

00362



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**TERMODINÁMICA Y TRANSICIÓN DE FASE EN
UN FLUIDO CLÁSICO CONFINADO EN UN
POTENCIAL ARMÓNICO**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE :
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)**

PRESENTA:

FÍS. LUIS ENRIQUE DÍAZ SÁNCHEZ

pcf

posgrado en ciencias físicas
u n a m

**DIRECTOR DE TESIS:
DR. VÍCTOR MANUEL ROMERO ROCHÍN**

MÉXICO, D.F.

ENERO. 2005

m339820



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Luis Enrique Díaz Sánchez

FECHA: 10 de Enero de 2005

FIRMA: 

*Vive como si fueras a
morir mañana.*

*Aprende como si fueras
a vivir eternamente.*

(Gandhi)

DEDICATORIA

La presente tesis la dedico principalmente
y de manera muy especial, a mi querida y amada:

Leticia Arellano Macedo

Gracias por apoyarme de manera incondicional
en este proyecto y por ser la mejor esposa del mundo.
Te debo la mayor parte de mi felicidad.

De igual manera, la dedico a mis dos hijos hermosos:

Ulises Díaz Arellano
Yasodhara Díaz Arellano

Ustedes son mi razón de existencia
y mi impulso para seguir adelante. Los amo.

Dedicada de manera muy especial a mis padres:

Fernando Díaz Carrillo
Francisca Sánchez Rodríguez

Gracias a ustedes existo.
Les debo más de lo que puedo decir.

A mis hermanos:

Dalia Díaz Sánchez
Fernando Díaz Sánchez

Por ser mis mejores amigos,
incluso en los momentos más difíciles.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de manera muy especial al Dr. Víctor Manuel Romero Rochín, por apoyarme de manera incondicional (en ocasiones hasta en exceso) en la realización y conclusión de esta tesis. "Te agradezco el que hayas compartido conmigo un poco de tu gran sabiduría, además de brindarme muchas horas de tu tiempo. No tengo con que pagar el ejemplo de trabajo que me diste tanto directa como indirectamente. Simplemente te digo

GRACIAS."

A todos y cada uno de mis revisores por los comentarios tan valiosos que me dieron, además de tomarse la molestia y el tiempo de revisar este trabajo.

A todos y cada uno de mis profesores por haberme brindado un poco de su conocimiento. Les quedo muy agradecido por todas las enseñanzas que me dieron.

A todos y cada uno de mis compañeros de la maestría, pues gracias a ellos fue muy agradable mi estancia en el Instituto de Física. Perdón por no nombrarlos a todos.

Agradezco al Posgrado en Ciencias Físicas (UNAM) por el apoyo económico brindado para la culminación de esta tesis, a través de un proyecto de investigación

Agradezco el apoyo económico brindado por parte de CONACYT, a través de una beca para maestría con número de registro 167176.

Agradezco el apoyo económico brindado por DGAPA
a través del proyecto IN-116002

Índice general

1. Introducción	1
2. Termodinámica de sistemas confinados por paredes tipo armónicas	8
2.1. Deducción de la Energía Libre de Helmholtz a partir de la Fórmula de Boltzmann para la Entropía	10
2.2. Gas Ideal	14
2.2.1. Energía Libre de Helmholtz del Gas Ideal con Paredes Rígidas	15
2.2.2. Energía Libre de Helmholtz del Gas Ideal Inmerso en un Potencial Armónico Externo	19
2.3. van der Waals	23
2.3.1. Ecuación de Estado de van der Waals	23
2.3.2. Energía Libre de Helmholtz de un gas de van der Waals	24
2.4. Partículas con interacción tipo Lennard-Jones inmersas en una trampa armónica	25
2.5. Significado Físico de la Presión Armónica	28
3. Transición de fase de un fluido en una trampa armónica	31
3.1. Parte Técnica y Resultados de la Tesis	32
4. Resumen, conclusiones y perspectivas	44
A. Código del programa utilizado	48

Resumen

Se hace uso de la dinámica molecular reversible con el fin de encontrar la termodinámica de un sistema de N partículas con interacción de atracción-repulsión por pares tipo Lennard-Jones, las cuales se encuentran confinadas en trampas armónicas. Este trabajo es de interés debido a que hoy en día se realizan experimentos con átomos fríos que se encuentran atrapados por este mismo tipo de potencial, de manera que nuestro trabajo corresponde al límite clásico de estos sistemas. Para encontrar la termodinámica de estos sistemas, hacemos uso de nuevas variables termodinámicas (T, ω^{-3}, N) donde ω es la frecuencia de la trampa, T la temperatura y N el número de partículas. La termodinámica está dada por $F(T, \omega^{-3}, N)$ que corresponde a la energía libre de Helmholtz. La nueva variable ω^{-3} es análoga al volumen y con ella podemos encontrar su variable conjugada que es $\mathcal{P} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \omega^{-3}}\right)_{N,T}$, equivalente a la presión. Damos la interpretación física de estas nuevas variables. Nuestro objetivo es obtener el diagrama de fase de este fluido, así como las curvas de coexistencia "líquido-vapor".

Capítulo 1

Introducción

Desde hace tiempo se ha trabajado tanto experimental como teóricamente [1, 2] con trampas magnéticas para confinar átomos, debido a que son trampas esenciales para lograr experimentalmente la Condensación de Bose-Einstein (BEC, por sus siglas en inglés). La explicación exhaustiva de dicho fenómeno no es el objetivo principal de este trabajo, de manera que sólo daremos una explicación breve y nos enfocaremos a estudiar la termodinámica de partículas atrapadas en este tipo de potencial, tanto teóricamente como ayudados por la Dinámica Molecular.

Para lograr experimentalmente la BEC se inicia con un gas de átomos neutros a temperatura ambiente. Bombardeando a estos átomos con haces de láser provenientes de seis direcciones (de arriba, de abajo, de atrás, de adelante, de la derecha y de la izquierda), son atrapados y enfriados aproximadamente a $10\mu K$. Después de esto, los láser se apagan y los átomos quedan atrapados magnéticamente por medio de la interacción del espín del electrón con un campo magnético inhomogéneo haciendo uso del efecto Zeeman. Si se desprecian las complicaciones causadas por el espín nuclear, un átomo con su espín electrónico paralelo al campo magnético es atraído hacia el mínimo del campo magnético, mientras que otro con su espín electrónico antiparalelo al campo magnético se repele. El potencial de atrapamiento se obtiene de un campo magnético cuadrupolar, sobre el cual fue impuesto un campo diagonal oscilante para prevenir la pérdida de partículas por efecto Majorana [3], debido a que experimentalmente se tenía el problema de un mínimo en la magnitud del campo magnético (y por lo tanto en la configuración del potencial) que daba lugar a un cero local del campo magnético. Este cero representa un "hoyo" en la trampa (ver Fig. 1.1), un sitio por donde los áto-

mos pueden tener una transición tipo Majorana (giro del espín) y entonces escapar de la trampa [4].

Existen muchos tipos de trampas que evitan el problema mencionado anteriormente y por consiguiente se han usado para atrapar átomos en BEC, por mencionar sólo algunos de estos modelos tenemos configuraciones tipo *Ioffe* [5], *Ioffe-Pritchard* [6], trampas *Time Orbiting Potential* (Trampas *Top*) [7], trampas *Tight Potential* (Trampas *Tip*) [8].

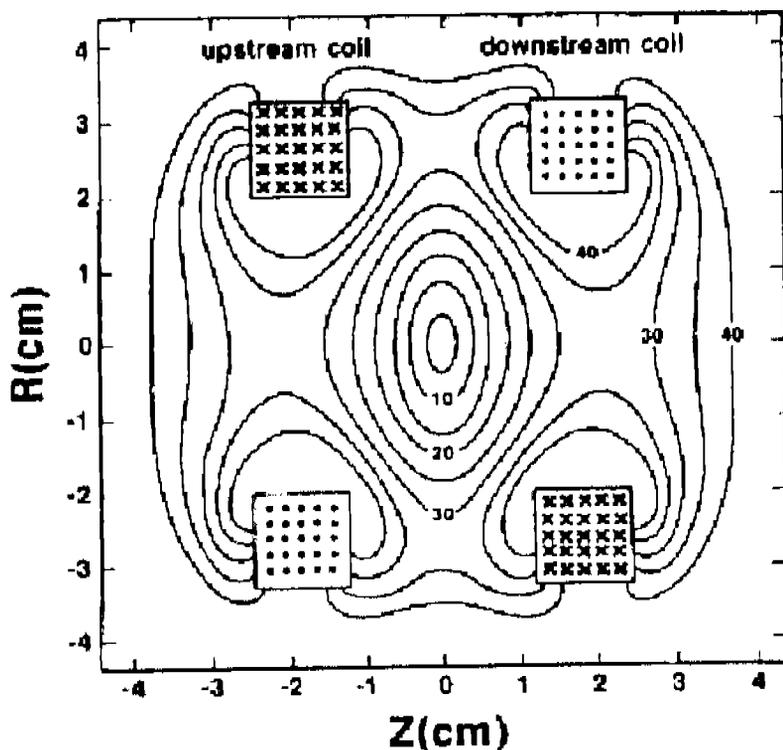


Figura 1.1: Equipotentials (equal field magnitudes in milliteslas) of our quadrupole trap in a plane containing the axis of symmetry (z axis). Figura tomada de [9]

Para lograr la BEC se hace uso de diferentes técnicas de enfriamiento y atrapamiento, pero únicamente nos enfocaremos en las técnicas para confinar átomos por medio de trampas magnéticas. Una cosa importante asociada a las trampas magnéticas, es que el potencial de confinamiento puede ser muy bien aproximado teóricamente por medio de un potencial armónico (ver Fig. 1.2). Aunque es cierto que las trampas no son tan isotrópicas como lo suponemos nosotros, existen correcciones muy bien establecidas, por lo que no perdemos generalidad en nuestro caso ya que estamos interesados en desarrollar la termodinámica de fluidos confinados por medio de trampas magnéticas desde el punto de vista de usar variables mecánicas apropiadas para estos sistemas, sin tratar de reproducir con todo rigor y exactitud la forma física de las trampas; por otra parte, el sistema que trabajamos es un fluido clásico y no cuántico como debería ser para el estudio de la BEC, pero también es cierto que al lograr la BEC, no se pueden quitar ni despreciar las interacciones entre partículas, de manera que para los gases que se usan en BEC si les subieran un poco la temperatura, podrían encontrar el tipo de transiciones que presentamos en esta tesis y debido a que existe un punto crítico, deben ocurrir cosas interesantes en esta región.

Otra cosa que resulta interesante para comentar en esta tesis, es un párrafo que aparece en uno de los artículos escrito por uno de los premios Nóbel en física en el año 2001 (Wolfgang Ketterle) [10].

We have restricted the discussion in this paper to the case of the ideal gas. It is well known that the inclusion of interactions between the particles profoundly changes the nature of the BEC phase transition [11], and is important for the occurrence of a macroscopic phase (i.e., of a broken symmetry). It would be very interesting to study how such interactions would affect the results presented here [10].

Hemos restringido la discusión en este artículo al caso del gas ideal. Es bien sabido que el incluir interacciones entre partículas cambia profundamente la naturaleza de la transición de fase en la Condensación de Bose-Einstein, y es importante para la aparición de fases macroscópicas (i.e., de un rompimiento de simetría). Sería muy interesante estudiar como tales interacciones afectan los resultados presentados aquí.

Esto nos da nuevamente una motivación para estar seguros que este trabajo es de relevancia; sin olvidarnos, que proponer el uso de variables mecánicas

volumen y presión, donde las fuerzas externas sobre el sistema se manifiestan a través del volumen delimitado por paredes rígidas. De igual manera, la variable conjugada al volumen que es la presión, es la responsable de que el fluido esté en equilibrio mecánico tanto consigo mismo como con las fuerzas externas representadas por medio del volumen.

Para el caso en que estudiamos la aproximación del gas ideal pero ahora atrapado por un potencial cuadrático externo, el fluido se hace inhomogéneo y las variables (intensivas) presión y (extensivas) volumen dejan de ser adecuadas para describir este tipo de sistemas. En estas situaciones aparecen de manera natural nuevas variables extensivas que se encuentran incluidas en el potencial externo, lo que origina que podamos encontrar de manera sencilla la correspondiente variable conjugada intensiva con la ayuda de la expresión para la energía libre de Helmholtz.

El caso que es de nuestro interés estudiar, es un fluido inhomogéneo que no está delimitado por paredes y por tal razón no podemos hablar de un volumen físico. En estos casos lo correcto es usar una variable que represente las fuerzas externas y que al mismo tiempo nos de una interpretación cualitativa del tamaño que tenga el fluido. Esta nueva variable "volumen", definida en términos de la frecuencia de la trampa, la llamaremos *volumen armónico*. Con este nuevo volumen es posible encontrar una "presión" en términos del tensor de esfuerzos asociado a nuestro fluido. La condición de equilibrio mecánico para fluidos inhomogéneos está determinada por una ecuación de balance de fuerzas, esta nos dice que la divergencia del tensor de esfuerzos debe ser igual a las fuerzas externas por unidad de volumen que actúan sobre el fluido, la cual como veremos nos da una interpretación física de esta nueva variable que llamaremos *presión armónica*.

Comenzamos a desarrollar la teoría explicando el origen de la energía libre de Helmholtz a partir de la expresión de Boltzmann de la entropía. Esta es una de las ecuaciones más importantes en física estadística, pues nos conecta el mundo macroscópico a través de la entropía, con el mundo microscópico por medio de los llamados microestados. La energía libre se encuentra en términos de variables termodinámicas tales como el número de partículas, la temperatura y el volumen, que son variables que tenemos en nuestro sistema. El fluido que es de nuestro interés es inhomogéneo y está confinado por un potencial externo tipo oscilador armónico, por lo que el *volumen armónico* es igual a $V = \omega^{-3}$, donde la frecuencia del potencial se relaciona con la fuerza que siente cada átomo de masa m , por medio de la ley de Hooke y

la constante de proporcionalidad k ($\omega = \sqrt{k/m}$). Esta variable es la que se usará en la ecuación para la energía libre y por consiguiente la *presión armónica* \mathcal{P} asociada al *volumen armónico* \mathcal{V} se obtiene de manera natural.

Nos enfocamos a estudiar teóricamente sistemas de manera gradual, comenzando con ejemplos como el del gas ideal y el gas de van der Waals, ya que son sistemas que aunque no son reales, si nos dicen como se comportan los gases en las zonas de baja densidad. Además, en las secciones donde analizamos estos casos sencillos, comenzamos a introducir las nuevas variables (volumen y presión armónicas) ya mencionadas, esto con el fin de ir comparando los resultados que se obtienen con estas variables y los resultados clásicos que se conocen cuando se hace uso de las variables termodinámicas comunes. El sistema que es de nuestro interés consiste en mantener las interacciones entre partículas, las cuales suponemos que son del tipo Lennard-Jones, además de la contribución del potencial externo que se encarga de atrapar a las moléculas. Se comprueba que el volumen armónico \mathcal{V} cumple con todas las propiedades de extensividad que pudieran pedirse de este tipo de variables, motivo por el cual, en la última sección de este segundo capítulo nos dimos a la tarea de explicar el origen físico de la variable \mathcal{P} que tiene el mismo significado físico que la presión, con lo cual dejamos claro que la presión armónica es la causante de mantener al fluido en equilibrio mecánico consigo mismo y con las fuerzas externas originadas por el potencial tipo oscilador armónico.

Para estos sistemas clásicos existe una pregunta fundamental ¿existen transiciones de fase que estén bien definidas en términos de las nuevas variables mecánicas? La respuesta que damos con los resultados del presente trabajo es que sí. Después de todo, la diferencia entre tener un gas y un líquido es el tamaño de la nube de partículas que están confinadas. Para comprobarlo y poner a prueba la validez de usar estas nuevas variables (aunque de nuevas no tienen nada, sólo podríamos decir distintas), se deberían encontrar transiciones de fase en términos de estas variables tal como ocurre con las variables mecánicas clásicas. Para demostrar lo anterior, en el tercer capítulo hacemos uso de una Dinámica Molecular Reversible, la cual estamos seguros que conserva la energía total del sistema como veremos más adelante. La densidad del sistema es controlada por medio de la constante k que nos determina la magnitud de las fuerzas externas; en otras palabras, k nos permite variar el ancho de la trampa y por consiguiente, variar el volumen (radio) al cual tienen acceso las partículas. Los datos de salida de la DMR son la temperatura y la presión armónica. Con estos datos construimos isothermas que nos

demuestran la existencia de zonas de transición de gas a líquido, así como también pudimos determinar las presiones y densidades de coexistencia. Adicionalmente a estas regiones, pudimos caracterizar zonas que corresponden a estados sólidos e incluso, por la forma que tienen los perfiles de densidad deducimos la existencia de estructuras cristalinas, pero el estudio exhaustivo de estas regiones no está al alcance de esta tesis.

Para finalizar, en el capítulo cuatro hacemos una síntesis del trabajo, retomamos los puntos más importantes del mismo, damos las conclusiones a las que llegamos de acuerdo a los resultados que se obtuvieron tanto teórica como experimentalmente y finalmente discutimos las expectativas que tenemos sobre esta nueva forma de estudiar sistemas en presencia de potenciales externos y sistemas inhomogéneos.

Capítulo 2

Termodinámica de sistemas confinados por paredes tipo armónicas

En la termodinámica clásica se usan variables termodinámicas por pares asociadas a cada sistema como son la temperatura y entropía (T, S), el potencial químico y número de partículas (μ, N), la presión y el volumen (P, V). Se emplea el último par de variables porque se estudian fluidos con interacción de corto alcance que además están confinados por un volumen V con paredes que actúan localmente; es decir, lo que confina al fluido son paredes rígidas y los átomos del gas sólo las sienten cuando están cerca de estas. El parámetro que define la magnitud de la fuerza externa es el volumen, pero esta variable no debe usarse en cualquier sistema termodinámico ya que aparece debido al tipo de pared (o potencial) que se trabaja. Para un fluido confinado solamente por paredes rígidas, la segunda ley de la termodinámica implica que el fluido es homogéneo, es decir, que la densidad es la misma en todas partes. Acompañada de la variable volumen existe una variable termodinámica conjugada que es la presión. Esta variable mecánica nos permite determinar el momento en que el fluido está en equilibrio mecánico consigo mismo y con las paredes que representan la fuerza externa. Por poner un ejemplo, la ley de Pascal nos dice que, en ausencia de gravedad, la presión es la misma en todas partes del fluido, es decir, que el fluido se encuentra en equilibrio mecánico.

El sistema que nos interesa estudiar es inhomogéneo y no contamos con un volumen bien definido, por lo que las variables V, P dejan de ser variables termodinámicas apropiadas para este sistema. La inhomogeneidad hace que

no se entiendan bien estos sistemas; pero en este sistema que estudiamos y analizamos posteriormente además, implica de manera natural la aparición de *nuevas* variables termodinámicas de origen mecánico diferentes a la presión y al volumen que estamos acostumbrados a trabajar. El confinamiento es originado por un potencial armónico externo,

$$V_{ext}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_i) = \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \omega^2 r_i^2 \right),$$

el cual ocasiona que todas las partículas sientan una fuerza de atracción hacia el origen de esta trampa. La variable extensiva que se obtiene al estudiar este tipo de sistemas inhomogéneos es el inverso de la frecuencia de la trampa elevada al cubo (ω^{-3}). Esta variable cumple con todas las propiedades de extensividad al igual que el volumen, aunque no necesariamente tiene unidades de longitud al cubo como es de esperarse [13]. Igualmente, la presión no tiene las unidades de fuerza por unidad de área. Sin embargo como veremos más adelante, esta presión sigue teniendo el mismo significado físico que es el de mantener el equilibrio mecánico del sistema. Por lo anterior es que usamos la ecuación para la energía libre de Helmholtz en función de las nuevas variables mencionadas, de esta manera retomamos la variable que nos representa las fuerzas externas de confinamiento (V) sólo que ahora reescritas en términos de nuestra nueva fuerza de atrapamiento ($\mathcal{V} = \omega^{-3}$). Dadas estas circunstancias, en la siguiente sección tenemos que empezar nuestro estudio comprendiendo los orígenes de la energía libre de Helmholtz, así como recordarle al lector la forma que tiene y las variables de las que depende.

Lo escrito en el último párrafo, contrasta significativamente con lo que muchos autores han estado trabajando desde hace algunas décadas; en donde por poner un ejemplo, hacen uso de teorías como funcionales de la densidad para tratar fluidos no uniformes en donde la densidad depende de la posición al igual que en nuestro problema [14]; o de igual manera, de la energía libre de Helmholtz pero en función de las variables termodinámicas clásicas (presión y volumen) [15], lo que hace la diferencia con este trabajo.

2.1. Deducción de la Energía Libre de Helmholtz a partir de la Fórmula de Boltzmann para la Entropía

En la presente sección expondremos la parte medular en cuanto a la teoría se refiere, ya que en este trabajo se hace uso de la expresión para la energía libre de Helmholtz y el saber de donde se obtiene es importante para el entendimiento de esta nueva forma de tratar fluidos inhomogéneos.

Dicho lo anterior, partiremos del hecho de que la entropía de un sistema aislado y cerrado en equilibrio es proporcional al logaritmo del número total de microestados del sistema que corresponden a una distribución o macroestado que prevalece abrumadoramente sobre cualquier otra posible. La fórmula de Boltzmann de la entropía, constituye el resultado más grandioso de la mecánica estadística para sistemas en equilibrio, pues nos conecta el mundo microscópico el cual especificamos con microestados Ω , con el mundo macroscópico que está descrito mediante la entropía S ,

$$S = k \ln \Omega, \quad (2.1)$$

donde $k = 1.3806568 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ es la constante de Boltzmann y Ω representa el número total de microestados accesibles a un sistema que tiene energía E , número de partículas N y volumen V dado. Debido a que la entropía y el volumen (especialmente la entropía) son difíciles de controlar en el laboratorio e incluso conceptualmente, no son siempre las variables independientes más apropiadas, por eso es deseable encontrar una nueva función que involucre a la temperatura T en lugar de S como variable independiente.

Recordemos que la energía libre de Helmholtz es la transformada de Legendre de la energía que reemplaza la entropía por la temperatura como variable independiente ([16], p.15); esto es,

$$F = E - TS, \quad (2.2)$$

lo que significa que podemos alcanzar el principio de entropía máxima simplemente minimizando la energía libre; en otras palabras, se transforma el principio de entropía máxima en un principio de mínima energía libre [17].

Trabajaremos en el ensemble canónico, por lo que se considera al sistema de interés inmerso en un contenedor muy grande (reservorio), de manera que se tienen dos sistemas cuya combinación la supondremos aislada. Se

caracterizarán los microestados de estos dos sistemas combinados, los cuales estarán representados por (s, c) , donde s se refiere a los microestados del sistema de nuestro interés y c a los microestados del contenedor. Sea E_s la energía correspondiente al microestado s y \bar{E}_c la energía correspondiente al microestado c . Debido a que el sistema combinado está aislado, la energía total del sistema debe ser fija y se considerará igual a E_T [18]; es decir,

$$E_s + \bar{E}_c = E_T. \quad (2.3)$$

Para un microestado s dado del sistema, todos los microestados del sistema combinado que satisfacen la condición anterior (ec. 2.3) son visitados con la misma frecuencia. Entonces la frecuencia $f(E_s)$ de que el sistema visite s está dada por $\Gamma_c(E_T - E_s)$, el número de microestados combinados (s, c) que satisfacen la ecuación (2.3),

$$f(E_s) \sim \Gamma_c(E_T - E_s), \quad (2.4)$$

de manera que examinaremos esta expresión con más detalle. Debido a que $\Gamma_c(E_T - E_s)$ decrece tan rápidamente como crece E_s , es conveniente reescribirla en términos del logaritmo,

$$\Gamma_c(E_T - E_s) = \exp[\ln \Gamma_c(E_T - E_s)], \quad (2.5)$$

y haciendo uso de la ecuación (2.1),

$$\Gamma_c(E_T - E_s) = \exp[S_c(E_T - E_s)/k], \quad (2.6)$$

pero como estamos considerando que el contenedor es muy grande comparado con nuestro sistema, se cumple que la energía total del sistema es mucho mayor que la energía del sistema en cuestión ($E_T \gg E_s$), por lo que la entropía del contenedor $S_c(E_T - E_s)$ puede ser aproximada por los primeros dos términos de su desarrollo en series, ya que los demás términos nos representan las fluctuaciones del sistema,

$$\begin{aligned} S_c(E_T - E_s) &= S_c(E_T) + \left(\frac{\partial S_c(E_T)}{\partial E_T} \right) (-E_s) \\ &= S_c(E_T) - E_s/T. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Aquí se ha hecho uso de la primera ley de la termodinámica para escribir el valor de la temperatura para un sistema en equilibrio, de manera que sustituyendo la ecuación (2.7) en la expresión (2.6) se obtiene que,

$$\Gamma_c(E_T - E_s) \sim \exp[-E_s/kT], \quad (2.8)$$

donde se ha eliminado un término debido a que es una constante independiente de la energía del sistema E_s , de manera que la frecuencia con la que el sistema visita cada microestado s está dada por,

$$f(E_s) \sim \exp[-E_s/kT], \quad (2.9)$$

donde $\exp[-E_s/kT]$, es llamado el factor de Boltzmann. Este resultado muestra que no necesitamos saber algo sobre el contenedor excepto que este se mantiene a una temperatura T .

Finalmente, esta relación de proporcionalidad (ec. 2.9) la convertimos en una igualdad agregándole una constante de normalización,

$$f(E_s) = \exp[-E_s/kT]/Z, \quad (2.10)$$

donde el factor de normalización,

$$Z = \sum_s \exp[-E_s/kT], \quad (2.11)$$

es la llamada función de partición. Este postulado para sistemas combinados se ha transformado en el siguiente enunciado que involucra únicamente al sistema. *El sistema visita cada microestado con una frecuencia proporcional al factor de Boltzmann* [18].

Para encontrar la forma explícita para la energía libre de Helmholtz, tomaremos el promedio de las energías de los microestados visitados de acuerdo a la frecuencia encontrada anteriormente, esto es,

$$\bar{E} = \sum_s E_s \exp[-\beta E_s]/Z, \quad (2.12)$$

donde $\beta = 1/kT$. Esta última expresión (ec. 2.12) puede ser reescrita como,

$$\bar{E} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z). \quad (2.13)$$

Recordando nuevamente que la energía libre de Helmholtz es la transformada de Legendre de la energía (ec. 2.2),

$$\begin{aligned} \bar{E} &= F + TS \\ &= T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-F}{T} \right) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Comparando la última expresión de la ecuación (2.14) con la ecuación (2.13), la energía libre que se quiere encontrar debido a que contiene a la temperatura como variable independiente en lugar de la entropía, puede ser identificada como,

$$F = -kT \ln Z, \quad (2.15)$$

donde Z tiene la forma de la ecuación (2.11) y se conoce como la función de partición molecular, que depende del volumen a través de los valores de E , ([19] pp. 14-16), lo que implica que si conocemos Z tenemos a la mano todo lo necesario para conocer la termodinámica del sistema. La ecuación (2.15) puede ser considerada como la conexión del mundo microscópico el cual está representado con microestados Z y el mundo macroscópico que se encuentra descrito por F . En el límite clásico esta expresión se convierte en,

$$Z(T, V) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \int drdpe^{-\epsilon/kT}. \quad (2.16)$$

Podemos ver claramente que F es una función que depende de las variables termodinámicas comunes como son la temperatura (intensiva) y el número de partículas (extensiva); además, vemos que para el caso en que se tienen paredes rígidas y la energía total sea pura energía cinética (sin términos que dependan de la posición), el volumen aparece de manera natural como otra variable termodinámica extensiva ya que es igual a la integral sobre todo el espacio. Para el caso más general, en que la energía total contenga términos de interacción entre partículas y potenciales externos, evaluar la integral correspondiente se vuelve todo un reto.

Una vez que hemos deducido el valor de la energía libre $F(T, V, N)$, se puede calcular [20] la entropía S al igual que la presión P y el potencial químico μ a partir de F , para lo cual necesitamos sacar la derivada total a la ecuación (2.2),

$$dF = dE - TdS - SdT, \quad (2.17)$$

hacemos uso de la primera ley de la termodinámica y obtenemos la expresión para la energía libre,

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN, \quad (2.18)$$

de manera que la forma explícita para la entropía S , la presión P y el potencial químico μ , se obtienen a partir de las derivadas cruzadas,

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad (2.19)$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad (2.20)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}.$$

Es importante hacer notar que $F(T, V, N)$ puede ser considerado como un potencial termodinámico debido a que nos ofrece una descripción completa del estado termodinámico ([18] p.55).

Lo que hemos hecho hasta estos momentos es reescribir las ecuaciones que se encuentran en los libros clásicos de física estadística para dejar claro que una vez que tenemos la energía libre de cualquier sistema, podemos obtener toda la termodinámica de una manera sencilla. En las siguientes secciones haremos uso exhaustivo de este resultado para encontrar la termodinámica de diversos sistemas, con la diferencia de que trabajaremos con una nueva variable termodinámica; dicho de otro modo, para el caso en que tengamos a nuestro sistema inmerso en un potencial externo armónico, usaremos la frecuencia del potencial externo como variable extensiva en lugar del volumen, lo que nos conducirá a una descripción sencilla y con la cual encontraremos todas las propiedades del sistema sin necesidad de recurrir a aproximaciones, sino por el contrario, podremos obtener resultados analíticos de una forma fácil y sencilla de expresar.

2.2. Gas Ideal

Al estudiar un gas ideal se considera que las interacciones entre partículas son despreciables. En la primera parte se inicia con la expresión general para la energía libre de Helmholtz y se desarrolla la termodinámica clásica del gas ideal considerando que está confinada por paredes rígidas (de manera que se escribe el potencial que representa este tipo de confinamiento). En la segunda parte, se usa nuevamente la expresión para la energía libre, a diferencia de que ahora lo que limita al gas no son las paredes sino el potencial externo tipo oscilador armónico. Como veremos más adelante, esto nos lleva a una concordancia con los resultados clásicos ya conocidos.

2.2.1. Energía Libre de Helmholtz del Gas Ideal con Paredes Rígidas

Un *gas ideal* se define como aquel que obedece la ecuación de estado,

$$PV = NkT, \quad (2.21)$$

donde P es la presión del gas, V el volumen que lo contiene, N el número de partículas que hay dentro del volumen del contenedor, k la constante de Boltzmann y T la temperatura. Debido a que no se pueden eliminar las interacciones entre las partículas, en la realidad no existe el gas ideal, pero este concepto es de gran utilidad debido a que todos los gases reales se comportan como gases ideales a temperatura suficientemente grande y densidad muy baja. Es común dar el nombre de *variables termodinámicas* del sistema a cantidades como P, V y T [11].

Por lo dicho anteriormente, consideramos un sistema físico compuesto de N partículas idénticas confinadas en el espacio por un volumen V . En un caso típico, N es un número extremadamente grande ($\approx 10^{23}$); debido a esto, es común llevar a cabo un análisis en el llamado *límite termodinámico*, esto es, $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$, tal que la razón $\frac{N}{V}$, que representa la densidad de partículas ρ , sea finita y permanezca fija. En este límite, las propiedades *extensivas* del sistema se vuelven directamente proporcionales al tamaño del sistema, es decir, proporcionales al número de partículas N o al volumen V , mientras que las propiedades *intensivas* se vuelven independientes de este. La densidad de partículas sigue siendo un parámetro importante para todas las propiedades físicas de cualquier sistema.

En su forma más general el hamiltoniano de cualquier sistema tiene la siguiente forma,

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + V_{int}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + V_{ext}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (2.22)$$

pero como en esta sección se trabajará con un *gas ideal*, la parte que no se considera es el potencial de interacción entre partículas ($V_{int}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = 0$). Recordemos que para el caso en que el fluido se encuentra confinado por paredes rígidas, las fuerzas externas están representadas por las paredes de la caja que hacen el papel del potencial externo y son las responsables de que

exista un volumen bien definido,

$$V_{ext}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_i), \quad (2.23)$$

pero el potencial externo debe de cumplir con la siguiente expresión (ec. 2.24) para poder decir que es una caja con paredes rígidas; es decir, las partículas no pueden ir más allá del límite establecido por este potencial,

$$v_{ext}(\mathbf{r}_i) = \begin{cases} 0 & \text{si } \mathbf{r}_i \in \text{Volumen} \\ \infty & \text{si } \mathbf{r}_i \notin \text{Volumen} \end{cases}, \quad (2.24)$$

por lo que la función de partición que depende de la energía cinética y el potencial externo se puede expresar como,

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^3\mathbf{r}_1 \dots \int d^3\mathbf{r}_N \int d^3\mathbf{p}_1 \dots \int d^3\mathbf{p}_N \times \\ &\times \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \beta \sum_{i=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_i) \right], \\ &= \left(\frac{1}{h^{3N} N!} \int d^3\mathbf{p}_1 \dots \int d^3\mathbf{p}_N \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right] \right) \times \\ &\times \int d^3\mathbf{r}_1 \dots \int d^3\mathbf{r}_N \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_i) \right]. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Haciendo uso de la expresión para el potencial externo (ec. 2.24), el término que se encuentra fuera del paréntesis en la última ecuación (ec. 2.25) se puede reescribir como,

$$\begin{aligned} \prod_{i=1}^N \int d^3\mathbf{r}_i \exp[-\beta v_{ext}(\mathbf{r}_i)] &= \prod_{i=1}^N \int_{-L/2}^{L/2} dx \int_{-L/2}^{L/2} dy \int_{-L/2}^{L/2} dz = \\ &= V^N, \end{aligned} \quad (2.26)$$

para poder realizar esta integral, se hizo uso del hecho que las partículas tienen una probabilidad cero de encontrarse fuera de la caja (ver ec. 2.24), esto debido a la forma que tiene el potencial, pues prohíbe que las partículas se encuentren fuera del recipiente que es una caja de paredes rígidas con

lados de magnitud L . Por lo anterior, la ecuación (2.25) tiene una forma más compacta,

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \left(\int d^3 \mathbf{p}_1 \dots \int d^3 \mathbf{p}_N \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right] \right) V^N, \quad (2.27)$$

por otra parte, la integral que se encuentra ahora entre paréntesis tiene la forma de una integral Gaussiana, por lo que se puede reescribir como,

$$\prod_{i=1}^N \int d^3 \mathbf{p}_i \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right] = \left[\left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^N, \quad (2.28)$$

de esta forma, la función de partición para el caso del gas ideal (ec. 2.25) toma una forma sencilla,

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^N, \quad (2.29)$$

donde es fácil reconocer el término correspondiente a la longitud de onda térmica de De Broglie,

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}. \quad (2.30)$$

Antes de continuar, es bueno recordar que para el caso en que se tiene una cantidad cualquiera x cuyo valor es muy grande, se puede hacer uso de la aproximación de Stirling definida por la siguiente igualdad,

$$\ln x! = x \ln x - x. \quad (2.31)$$

Para el caso del gas ideal el número de partículas que se consideran es muy grande ($\approx 10^{23}$). La energía libre de Helmholtz se obtiene al sustituir la función de partición (ec. 2.29) en la expresión (2.15); esto es,

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z \\ &= -kT \ln \left\{ \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \right\} \\ &= -NkT \left\{ \ln \left(\frac{V}{\lambda^3} \right) - N \ln N + N \right\} \\ &= -NkT \left\{ \ln \left(\frac{V}{N} \frac{1}{\lambda^3} \right) + 1 \right\}, \end{aligned} \quad (2.32)$$

Donde se ha hecho uso de las ecuaciones (2.30) y (2.31) para escribir el resultado final. Aquí es bueno señalar que la energía libre es extensiva al igual que el número de partículas, de manera que podemos escribir la ecuación (2.32) en una forma general,

$$F = Nf\left(\frac{V}{N}, T\right), \quad (2.33)$$

una variable extensiva dividida por otra variable extensiva, da como resultado una variable intensiva, lo que implica que la expresión $\frac{F}{N}$ es intensiva y finita; es decir, no puede depender del tamaño del sistema, esto nos lleva a la conclusión de que $\frac{V}{N}$ sea finita debido a que f lo es. Se plantea esta situación debido a que con esto se recupera automáticamente el llamado *límite termodinámico* mencionado al inicio de esta sección, ya que en este límite tanto $N \rightarrow \infty$ como $V \rightarrow \infty$, pero la razón $\frac{V}{N}$ es finita tal como quedó establecido con la ecuación (2.33).

De la expresión (2.32) y ayudados de la ecuación (2.20), podemos obtener la variable conjugada al volumen (que es la presión del gas ideal),

$$\begin{aligned} P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} \\ &= \frac{NkT}{V}, \end{aligned} \quad (2.34)$$

este resultado es de esperarse pues se trabajó con la situación física que corresponde al gas ideal. De igual manera la entropía del sistema se obtiene a partir de la ecuación (2.19),

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} \\ &= Nk \left\{ \ln \left(\frac{V}{N} \frac{1}{\lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right\} \end{aligned} \quad (2.35)$$

por lo que obtener el valor de la energía total es cosa fácil, ya que ayudados de la ecuación (2.2), la energía se obtiene simplemente sumando la ecuación (2.32) con la ecuación (2.35) multiplicada por la temperatura T del sistema en equilibrio, lo que nos da la expresión ya conocida para la energía del gas ideal,

$$E = \frac{3}{2}NkT. \quad (2.36)$$

Ya se ha escrito mucho sobre la ecuación de estado para el gas ideal, es por eso que únicamente diré que un gas ideal no podría convertirse en líquido o sólido por mucho que se enfriara o comprimiera; es decir, esta ecuación no admite fases condensadas. Lo anterior obligó a gente como J. D. van der Waals a generalizar esta ecuación, aunque dejaremos este estudio para sección posteriores.

2.2.2. Energía Libre de Helmholtz del Gas Ideal Inmerso en un Potencial Armónico Externo

Si se tiene un fluido inmerso en un campo externo, esto implica que el fluido deja de ser homogéneo. En esta sección se presenta el caso en que se tiene un gas ideal confinado en un potencial armónico externo lo que implica que el fluido se hace inhomogéneo; además, se introducirá la parte más importante de la presente tesis al hacer uso de lo que llamaremos el *volumen armónico* ($\mathcal{V} = \omega^{-3}$) como variable independiente de la energía libre. Al hacer este cambio, la variable conjugada que llamaremos *presión armónica* \mathcal{P} , queda en términos de nuestra nueva variable \mathcal{V} y estos resultados nos serán de gran utilidad debido a que el objetivo de este trabajo es encontrar regiones de coexistencia y por lo tanto para el caso diluido, por muy complicado que sea nuestro sistema, debe de cumplir con estos límites.

Por tratarse de un gas ideal, se sigue despreciando la parte de interacción entre partículas del sistema, por lo que el Hamiltoniano sólo contiene los términos correspondientes a la energía cinética total del sistema y la energía potencial correspondiente al campo externo; es decir, tiene la siguiente forma,

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V_{ext}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (2.37)$$

donde el potencial externo como ya se dijo, es un potencial cuadrático tipo oscilador armónico, de manera que cada partícula del fluido, por separado siente una fuerza hacia el centro de la trampa, por lo que este potencial se expresa de manera sencilla,

$$V_{ext}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \omega^2 \mathbf{r}_i^2. \quad (2.38)$$

Una vez que se tienen identificados todos los términos correspondientes al Hamiltoniano del sistema, la función de partición (ec. 2.16) se escribe en

forma explícita de la siguiente manera,

$$\begin{aligned}
 Z = & \left(\frac{1}{h^{3N} N!} \int d^3 \mathbf{p}_1 \dots \int d^3 \mathbf{p}_N \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right] \right) \times \\
 & \times \int d^3 \mathbf{r}_1 \dots \int d^3 \mathbf{r}_N \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \omega^2 \mathbf{r}_i^2 \right], \quad (2.39)
 \end{aligned}$$

el término que está fuera del paréntesis del lado derecho, corresponde a la integral sobre todas las posiciones de cada partículas que siente el campo externo. Debido a que se considera que el campo es isotrópico, la integral se simplifica bastante,

$$\int d^3 \mathbf{r}_1 \dots \int d^3 \mathbf{r}_N \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \omega^2 \mathbf{r}_i^2 \right] = \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} d^3 \mathbf{r}_i \exp \left[-\beta \frac{1}{2} m \omega^2 \mathbf{r}_i^2 \right]. \quad (2.40)$$

Para poder realizar esta integral, estamos suponiendo que las partículas tienen una probabilidad distinta de cero de encontrarse en infinito, aunque sabemos que físicamente esto es poco probable pues la trampa se encargará de hacer regresar a las partículas al centro de la misma; este es un punto importante de mencionar, pues difiere totalmente del caso presentado anteriormente donde las partículas estaban restringidas a estar dentro de una caja. Para simplificar los cálculos, se hará uso de los resultados de la subsección anterior (ec. 2.28) ya que la integral es la misma que en este caso. Finalmente, la función de partición correspondiente a este sistema tiene la forma,

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{2\pi k T}{m \omega^2} \right)^{\frac{3N}{2}}, \quad (2.41)$$

sustituyendo esta función de partición en la ecuación para la energía libre de Helmholtz (ec. 2.15), vemos que tiene una forma simple, aunque todavía es necesario hacer algunas simplificaciones y reacomodar términos para que

tengamos la expresión en una forma sencilla de explicar,

$$\begin{aligned}
 F &= -kT \ln \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{2\pi kT}{m\omega^2} \right)^{\frac{3N}{2}}, \\
 &= -kT \left\{ -N \ln N + N + N \ln \left(\frac{2\pi mkT}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} + N \ln \left(\frac{2\pi kT}{m\omega^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right\}, \\
 &= -NkT \left[\ln \frac{\omega^{-3}}{N} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^3 + 1 \right], \tag{2.42}
 \end{aligned}$$

para obtener el resultado final se ha hecho uso de la aproximación de Stirling. Para mejorar un poco la forma que tiene esta última expresión, hacemos el cambio de variable,

$$\tau(T) = \frac{\hbar}{kT}, \tag{2.43}$$

donde, $\tau(T)$ es función de la temperatura y lo llamamos "tiempo de *de Broglie*". Con este cambio de variable la ecuación (2.42) queda escrita de una forma muy similar a la ecuación (2.32), sólo que en función de nuevas variables,

$$F = -NkT \left[\ln \frac{\mathcal{V}}{N} \frac{1}{\tau^3} + 1 \right] \tag{2.44}$$

donde \mathcal{V} es el volumen armónico definido al inicio de esta sección.

Al igual que en la subsección anterior, es bueno recordar que la energía libre debe ser extensiva al igual que el número de partículas y por lo tanto se puede escribir de manera general como,

$$F = Nf \left(\frac{\mathcal{V}}{N}, T \right), \tag{2.45}$$

lo implica que la expresión $\frac{F}{N}$ es intensiva y no puede depender del tamaño del sistema. Otra implicación que tiene este resultado es que \mathcal{V} debe ser una variable extensiva. Aunque no es importante que \mathcal{V} tenga unidades de volumen debido a que es una variable mecánica propia de este sistema, si se debe cumplir que sea extensiva y que el producto $\mathcal{P}\mathcal{V}$ tenga unidades de energía [13], cosa que concuerda perfectamente con nuestros resultados.

En el límite en que $N \rightarrow \infty$ y $\mathcal{V} \rightarrow \infty$, la razón $\frac{\mathcal{V}}{N}$ es finita, por lo que se recupera automáticamente el llamado *límite termodinámico* pero en términos del volumen armónico.

El equivalente a la ecuación (2.18), pero en términos de las variables \mathcal{P} y \mathcal{V} toma la forma,

$$dF = -SdT - \mathcal{P}d\mathcal{V} + \mu dN, \quad (2.46)$$

a partir de esta ecuación se pueden encontrar las variables termodinámicas tales como la variable conjugada al volumen armónico que llamamos presión armónica, la entropía y el potencial químico.

Para completar el estudio termodinámico de este sistema, encontramos el valor de la presión armónica que tiene la forma,

$$\mathcal{P} = - \left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{V}} \right)_{N,T} \quad (2.47)$$

$$= \frac{NkT}{\mathcal{V}} \quad (2.48)$$

y de la misma forma, el valor para la entropía,

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,\mathcal{V}} \\ &= Nk \left\{ \ln \frac{\mathcal{V}}{N} \frac{1}{\tau^3} + 4 \right\} \end{aligned} \quad (2.49)$$

recordemos que ayudados de la ecuación (2.2), se puede haya el valor correspondiente a la energía,

$$E = 3NkT. \quad (2.50)$$

Por último y sólo para aplicaciones futuras, vemos que combinando las ecuaciones 2.47 y 2.50, se puede poner a la presión armónica en términos de la energía total del sistema,

$$\mathcal{P} = \frac{1}{3} \tilde{\rho} \epsilon,$$

donde se ha usado la notación $\epsilon = \frac{E}{N}$ y $\tilde{\rho} = \frac{N}{\mathcal{V}}$, esta última será llamada la densidad armónica para usos futuros.

Más adelante veremos la importancia de que la presión (armónica) sea una función lineal de la densidad (armónica) para el límite muy diluido. Por el momento vale la pena que se tenga en mente esta relación para que al final comparemos con los resultados a muy bajas densidades del sistema que es de nuestro interés en este trabajo.

2.3. van der Waals

2.3.1. Ecuación de Estado de van der Waals

Básicamente cualquier potencial de interacción se compone de dos partes; una de estas es la parte atractiva de la energía potencial originada por la polarización eléctrica mutua de las dos moléculas y la otra sería la parte repulsiva, debido al traslape entre las nubes electrónicas de las moléculas.

Lo que quiso Johannes Diderik van der Waals fue proponer una ecuación de estado para gases diluidos pero a diferencia de la ecuación de estado para el gas ideal, ésta incorpora los efectos de las interacciones moleculares. De esta manera, él idealizó las interacciones (atracción-repulsión), aproximando la parte repulsiva por una repulsión infinita tipo esfera dura. Desde este punto de vista, el sistema se ve como un sistema compuesto de esferas duras de diámetro d , envueltas por un campo de fuerzas atractivas.

El efecto principal de las esferas duras, podría ser el evitar la presencia de cualquier otra molécula en un cierto volumen centrado en alguna molécula. Si $v = \frac{V}{N}$ es el volumen total ocupado por una sustancia, el efecto del volumen disponible a una de sus moléculas sería más pequeño que v por la totalidad de tal volumen excluido, el cual es una constante dependiente del diámetro molecular y del número de moléculas presentes,

$$v_{ef} = v - b, \quad (2.51)$$

conde b es una constante característica de la sustancia en discusión del orden del tamaño de los átomos.

El efecto cualitativo de la parte atractiva de la energía potencial es una tendencia del sistema a formar un estado ligado. Si la atracción es suficientemente fuerte, el sistema existirá en un estado ligado de N cuerpos, el cual no requerirá de paredes externas para contenerse. Entonces se considera que la atracción produce un decremento en la presión que el sistema ejerce sobre las paredes externas. La cantidad de decremento es proporcional al número de pares de moléculas, que se mantienen en el intervalo de interacción, en una capa cercana a la pared. De una forma tosca, esto es proporcional a $\frac{N^2}{V^2}$. Debido a que N y el intervalo de interacción son constantes, la presión verdadera P del sistema puede ser descompuesta en dos partes,

$$P = P_{kin} - \frac{a}{v^2}, \quad (2.52)$$

donde a es otra constante característica del sistema y P_{kin} está definida por la misma ecuación.

La hipótesis de van der Waals es para un mol de sustancia,

$$v_{ef} P_{kin} = RT, \quad (2.53)$$

entonces la ecuación de estado tiene la forma,

$$(v - b) \left(P + \frac{a}{v^2} \right) = RT, \quad (2.54)$$

esta es la ecuación de estado de van der Waals ([11] p.40).

2.3.2. Energía Libre de Helmholtz de un gas de van der Waals

La Energía Libre de Helmholtz $F(T, V, N)$ para un gas de Van der Waals está dada por,

$$F = -NkT \left\{ \ln \left(\frac{V - Nb}{N\lambda^3} \right) + 1 \right\} - aN \frac{N}{V}, \quad (2.55)$$

donde N es el número de partículas, k es la constante de Boltzmann, T la temperatura, λ la longitud de onda térmica de De Broglie, el parámetro b mide el volumen excluido por partícula y a la interacción intermolecular. La medida de b resulta que depende del volumen V y de la presión P . La entropía está dada por la ecuación (2.19),

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}, \\ &= Nk \left\{ \ln \left(\frac{V - Nb}{N\lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right\}, \end{aligned} \quad (2.56)$$

de igual forma, la presión está dada por la ecuación (2.20),

$$\begin{aligned} P &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}, \\ &= \frac{NkT}{V - Nb} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2, \end{aligned} \quad (2.57)$$

que en términos de la densidad ρ , la presión se puede reescribir de la siguiente manera ,

$$P = \frac{\rho kT}{1 - \rho b} - a\rho^2, \quad (2.58)$$

que es la ecuación de estado para un gas de van der Waals. A continuación reescribiremos la presión en términos de la energía y para esto sabemos que en el caso de un gas ideal la energía está dada por la ecuación (2.2),

$$\begin{aligned} E &= F + TS, \\ &= \frac{3}{2}NkT - aN\frac{N}{V}, \end{aligned} \quad (2.59)$$

esto nos ayudará a tener una expresión analítica de la presión en términos de la energía para el gas de van der Waals. Si la ecuación (2.59) la dividimos por el número de partículas N , podemos reescribir esta energía como,

$$\epsilon = \frac{3}{2}kT - a\rho, \quad (2.60)$$

donde $\epsilon = \frac{E}{N}$. De la ecuación que tenemos para la presión en términos de la densidad (ec. 2.58), podemos despejar kT y sustituirla en la ecuación para la energía (ec. 2.60), con el fin de obtener la energía en términos de la presión P y de la densidad ρ , es decir, se obtiene la siguiente ecuación,

$$\frac{2}{3}(\epsilon + a\rho) = \left(\frac{1}{\rho} - b\right)(P + a\rho^2), \quad (2.61)$$

o lo que es igual, la presión en términos de la energía y la densidad,

$$P = \frac{2\rho(\epsilon + a\rho)}{3(1 - \rho b)} - a\rho^2, \quad (2.62)$$

para el caso en que las constante a y b sean cero, recuperamos el resultado de gas ideal, tal y como debe ocurrir.

2.4. Partículas con interacción tipo Lennard-Jones inmersas en una trampa armónica

Después de haber dado una revisión general con algunos ejemplos clásicos, la presente sección resulta ser la parte teórica más importante del presente

trabajo, debido a que en lugar del volumen (V), usaremos la variable extensiva adecuada a este sistema, que es la frecuencia de la trampa ($\mathcal{V} = \omega^{-3}$). La frecuencia está relacionada con la ley de Hooke por medio de $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$, donde k es la constante del resorte y m la masa de los átomos, esto origina que las partículas sientan una fuerza que las atrae hacia el centro de la trampa y es por eso que decimos que las partículas se encuentran atrapadas en un potencial tipo oscilador armónico. Hacemos uso de potenciales armónicos debido a su relevancia en experimentos recientes.

Haciendo uso de este volumen armónico, podemos encontrar la variable termodinámica intensiva equivalente a la presión con ayuda de la ecuación (2.20). Una vez teniendo estas dos variables podemos deducir toda la termodinámica del sistema. Otra cosa importante a considerar es que con este nuevo formalismo podemos estudiar fluidos en presencia de potenciales externos de una manera sencilla, es por eso que en nuestro trabajo aparte de considerar la interacción entre partículas, la cual supondremos que es tipo Lennard-Jones, podemos considerar que se encuentran confinadas en este potencial armónico externo. La idea de hacer este cambio de variable, tiene sus inicios en un artículo de Romero-Rochín y Bagnato [13], donde discuten las propiedades termodinámicas de un gas de bosones atrapados en un potencial armónico.

Para encontrar la termodinámica de este sistema, introducimos la frecuencia como una nueva variable extensiva e independiente en la Energía Libre de Helmholtz, porque es la variable termodinámica que aparece de forma natural,

$$F(T, V, N) \rightarrow F(T, \omega^{-3}, N), \quad (2.63)$$

y el Hamiltoniano $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ del sistema está definido con cada uno de los términos que se usaron en la dinámica molecular reversible y cuyos detalles se expondrán en la siguiente sección, así pues,

$$F(T, \mathcal{V}, N) = -kT \ln Z, \quad (2.64)$$

donde,

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}. \quad (2.65)$$

El hamiltoniano con todos los términos tiene la siguiente forma,

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = K_{cin} + V_{L-J} + V_{ext}, \quad (2.66)$$

donde K_{cin} es la energía cinética,

$$K_{cin} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}, \quad (2.67)$$

V_{L-J} es el potencial de interacción entre partículas tipo Lennard-Jones,

$$V_{L-J} = \sum_{i<j} v(r_{ij}) = \sum_{i<j} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.68)$$

y V_{ext} es el potencial externo tipo oscilador armónico,

$$V_{ext} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \omega^2 \mathbf{r}_i^2, \quad (2.69)$$

considerando lo anterior, podemos encontrar la variable presión armónica en términos de la variable volumen armónico (ver ec. 2.46),

$$\mathcal{P} = - \left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{V}} \right)_{N,T}, \quad (2.70)$$

donde,

$$F = -NkT \ln \left\{ \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \exp \left[-\beta \left(K_{cin} + V_{L-J} + \frac{1}{2} m \omega^2 \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i^2 \right) \right] \right\}, \quad (2.71)$$

aquí podemos ver que la frecuencia aparece como una variable natural del sistema, de manera que podemos derivar sin problema alguno para encontrar que la expresión final para la presión en estas nuevas variables está dada por,

$$\mathcal{P} = \frac{2}{3} \omega^3 \langle V_{ext} \rangle. \quad (2.72)$$

Es posible escribir esta última ecuación (ec. 2.72) en términos del potencial interno de interacción entre partículas usando el Teorema del virial, el cual matemáticamente se expresa como,

$$2 \langle K \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial V_T}{\partial \mathbf{r}_i} \right\rangle, \quad (2.73)$$

donde $\langle K \rangle$ representa el promedio de la energía cinética del sistema y V_T la energía potencial total del mismo, que a su vez se divide en energía potencial de interacción entre partículas y la energía potencial externa debido a la presencia del campo externo,

$$V_T = V_{int}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + V_{ext}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (2.74)$$

de manera que la ecuación (2.73) escrita de manera explícita, tiene la forma,

$$\begin{aligned} 2 \langle K \rangle &= \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial V_{int}}{\partial \mathbf{r}_i} \right\rangle + \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial V_{ext}}{\partial \mathbf{r}_i} \right\rangle, \\ &= \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial V_{int}}{\partial \mathbf{r}_i} \right\rangle + \left\langle \sum_{i=1}^N m\omega^2 \mathbf{r}_i^2 \right\rangle, \\ &= \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial V_{int}}{\partial \mathbf{r}_i} \right\rangle + 2 \langle V_{ext} \rangle, \end{aligned} \quad (2.75)$$

haciendo uso de este resultado sumamente importante, vemos que la ecuación (2.72) queda escrita de una manera simple,

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= \frac{2}{3} \omega^3 \langle K \rangle - \frac{1}{3} \omega^3 \left\langle \sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \frac{\partial V_{L-J}(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \right\rangle, \\ &= \omega^3 NkT - \frac{\omega^3}{3} \left\langle \sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \frac{\partial V_{L-J}(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \right\rangle, \end{aligned} \quad (2.76)$$

la cual tiene una forma idéntica a la ecuación del virial para la presión hidrostática si uno cambia ω^{-3} por el volumen V de un fluido confinado por paredes rígidas (recordemos que el virial es el primer momento de la fuerza). Además, en el límite de partículas no interactuantes, el potencial de interacción no existe y por lo tanto obtenemos el resultado clásico, es decir, la ecuación de estado del gas ideal,

$$\mathcal{P}V = NkT. \quad (2.77)$$

2.5. Significado Físico de la Presión Armónica

Para el caso en que tenemos un fluido homogéneo la condición de equilibrio mecánico es que la presión P sea la misma (constante) en todas parte

del fluido. Ahora bien, lo que debemos tener en mente es que el fluido en la trampa armónica no es homogéneo; es decir, la densidad depende de la posición $\rho = \rho(r)$, lo que origina que la condición de equilibrio mecánico esté ahora determinada por el tensor de esfuerzos \tilde{P} .

En un fluido inhomogéneo la condición de equilibrio mecánico está definida en términos de la ecuación de balance de fuerzas [21, 22],

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \tilde{P}(\mathbf{r}) &= -\mathbf{f}_{ext} \\ &= \rho(\mathbf{r}) \nabla V_{ext}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.78)$$

el tensor de esfuerzos nos representa una fuerza tal que si tomamos un elemento infinitesimal de volumen del fluido, \tilde{P} es la fuerza que el resto del fluido ejerce sobre el elemento que consideramos, por unidad de área y $\mathbf{f}_{ext}(\mathbf{r})$ es la fuerza externa que se ejerce sobre el fluido por unidad de volumen, es decir, la fuerza externa que ejerce la trampa armónica por unidad de volumen sobre el fluido; además, para nuestro caso la forma que tiene \mathbf{f}_{ext} es la siguiente,

$$\mathbf{f}_{ext}(\mathbf{r}) = \rho(r) m\omega^2 \mathbf{r}. \quad (2.79)$$

Por simetría, el tensor de esfuerzos \tilde{P} debe tener la siguiente forma,

$$\tilde{P}(\mathbf{r}) = P_N(r) \hat{r}\hat{r} + P_T(r) (\hat{\theta}\hat{\theta} + \hat{\phi}\hat{\phi}), \quad (2.80)$$

donde los vectores unitarios corresponden a vectores en coordenadas esféricas. No existen términos en los elementos de la diagonal, debido a que si existieran, estos ocasionarían que el fluido fluyera, por lo que sustituyendo las ecuaciones (2.79) y (2.80) en la ecuación de balance (2.78), se obtiene,

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= \frac{\omega^3}{3} \int (P_N(r) + 2P_T(r)) d^3r \\ &= \omega^3 \int d^3r \frac{1}{3} Tr \tilde{P}(r). \end{aligned} \quad (2.81)$$

El significado físico de la presión armónica es claro con esta última ecuación. La presión armónica no es solamente el análogo a la presión hidrostática en un fluido uniforme, sino que también tiene el mismo significado físico. La presión armónica, es proporcional a la fuerza que el fluido ejerce contra el mismo y contra la trampa para alcanzar el equilibrio mecánico. Para sistemas uniformes confinados con paredes rígidas, $\frac{1}{3} Tr \tilde{P}(r) = P$, esto es el equivalente de la presión hidrostática.

El hecho de que la presión armónica no tenga unidades de fuerza por unidad de área es irrelevante, al igual que el volumen armónico no tiene unidades de volumen. Lo importante es que el producto, como cualquier otro par de variables termodinámicas canónicas conjugadas, tenga unidades de energía.

A temperatura T , el volumen efectivo que el fluido ocupa puede estimarse, considerando que las partículas a lo más pueden ir a una distancia tal que su energía cinética total sea igual a la energía potencial de la trampa,

$$kT \approx m\omega^2 r^2, \quad (2.82)$$

por lo que el volumen efectivo queda de la siguiente manera,

$$V_{eff} \equiv \int_{eff} d^3r \approx \frac{4}{3}\pi \left(\frac{kT}{m\omega^2} \right)^{3/2}, \quad (2.83)$$

de igual manera, podemos hablar de una presión efectiva,

$$\mathcal{P}_{eff} = \frac{\mathcal{P}}{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{kT}{m} \right)^{3/2}} = - \frac{\omega^3 \int d^3r \frac{1}{3} T r \tilde{P}(\tau)}{V_{eff}}, \quad (2.84)$$

la cual sorprendentemente tiene unidades de presión.

Por lo tanto \mathcal{P}_{eff} es la fuerza total promedio por unidad de área que el fluido ejerce en la dirección radial para equilibrar la fuerza externa (presión mecánica).

Podemos concluir que \mathcal{P} es realmente una presión en términos de nuestra nueva variable volumen porque tiene el efecto de una presión mecánica y es la variable termodinámica responsable del equilibrio mecánico. Aunque tiene unidades distintas, su significado físico es el mismo que el de la presión que conocemos comúnmente.

Capítulo 3

Transición de fase de un fluido en una trampa armónica

En 1993 Levesque y Verlet [23] desarrollaron un algoritmo aritmético basado en números enteros como variables en lugar de números reales para hacer simulaciones numéricas (Dinámica Molecular, DM) de fluidos clásicos. Esta DM mantiene la simetría temporal de las ecuaciones de Newton debido a que no existen errores de redondeo por el uso de los números enteros. Este algoritmo tiene la gran ventaja de que conserva con toda exactitud el momento total del sistema y esto nos ofrece la garantía teórica de que no existe flujo de la energía total (la energía se conserva), es por esto que algunos autores optaron por llamarla Dinámica Molecular Reversible (DMR) [24].

El sistema que se modela con esta DMR, es un conjunto de partículas que interactúan entre ellas con un potencial aditivo por pares tipo Lennard-Jones,

$$v_{L-J}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.1)$$

esto es, la energía total de interacción de los N átomos es una suma de las contribuciones aisladas entre dos cuerpos. Este potencial contiene términos repulsivos de corto alcance que previenen que el fluido se colapse consigo mismo, mientras que una parte atractiva de largo alcance previene la desintegración del fluido (en ausencia de un contenedor). Además, estas partículas se encuentran atrapadas por medio de un potencial externo que tiene la forma de oscilador armónico,

$$v_{ext}^j = \frac{1}{2} m \omega^2 \mathbf{r}_j^2, \quad (3.2)$$

es decir, cada partícula siente una fuerza dada por este potencial que la jala hacia el centro de la trampa, por lo que esta fuerza no permite que las partículas se escapen. Este tipo de potenciales cuadráticos son los que se usan experimentalmente para atrapar átomos en una trampa magnética. El campo magnético cuadrupolar puede ser generado, tanto por electroimanes con base de hierro como por solenoides. El confinamiento se logra gracias a que las partículas tienen un espín muy fuerte y por efecto Zeeman, este espín se alinea con el campo magnético, ocasionando que las partículas se desplacen hacia el mínimo de la trampa generada por el campo magnético cuadrupolar.

3.1. Parte Técnica y Resultados de la Tesis

Una vez implementado el programa, vamos a examinar los datos de entrada que necesita el programa: primeramente es necesario el número de partículas con las que se hará la DMR, el cual debe ser múltiplo de $N = 4n^3$ con n entero, debido a que cada partícula se coloca inicialmente sobre una red *fcc* (face centered cubic, por sus siglas en ingles), por lo que cada red unitaria tiene cuatro partículas. En este trabajo consideramos el valor de $n = 8$; es decir, el número total de partículas con las que se hace la DMR es de $N = 2048$ partículas. Otro dato de entrada es la densidad inicial ρ del sistema, que sirve para definir el ancho de la arista de la red *fcc* inicial y como unidad de longitud,

$$\left[L = \left(\frac{N}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \right].$$

El valor de esta densidad lo tomamos desde $\rho = 0.75$ hasta $\rho = 0.95$, esto con el fin de conseguir las condiciones iniciales necesarias para tener la energía total bien determinada y poder generar curvas isoenergéticas. También es importante darle el tamaño o magnitud del paso temporal adimensional H . El valor óptimo de H debe tomarse con cuidado. Este debe ser lo suficientemente grande para poder muestrear la mayor cantidad de espacio fase que sea posible; sin embargo, debe ser pequeño comparado con el tiempo medio entre las colisiones moleculares. Un valor aceptable es $H = 0.0046188$, debido a que es adecuado para el estudio de fluidos con interacción por pares tipo Lennard-Jones como el argón. Recordemos que el tiempo H tiene unidades

adimensionales,

$$\left(H = \frac{\Delta t}{\sigma \sqrt{m/\epsilon}} \right).$$

Para el gas de argón se usa la masa de este $m = 39.948 \text{ g/mol}$, la distancia al cero en el potencial L-J $\sigma = 3.405 \times 10^{-8} \text{ cm}$, la energía en el mínimo del potencial de interacción $\epsilon/k_B = 120 \text{ K}$, la constante de Boltzmann $k_B = 1.381 \times 10^{-16} \text{ erg/molécula} \cdot \text{K}$ y el número de Avogadro $N_A = 6.0221367 \times 10^{23} \text{ molécula/mol}$. Sustituyendo estos datos en la ecuación anterior, nos da lapsos temporales de aproximadamente $\Delta t \sim 10^{-14} \text{ segundos}$, o lo que es igual, 10 femtosegundos [25].

El parámetro que define que tan abierta o cerrada está la trampa es la frecuencia de la misma, que se relaciona con la ley de Hooke mediante $\omega = \sqrt{k}$, donde se ha supuesto que la masa de las partículas es igual a uno (normalizada); por lo tanto, lo que necesitamos para variar el ancho de la trampa es variar la constante k . Los valores de k usados en este trabajo van desde $k = 0.0003$ para el límite muy diluido, hasta $k = 0.4$ para el límite de densidades altas y energías bajas. Al igual que en la parte teórica, usaremos la densidad armónica ($\tilde{\rho} = N\omega^3 = \frac{N}{V}$) para describir la concentración del fluido, la densidad armónica $\tilde{\rho}$ es importante porque todas las graficas de estudio son función de esta variable.

Para fijar la energía total que tendrá el sistema, a cada partícula le asignamos una velocidad inicial determinada por una distribución gaussiana de velocidades de ancho v_0 , de manera que el ancho de la distribución gaussiana es uno de los parámetros de entrada más importantes que requiere el programa. Las energías a las que trabajamos varían desde $\epsilon = -3.5$ hasta $\epsilon = 3.5$, de manera que se tienen que controlar el parámetro v_0 , al igual que la densidad inicial ρ más convenientes para poder obtener los valores específicos de la energía total del sistema que se quiere obtener.

Otros de los parámetros iniciales que necesita el programa son los que nos definen el tiempo total de duración de la dinámica molecular. Es necesario especificar los pasos temporales en los que relaja el sistema, los cuales son del orden de tres mil hasta el orden de aproximadamente cuatro millones de pasos temporales dependiendo de la zona de estudio, ya que en la zona de muy baja densidad, las partículas tardan mucho tiempo en oscilar en la trampa y esto ocasiona que los tiempos entre choque y choque aumenten de manera significativa.

De acuerdo a la Física Estadística, cuando el sistema se encuentra en

equilibrio termodinámico existen fluctuaciones del orden de $1/\sqrt{N}$. Debido a que en este programa no tenemos una forma de cuantificar cual es el tiempo necesario para que el sistema relaje, se tiene que monitorear el tamaño de las fluctuaciones. De igual manera, una vez que el sistema equilibró, es importante indicar en el programa con cuantos pasos temporales va a hacer los promedios de los datos de salida, tales como la temperatura o la presión. Estos tiempos son del orden de medio millón de pasos temporales (2^{19}). El programa tarda alrededor de tres minutos y medio de tiempo máquina en correr $1024 = 2^{10}$ pasos temporales, el cual se puede acrecentar o disminuir, en función de los pasos temporales sobre los que se promedie la densidad radial $\rho(r)$, necesarias para conocer la estructura del sistema.

Por la forma en que está escrito el programa, es posible ir guardando las posiciones de las partículas cada 2^n pasos temporales al igual que en lo dicho anteriormente. El conocer la posición de las partículas sirve para hacer una película de la dinámica molecular; es decir, para ver a detalle el movimiento de las partículas en caso de que sea de interés. El guardar estas posiciones incrementa el tiempo de CPU necesario para que equilibre el sistema debido a que el programa emplea demasiado tiempo en escribir estos datos, de manera que si no se quieren tener los valores de estas posiciones, simplemente se pone este número igual al número total de corridas y de esta manera quedan guardadas las posiciones de las partículas al final. Tener esta configuración es importante porque uno puede reiniciar el programa en cualquier momento, con la ventaja de que la velocidad que tenían las partículas en ese instante y la energía total del sistema también se guardan, permitiendo reiniciar el programa en caso de que no haya relajado el sistema sin que el tiempo que se había empleado (que puede llegar a ser hasta de una semana de tiempo máquina) se tenga que repetir para la continuación de una corrida.

Para encontrar los perfiles de densidad que nos sirven como base para determinar el estado termodinámico del fluido (gas, líquido, sólido o cristal) en regiones determinadas, es necesario que a cada 2^n pasos temporal calcule cuantas partículas se encuentran en un radio dado, de manera que después de promediar sobre alrededor de unos cien mil perfiles, podemos determinar cual es la densidad radial que tiene el fluido. El radio efectivo o la distancia aproximada a la que se encuentran las partículas está determinado por la energía cinética del sistema (ver Fig. 3.1). En la DMR, esta densidad radial usa el tamaño de la celda unitaria inicial correspondiente a la red *fcc* como

unidad de longitud,

$$V_{eff} \approx \frac{4}{3}\pi \left(\frac{kT}{m\omega^2} \right)^{3/2}. \quad (3.3)$$

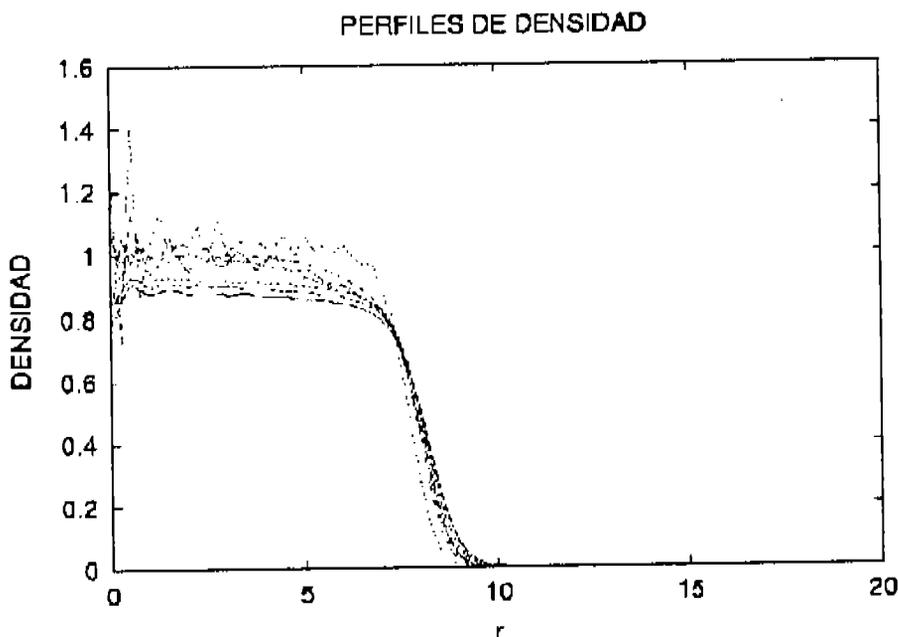


Figura 3.1: Gráfica que muestra la densidad en función del radio expresado en unidades del tamaño de la red FCC unitaria.

Una vez que tenemos todos los datos de entrada, vamos a describir a grandes rasgos el proceso que se lleva a cabo para encontrar y procesar cada uno de los datos. Primeramente, se debe estar seguro que el sistema ha llegado a un estado de equilibrio termodinámico, donde decimos que un sistema se encuentra en *equilibrio termodinámico* cuando los valores numéricos asignados a las variables termodinámicas que lo describen no varían con el tiempo. Ésta es una propiedad universal de todos los sistemas aislados, pues si un sistema se encierra en un recipiente con paredes aislantes, deja de interactuar con sus alrededores y por tanto alcanza una condición que no variará con el tiempo [26]; como se había mencionado, cuando se alcanza este estado

de equilibrio es necesario dejar correr el programa un tiempo suficientemente grande (2^{19} pasos temporales) para poder tener promedios confiables, porque aunque el sistema está en equilibrio, este sigue teniendo fluctuaciones que no desaparecen (Fig. 3.2).

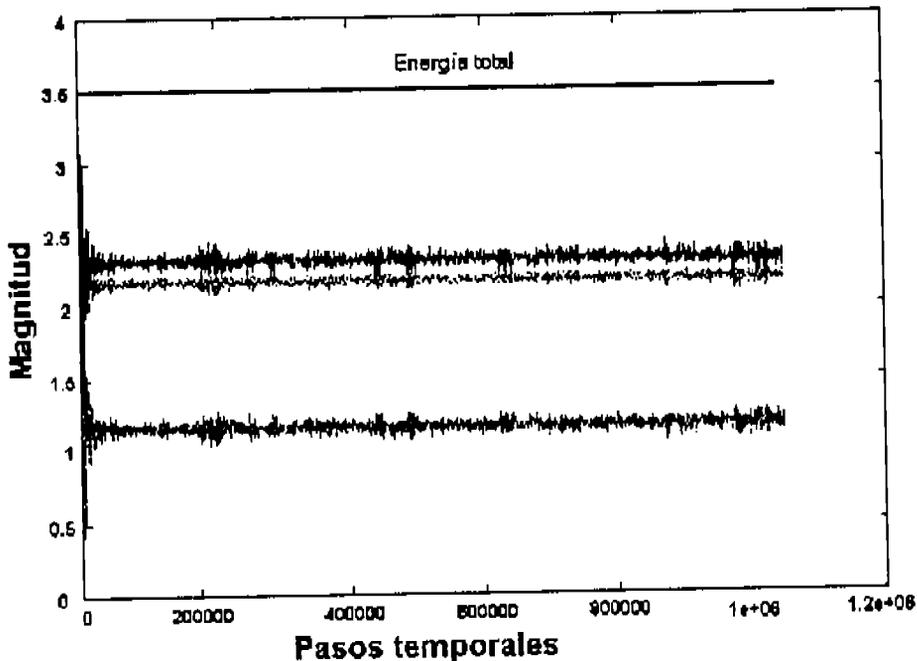


Figura 3.2: Gráfica que muestra las fluctuaciones de los datos de salida y sobre los cuales se calculan los promedios.

Recordemos que la forma teórica que tiene la presión armónica es,

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= \frac{2}{3}\omega^3 \langle V_{ext} \rangle, \\ &= \frac{2}{3}\omega^3 \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m\omega^2 r_i^2 \right\rangle \end{aligned} \quad (3.4)$$

por lo que no es difícil implementar esta ecuación en la DMR.

Como estamos trabajando con una DMR clásica, la temperatura no es

otra cosa más que dos tercios del promedio de la energía cinética,

$$T = \frac{2}{3} \langle K \rangle. \quad (3.5)$$

Ya hablamos de las condiciones iniciales necesarias para que el programa funcione y de los órdenes de magnitud que se manejaron tanto para la energía total que podemos controlar por medio de las velocidades iniciales del sistema, como para las densidades armónicas que controlamos mediante el valor de la constante k que nos define la amplitud de la trampa. Ahora daremos una revisión a la forma en como procesamos los datos, para obtener las gráficas que muestran los resultados obtenidos, es decir, las isothermas que muestran la zona de transición en términos de las nuevas variables que corresponden a este sistema.

Para empezar, mencionaremos que se realizaron aproximadamente 450 corridas y de cada una se obtienen pares de datos de presión armónica contra densidad armónica $(\mathcal{P}, \tilde{\rho})_e$ y temperatura contra densidad armónica $(T, \tilde{\rho})_e$, ambas a energía constante. Los pares de datos de presión armónica contra densidad armónica a energía constante (Fig. 3.3) parecen no ofrecer ninguna información interesante, aunque recordemos que para densidades muy bajas la presión debe obedecer la siguiente expresión,

$$\mathcal{P} = \frac{1}{3} \epsilon \tilde{\rho}, \quad (3.6)$$

y para densidades más altas, igual que el caso del gas de van der Waals, se deben de tener términos cuadráticos en la densidad, cosa que concuerda perfectamente con el desarrollo del virial donde existen correcciones de órdenes superiores en la densidad.

A diferencia de la gráfica (3.3), los datos de temperatura contra densidad armónica a energía constante (Fig. 3.4) contiene estructuras extrañas que caracterizamos como zonas de transición de diferentes fases (vapor, líquido, sólidas y cristalinas), la figura 3.1 es un ejemplo de fase cristalina debido a que las partículas se encuentran contenidas a una distancia de ocho veces el tamaño de la red unitaria *fcc*, distancia que es igual al tamaño de la red inicial donde se colocaron las 2048 partículas, además de que la gráfica muestra claramente picos donde existen muchas partículas bien localizadas y donde no hay tantas. El hacer un estudio exhaustivo de cada región, implicaría invertir mucho más tiempo, cosa que no me es posible, pero si queda como una extensión para futuros trabajos.

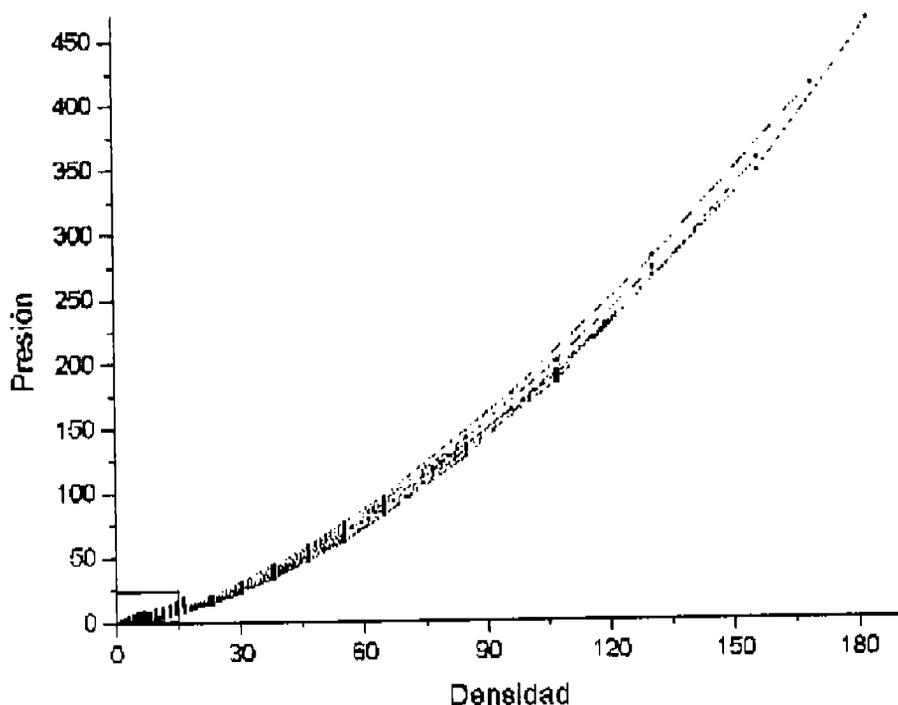


Figura 3.3: Gráfica de presión contra densidad a energía constante

Como ya se vio, teóricamente es correcto el uso de las variables volumen y presión armónica. Desde el inicio del presente trabajo la pregunta fundamental que teníamos en mente era ¿Existen transiciones de fase en términos de estas nuevas variables?. Teniendo en mente el objetivo que es el de encontrar transiciones de fase de gas a líquido, o lo que es igual, queremos encontrar un "loop" de van der Waals, restringimos nuestra búsqueda a zonas de baja densidad. Teníamos el reto de saber si era correcto considerar nuestras variables presión y volumen armónicos; de ser así, debíamos encontrar transiciones de fase reales entre un líquido y un vapor, después de todo en nuestra DMR la única diferencia que existe entre un líquido o un vapor es la forma de la nube que estamos estudiando.

Una vez teniendo las gráficas de presión contra densidad armónica y temperatura contra densidad armónica, ambas a energía constante; nos dimos a

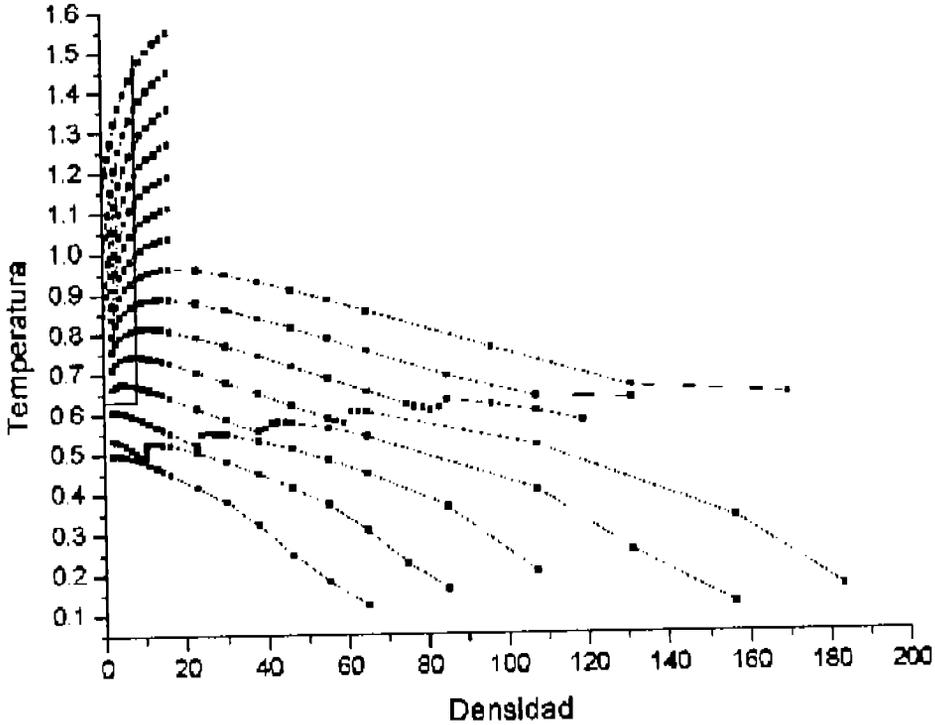


Figura 3.4: Gráfica de temperatura contra densidad a energía constante

la tarea de ajustar las curvas de temperatura contra densidad armónica por medio de funciones exponenciales de la forma,

$$T_i(\tilde{\rho}, \epsilon) = y_0(\epsilon_i) + A1(\epsilon_i) e^{-\tilde{\rho}/t1(\epsilon_i)} + A2(\epsilon_i) e^{-\tilde{\rho}/t2(\epsilon_i)} + A3(\epsilon_i) e^{-\tilde{\rho}/t3(\epsilon_i)}, \quad (3.7)$$

porque estos datos crecen exponencialmente en función de la densidad armónica para densidades muy bajas (Fig. 3.4). Las curvas de presión armónica contra densidad armónica las ajustamos por medio de polinomios de tercer grado,

$$P_i(\tilde{\rho}, \epsilon) = a_0(\epsilon_i) + a_1(\epsilon_i)\tilde{\rho} + a_2(\epsilon_i)\tilde{\rho}^2 + a_3(\epsilon_i)\tilde{\rho}^3, \quad (3.8)$$

debido a que la presión armónica crece muy lentamente en función de la densidad armónica (Fig. 3.3).

Lo que se tiene ahora es un conjunto de curvas y en cada una de ellas sabemos como varían sus coeficientes en función de la energía. Nuevamente

se ajusta con polinomios la variación de cada coeficiente en función de su energía y de esta manera se puede saber como se comporta una curva cuya energía no se ha determinado por medio de la DMR, simplemente se tiene que poner el valor de la energía deseada en cada coeficiente y el valor de estos coeficientes sustituirlos en las ecuaciones (3.7) y (3.8), para poder saber la forma exacta de cualquier curva.

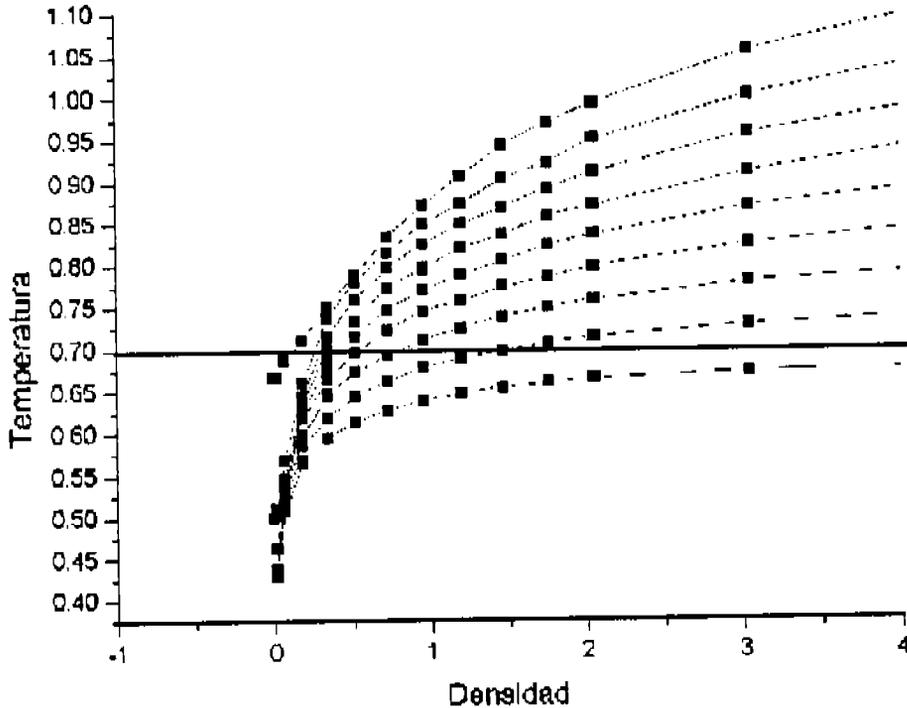


Figura 3.5: Gráfica que muestra la temperatura contra densidad a energía constante en la región de estudio. La línea representa una energía fija cualquiera.

Lo que se requiere es encontrar curvas de presión contra densidad a temperatura constante (isotermas), pero el problema es que se tienen curvas a energía constante (isoenergéticas). Para resolver este detalle, lo que se hizo fue considerar cada una de las curvas de la gráfica de temperatura contra densidad armónica a energía constante y tomar una temperatura fija $(T_i, \tilde{\rho}_i)_{e_i}$.

Cuando la recta de temperatura fija que tomamos cruza una curva con una determinada energía ϵ_i , vemos en que valor de la densidad $\tilde{\rho}_i$ se intersectan (Fig. 3.5). Una vez que se ha hecho esto con todas rectas, se consideran todos los pares $(\epsilon_i, \tilde{\rho}_i)_{T_i}$ obtenidos, correspondientes a cada una de las rectas a temperatura constante T_i .

Una vez teniendo los pares $(\epsilon_i, \tilde{\rho}_i)_{T_i}$, correspondientes a una determinada temperatura T_i constante, se usan los datos de presión armónica contra densidad armónica a energía constante $(P_i, \tilde{\rho}_i)_{\epsilon_i}$. Simplemente buscamos la curva de la presión correspondiente a la energía anterior ϵ_i y obtenemos el valor de P_i , pero evaluado en la densidad armónica $\tilde{\rho}_i$ que obtuvimos de los datos de la gráfica de temperatura contra densidad armónica (Fig. 3.6).

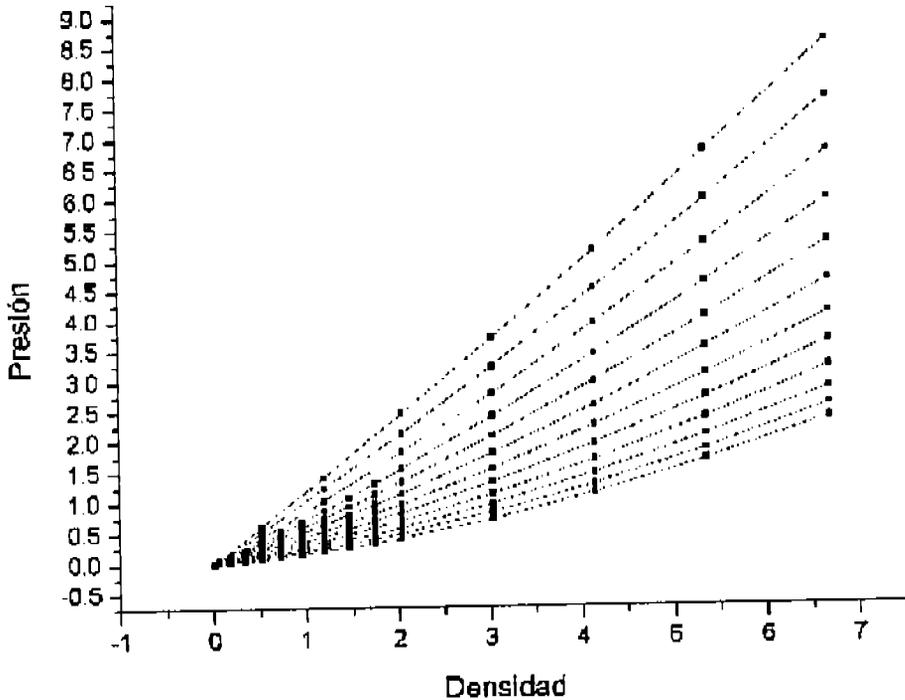


Figura 3.6: Gráfica que muestra la presión contra densidad a energía constante en la zona de estudio.

Todo lo anterior asegura que al final de este proceso, lo que queda son

valores de presión armónica contra densidad armónica pero a temperatura constante $(P_i, \tilde{\rho}_i)_{T_i}$, puesto que todos los pares que se manejan se han construido asegurándose que pertenezcan a una sola temperatura. Estos datos son los que se terminan graficando y corresponden a curvas a temperatura constante (isotermas).

Estos sencillos pasos son los usados en este trabajo para determinar el "loop" de van der Waals, pero falta por obtener un último detalle, que es el de encontrar los estados de equilibrio estables correspondientes a la mezcla líquido-vapor. Esto es fácil de hacer haciendo uso de la regla de las áreas iguales o construcción de Maxwell, porque estos estados corresponden a regiones que cumplen con la ecuación,

$$\oint P dv = 0. \quad (3.9)$$

Finalmente, podemos mostrar la gráfica que se esperaba obtener, pues nos muestra claramente que existe una zona de coexistencia líquido-gas (Fig. 3.7). Por lo tanto, la respuesta a nuestra pregunta de si existen transiciones de fase en términos de nuestras variables mecánicas, la respuesta es que sí existen. Además, pudimos caracterizarlas de manera favorable, por lo que puedo decir que se realizó con éxito la presente tesis, pues logramos tanto dar una explicación física del uso teórico de las variables volumen armónico y presión armónica, así como encontrar transiciones de fase gas-líquido por medio de isotermas y campanas de coexistencia, ayudados de la implementación de la DMR. Todo lo anterior corrobora que nuestra forma de ver la termodinámica va por buen camino, ahora sólo falta que este trabajo motive a la realización de un trabajo experimental en este tipo de sistemas para poder saber que tan exactos son nuestros resultados comparados con los obtenidos experimentalmente.

Ya casi para concluir este capítulo, la forma en como está escrito el programa, supone que la computadora es capaz de realizar operaciones aritméticas con enteros de 64 bits. Nosotros, trabajamos con computadoras que cumplen con estos requerimientos ya que eran computadoras alpha de 64 bits a 750 mhz. Como ya lo mencioné, realizamos aproximadamente 450 corridas, donde cada una duraba entre un día y una semana de tiempo máquina dependiendo del tiempo de relajación. Las zonas que más tiempo de CPU tardaron fueron aquellas en las que el sistema se encontraba en el límite diluido, debido a que la trampa armónica está tan abierta que las partículas tardan mucho

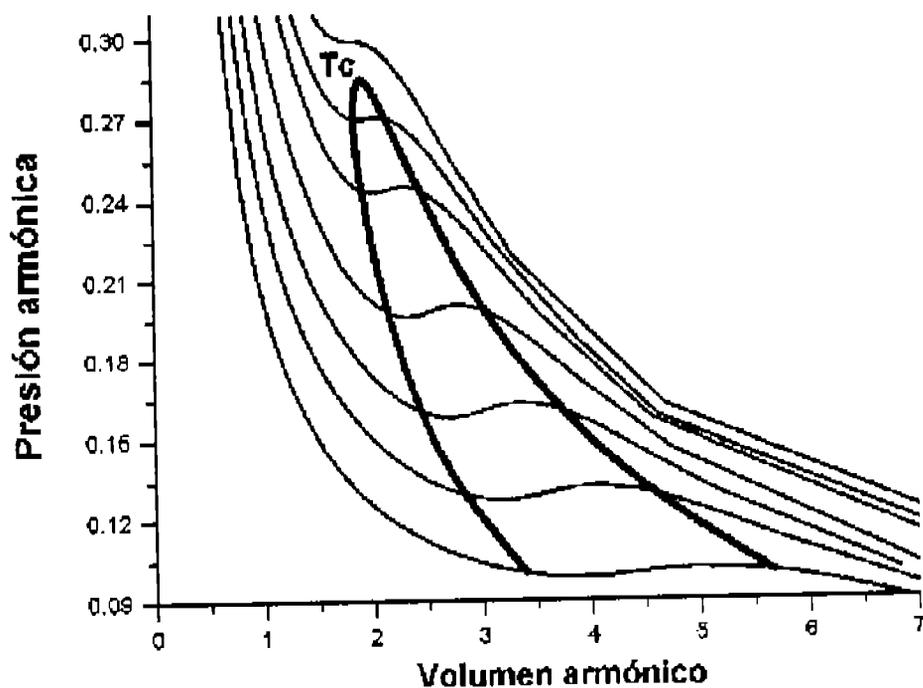


Figura 3.7: Gráficas de presión contra volumen (Isotermas) que cumplen con la ley de áreas iguales

tiempo en oscilar y chocar entre ellas, lo que origina que el tiempo que hay que esperar para alcanzar el equilibrio térmico se alargue bastante.

Aquellos lectores que estén interesados en los detalles del código del programa usado en este trabajo, lo pueden ver por completo y a detalle en el apéndice, al final de la tesis.

Capítulo 4

Resumen, conclusiones y perspectivas

En este último capítulo sintetizaremos lo realizado en esta tesis. En la introducción damos una revisión rápida de la motivación experimental que tiene la presente tesis e iniciamos con una explicación sencilla del origen de los cuadrupolos magnéticos, los cuales son creados con la ayuda de electroimanes de hierro o de solenoides con los que se generan las trampas magnéticas. Se da esta explicación porque son trampas que se usan experimentalmente para confinar bosones y lograr la condensación de Bose-Einstein. Si despreciamos las complicaciones causadas por el espín nuclear, el confinamiento se logra debido a que un átomo con su espín electrónico paralelo al campo magnético es atraído hacia el mínimo de la trampa, mientras que si el espín electrónico es antiparalelo se repele y escapa de esta (a este fenómeno se le conoce como efecto Zeeman). Estas trampas tienen una forma cuadrática y del tipo oscilador armónico, al igual que las manejadas tanto teórica como con simulación por Dinámica Molecular Reversible (DMR) en este trabajo. El campo magnético cuadrupolar puede ser generado, tanto por electroimanes con base de hierro como por solenoides

Nos dimos a la tarea de justificar por qué estamos usando un potencial tipo oscilador armónico. Esto se hace debido a la forma que tienen las trampas que se usan experimentalmente para confinar a estos fluidos, además de que se pueden aproximar con mucha exactitud por medio de campos cuadráticos; de igual manera, mencionamos algunos ejemplos de los tipos de configuraciones que se usan en las trampas magnéticas para confinar a este tipo de átomos alcalinos. Aunque experimentalmente los potenciales que se usan

son completamente anisotrópicos, nosotros lo propusimos isotrópico porque matemáticamente es un problema más fácil de tratar y además, porque esto no hace que esta teoría pierda su verdadera intención que es la de someter a estudio el uso de *nuevas variables termodinámicas*. Por esta razón, damos una explicación sobre el origen de estas nuevas variables, así como las consecuencias de usar variables mecánicas comunes (presión y volumen) como si fueran variables naturales de todos los sistemas.

El usar la presión y el volumen usuales, ha originado que se complique la parte matemática al intentar describir sistemas en presencia de potenciales externos (sistemas inhomogéneos), debido a que resulta difícil incorporar estas variables en las ecuaciones que representan las fuerzas externas; además, en casos como el que estudiamos, resulta imposible definir un volumen en términos de las fuerzas de atrapamiento, debido a que nuestro problema consiste en tener un fluido confinado por medio de un campo externo y no por paredes rígidas, lo que origina que la fuerza que mantiene atrapadas a las partículas ya no sea únicamente de manera local como sucede en el caso en que tenemos paredes rígidas; en vez de esto, ahora las partículas sienten una fuerza a cada momento y en cada punto del espacio que las trata de mantener en el mínimo del potencial, sin que necesariamente estemos hablando de un volumen bien definido como es el caso de fluidos que se estudian en termodinámica clásica.

En el segundo capítulo, comenzamos definiendo las variables que nos describen de manera apropiada al sistema que es de nuestro interés estudiar, debido a que aparecen de manera natural al hacer el análisis termodinámico; después, escribimos a detalle como es que se deduce la energía libre de Helmholtz a partir de una de las ecuaciones más impresionantes, que es la fórmula de Boltzmann para la entropía. Una vez que recordamos como se obtiene y de que variables depende en general esta energía libre, empezamos a estudiar de manera gradual diferentes tipos de sistemas. Iniciamos con el ejemplo básico más conocido que es el gas ideal, donde las paredes están representadas por un potencial repulsivo que vale cero dentro de la caja e infinito fuera de esta, continuamos con el estudio del gas de van der Waals y finalizamos con nuestro problema de interés, que es el de tener un fluido cuyas partículas interactúan entre sí con un potencial aditivo de atracción repulsión tipo Lennard-Jones, además de que se encuentran confinadas por medio de un potencial externo; el cual como ya mencionamos, tiene la forma de oscilador armónico. Por todo lo dicho, este sistema tiene la gran diferencia de que no se encuentra contenido dentro de la clásica pared rígida. Esto

último lo hicimos ayudados claro está, de la ecuación para la energía libre de Helmholtz $F(N, \mathcal{V}, T)$ expresada en términos de nuestra variable *volumen armónico* \mathcal{V} que dicho sea de paso, mostramos que cumple con todas las propiedades de extensividad. Haciendo uso de F , se deduce que la variable conjugada a este volumen armónico es la variable intensiva *presión armónica* \mathcal{P} . Al igual que la variable \mathcal{V} no tiene unidades de volumen, la variable mecánica conjugada \mathcal{P} no tiene unidades de presión, motivo por el cual nos dimos a la tarea de escribir el significado físico de esta última variable encargada del equilibrio mecánico. Dedujimos que esta variable es el equivalente de la presión hidrostática para el caso de fluidos homogéneos, sólo que ahora aplicada al caso de fluidos inhomogéneos, donde la condición de equilibrio ya no es que la presión sea constante en todo punto del volumen, sino que ahora está determinada por una ecuación de balance que involucra al tensor de esfuerzos y a la fuerza externa que se ejerce sobre el fluido por unidad de volumen.

En el tercer capítulo de esta tesis, expusimos los resultados obtenidos de haber implementado una Dinámica Molecular Reversible (DMR), así como todos los detalles técnicos que conlleva el trabajar con esta. De igual manera, se muestra la forma que tienen las curvas que se obtuvieron directamente de la implementación del programa antes mencionado, las cuales son curvas de presión armónica contra densidad armónica y temperatura contra densidad armónica. Estamos seguros que todas las curvas se encuentran a energía constante (curvas isoenergéticas), debido a que este programa conserva la energía total del sistema en cada corrida por tratarse de una DMR. También escribimos el tipo de aproximaciones que se consideraron para interpolar las curvas obtenidas y la técnica empleada para poder encontrar los diagramas que se obtuvieron de presión armónica contra volumen armónico a temperatura constante (isotermas). Con la obtención de estas isotermas en términos de las nuevas variables termodinámicas, concluimos nuestro trabajo de una manera exitosa al encontrar las zonas de transición de gas a líquido. Aun en el caso en que estamos muy satisfechos por cumplir con los objetivos que nos propusimos, en el camino nos encontramos con la existencia de fases sólida y posiblemente cristalinas como era de esperarse, las cuales lamentablemente no estudiamos a fondo por cuestión de tiempo y que bien se podrían quedar como detalles a estudiar y analizar en trabajos futuros; por lo tanto, aun quedan muchos puntos por trabajar.

Con el presente trabajo de tesis no estoy diciendo que la solución para entender cualquier sistema inhomogéneo sea la de encontrar sus variables

termodinámicas apropiadas, ya que como se habrán dado cuenta, únicamente estamos tratando el caso del oscilador armónico. Lo que si quiero dejar claro como una conclusión de este trabajo, es que este método bien podría considerarse una nueva alternativa para estudiar la termodinámica de sistemas que no son homogéneos, debido a que se logró con éxito encontrar regiones de transición de fase entre un gas y un líquido, así como sus respectivas zonas de coexistencia en términos de las nuevas variables aquí propuestas, además de que se dio la explicación física del uso y existencia de las mismas, lo que implica que el considerar estas nuevas variables además de ser correcto, es de gran utilidad.

Como perspectivas que tiene este trabajo a futuro, confiamos en que la gente le dé la debida importancia a este trabajo, para que de esta manera haga mediciones experimentales con átomos alcalinos confinados en este tipo de trampas. Esperamos que a temperaturas donde sean aplicables los límites termodinámicos, nuestros resultados puedan predecir valores donde ocurran transiciones de fase y con esto, dar el mensaje general de que lo mejor y más conveniente para el caso en que los sistemas se encuentren en presencia de un potencial externo, es buscar las variables apropiadas de cada sistema y en estas nuevas variables desarrollar nuevamente la teoría termodinámica correspondiente.

Apéndice A

Código del programa utilizado

```
*****
* DATOS DE ENTRADA necesarios para correr el programa *
*****
*****
* 8          % NTC *
* 0.75-0.95  % RO  *
* 0.0046188  % H   *
* #          % VO  *
* 0.0003-0.4 % RK  *
* #          % ITM *
* 0 o 1      % ILEE*
* #          % INI *
* #          % F99 *
* #          % DEN *
*****
C
*****
* PROGRAM DMhar *
* Fecha: Septiembre de 2004 *
* Gas Lennard-Jones en 3 dimensiones confinado por una trampa *
* tipo oscilador armonico. *
* El programa calcula la energia cinetica, potencial entre *
* particulas (Lennard-Jones), potencial cuadratico externo *
* (tipo oscilador armonico), la presion y la temperatura del *
* sistema. *
```

```
* Al final escribe los promedio de la temperatura, presion, *
* energia cinetica y energia potencial total. *
* Cada F99 numero de paso, guarda las posiciones de las *
* particulas en el archivo fort.99 para relanzamiento. *
* Saca la densidad del sistema cada DEN pasos y al final, *
* escribe la densidad promedio del sistema. *
```

C

```
PROGRAM DMhar
IMPLICIT INTEGER*8 (I-N)
INTEGER idum
PARAMETER (NUMPAR=5334, DIMEN=3, BOXES=201, NUMRHO=262150)
```

C

```
C El arreglo XP contiene las coordenadas en punto flotante de
C los atomos al tiempo t.
C El arreglo XPP contiene las coordenadas en punto flotante de
C los atomos al tiempo t-h.
C El arreglo IXP contiene las coordenadas en enteros de los
C atomos al tiempo t.
C El arreglo IXPP contiene las coordenadas en enteros de los
C atomos al tiempo t-h.
C El arreglo IX contiene las coordenadas en enteros de los
C atomos al tiempo t+h.
```

C

```
COMMON/ONE/X(NUMPAR),Y(NUMPAR),Z(NUMPAR)
COMMON/TWO/IM,ICT,ICTEL,ICT2,it
COMMON/DOS/SC,EL,RANGE,ELICT,CST,
+tt,t,vp,e,fac,presion,vext
COMMON/THREE/IX(NUMPAR,DIMEN),IXP(NUMPAR,DIMEN),
+IXPP(NUMPAR,DIMEN)
COMMON/EIGHT/IFP(NUMPAR,DIMEN)
COMMON/NINE/VVT(NUMPAR)
COMMON/TEN/RK,H
COMMON/ELEVEN/XO,YO,ZO
```

C

```
DIMENSION UZ(DIMEN),DIS(NUMPAR,DIMEN),XP(NUMPAR,DIMEN),
+XPP(NUMPAR,DIMEN),IVEL(DIMEN)
DIMENSION PDEN(BOXES)
```

```
DIMENSION HIST(BOXES), RHO(NUMRHO,BOXES), VOLI(BOXES)
C
C En el archivo "initial.dat", se guardan el numero de
C iteraciones, la temperatura, la energia potencial interna,
C energia potencial externa y la energia a cada paso temporal
C durante el proceso de equilibrio termodinamico del sistema.
C En el archivo "energy.dat", se guardan los mismo datos, pero
C cuando el sistema ya se encuentra en equilibrio.
C En el archivo "meanenergy.dat", se guardan los promedios
C finales de la temperatura, energia cinetica, energia
C potencial total, energia total y presion.
C En el archivo "rhodr.dat", se guardan los datos de la
C densidad radial promedio final.
C
  OPEN(UNIT=41,ACCESS='SEQUENTIAL',FILE='initial.dat',
+STATUS='UNKNOWN')
  OPEN(UNIT=23,ACCESS='SEQUENTIAL',FILE='energy.dat',
+STATUS='UNKNOWN')
  OPEN(UNIT=24,ACCESS='SEQUENTIAL',FILE='meanenergy.dat',
+STATUS='UNKNOWN')
  OPEN(UNIT=17,ACCESS='SEQUENTIAL',FILE='rhodr.dat',
+STATUS='UNKNOWN')
  IDUM = -123
C
C DATOS DE ENTRADA:
C NTC: numero para generar numero de particulas IM = 4*NTC**3
C RO: densidad
C H: paso temporal
C VO: ancho de distribucion gaussiana de velocidades iniciales
C RK: constante del resorte de la trampa armonica
C ITM: numero total de iteraciones temporales
C ILEE: bandera para iniciar corrida (0), para continuarla (1)
C INI: numero de iteraciones iniciales para equilibrar sistema
C F99: para saber cada cuantos pasos se guarda el archivo
C   fort.99, donde se escribe la posicion de las particulas
C DEN: numero de pasos a los que se calcula la densidad
C
  READ(5,*)NTC
```

```
      READ(5,*)RO
      READ(5,*)H
      READ(5,*)VO
      READ(5,*)RK
      READ(5,*)ITM
      READ(5,*)ILEE
      READ(5,*)INI
      READ(5,*)F99
      READ(5,*)DEN
C
C Constantes
C
C IM = Numero de particulas
C
      IM=4*NTC**3
C
C Pi
C
      PI=ACOS(-1.0)
C
C EL: Lado de la caja donde se colocan inicialmente los atomos
C   : Tamanyo de la arista de la red FCC inicial
C
      EL=(IM/RO)**(1./3.)
      write(*,*)"antes de la cajota EL =",EL
C
C CST: Una constante comoda para el potencial ...
C
      CST=48.*H**2
C
C NP: Numero grande para colocar los atomos al inicio
C
      NP=67
C
C ICT: Tamanyo de la caja inicial en enteros
C
      ICT=2**NP
C
```

```

        ICT2=2**(NP-1)
C
C ICTEL: Factor para convertir distancias de reales
C a enteros
C
        ICTEL= ICT/EL
C
C ELICT: Factor para convertir distancias de enteros
C a reales
C
        ELICT=EL/FLOAT(ICT)
C
C RANGE : Alcance maximo del potencial de L-J
C
        RANGE=2.5
C
        SC=RANGE**2
C
C FAC : Constante comoda para la energia cinetica
C
        FAC=EL*EL/(8.0*H*H*FLOAT(ICT)*FLOAT(ICT)*FLOAT(IM))
C
CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC
C En caso de que se quiera que la condicion inicial del      C
C sistema, sea que las particulas se encuentren en una      C
C red FCC, dejar activa la seccion de                          C
C "Primera Condicion Inicial".
C
C En caso de que se quiera que la condicion inicial del      C
C sistema, sea que las particulas se encuentren en          C
C posiciones dadas por cualquier configuracion previa,      C
C comentar la seccion de Primera Condicion Inicial y        C
C activar la seccion de "Segunda Condicion Inicial"         C
CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC
C
*****
* PRIMERA CONDICION INICIAL : "RED FCC" *
*****

```

```

c
C Inicialmente las particulas son colocadas en una red FCC
C (ILEE = 0)
C Si (ILEE = 1), entonces es la continuacion de una corrida
C
  IF(ILEE.EQ.0) THEN
C
  CALL FCC(EL,NTC)
  DO 2 I=1,IM
  XP(I,1)=X(I)
  XP(I,2)=Y(I)
  XP(I,3)=Z(I)
  2 CONTINUE
C
C Las coordenadas XPP difieren de XP por desplazamientos
C gaussianos al azar "DIS", con variancia V0**2/2.
C Esto se logra mediante las siguientes operaciones.
C Es decir, nos da una distribucion gaussiana de las
C velocidades.
C El promedio de estos desplazamientos es UZ.
C Nota: V0 es una velocidad
C
  DO 9 IC=1,3
  UZ(IC)=0.0
  DO 8 I=1,IM
  Z1 = RAN1(idum)
  Z2 = RAN1(idum)
  DIS(I,IC)=V0*H*SQRT(-ALOG(Z1))*COS(2.0*PI*Z2)
  UZ(IC) = UZ(IC) + DIS(I,IC)
  8 CONTINUE
  UZ(IC) = UZ(IC)/IM
  9 CONTINUE
  DO IC=1,3
  IVEL(IC)=0.0
  DO I =1,IM
  IXP(i,ic)= XP(i,ic)*ICTEL
  XPP(I,ic)=XP(I,IC)-DIS(I,IC)+UZ(IC)
  IXPP(i,ic)= XPP(i,ic)*ICTEL

```

```

        IVEL(IC) = IVEL(IC) + IXP(I,IC) - IXPP(I,IC)
        ENDDO
        IXPP(3,IC) = IXPP(3,IC) + IVEL(IC)
C WRITE(22,*)'IVEL =',IVEL(IC)
        ENDDO
C
C Ahora colocamos el sistema anterior en una nueva caja
C de tamaño  $L = 7*(EL/2) + EL + 7*(EL/2)$ 
C
        INADD = 7*ICT2
        NP = 60
        ICT = 2**NP
        ICT2 = 2**(NP-1)
        EL = 7.0*EL + EL
        ICTEL = ICT/EL
        ELICT = EL/FLOAT(ICT)
C
C El centro de la caja es X0,Y0,Z0
C
        X0 = EL/2.0
        Y0 = EL/2.0
        Z0 = EL/2.0
C
        Do IC = 1,3
        Do I = 1,IM
        IXP(I,IC) = INADD + IXP(I,IC)
        XP(I,IC) = ELICT*IXP(I,IC)
        IXPP(I,IC) = INADD + IXPP(I,IC)
        XPP(I,IC) = ELICT*IXPP(I,IC)
        End do
        End do
C
C IT: contador de iteraciones.
C
        IT=0
C
*****
* FIN DE LA PRIMERA CONDICION INICIAL *

```

```
*****
C
*****
* SEGUNDA COND. INICIAL : "CUALQUIER CONFIGURACION ANTERIOR" *
*****
C
C Ahora colocamos el sistema anterior en una nueva caja
C de tamaño  $L = 7*(EL/2) + EL + 7*(EL/2)$ 
C
C  $INADD = 7*ICT2$ 
C  $NP = 60$ 
C  $ICT = 2**NP$ 
C  $ICT2 = 2**(NP-1)$ 
C  $EL = 7.0*EL + EL$ 
C  $ICTEL = ICT/EL$ 
C  $ELICT = EL/FLOAT(ICT)$ 
C
C El centro de la caja es X0,Y0,Z0
C
C  $X0 = EL/2.0$ 
C  $Y0 = EL/2.0$ 
C  $Z0 = EL/2.0$ 
C
C Se lee cualquier configuracion previa que se quiera
C tomar como condicion inicial de posicion de
C particulas.
C
C OPEN(UNIT=99,ACCESS='SEQUENTIAL',FILE='fort.99',
C + STATUS='UNKNOWN')
C READ(99,*)IT
C DO 1998 IZ=1,IM
C READ(99,*) IXPP(IZ,1)
C READ(99,*) IXPP(IZ,2)
C READ(99,*) IXPP(IZ,3)
C READ(99,*) IXP(IZ,1)
C READ(99,*) IXP(IZ,2)
C READ(99,*) IXP(IZ,3)
C READ(99,*) IX(IZ,1)
```

```
C READ(99,*) IX(IZ,2)
C READ(99,*) IX(IZ,3)
C 1998 CONTINUE\quad
C CLOSE(99,STATUS='KEEP')
C
C DO IZ=1,IM
C XP(IZ,1) = IXP(IZ,1)*ELICT
C XP(IZ,2) = IXP(IZ,2)*ELICT
C XP(IZ,3) = IXP(IZ,3)*ELICT
C ENDDO
C
C Calculamos el centro de masa de la config inicial en
C la nueva caja.
C
C cmx = 0.0
C cmy = 0.0
C cmz = 0.0
C
C do IZ = 1,IM
C cmx = cmx + XP(IZ,1)/float(IM)
C cmy = cmy + XP(IZ,2)/float(IM)
C cmz = cmz + XP(IZ,3)/float(IM)
C end do
C write(*,*)"CC ",X0,Y0,Z0
C write(*,*)"cm ",cmx,cmy,cmz
C
C Redefinimos las posiciones
C
C DO IZ=1,IM
C XP(IZ,1) = XP(IZ,1) - (cmx - X0)
C XP(IZ,2) = XP(IZ,2) - (cmy - Y0)
C XP(IZ,3) = XP(IZ,3) - (cmz - Z0)
C ENDDO
C
C Las coordenadas XPP difieren de XP por desplazamientos
C gaussianos al azar, DIS, con variancia V0**2/2.
C Esto se logra mediante las siguientes operaciones.
C Es decir, nos da una distribucion gaussiana de las
```

```
C velocidades.
C El promedio de estos desplazamientos es UZ. Nota: V0 es
C una velocidad
C
C DO 9 IC=1,3
C UZ(IC)=0.0
C DO 8 I=1,IM
C Z1 = RAN1(idum)
C Z2 = RAN1(idum)
C DIS(I,IC)=V0*H*SQRT(-ALOG(Z1))*COS(2.0*PI*Z2)
C UZ(IC) = UZ(IC) + DIS(I,IC)
C 8 CONTINUE
C UZ(IC) = UZ(IC)/IM
C 9 CONTINUE
C DO IC=1,3
C IVEL(IC)=0.0
C DO I =1,IM
C IXP(i,ic)= XP(i,ic)*ICTEL
C XPP(I,ic)=XP(I,IC)-DIS(I,IC)+UZ(IC)
C
C IXPP(i,ic)= XPP(i,ic)*ICTEL
C IVEL(IC) = IVEL(IC) + IXP(I,IC) - IXPP(I,IC)
C ENDDO
C write(*,*)IXPP(3,IC)
C IXPP(3,IC) = IXPP(3,IC) + IVEL(IC)
C write(*,*)IXPP(3,IC)
Ccomentado WRITE(22,*)'IVEL =',IVEL(IC)
C ENDDO
C
C do IC = 1,3
C IVEL(IC) = 0.0
C do I = 1,IM
C IVEL(IC) = IVEL(IC) + IXP(I,IC) - IXPP(I,IC)
C end do
C write(*,*)"IVEL (IC)", IC, IVEL(IC)
C end do
C
C IT: contador de iteraciones.
```

```

C IT=0
C
*****
* FIN DE LA SEGUNDA CONDICION INICIAL *
*****
C
    ELSE
C
    NP = 60
    ICT = 2**NP
    ICT2 = 2**(NP-1)
    EL = 7.0*EL + EL
    ICTEL = ICT/EL
    ELICT = EL/FLOAT(ICT)
C
C El centro de la caja es X0,Y0,Z0
C
    X0 = EL/2.0
    Y0 = EL/2.0
    Z0 = EL/2.0
C
    OPEN(UNIT=99,ACCESS='SEQUENTIAL',FILE='fort.99',
+STATUS='UNKNOWN')
    READ(99,*)IT
    DO 1997 IZ=1,IM
    READ(99,*) IXPP(IZ,1)
    READ(99,*) IXPP(IZ,2)
    READ(99,*) IXPP(IZ,3)
    READ(99,*) IXP(IZ,1)
    READ(99,*) IXP(IZ,2)
    READ(99,*) IXP(IZ,3)
    READ(99,*) IX(IZ,1)
    READ(99,*) IX(IZ,2)
    READ(99,*) IX(IZ,3)
1997 CONTINUE
    CLOSE(99,STATUS='KEEP')
    GO TO 1000
ENDIF

```

```
C
C Empieza el 'loop' de integracion de las ecs. de movimiento.
C Las primeras INI iteraciones son para equilibrar al sistema.
C
  IT = 0
  DO 3 IT3=1,INI/10
  DO K=1,10
  IT=IT + 1

C
C FORCE: calcula las fuerzas entre las particulas debido al
C potencial L-J
C
  CALL FORCE

C
C EVOLUCION: calcula las nuevas posiciones de las particulas
C
  CALL EVOLUCION

C
C TVPTTVE: calcula T energia cinetica/particula,
C VP energia potencial/particula
C TT temperatura, E energia total
C
  CALL TVPTTVE

C
C Evolucion temporal de un paso
C
  DO IC=1,3
  IVEL(IC)=0.0
  DO I=1,IM
  IXPP(I,IC)=IXP(I,IC)
  IXP(I,IC)=IX(I,IC)
  IVEL(IC) = IVEL(IC) + IX(I,IC) -IXP(I,IC)
  ENDDO
C WRITE(22,*)'IVEL =',IVEL(IC)
  ENDDO

C
  ENDDO
  WRITE(41,325)IT,T,VP,VEXT,E
```

```
C
  3  CONTINUE
C
C Empieza el 'loop' de integracion de las ecs. de movimiento.
C Las ITM iteraciones son para evolucionar al sistema.
C de manera que se tengan los datos de la T deseada
C
1000 IT = 0
      promT=0.0
      promK=0.0
      promV=0.0
      promE=0.0
      promP=0.0
C
C RGRA: sirve para determinar hasta que distancia se va a
C   obtener la distribucion radial por particula. La
C   distribucion se expresa en unidades del tamanyo de la
C   celda unitaria de la red FCC.
C NCAJAS: sirva para saber en cuantas partes se va a dividir
C   cada una de las celdas unitarias. En este caso, cada
C   celda unitaria se divide en cuatro partes.
C
      RGRA=50.
      NCAJAS=200
      DELTAR=RGRA/FLOAT(NCAJAS)
C
C loop para obtener el volumen del cascara (i) a una
C   distancia (i) en unidades del tamanyo de la celda
C   unitaria de la red FCC.
C
      DO IRAD=0,NCAJAS
      RAD=FLOAT(IRAD)*DELTAR
      RADF=FLOAT(IRAD+1)*DELTAR
      VOLI(IRAD)=4.*PI*(RADF**3-RAD**3)/3.
C *opcional* write(*,*)VOLI(IRAD)
      ENDDO
C
      DO 4 IT3=1,ITM/F99
```

```
DO IT4=1,F99/DEN
DO IT5=1,DEN
IT=IT + 1

C
C FORCE calcula las fuerzas entre las particulas debido al
C potencial L-J
C
CALL FORCE

C
C EVOLUCION calcula las nuevas posiciones de las particulas
C
CALL EVOLUCION

C
C TVPTTVE calcula T energia cinetica/particula,
C VP energia potencial/particula
C TT temperatura, E energia total
C
CALL TVPTTVE

C
C Evolucion temporal de un paso
C
DO IC=1,3
IVEL(IC)=0.0
DO I=1,IM
IXPP(I,IC)=IXP(I,IC)
IXP(I,IC)=IX(I,IC)
IVEL(IC) = IVEL(IC) + IX(I,IC) -IXP(I,IC)
ENDDO
ENDDO

C
C Se obtiene el promedio por particula de la temperatura TT,
C la energia cinetica K, la energia potencial V, la
C energia total E y la presion P.
C
promT=promT+TT/float(ITM)
promK=promK+T/float(ITM)
promV=promV+VP/float(ITM)
promE=promE+E/float(ITM)
```

```
      promP=promP+PRESION/float(ITM)
C
C*** El siguiente ENDDO termina el primer DO del loop
C   de las ecuaciones de movimiento***
C
      ENDDO
C
C Escribe el numero de iteraciones IT, la temperatura,
C   la energia potencial (L-J) VP, la energia potencial
C   de la trampa VEXT y la energia total E, para observar
C   graficamente las fluctuaciones del sistema
C
      WRITE(23,325)IT,T,VP,VEXT,E
C
      ITDEN=IT/DEN
C
C  Rutina para cambiar las posiciones de enteros a reales
C
      DO IC=1,3
      DO I=1,IM
      XP(I,IC)=IXP(I,IC)*ELICT
      ENDDO
      ENDDO
C
C loop para iniciar la distribucion radial
C
      DO IRAD=0,NCAJAS
      HIST(IRAD)=0.0
      PDEN(IRAD)=0.0
      ENDDO
C
      DO I=1,IM
      XI=XP(I,1)
      YI=XP(I,2)
      ZI=XP(I,3)
      RX=XI-X0
      RY=YI-Y0
      RZ=ZI-Z0
```

```
C
C RIJ: distancia entre dos particulas cualesquiera
C
  RIJ=SQRT(RX*RX+RY*RY+RZ*RZ)
C
C Loop para encontrar como varia la densidad en
C funcion del radio, expresado en unidades del
C tamanyo de la caja unitaria de la red FCC.
C
  DO IRAD=0,NCAJAS
  RC=FLOAT(IRAD)*DELTAR
  RC1=FLOAT(IRAD+1)*DELTAR
  IF((RC.LE.RIJ).AND.(RIJ.LT.(RC1)))THEN
C write(*,*)"entre al IF",VOLI(IRAD)
  HIST(IRAD)=HIST(IRAD)+1.ODO
  RHO(ITDEN,IRAD)=HIST(IRAD)/VOLI(IRAD)
C write(*,*)"voli",VOLI(IRAD)
  GOTO 5
  ENDIF
  ENDDO

C
5  ENDDO
C
C*** El siguiente ENDDO termina el segundo DO del loop
C de las ecuaciones de movimiento***
C
  ENDDO

C
C Guarda las posiciones de las particulas al tiempo t
C cada F99 pasos para hacer la pelicula
C
C WRITE(98,*) IXP(IZ,1),IXP(IZ,2),IXP(IZ,3)
C
C*** El siguiente CONTINUE termina el tercer y ultimo DO
C del loop de las ecuaciones de movimiento ***
C
4  CONTINUE
C
```

```
C Se escriben al final los promedios por partícula de la
C temperatura T, la energía potencial V, la energía
C cinética K, la energía total E y la presión P
C
  WRITE(24,*)promT,promK,promV,promE,promP
  WRITE(*,*)IT,ITM
C
  DO J=1,ITDEN
  DO IRAD=0,NCAJAS
  PDEN(IRAD)=PDEN(IRAD)+RHO(J,IRAD)/float(ITDEN)
  ENDDO
  ENDDO\quad
C
C Se escriben los resultados de la función de distribución
C radial.
C
  DO IRAD=0,NCAJAS
  RAD=FLOAT(IRAD)*DELTAR
  WRITE(17,*)RAD, PDEN(IRAD)
  ENDDO
C
C Este loop sirve para guardar la posición final
C de las partículas, por eso es que únicamente se hace una vez
C
  CALL FORCE
  CALL EVOLUCION
  CALL TVPTTVE
C
  WRITE(99,*)IT
  DO 1996 IZ=1,IM
  WRITE(99,*) IXPP(IZ,1)
  WRITE(99,*) IXPP(IZ,2)
  WRITE(99,*) IXPP(IZ,3)
  WRITE(99,*) IXP(IZ,1)
  WRITE(99,*) IXP(IZ,2)
  WRITE(99,*) IXP(IZ,3)
  WRITE(99,*) IX(IZ,1)
  WRITE(99,*) IX(IZ,2)
```

```

        WRITE(99,*) IX(IZ,3)
1996 CONTINUE
C
    300 FORMAT(3x,e20.10,3x,e20.10)
    325 FORMAT(3X,I10,4(2X,E20.10))
        STOP
        END

C
*****
* ... Las subrutinas necesarias ... *
*****
C
C Subrutina que calcula las posiciones en una red FCC
C
        SUBROUTINE FCC(ELE,NTC)
        IMPLICIT INTEGER*8 (I-N)
        PARAMETER (NUMPAR = 5334, DIMEN = 3)

C
C ELE = LONGITUD DE LA ARISTA DE LA CELDA COMPUTACIONAL.
C NTC = NUMERO DE DIVISIONES DE ELE.
C      = NUMERO TOTAL DE CELDAS POR ARISTA.
C X(I)= COORDENADA X DEL I-ESIMO ATOMO.
C Y(I)= COORDENADA Y DEL I-ESIMO ATOMO.
C Z(I)= COORDENADA Z DEL I-ESIMO ATOMO.
C NPR(I,1)= PLANO EN QUE SE ENCUENTRA EL I-ESIMO ATOMO.
C NPR(I,2)= LINEA EN QUE SE ENCUENTRA EL I-ESIMO ATOMO.
C NPR(I,3)= SITIO EN QUE SE ENCUENTRA EL I-ESIMO ATOMO.
C WDEL es la longitud de la arista de la celda "unitaria"
C
        COMMON/ONE/X(NUMPAR),Y(NUMPAR),Z(NUMPAR)
        DIMENSION NPR(NUMPAR,DIMEN)
        WDEL=ELE/NTC
        WDEL2=WDEL/2.0
        NTC2=2*NTC
        NUME=1
        DO 100 I=1,NTC2
        DO 101 J=1,NTC2
        DO 102 K=1,NTC

```

```

NPR(NUM,1)=I
NPR(NUM,2)=J
NPR(NUM,3)=K
Z(NUM)=(I-1)*WDEL2
X(NUM)=(J-1)*WDEL2
IF((MOD(I,2).EQ.1).AND.(MOD(J,2).EQ.1))
+Y(NUM)=(K-1)*WDEL
IF((MOD(I,2).EQ.1).AND.(MOD(J,2).EQ.1))
+GO TO 103
IF((MOD(I,2).EQ.1).AND.(MOD(J,2).EQ.0))
+Y(NUM)=(2*K-1)*WDEL2
IF((MOD(I,2).EQ.1).AND.(MOD(J,2).EQ.0))
+GO TO 103
IF((MOD(I,2).EQ.0).AND.(MOD(J,2).EQ.1))
+Y(NUM)=(2*K-1)*WDEL2
IF((MOD(I,2).EQ.0).AND.(MOD(J,2).EQ.1))
+GO TO 103
IF((MOD(I,2).EQ.0).AND.(MOD(J,2).EQ.0))
+Y(NUM)=(K-1)*WDEL
103 NUM=NUM+1
102 CONTINUE
101 CONTINUE
100 CONTINUE
RETURN
END
C
*****
C
C Subrutina que calcula la energia potencial de
C interaccion entre particulas tipo Lennard-Jones, la
C energia potencial externa tipo oscilador armonica
C y la presion. Le sumamos la contribucion del
C potencial externo tanto a la fuerza como al potencial.
C
SUBROUTINE FORCE
IMPLICIT INTEGER*8 (I-N)
PARAMETER (NUMPAR = 5334, DIMEN = 3)
C

```

```

COMMON/TWO/IM,ICT,ICTEL,ICT2,it
COMMON/DOS/SC,EL,RANGE,ELICT,CST,
+tt,t,vp,e,fac,presion,vext
COMMON/THREE/IX(NUMPAR,DIMEN),IXP(NUMPAR,DIMEN),
+IXPP(NUMPAR,DIMEN)
COMMON/TRES/CC(NUMPAR,DIMEN),R2(NUMPAR)
COMMON/CUATRO/ICC(NUMPAR,DIMEN)
COMMON/EIGHT/IFP(NUMPAR,DIMEN)
COMMON/NINE/VVT(NUMPAR)
COMMON/TEN/RK,H
COMMON/ELEVEN/XO,YO,ZO
DIMENSION INN(NUMPAR),JNN(NUMPAR)
DO IC=1,3
DO I=1,IM
VVT(I) = 0.0
R2(I)=0.0
CC(I,IC)=0.0
IFP(I,IC)=0
ICC(I,IC)=0
ENDDO
ENDDO
DO 32 I=1,IM-1
CALL R2INI(I)
C
CALL WHENFXX(IM-I,R2,1,SC,JNN,MM,'LE')
C
CALL FUERZA(I,MM,JNN)
C
32 CONTINUE
C
C Le sumamos la contribucion del potencial externo,
C tanto a la fuerza como al potencial
C
VP = 0.0
VEXT = 0.0
Do I = 1,IM
xx = ELICT*IXP(I,1) - XO
yy = ELICT*IXP(I,2) - YO

```

```

zz = ELICT*IXP(I,3) - Z0
IFP(I,1) = IFP(I,1) - (RK*xx*(H**2))*ICTEL
IFP(I,2) = IFP(I,2) - (RK*yy*(H**2))*ICTEL
IFP(I,3) = IFP(I,3) - (RK*zz*(H**2))*ICTEL
VEXT = VEXT + 0.5*RK*(xx**2 + yy**2 + zz**2)
End do
VP = VP/FLOAT(IM)
VEXT = VEXT/FLOAT(IM)
C VP = (VP+VEXT)/FLOAT(IM)
PRESION=(2.*(RK**(3./2.))*VEXT)/3.
C write(*,*)"VP,IFP(40,1),xx =",VP,IFP(40,1),xx
RETURN
END

C
*****
C
SUBROUTINE R2INI(I)
IMPLICIT INTEGER*8 (I-N)
PARAMETER (NUMPAR = 5334, DIMEN = 3)

C
COMMON/TWO/IM, ICT, ICTEL, ICT2, it
COMMON/DOS/SC, EL, RANGE, ELICT, CST,
+tt, t, vp, e, fac, presion, vext
COMMON/THREE/IX(NUMPAR, DIMEN), IXP(NUMPAR, DIMEN),
+IXPP(NUMPAR, DIMEN)
COMMON/TRES/CC(NUMPAR, DIMEN), R2(NUMPAR)
COMMON/CUATRO/ICC(NUMPAR, DIMEN)

C
DO J=I+1, IM

C
ICC(J,1)=IXP(I,1)-IXP(J,1)
CC(J,1)=FLOAT(ICC(J,1))*ELICT

C
ICC(J,2)=IXP(I,2)-IXP(J,2)
CC(J,2)=FLOAT(ICC(J,2))*ELICT

C
ICC(J,3)=IXP(I,3)-IXP(J,3)
CC(J,3)=FLOAT(ICC(J,3))*ELICT

```

```

C
  R2(J-I)=CC(J,1)**2+CC(J,2)**2+CC(J,3)**2

  ENDDO
  RETURN
  END

C
*****
C
C Subrutina que contiene el algoritmo que sirve para
C calcular la fuerza entre particulas que se obtiene
C del uso del potencial tipo Lennard-Jones.
C
  SUBROUTINE FUERZA(I,MM,JNN)
  IMPLICIT INTEGER*8 (I-N)
  PARAMETER (NUMPAR = 5334, DIMEN = 3)

C
  COMMON/TWO/IM,ICT,ICTEL,ICT2,it
  COMMON/DOS/SC,EL,RANGE,ELICT,CST,
+tt,t,vp,e,fac,presion,vext
  COMMON/EIGHT/IFP(NUMPAR,DIMEN)
  COMMON/NINE/VVT(NUMPAR)
  COMMON/TRES/CC(NUMPAR,DIMEN),R2(NUMPAR)
  COMMON/TEN/RK,H
  COMMON/ELEVEN/XO,YO,ZO
  DIMENSION JNN(NUMPAR)

C
  DO 422 M = 1,MM
  PH=CST*(1./R2(JNN(M))**7-0.5/R2(JNN(M))**4)-CST*
+(1./RANGE**13-0.5/RANGE**7)/SQRT(R2(JNN(M)))
  VV=4.0*(1.0/R2(JNN(M))**6-1.0/R2(JNN(M))**3)-4.0*
+(1.0/RANGE**12-1.0/RANGE**6)+48.0*(1.0/RANGE**13-
+0.5/RANGE**7)*(SQRT(R2(JNN(M)))-RANGE)

C
C PH es el factor comun de las coordenadas de la fuerza
C entre las particulas (potencial repulsivo de Lennard-Jones)
C
  VVT(I) = VVT(I)+VV

```

```

VVT(JNN(M)+I) = VVT(JNN(M)+I)+VV
C
C Calculo de las fuerzas IFP entre las particulas
C
    IPH1 = ICTEL*PH*CC(JNN(M)+I,1)
    IPH2 = ICTEL*PH*CC(JNN(M)+I,2)
    IPH3 = ICTEL*PH*CC(JNN(M)+I,3)
C
    IFP(I,1)=IFP(I,1)+IPH1
    IFP(I,2)=IFP(I,2)+IPH2
    IFP(I,3)=IFP(I,3)+IPH3
C
    IFP(JNN(M)+I,1)=IFP(JNN(M)+I,1)-IPH1
    IFP(JNN(M)+I,2)=IFP(JNN(M)+I,2)-IPH2
    IFP(JNN(M)+I,3)=IFP(JNN(M)+I,3)-IPH3
422 CONTINUE
    RETURN
    END
C
*****
C
C Subrutina que evoluciona el sistema haciendo uso del
C algoritmo de Verlet
C
    SUBROUTINE EVOLUCION
    IMPLICIT INTEGER*8 (I-N)
    PARAMETER (NUMPAR = 5334, DIMEN = 3)
C
    COMMON/TWO/IM,ICT,ICTEL,ICT2,it
    COMMON/DOS/SC,EL,RANGE,ELICT,CST,
+tt,t,vp,e,fac,presion,vext
    COMMON/THREE/IX(NUMPAR,DIMEN),IXP(NUMPAR,DIMEN),
+IXPP(NUMPAR,DIMEN)
    COMMON/EIGHT/IFP(NUMPAR,DIMEN)
C
    DO 50 IC=1,3
    DO 50 I=1,IM
C La siguiente linea es la parte importante y

```

```

C principal del programa (Algoritmo de Verlet):
C Integracion del movimiento (IFP incluye el factor h**2):
C Basado en desarrollo de la ec. de Newton y correcto hasta 2/o
C orden en el intervalo de tiempo h.
C
      IX(I,IC)=2*IXP(I,IC)-IXPP(I,IC)+IFP(I,IC)
C
50  CONTINUE
C
      RETURN
      END
C
*****
C
C Subrutina que sirve para sumar los valores de la
C energia cinetica T, la energia potencial VP y la
C temperatura que se obtienen a cada paso.
C
      SUBROUTINE TVPTTVE
      IMPLICIT INTEGER*8 (I-N)
      PARAMETER (NUMPAR = 5334, DIMEN = 3)
C
      COMMON/TWO/IM,ICT,ICTEL,ICT2,it
      COMMON/DOS/SC,EL,RANGE,ELICT,CST,
+tt,t,vp,e,fac,presion,vext
      COMMON/THREE/IX(NUMPAR,DIMEN),IXP(NUMPAR,DIMEN),
+IXPP(NUMPAR,DIMEN)
      COMMON/NINE/VVT(NUMPAR)
      T = 0.0
C
C T energia cinetica por particula,
C VP potencial/particula, TT temperatura
C
      DO IC=1,3
      DO I=1,IM
      T = T+
+fac*FLOAT(IX(I,IC)-IXPP(I,IC))*FLOAT(IX(I,IC)-IXPP(I,IC))
      ENDDO

```

```
ENDDO
DO I = 1, IM
VP = VP + 0.5*VVT(I)/(FLOAT(IM))
ENDDO
TT = (2./3.)*T
E = T + VP + VEXT
RETURN
END

C
*****
C
Subroutine Whenfxx(n,x,incx,target,index,nn,iopcion)
IMPLICIT INTEGER*8 (I-N)

C
Integer incx
Dimension Index(n)
Real Target,x(n)
Character*2 iopcion

C
nn=0
Do i=1,n
Index(i)=0
EndDo

C
If ((iopcion.eq.'GE') .or. (iopcion.eq.'ge')) then
Do i=1,n,incx
If (x(i).GE.Target) then
nn=nn+1
Index(nn)=i
EndIf
EndDo
Elseif (iopcion.eq.'LE' .or. iopcion.eq.'le') then
Do i=1,n,incx
If (x(i).LE.Target) then
nn=nn+1
Index(nn)=i
EndIf
EndDo
```

```

Elseif (iopcion.eq.'GT' .or. iopcion.eq.'gt') then
Do i=1,n,incx
If (x(i).GT.Target) then
nn=nn+1
Index(nn)=i
EndIf
EndDo
Elseif (iopcion.eq.'LT' .or. iopcion.eq.'lt') then
Do i=1,n,incx
If (x(i).LT.Target) then
nn=nn+1
Index(nn)=i
EndIf
EndDo
EndIf
End
*****
*****
C
C Subrutina para encontrar numeros aleatorios, util para
C encontrar la distribucion gaussiana de velocidades.
C
FUNCTION ran1(idum)
C idum 6 znakow UJEMNE!!!!
INTEGER idum,IA,IM,IQ,IR,NTAB,NDIV
REAL ran1,AM,EPS,RNMX
PARAMETER (IA=16807,IM=2147483647,AM=1./IM,IQ=127773,
*IR=2836,NTAB=32,NDIV=1+(IM-1)/NTAB,EPS=1.2e-7,RNMX=1.-EPS)
INTEGER j,k,iv(NTAB),iy
SAVE iv,iy
DATA iv /NTAB*0/, iy /0/
if (idum.le.0.or.iy.eq.0) then
idum=max(-idum,1)
do 11 j=NTAB+8,1,-1
k=idum*(1.0/IQ)
idum=IA*(idum-k*IQ)-IR*k
if (idum.lt.0) idum=idum+IM
if (j.le.NTAB) iv(j)=idum

```

```

11  continue
    iy=iv(1)
    endif
    k=idum*(1.0/IQ)
    idum=IA*(idum-k*IQ)-IR*k
    if (idum.lt.0) idum=idum+IM
    j=1+iy*(1.0/NDIV)
    iy=iv(j)
    iv(j)=idum
    ran1=min(AM*iy,RNMX)
    return
    END

```

```

*****
*****
*****

```

Bibliografía

- [1] Bagnato, V. et al., *Phys. Rev. A*, **35** (10):4354 (1987)
- [2] Bagnato, V., et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (21): 2194 (1987)
- [3] Pethick, C. J. y Smith, H., *Bose Einstein Condensation in Dilute Gases* (Cambridge University Press, 2002)
- [4] Cornell, E.A. and Wieman, C.E., *Rev. Mod. Phys.* **74** (3):875 (2002)
- [5] Tollet, J.J. et al., *Phys. Rev. A*, **51** (1):22 (1995)
- [6] Pritchard, D.E., *Phys. Rev. Lett.*, **51** (15):1336 (1983)
- [7] Han, D.J. et al., *Phys. Rev. A*, **57** (6): 4114 (1998)
- [8] Vuletic, V. et al., *Europhys. Lett.*, **36** (5):349 (1996)
- [9] Migdall, A.L. et al., *Phys. Rev Lett.*, **54** (24):2596 (1985)
- [10] Ketterle, W. and van Druten, N.J., *Phys. Rev. A*, **54** (1):656 (1996)
- [11] Huang, K., *Statistical Mechanics* (John Wiley & Sons, Inc. 1963)
- [12] Desruelle, B. et al., *Eur. Phys. J. D*, **1**:255 (1998)
- [13] Romero-Rochín, V. y Bagnato, V. S., *Stat. Phys. and Beyond*, Vol. B, (Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003)
- [14] Evans, R., *Adv. Phys.*, **28** (2):143 (1979)
- [15] Percus, J. K., *J. Stat. Phys.*, **15**:505 (1976)
- [16] McQuarrie, *Statistical Mechanics* (Harper and Row, 1976)

- [17] Peierls, R., *Physical Review* **54**:918 (1938)
- [18] Chang Lee, J., *Thermal Physics: Entropy and Free Energies* (World Scientific, 2002)
- [19] García-Colín, L., *Termodinámica Estadística* (UAM-I, 1995)
- [20] Pathria, R. K., *Statistical Mechanics*, Second Edition (Butterworth-Heinemann, 1996)
- [21] Romero-Rochín, V. et al., *Mol. Phys.* **80** (4):821 (1993)
- [22] Romero-Rochín, V. y Percus, J.K., *Phys. Rev. E*, **53** (5):5130 (1996)
- [23] Levesque, D. y Verlet, L., *J. Stat. Phys.*, **72**:519 (1993)
- [24] Romero-Rochín, V. y González-Tovar, E., *J. Stat. Phys.*, **89**:735 (1997)
- [25] Haile, J. M., *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods* (John Wiley and Sons, Inc., 1992)
- [26] García-Colín, L., *Introducción a la Termodinámica Clásica* (Trillas, tercera edición, 1986)