millones. Los detalles de simulación se resumen en la tabla 3.2. La región interfacial es de longitud  $L_y$  y coincide con la longitud de la celda en la dirección  $y$ .

N	$L_x^*$	$L_y^*$	$R_c^*$	$\delta t^*$	Número de iteraciones
1000	120	40	8	0.001	$75 \times 10^6$
1000	120	40	20	0.001	$16 \times 10^6$
1400	120	30	2.5	0.001	$75 \times 10^6$
1400	120	30	7.5	0.001	$1 \times 10^8$
1500	120	40	20	0.001	$16 \times 10^6$

Tabla 3.2: Detalles de simulaciones variando el número de partículas y tamaño de la celda en  $L_y$ . El estudio se realizó para evitar posibles efectos de tamaño finito.

Los resultados de las simulaciones para la curva de coexistencia LV se muestran en la figura 3.3, los parámetros de las simulaciones, excepto para  $R_c^* = 2.5$ , conducen a la misma curva de coexistencia LV, por tanto, no se tienen posibles efectos de tamaño finito.

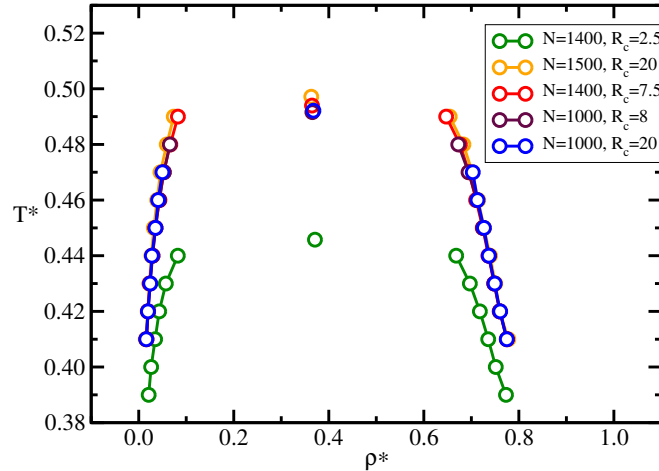


Figura 3.3: Efectos de tamaño finito del sistema sobre la coexistencia LV. Curvas para  $N = 1000, 1400$  y  $1500$  partículas usando los radios de corte que se muestran en el inset: 2.5, 7.5, 8 y  $20\sigma$ .

### Estimación de punto crítico LJ 2D

Para estimar el punto crítico se ajustaron nuestros resultados presentados en la figura 3.3 para las curvas de coexistencia a la ley de diámetros rectilíneos y a la ley de escalamiento de la densidad; implementándose un procedimiento en Sage-Math en su versión 7.5.1. Para estimar la temperatura crítica  $T_c$ , los resultados se ajustan a la Ley de escalamiento [26]:

$$\rho_L - \rho_V = B(T - T_c)^\beta \quad (3.2)$$

Y para la densidad crítica, los resultados se ajustan a la Ley de diámetros rectilíneos [26]:

$$\frac{\rho_L + \rho_V}{2} = A(T - T_c) + \rho_c \quad (3.3)$$

donde  $\rho_L$  y  $\rho_V$  son la densidad de líquido y de vapor,  $A$  y  $B$  son constantes que dependen del ajuste,  $T$  es la temperatura del sistema,  $T_c$  es la temperatura crítica,  $\rho_c$  es la densidad crítica y  $\beta$  es el exponente crítico.

Los detalles adicionales se presentan en el apéndice C. Como se puede notar, es necesario especificar el valor de  $\beta$ . El cálculo se realizó con el exponente crítico  $\beta = 0.125$  recomendado por las referencias [37, 38, 40]. Los resultados que obtuvimos para la temperatura y la densidad crítica se presentan en la tabla 3.3.

N	$L_x^*$	$L_y^*$	$R_c^*$	$\beta$ (Ising 2D)	$\rho_c$	$T_c$
1000	120	40	8	0.125	0.3655	0.4916
1000	120	40	20	0.125	0.3676	0.4921
1400	120	30	2.5	0.125	0.3709	0.4458
1400	120	30	7.5	0.125	0.3647	0.4940
1500	120	40	20	0.125	0.3631	0.4971

Tabla 3.3: Estimación de puntos críticos ajustando nuestros resultados a la ley de diámetros rectilíneos y a la ley de escalamiento de la densidad (ver apéndice C), usando el exponente crítico  $\beta = 0.125$  recomendado por las referencias [37, 38, 40].

Para realizar la correspondencia de estados de coexistencia LV del fluido LJ 2D y aquellos del fluido LJ 3D consideraremos la curva obtenida con  $N = 1400$  partículas,  $R_c^* = 7.5$  y con longitudes en la celda de simulación de  $L_x^* = 120$  y  $L_y^* = 30$ , mostrada en color rojo en la figura 3.3. Elegimos esta curva por que es independiente de los efectos de tamaño finito: se obtiene usando un radio de corte lo suficientemente pequeño para ahorrar tiempo de cómputo pero lo suficientemente grande para no mostrar dependencia con  $R_c^*$  y asimismo es la que cuenta con más estadística (ver tabla 3.2).

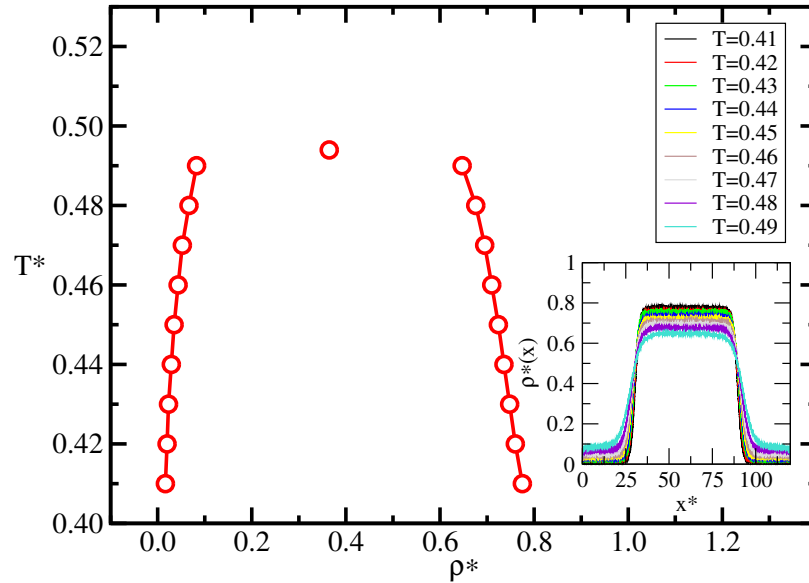


Figura 3.4: Curva de coexistencia líquido-vapor del fluido LJ dos dimensional, obtenida a partir de  $N = 1400$  partículas,  $R_c^* = 7.5$  y longitudes de la celda de simulación en  $L_x = 120^*$  y en  $L_y = 30^*$ . En la parte inferior derecha se muestra los perfiles de densidad para cada temperatura simulada.

En la figura 3.4, parte inferior derecha mostramos los perfiles de densidad en función de la temperatura. A medida que  $T$  aumenta, la densidad de líquido disminuye y la de vapor aumenta, lo que significa que una partícula en el líquido puede migrar más fácilmente a la fase vapor, cuando posee más energía cinética.

Comparamos la curva de coexistencia óptima, obtenida en este trabajo, con los datos reportados por: Smit-Frenkel (1991) [37] y Ouyang et al. (2011) [38], ver figura 3.5. Smit-Frenkel realizaron simulaciones de Monte Carlo (MC) en el ensamble de Gibbs, el punto crítico estimado por Smit-Frenkel es  $\rho_c^* = 0.355$  y  $T_c^* = 0.515$ . Ouyang et al. llevaron a cabo simulaciones de dinámica molecular y construcción de Maxwell, el punto crítico que obtuvieron fue  $\rho_c^* = 0.363$  y  $T_c^* = 0.502$ .

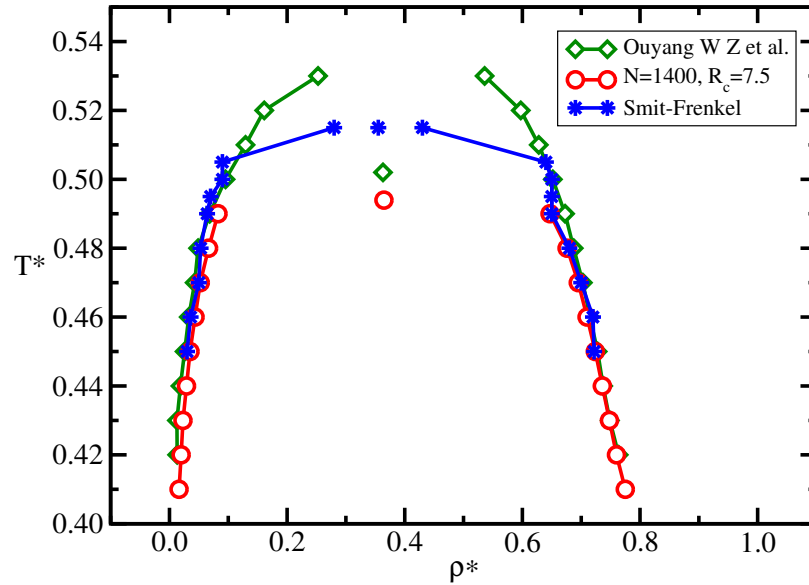


Figura 3.5: Coexistencia líquido-vapor. Curva obtenida en este trabajo (línea con círculos color rojo), los resultados de Smit-Frenkel obtenidos por simulaciones de MC en el ensamble de Gibbs (curva con asteriscos color azul) y datos de Ouyang et al. obtenidos por simulaciones de DM y construcción de Maxwell (curva con rombos verde).

En la figura 3.5 se muestran los valores críticos obtenidos en este trabajo junto con los obtenidos por Smit-Frenkel [37] y Ouyang et al. [38].

### Estimación de $T_c$ mediante $\gamma$

Los resultados de la tensión lineal  $\gamma^*$  que calculamos se presentan en la figura 3.6 para las interfases asociadas a las coexistencias LV de la figura 3.3. Cuando se alcanza la temperatura crítica la interfase se destruye y la tensión lineal es nula, una manera alternativa de estimar la temperatura crítica es realizar una regresión lineal de la tensión para conocer la intersección con el eje  $T^*$ .

N	$L_x^*$	$L_y^*$	$R_c^*$	$T_c^*$
1000	120	40	8	0.5069
1000	120	40	20	0.5091
1400	120	30	2.5	0.4542
1400	120	30	7.5	0.5081
1500	120	40	20	0.5121

Tabla 3.4: Estimación de la temperatura crítica mediante una regresión lineal en la  $\gamma^*$ . La temperatura a la cual la tensión es cero corresponde a la  $T_c^*$ .

Al realizar este procedimiento obtenemos las estimaciones de temperatura crítica que se presentan en la tabla 3.4. Como podemos observar la tensión depende fuertemente del radio de corte (figura 3.6), lo que a su vez influye en la localización de  $T_c$ .

Cuando comparamos nuestros resultados de la tensión lineal para el fluido LJ 2D con los obtenidos por Sandra-Bagchi [39], quienes realizaron simulaciones de Monte Carlo, observamos que están en buen acuerdo si usamos  $R_c^* \geq 7.5$ . Para  $R_c^* = 2.5$  la tensión lineal disminuye considerablemente, lo que a su vez influye en la temperatura crítica asociada.

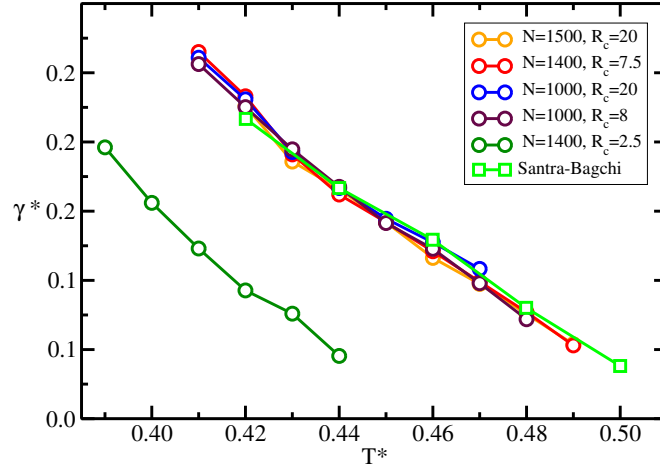


Figura 3.6: Tension lineal asociada a la interfase líquido-vapor a diferentes  $N$ ,  $R_c^*$  y  $L_y^*$ . Resultados de este trabajo, líneas de colores con círculos, datos tomados de Sandra-Bagchi [39] (línea verde con cuadros).

### Estimación del punto crítico con $\beta = 0.33$

Para el fluido LJ 2D el exponente crítico sugerido y aceptado como el correcto es  $\beta = 1/8 = 0.125$  que corresponde al exponente crítico de Ising 2D. Sin embargo también ha sugerido otro valor. En particular Mederos et al. [41] mediante teoría deducen que el exponente crítico asociado a la transición LV del fluido LJ 2D debería ser  $\beta = 0.33$ . Nosotros decidimos poner a prueba  $\beta = 0.33$  y realizamos la estimación de  $T_c^*$  y  $\rho_c^*$  usando este exponente. Los resultados se presentan en la tabla 3.5.

N	$L_x^*$	$L_y^*$	$R_c^*$	$\beta$	$\rho_c^*$	$T_c^*$
1000	120	40	8	0.33	0.3422	0.5577
1000	120	40	20	0.33	0.3416	0.5746
1400	120	30	2.5	0.33	0.3670	0.4784
1400	120	30	7.5	0.33	0.3475	0.5434
1500	120	40	20	0.33	0.3417	0.5507

Tabla 3.5: Estimación de puntos críticos ajustando nuestros resultados a la ley de diámetros rectilíneos y escalamiento de la densidad (apéndice B), usando el exponente crítico  $\beta = 0.33$  obtenido en la referencia [41].

### 3.3. Correspondencia entre el fluido LJ 2D y el 3D

Como se observa de los datos para  $\rho_c^*$  y  $T_c^*$  en las tablas 3.3 y 3.5 la densidad crítica tiene dispersión, sin embargo en la temperatura crítica esta dispersión es considerablemente más grande. Pese a ello decidimos proceder al análisis de la correspondencia de estados dado que para  $T < T_c$  nuestros datos muestran un buen acuerdo con los datos por Smit-Frenkel y Ouyang et al.

En este apartado se muestra la correspondencia entre el fluido LJ en dos y tres dimensiones; escalando las curvas de coexistencia LV con sus respectivos puntos críticos,  $\rho/\rho_c$  y  $T/T_c$ . Realizamos la correspondencia entre la curva LJ 3D obtenida por Potoff-Panagiotopoulos [10] y la calculada en este trabajo (LJ 2D) con simulaciones de dinámica molecular;  $N=1400$  partículas y  $R_c^* = 7.5$ . La correspondencia entre dimensiones se encuentra en la gráfica 3.7 la cual describimos a continuación. Para escalar la curva de coexistencia LJ 2D ocuparemos tres puntos críticos: el obtenido por Smit-Frenkel  $\rho_c^* = 0.355$ ,  $T_c^* = 0.515$  [37] (línea con círculos café etiquetada con Smit-Frenkel) y los dos puntos críticos obtenidos al ajustar nuestros resultados a la ley de diámetros rectilíneos y escalamiento en la densidad con dos valores diferentes de exponente crítico: para  $\beta = 0.125$  obtenemos  $\rho_c^* = 0.3647$ ,  $T_c^* = 0.4940$  (ver línea roja con círculos, figura 3.7), y para  $\beta = 0.33$  tenemos  $\rho_c^* = 0.3475$  y  $T_c^* = 0.5434$  (ver línea turquesa con círculos, figura 3.7). Por otro lado para LJ 3D se tomará el punto crítico estimado por Potoff-Panagiotopoulos  $\rho_c^* = 0.316$  y  $T_c^* = 1.3120$  [34] (línea azul con x en la figura 3.7).

Los resultados de la figura 3.7 sugieren que no hay correspondencia de estados cuando en 2D se usa el exponente  $\beta = 0.125$ . Cuando usamos  $\beta = 0.33$  los datos parecen exhibir una correspondencia de estado entre 2D y 3D.

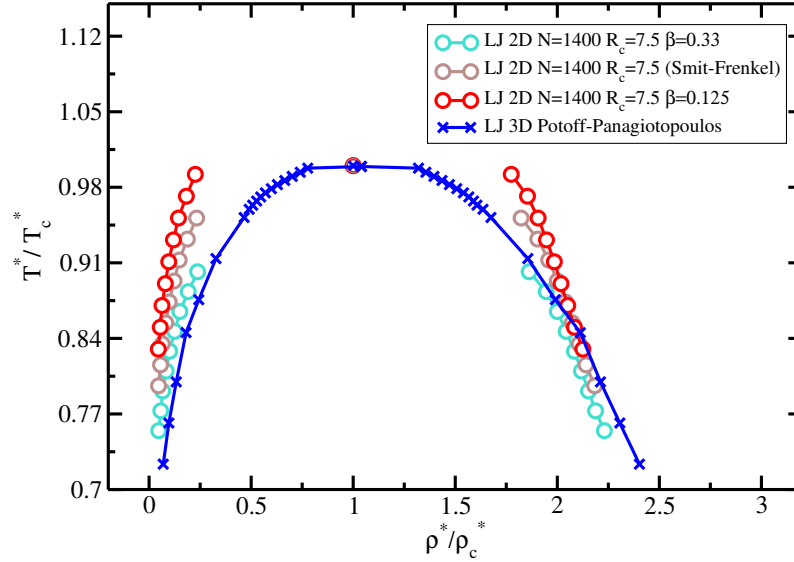


Figura 3.7: Correspondencia entre dimensiones del fluido Lennard-Jones dos y tres dimensional. Para el fluido LJ 2D se tomaron tres estimaciones de puntos críticos:  $\rho_c^* = 0.3647$ ,  $T_c^* = 0.4940$  usando  $\beta = 0.125$ ;  $\rho_c^* = 0.3475$  y  $T_c^* = 0.5434$  usando  $\beta = 0.33$  y  $\rho_c^*$  y  $T_c^*$  obtenido por Smit-Frenkel [37]. Para el fluido LJ 3D el punto crítico se tomó de Potoff-Panagiotopoulos,  $\rho_c^* = 0.316$  y  $T_c^* = 1.3120$  [34].

### Correspondencia del fluido LJ 2D a distintos $R_c$

Es conveniente, además de la correspondencia entre dimensiones, realizar la correspondencia entre el modelo LJ en 2D, usando los radios de corte  $R_c^* = 2.5$  y  $R_c^* = 7.5$ , para esto escalamos cada curva de coexistencia LV del fluido LJ 2D con su respectivo punto crítico, ver figura 3.8. En este caso consideramos los puntos críticos estimados con  $\beta = 0.125$ . Las simulaciones realizadas con  $N = 1400$  y  $R_c^* = 2.5$  conducen a la estimación del punto crítico de  $\rho_c^* = 0.3709$  y  $T_c^* = 1.4458$  y las de  $N = 1400$  con  $R_c^* = 7.5$  dan  $\rho_c^* = 0.3647$  y  $T_c^* = 1.4940$ , ver detalles en tabla 3.3.

Observamos que los estados de correspondencia LV del fluido LJ 2D  $R_c^* = 2.5$  se corresponden con aquellos del fluido LJ 2D  $R_c^* = 7.5$ . es decir la correspondencia en este caso se confirma. Aunque es necesario extender este estudio para tener conclusio-

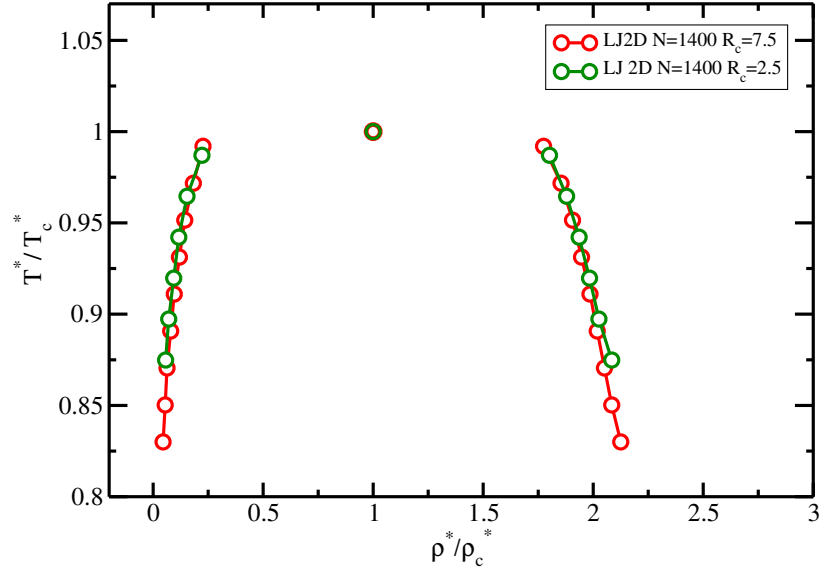


Figura 3.8: Correspondencia del fluido Lennard-Jones dos dimensional entre radios de corte de  $R_c^* = 2.5$  y  $R_c^* = 7.5$ . Las curvas de coexistencia LV colapsan a la misma curva cuando escalamos con sus respectivos puntos críticos estimados con  $\beta = 0.125$ .

nes definitivas, hemos logrado resultados relevantes al respecto de la correspondencia entre dimensiones.

Para darnos una idea del grado de atracción entre partículas en un fluido LJ 2D y en 3D en el apéndice C se muestran diferentes casos.

# Conclusiones

- Coexistencia LV del fluido LJ 3D

Los resultados colectados de la literatura para la curva de coexistencia líquido-vapor del fluido Lennard-Jones en tres dimensiones abarcan diferentes métodos de simulación molecular y están en acuerdo entre sí. Los datos del punto crítico obtenidos por diferentes autores concuerdan entre sí. El exponente crítico de esa transición de fase líquido-vapor es  $\beta = 0.325$  y corresponde a la clase de universalidad de Ising en tres dimensiones.

- Coexistencia LV del fluido LJ 2D

Se calculó la curva de coexistencia líquido-vapor del fluido Lennard-Jones en dos dimensiones mediante simulaciones de dinámica molecular en el ensamble canónico (N,A,T). La curva es independiente del número de partículas, radio de corte y longitud de la región interfacial. Se obtuvo que la tensión lineal asociada a la interfase decae linealmente con la temperatura.

- Correspondencia entre dimensiones del fluido LJ 2D y el LJ 3D

Cuando el exponente crítico que describe la curva de coexistencia líquido-vapor del fluido Lennard-Jones bidimensional es  $\beta = 0.125$ , el principio de estados correspondientes no se satisface entre dimensiones. Sin embargo al considerar el

exponente  $\beta = 0.33$  pareciera sugerir una correspondencia.

- Correspondencia entre fluidos LJ 2D con diferentes radios de corte

El principio de estados correspondientes se satisface en simulaciones de dinámica molecular para el fluido Lennard-Jones bidimensional, cuando las simulaciones se realizan con diferentes radios de corte;  $R_c^* = 2.5$  y  $R_c^* = 7.5$ .

## Perspectivas

Trabajo adicional se requiere para dilucidar el comportamiento de la curva de coexistencia líquido-vapor del fluido LJ 2D en la vecindad del punto crítico mediante simulaciones de dinámica molecular. Panagiotopoulos realizó simulaciones de Monte Carlo [42] y encontró que el exponente crítico  $\beta$  que describe la transición de fase líquido-vapor del fluido LJ 2D tiene un comportamiento de la clase de universalidad de Ising 2D fuera de la vecindad del punto crítico, y de campo medio cuando la temperatura se aproxima a la temperatura crítica.

---

# Apéndice A

## Datos de coexistencia líquido-vapor

El apéndice se divide en dos apartados importantes; Lennard-Jones en tres dimensiones y Lennard-Jones en dos dimensiones. En cada apartado se muestran tablas de datos correspondientes a densidades de coexistencia líquido-vapor a temperaturas subcríticas, en cada tabla se hace una breve descripción de los detalles de simulación. Para el fluido LJ 3D varios autores en la literatura han realizado simulaciones moleculares para calcular la curva de coexistencia líquido-vapor entre ellos Kofke [8], Okumura-Yonezawa [9], Potoff-Panagiotopoulos [10], Trokhymchuk-Alejandre [11], Lofti et al. [12] y Mick et al. [13]. En el segundo apartado se muestran los resultados del fluido LJ 2D obtenidos en este trabajo mediante simulaciones de dinámica molecular en el ensamble canónico, así como los datos de la tensión lineal.

### Lennard-Jones en tres dimensiones

Comenzamos con la recopilación de información en la literatura del fluido LJ 3D. Diferentes autores por distintos métodos han obtenido la curva de coexistencia.

**Kofke** (1993) obtuvo la curva de coexistencia por simulación molecular vía integración a lo largo de la línea de saturación [8], sus resultados se muestran en la tabla A.1. El subíndice denota la incertidumbre en el último dígito, por ejemplo,  $0.815_1$  indica  $0.815 \pm 0.001$ , para mayor detalle del método y simulaciones consultar referencia.

$T^*$	$\rho_L^*$	$\rho_V^*$
0.741	0.835	0.00313
0.769	$0.815_1$	0.00433 <sub>3</sub>
0.8	$0.801_2$	0.00591 <sub>4</sub>
0.833	$0.786_1$	0.00807 <sub>6</sub>
0.87	$0.769_1$	0.01101 <sub>7</sub>
0.909	$0.750_2$	0.0151 <sub>1</sub>
0.952	$0.726_1$	0.0207 <sub>2</sub>
1	$0.704_2$	0.0284 <sub>2</sub>
1.053	$0.672_2$	0.0395 <sub>3</sub>
1.111	$0.635_3$	0.0557 <sub>4</sub>
1.176	$0.578_4$	0.0810 <sub>8</sub>
1.25	$0.47_3$	0.118 <sub>2</sub>

Tabla A.1: Densidades de coexistencia líquido-vapor,  $\rho_L^*$  y  $\rho_V^*$ , obtenidas por el autor Kofke [8].

Los autores **Trokhymchuk-Alejandre** (1999) [11] realizaron simulaciones de dinámica molecular en el ensamble canónico para el modelo de potencial truncado, también conocido como potencial esféricamente truncado por sus siglas en inglés (ST) con al menos  $N = 1000$ ,  $L_x = L_y = 13.41\sigma$ ,  $L_z = 39.81\sigma$  y  $R_c = 4.4\sigma$ . Sus datos se encuentran en la tabla A.2.

**Okumura-Yonezawa** (2000) [9] mediante simulaciones en el ensamble isotérmico-isobárico (NPT) más el método de partícula de prueba para el potencial truncado obtuvieron la curva de coexistencia líquido-vapor. Realizaron simulaciones de dinámica molecular en el ensamble NPT con  $N = 500$ ,  $R_c > 4.0\sigma$  y aplicaron condiciones de borde periódicas en una celda cúbica, además aplicaron correcciones al radio de corte, por lo que, puede considerarse como el potencial completo, es decir, sin truncamiento.

$T^*$	$\rho_L^*$	$\rho_V^*$
0.72	0.8245	0.0018
0.8	0.7895	0.006
0.9	0.7438	0.0157
0.92	0.7341	0.0189
1	0.6913	0.031
1.127	0.6063	0.0696

Tabla A.2: Densidades de coexistencia líquido-vapor,  $\rho_L^*$  y  $\rho_V^*$ , obtenidas por A. Trokhymchuk y José Alejandro [11].

Datos en la tabla A.3.

$T^*$	$\rho_L^*$	$\rho_V^*$
0.7017	0.8437	$3.2233 \times 10^{-6}$
0.7504	0.8215	0.0031
0.7957	0.7994	0.0046
0.8530	0.7757	0.0107
0.9052	0.7521	0.0152
0.9504	0.7255	0.0212
1.0009	0.7004	0.0287
1.0496	0.6723	0.0392
1.1017	0.6368	0.0526
1.1487	0.6043	0.0720
1.2009	0.5599	0.0958
1.2513	0.5081	0.1271
1.3	0.4163	0.1850

Tabla A.3: Densidades de coexistencia líquido-vapor,  $\rho_V^*$  y  $\rho_L^*$ , obtenidas por Okumura-Yonezawa. Los datos se extrajeron de la FIG. 3. de la referencia [9] con ayuda del programa Engauge Digitizer en su versión 5.2.

Por otro lado mediante simulaciones de Monte Carlo en el ensamble gran canónico  $(V, T, \mu)$  **Potoff-Panagiotopoulos** (2000) [10] obtuvieron los datos mostrados en la tabla A.4.

**Mick et al.** (2013) [13] realizaron una implementación a simulaciones de Monte Carlo

en el ensamble de Gibbs y canónico, ver tabla A.5, usaron un radio de corte de  $3.0\sigma$  y aplicaron correcciones de largo alcance.

$T^*$	$\rho_L^*$	$\rho_V^*$
1.312	0.316 <sub>2</sub>	0.316 <sub>2</sub>
1.31	0.401 <sub>2</sub>	0.236 <sub>2</sub>
1.305	0.412 <sub>2</sub>	0.225 <sub>2</sub>
1.3	0.424 <sub>3</sub>	0.213 <sub>2</sub>
1.295	0.436 <sub>3</sub>	0.202 <sub>1</sub>
1.29	0.447 <sub>3</sub>	0.191 <sub>1</sub>
1.285	0.458 <sub>2</sub>	0.182 <sub>1</sub>
1.28	0.468 <sub>2</sub>	0.173 <sub>2</sub>
1.275	0.476 <sub>2</sub>	0.166 <sub>2</sub>
1.27	0.483 <sub>2</sub>	0.160 <sub>2</sub>
1.265	0.488 <sub>3</sub>	0.154 <sub>3</sub>
1.26	0.497 <sub>3</sub>	0.149 <sub>1</sub>
1.25	0.509 <sub>2</sub>	0.1415 <sub>2</sub>
1.2	0.564 <sub>1</sub>	0.0996 <sub>2</sub>
1.15	0.605 <sub>1</sub>	0.0739 <sub>6</sub>
1.11	0.642 <sub>3</sub>	0.0550 <sub>2</sub>
1.05	0.672 <sub>3</sub>	0.0404 <sub>1</sub>
1	0.701 <sub>1</sub>	0.0294 <sub>2</sub>
0.95	0.730 <sub>3</sub>	0.0210 <sub>1</sub>

Tabla A.4: Densidades de coexistencia líquido-vapor,  $\rho_V^*$  y  $\rho_L^*$ , obtenidas por Potoff-Panagiotopoulos [10].

$T^*$	$\rho_L^*$	$\rho_V^*$
1.3	0.438 <sub>5</sub>	0.202 <sub>4</sub>
1.27	0.486 <sub>2</sub>	0.156 <sub>2</sub>
1.25	0.514 <sub>2</sub>	0.135 <sub>2</sub>
1.2	0.564 <sub>1</sub>	0.099 <sub>2</sub>
1.15	0.6057 <sub>8</sub>	0.0733 <sub>9</sub>
1.11	0.6337 <sub>5</sub>	0.0578 <sub>3</sub>
1	0.7008 <sub>4</sub>	0.0294 <sub>2</sub>
0.9	0.7521 <sub>3</sub>	0.0141 <sub>2</sub>
0.75	0.8208 <sub>2</sub>	0.0030 <sub>1</sub>

Tabla A.5: Densidades de coexistencia líquido-vapor,  $\rho_V^*$  y  $\rho_L^*$ , obtenidas por Mick et al. [13].

Los autores **Lotfi et al.** (1992) [12] reportan la siguiente tabla de datos para la curva de coexistencia líquido-vapor, realizaron simulaciones de dinámica molecular en el ensamble NPT más partícula de prueba, con  $N=1372$ ,  $R_c \geq 5.7$  y aplicaron correcciones de largo alcance.

$T^*$	$\rho_L^*$	$\rho_V^*$
0.7	0.84266 <sub>18</sub>	0.00193 <sub>10</sub>
0.75	0.82158 <sub>38</sub>	0.00363 <sub>10</sub>
0.8	0.79929 <sub>39</sub>	0.00617 <sub>12</sub>
0.85	0.77623 <sub>25</sub>	0.00970 <sub>22</sub>
0.9	0.75221 <sub>13</sub>	0.01426 <sub>16</sub>
0.95	0.72798 <sub>27</sub>	0.02081 <sub>51</sub>
1	0.70081 <sub>38</sub>	0.02964 <sub>32</sub>
1.05	0.67292 <sub>46</sub>	0.03974 <sub>65</sub>
1.1	0.6401 <sub>12</sub>	0.0533 <sub>14</sub>
1.15	0.60547 <sub>66</sub>	0.07267 <sub>79</sub>
1.2	0.5661 <sub>22</sub>	0.0987 <sub>16</sub>
1.25	0.5125 <sub>26</sub>	0.1339 <sub>67</sub>
1.3	0.428 <sub>15</sub>	0.195 <sub>11</sub>

Tabla A.6: Densidades de coexistencia líquido-vapor,  $\rho_L^*$  y  $\rho_V^*$ , obtenidas por Lotfi et al. [12]

## Lennard-Jones en dos dimensiones

Los resultados obtenidos de simulaciones de dinámica molecular en este trabajo para el fluido Lennard-Jones bidimensional se muestran enseguida. Para el estudio de efectos de tamaño finito se realizaron las siguientes simulaciones, se etiquetará a cada simulación con base en los parámetros más generales con los cuales se llevo a cabo.

- $N = 1500$ ,  $L_x = 120$ ,  $L_y = 40$ ,  $R_c = 20$

$T^*$	$\rho_L^*$	$\rho_V^*$	$\gamma^*$	$\delta^*$
0.41	0.7778	0.0147	0.232±0.041	5.6530
0.42	0.7598	0.0188	0.226±0.009	6.0520
0.43	0.7505	0.0225	0.186±0.003	6.7360
0.44	0.7393	0.0266	0.166±0.011	6.9921
0.45	0.7269	0.0318	0.142±0.004	7.9768
0.46	0.7145	0.0387	0.116±0.003	8.5003
0.47	0.7019	0.0457	0.097±0.003	9.3851
0.48	0.6833	0.0590	0.076±0.003	11.5641
0.49	0.6546	0.0737	0.054±0.005	12.8903
0.50	0.6343	0.0913	0.040±0.002	14.9932

Tabla A.7: Densidades de coexistencia líquido-vapor,  $\rho_V$ ,  $\rho_L$ , tensión lineal  $\gamma^*$  y  $\delta^*$ . Las simulaciones se realizaron con  $N = 1500$  y  $R_c^* = 20$ .

- $N = 1400$ ,  $L_x = 120$ ,  $L_y = 30$ ,  $R_c = 7.5$

$T^*$	$\rho_L^*$	$\rho_V^*$	$\gamma^*$	$\delta^*$
0.41	0.775	0.0164	0.265±0.002	5.004
0.42	0.760	0.0199	0.233±0.006	5.353
0.43	0.748	0.0230	0.191±0.002	5.557
0.44	0.736	0.0290	0.162±0.009	6.238
0.45	0.724	0.0350	0.142±0.009	6.657
0.46	0.710	0.0435	0.121±0.005	7.325
0.47	0.695	0.0524	0.099±0.004	8.297
0.48	0.676	0.0666	0.077±0.008	9.531
0.49	0.647	0.0826	0.053±0.003	12.011
0.50	0.610	0.1100	0.033±0.001	16.537

Tabla A.8: Densidades de coexistencia líquido-vapor,  $\rho_V$ ,  $\rho_L$ , tensión lineal  $\gamma^*$  y  $\delta^*$ . Las simulaciones se realizaron con  $N = 1400$  y  $R_c^* = 7.5$ .

- $N = 1400, L_x = 120, L_y = 30, R_c = 2.5$

$T^*$	$\rho_L^*$	$\rho_V^*$	$\gamma^*$	$\delta^*$
0.39	0.7729	0.0207	0.1961±0.0883	5.742
0.40	0.7514	0.0262	0.1564±0.0337	6.269
0.41	0.7356	0.0346	0.1230±0.0203	7.086
0.42	0.7180	0.0432	0.0927±0.0178	7.800
0.43	0.6969	0.0571	0.0759±0.0196	8.996
0.44	0.6681	0.0823	0.0453±0.0146	11.327
0.45	0.6330	0.1153	0.0277±0.0241	16.074
0.455	0.612	0.1185	0.0221±0.0124	15.285
0.46	0.5984	0.1615	0.0166±0.0063	21.597

Tabla A.9: Densidades de coexistencia líquido-vapor,  $\rho_V, \rho_L$ , tensión lineal  $\gamma^*$  y  $\delta^*$ . Las simulaciones se realizaron con  $N = 1400$  y  $R_c^* = 2.5$ .

- $N = 1000, L_x = 120, L_y = 40, R_c = 20$

$T^*$	$\rho_V^*$	$\rho_L^*$	$\gamma^*$	$\delta^*$
0.40	0.8032	0.0130	0.3827±0.0849	5.755
0.41	0.7747	0.0158	0.2609±0.0177	5.670
0.42	0.7607	0.1931	0.2308±0.0394	5.990
0.43	0.7491	0.0241	0.1927±0.0094	6.575
0.44	0.7367	0.0277	0.1667±0.0238	7.303
0.45	0.7266	0.0352	0.1445±0.0159	7.819
0.46	0.7130	0.0408	0.1274±0.0248	8.906
0.47	0.7030	0.0499	0.1083±0.0236	8.884
0.48	0.6820	0.0640	0.0789±0.0199	10.687
0.49	0.6490	0.0713	0.0602±0.0055	11.904

Tabla A.10: Densidades de coexistencia líquido-vapor,  $\rho_V, \rho_L$ , tensión lineal  $\gamma^*$  y  $\delta^*$ . Las simulaciones se realizaron con  $N = 1000$  y  $R_c^* = 20$

- $N = 1000$ ,  $L_x = 120$ ,  $L_y = 40$ ,  $R_c = 8$

$T^*$	$\rho_V^*$	$\rho_L^*$	$\gamma^*$	$\delta^*$
0.41	0.7745	0.0164	$0.2563 \pm 0.0189$	5.894
0.42	0.7598	0.0197	$0.2252 \pm 0.0203$	6.182
0.43	0.7483	0.0241	$0.1947 \pm 0.0173$	6.578
0.44	0.7375	0.0292	$0.1676 \pm 0.0199$	7.229
0.45	0.7246	0.0355	$0.1414 \pm 0.0158$	8.265
0.46	0.7117	0.0431	$0.1228 \pm 0.0161$	9.020
0.47	0.6941	0.0531	$0.0979 \pm 0.0143$	10.109
0.48	0.6724	0.0656	$0.0719 \pm 0.0135$	12.192
0.49	0.5800	0.0924	$0.0435 \pm 0.0147$	15.839
0.50	0.4947	0.1008	$0.0183 \pm 0.0112$	20.885
0.51	0.3814	0.1237	$-0.0023 \pm 0.0069$	33.267

Tabla A.11: Densidades de coexistencia líquido-vapor,  $\rho_V$ ,  $\rho_L$ , tensión lineal  $\gamma^*$  y  $\delta^*$ . Las simulaciones se realizaron con  $N = 1000$  y  $R_c^* = 8$

# Apéndice B

## Estimación de punto crítico

- Para estimar la temperatura crítica, los resultados se ajustan a la Ley de escalamiento [26]:

$$\rho_L - \rho_V = B(T - T_c)^\beta \quad (\text{B.1})$$

en donde  $B$  es una constante que depende del ajuste,  $T$  es la temperatura del sistema,  $T_c$  es la temperatura crítica y  $\beta$  es el exponente crítico. Haciendo la analogía con la ecuación de una recta  $y = ax + b$  e identificando variables dependientes e independientes y con  $C = B^{1/\beta}$  se tiene lo siguiente.

$$T = \frac{(\rho_L - \rho_V)^{1/\beta}}{C} + T_c \quad (\text{B.2})$$

por lo que  $y = T$ ,  $x = (\rho_L - \rho_V)^{1/\beta}$ ,  $a = C^{-1}$  y  $b = T_c$

- Para estimar la densidad crítica, los resultados se ajustan a la Ley de diámetros rectilíneos [26]:

$$\frac{\rho_L + \rho_V}{2} = A(T - T_c) + \rho_c \quad (\text{B.3})$$

en donde  $A$  es una constante que depende del ajuste y  $\rho_c$  es la temperatura crítica, nuevamente realizando la analogía con la ecuación de la línea recta, identificamos que  $y = \frac{\rho_L + \rho_V}{2}$ ,  $x = T - T_c$ ,  $a = A$  y finalmente  $b = \rho_c$

Implementamos un procedimiento para estimar el punto crítico en Sage-Math en su versión 7.5.1, el cual se describe a continuación. Para ilustrar el proceso tomaremos como ejemplo los datos de  $T^*$ ,  $\rho_L$  y  $\rho_V$  de la tabla A.8

### Para la temperatura crítica

- Se declaran las siguientes listas: T, RL, RV. Las listas corresponden a las temperaturas, densidades de líquido y vapor respectivamente, también declaramos la variable del exponente crítico, beta.

```
T=vector (RDF, [0.41,0.42,0.43,0.44,0.45,0.46,0.47,0.48,0.49])
```

```
RL=vector (RDF, [0.775,0.760,0.748,0.736,0.724,0.710,0.695,0.676,0.647])
```

```
RV=vector (RDF, [0.0164,0.0199,0.0230,0.0290,0.0350,0.0435,0.0524,0.0666,0.0826])
```

```
beta=0.125
```

- Operando entre columnas para tener el término  $(\rho_L - \rho_V)^{1/\beta}$   
 $R1 = [(RL[i]-RV[i])^{1/beta} \text{ for } i \text{ in range}(0,9)]$
- Seleccionando los elementos a ajustar e imprimiendo en pantalla. La primera y la segunda entrada en cada elemento de la lista indican la variable independiente y dependiente respectivamente

```
R=zip(R1,T)
```

```
print R
```

- Finalmente con los siguientes comandos Sage realiza el ajuste lineal

```
var( 'a,b')
```

```
(a, b)
```

```
model(x) = a*x+b
```

```
find_fit(R,model)
```

- Para obtener gráficos en Sage  
`points(R)+plot(model(a=find_fit(R,model)[0].rhs(),b=find_fit(R,model)[1].rhs()),  
(X,0,0.14),color='red')`

### Para la densidad crítica

- Escribir en una variable el valor de  $T_c$ , operando entre columnas y seleccionando los elementos con los cuales se realizará la regresión lineal  
`Tc=0.4940`  
`T2=[(T[i]-Tc) for i in range(0,9)]`  
`R2=(RL+RV)/2`  
`W=zip(T2,R2)`
  - Realizamos el ajuste y obtenemos gráfico  
`var('a1,b1')`  
`(a1, b1)`  
`model(X) = a1*X+b1`  
`find_fit(W,model)`  
`points(W)+plot(model(a1=find_fit(W,model)[0].rhs(),b1=find_fit(W,model)[1].rhs()),  
(X,-0.15,0.1),color='red')`
-

# Apéndice C

## Segundo coeficiente del virial

La ecuación de estado del virial expresa las desviaciones del comportamiento ideal como serie de potencias en  $\rho$ :

$$\frac{p}{kT} = \rho + B_2(T) \rho^2 + B_3(T) \rho^3 + \dots \quad (\text{C.1})$$

Las cantidades  $B_2(T)$ ,  $B_3(T)$ , ... son el segundo, tercer, ... coeficientes del virial respectivamente, y sólo dependen de la temperatura y del gas bajo consideración,  $\rho$  es la densidad,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $p$  es la presión.

El primer coeficiente del virial es constante e igual a la unidad. El coeficiente  $B_2$  se obtiene al considerar que las moléculas colisionan sólo por pares;  $B_3$  da cuenta de las interacciones simultáneas entre ternas de moléculas y así sucesivamente para los demás coeficientes. Cuando estamos interesados en estudiar las interacciones en pares es suficiente con estudiar la región del gas diluido, truncando la serie virial hasta el segundo término; con ello las relaciones entre las cantidades macroscópicas y las

microscópicas están dadas por el segundo coeficiente virial. Los coeficientes viriales son muy útiles para estudiar las propiedades termodinámicas y transiciones de fase.

El segundo coeficiente del virial clásico en general se define:

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int \{\exp[-\beta u(r)] - 1\} d^3 \vec{R} \quad (\text{C.2})$$

Donde  $u$  es el potencial de interacción a pares,  $\beta = 1/kT$  y  $d^3 \vec{R}$  es el elemento de volumen. Para el potencial de Lennard-Jones tenemos:

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int \left\{ \exp \left[ -\frac{4\epsilon}{kT} \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \right] - 1 \right\} d^3 \vec{R} \quad (\text{C.3})$$

La integración de la ecuación anterior se lleva acabo mediante métodos numéricos pero antes conviene escribirla en forma reducida, definiendo  $u^* = u/\epsilon$ ,  $r^* = r/\sigma$ ,  $T^* = kT/\epsilon$ ,  $B_2^* = B_2/\sigma^3$  y con elemento de volumen en coordenadas esféricas  $d^3 \vec{R} = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ :

$$B_2^*(T^*) = -2\pi \int_0^{R_c} \left\{ \exp \left[ -\frac{4}{T^*} \left[ \left( \frac{1}{r^*} \right)^{12} - \left( \frac{1}{r^*} \right)^6 \right] \right] - 1 \right\} r^{*2} dr^* \quad (\text{C.4})$$

Análogamente en 2D con elemento de área  $d\vec{a} = r dr d\theta$  se tiene:

$$B_2^*(T^*) = -\pi \int_0^{R_c} \left\{ \exp \left[ -\frac{4}{T^*} \left[ \left( \frac{1}{r^*} \right)^{12} - \left( \frac{1}{r^*} \right)^6 \right] \right] - 1 \right\} r^* dr^* \quad (\text{C.5})$$

Para tener una idea del grado de atracción entre partículas en un fluido LJ dos y tres dimensional, calculamos el segundo coeficiente del virial para los casos mostrados en la tabla C.1.

Dimensión	$T^*$	$R_c^*$	$B_2^*(T^*)$
2	0.41	7.5	-9.586
2	0.41	20	-9.588
2	0.45	7.5	-7.657
2	0.49	7.5	-6.271
2	0.41	2.5	-9.391
2	0.45	2.5	-7.479
2	0.49	2.5	-6.108
3	1	4.4	-5.217
3	1	20	-5.315
3	1.15	4.4	-4.067
3	1.2	4.4	-3.763

Tabla C.1: Segundo coeficiente del virial para el fluido Lennard-Jones en dos y tres dimensiones.

# Bibliografía

- [1] J. S. Rowlinson. Legacy of van der waals. *Nature*, 244:414–417, 1973.
- [2] E. A. Guggenheim. The principle of corresponding states. *J. Chem. Phys.*, 13(7):253–261, 1945.
- [3] M. González-Melchor, G. Hernández-Cocoletzi, J. López-Lemus, A. Ortega-Rodríguez, and P. Orea. Interfacial and coexistence properties of soft spheres with a short-range attractive yukawa fluid: Molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 136(15):154702, 2012.
- [4] D.O. Dunikov, S.P. Malysenko, and V.V. Zhakhovskii. Corresponding states law and molecular dynamics simulations of the lennard-jones fluid. *J. Chem. Phys.*, 115(14):6623–6631, 2001.
- [5] P. Orea, A. Romero-Martínez, E. Basurto, C.A. Vargas, and G. Odriozola. Corresponding states law for a generalized lennard-jones potential. *J. Chem. Phys.*, 143(2):024504, 2015.
- [6] C. D. Holcomb, P. Clancy, and J. A. Zollweg. A critical study of the simulation of the liquid-vapour interface of a lennard-jones fluid. *Mol. Phys.*, 78(2):437–459, 1993.
- [7] N. B. Wilding. Critical-point and coexistence-curve properties of the lennard-jones fluid: a finite-size scaling study. *Physical Review E*, 52(1):602, 1995.

- 
- [8] D. A. Kofke. Direct evaluation of phase coexistence by molecular simulation via integration along the saturation line. *J. Chem. Phys.*, 98(5):4149–4162, 1993.
- [9] H. Okumura and F. Yonezawa. Liquid–vapor coexistence curves of several interatomic model potentials. *J. Chem. Phys.*, 113(20):9162–9168, 2000.
- [10] J. J. Potoff and A. Z. Panagiotopoulos. Surface tension of the three-dimensional lennard-jones fluid from histogram-reweighting monte carlo simulations. *J. Chem. Phys.*, 112(14):6411–6415, 2000.
- [11] A. Trokhymchuk and J. Alejandre. Computer simulations of liquid/vapor interface in lennard-jones fluids: Some questions and answers. *J. Chem. Phys.*, 111(18):8510–8523, 1999.
- [12] A. Lotfi, J. Vrabec, and J. Fischer. Vapour liquid equilibria of the lennard-jones fluid from the npt plus test particle method. *Mol. Phys.*, 76(6):1319–1333, 1992.
- [13] J. Mick, E. Hailat, V. Russo, K. Rushaidat, L. Schwiebert, and J. Potoff. Gpu-accelerated gibbs ensemble monte carlo simulations of lennard-jonesium. *Comp. Phys. Comm.*, 184(12):2662–2669, 2013.
- [14] K. Huang. *Introduction to statistical physics*. CRC Press, 2001.
- [15] E. Velasco Caravaca. Notas de curso. [www.uam.es/personal\\_pdi/ciencias/evelasco/master/temaIII.pdf](http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/evelasco/master/temaIII.pdf), Agosto 2016.
- [16] J. M. Yeomans. *Statistical mechanics of phase transitions*. Clarendon Press, 1992.
- [17] R .K. Pathria and P. D. Beale. *Statistical Mechanics*. Elsevier, Boston, third edition, 2011.
- [18] M. Murialdo, N. P. Stadie, C. C. Ahn, and B. Fultz. A generalized law of corresponding states for the physisorption of classical gases with cooperative adsorbate–adsorbate interactions. *J. Phys. Chem. C*, 120(22):11847–11853, 2016.
-

- 
- [19] M. G. Noro and D. Frenkel. Extended corresponding-states behavior for particles with variable range attractions. *J. Chem. Phys.*, 113(8):2941–2944, 2000.
- [20] F. Platten, N. E. Valadez-Pérez, R. Castañeda-Priego, and S. U. Egelhaaf. Extended law of corresponding states for protein solutions. *J. Chem. Phys.*, 142(17):174905–174905, 2015.
- [21] S. Bucciarelli, N. Mahmoudi, L. Casal-Dujat, M. Jéhannin, C. Jud, and A. Stradner. Extended law of corresponding states applied to solvent isotope effect on a globular protein. *J. Phys. Chem. Lett.*, 7:1610–1615, 2016.
- [22] M. Tuckerman. *Statistical mechanics: theory and molecular simulation*. Oxford University Press, 2010.
- [23] H. Goldstein, C. Poole, and J. Safko. *Classical Mechanics*. Addison Wesley, third edition, 2002.
- [24] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, 1989.
- [25] G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. Tuckerman. Nosé–hoover chains: the canonical ensemble via continuous dynamics. *J. Chem. Phys.*, 97(4):2635–2643, 1992.
- [26] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, volume 1. Academic press, 2001.
- [27] M. González-Melchor, A. Trokhymchuk, and J. Alejandre. Surface tension at the vapor/liquid interface in an attractive hard-core yukawa fluid. *J. Chem. Phys.*, 115(8):3862–3872, 2001.
- [28] G. A. Chapela, G. Saville, S. M. Thompson, and J. S. Rowlinson. Computer simulation of a gas–liquid surface. part 1. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 73(7):1133–1144, 1977.
-

- 
- [29] J. S. Rowlinson and B. Widom. *Molecular theory of capillarity*. Courier Corporation, 2013.
- [30] M. González-Melchor. Getting the surface tension from computer simulations. In *Frontiers in Contemporary Physics*, volume 809, pages 240–244, 2006.
- [31] G. A. Méndez-Maldonado, M. González-Melchor, and J. Alejandre. Phase equilibria and interfacial properties of two-dimensional yukawa fluids. *Condensed Matter Physics*, 15(2):23002:1–8, 2012.
- [32] P. Z. Panagiotopoulos. Direct determination of phase coexistence properties of fluids by monte carlo simulation in a new ensemble. *Mol. Phys.*, 61(4):813–826, 1987.
- [33] D. Möller and J. Fischer. Vapour liquid equilibrium of a pure fluid from test particle method in combination with npt molecular dynamics simulations. *Mol. Phys.*, 69(3):463–473, 1990.
- [34] J. J. Potoff and A. Z. Panagiotopoulos. Critical point and phase behavior of the pure fluid and a lennard-jones mixture. *J. Chem. Phys.*, 109(24):10914–10920, 1998.
- [35] B. Smit. Phase diagrams of lennard-jones fluids. *J. Chem. Phys.*, 96(11):8639–8640, 1992.
- [36] D. M. Heyes. The lennard-jones fluid in the liquid-vapour critical region. *CMST*, 21(4):169–179, 2015.
- [37] B. Smit and D. Frenkel. Vapor–liquid equilibria of the two-dimensional lennard-jones fluid (s). *J. Chem. Phys.*, 94(8):5663–5668, 1991.
- [38] W. Ouyang, S. Xu, and Z. Sun. Gas-liquid phase coexistence and finite-size effects in a two-dimensional lennard-jones system. *Chin. Sci. Bull.*, 56(26):2773–2779, 2011.
-

- 
- [39] M. Santra and B. Bagchi. Line tension of a two dimensional gas-liquid interface. *J. Chem. Phys.*, 131(8):084705, 2009.
- [40] Y. Pathania and P. K. Ahluwalia. Vapour-liquid equilibria of the two-and three-dimensional monoatomic classical fluids interacting via double yukawa potential. *Pramana-J. Phys*, 67(6), 2006.
- [41] L. Mederos, E. Chacon, G. Navascues, and M. Lombardero. Two-dimensional lennard-jones liquid-vapour interphase: A functional perturbation approach. *Mol. Phys.*, 54(1):211-224, 1985.
- [42] A. Z. Panagiotopoulos. Molecular simulation of phase coexistence: Finite-size effects and determination of critical parameters for two-and three-dimensional lennard-jones fluids. *Int. J. of Thermophysics*, 15(6):1057-1072, 1994.
-



**BUAP**

## MEMORANDUM

Para:	Dr. Eduardo Jonathan Torres Herrera.	Presidente
	Dr. Carlos Leopoldo Pando Lambruschini.	Vocal
	Dr. José Elías López Cruz.	Vocal
	Dra. Minerva González Melchor.	Vocal
De:	Dr. Felipe Pérez Rodríguez, Secretario Académico.	
Asunto:	Se cita al examen de la Fís. Noemí Ochoa Mejía.	
Fecha:	Viernes 25 de agosto, 2017.	

Me permito informarles que el Comité Académico del IFUAP, los ha designado integrantes del Comité para el EXAMEN DE GRADO de MAESTRÍA EN CIENCIAS (FÍSICA) de la Fís. Noemí Ochoa Mejía, con su tesis cuyo título es: *“Coexistencia líquido-vapor y estados correspondientes”*, que presentará el próximo día: 31 de agosto, 2017 a las 12hrs. en el Auditorio del IFUAP.

Dr. Felipe Pérez Rodríguez  
Secretario Académico

Instituto de Física  
“Ing. Luis Rivera  
Terrazas”

Av. San Claudio esq. 18 sur, edif 110 A, B y C.  
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel,  
Puebla, Pue. C.P. 72570  
01(222) 2295610, Fax: ext. 5611