



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“SIMULACIÓN MOLECULAR PARA FLUIDOS DE LENNARD-JONES POR EL  
MÉTODO DE DINÁMICA MOLECULAR APLICADAS A SISTEMAS DE  
ESTRUCTURA COMPLEJA”**

**TESIS**  
**PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**  
**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES**

**PRESENTA:**  
**M. EN C. JUAN DAVID ESCOBAR CARRASQUILLA**

**DIRECTOR DE TESIS**  
**DR. SERGIO E. QUIÑONES CISNEROS**  
**REOLOGÍA Y MECÁNICA DE MATERIALES**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**COMITÉ TUTOR**  
**DR. OCTAVIO MANERO BRITO**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**  
**DRA. ROCÍO GPE. DE LA TORRE SÁNCHEZ**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**MÉXICO, D.F. AGOSTO DE 2013**

**UN/M**  
**POSGRADO**  
**Artes y Diseño**





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

A mi familia

A mis padres, Rafael, Aracelly y Victoria

A mis hermanas, Carolina, Tatiana, Mercedes y Natalia

Aunque estando lejos me apoyaron incondicionalmente

A mis amigos y compañeros.

# Agradecimientos

Un agradecimiento muy especial al Dr. Sergio E. Quiñones Cisneros por el seguimiento e interés para realizar esta tesis de maestría bajo su dirección.

A mi comité tutor, Dra. Rocío Gpe. De la Torre y Dr. Octavio Manero Brito por la colaboración y ayuda prestada durante estos dos años.

A los miembros del jurado evaluador a la Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa, Dr. Enrique Soto Castruita, Dr. Carlos Lira Galeana, Dr. Luis Miguel Trejos Andelas, por todas las contribuciones y mejoras realizadas a esta tesis, a pesar del poco tiempo que hubo para las mismas.

A mis amigos y compañeros que de una u otra forma ayudaron al desarrollo de este trabajo, especialmente a Patsy Verónica Ramírez compañera de doctorado que me brindó su ayuda y disposición cuando más la necesitaba y que sin su guía nada de esto hubiera sido posible.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría.

Juan David Escobar Carrasquilla  
Agosto 2013

# Contenido

Resumen.....	3
Abstract.....	4
1. Introducción.....	5
1.1    Técnicas de simulación.....	6
1.2    Justificación.....	8
1.3    Antecedentes.....	9
1.4    Objetivo General.....	9
1.5    Objetivos Específicos.....	10
2. Marco Teórico.....	11
2.1    Fundamentos de la mecánica estadística.....	11
2.2    La dinámica molecular.....	13
2.2.1    Modelos de interacción molecular.....	17
2.2.2    Potencial de Lennard-Jones.....	19
2.3    Condiciones de contorno.....	26
2.4    Integración de las ecuaciones de movimiento.....	29
2.5    Sistema de unidades reducidas.....	33
2.6    Lista de vecinos.....	34
2.7    Aspectos principales.....	36
2.7.1    Inicialización.....	36
2.7.2    Equilibración.....	37
2.7.3    Producción.....	41
2.7.4    Simulación molecular en el colectivo de Gibbs.....	42
2.7.5    Potencial químico.....	44
2.7.6    Función de distribución radial.....	48
3. Metodología y Análisis de resultados.....	54

3.1	Resultados del equilibrio químico.....	57
3.1.1	Sistema de monómeros simple.....	57
3.1.2	Sistema de cadenas lineales de cuatro monómeros.....	63
3.1.3	Sistema de cadenas ramificadas de cuatro monómeros...	66
3.2	Resultados de la función de distribución radial.....	69
3.2.1	Sistema de monómeros simple.....	69
3.2.2	Sistema de cadenas lineales de cuatro monómeros.....	71
3.2.3	Sistema de cadenas ramificadas de cuatro monómeros...	73
4.	Conclusiones.....	75
	Bibliografía.....	76

## Resumen

En esta tesis se desarrollan simulaciones computacionales bajo el método de dinámica molecular de equilibrio para estructuras complejas de fluidos de Lennard-jones, en este caso el fluido es el usualmente conocido y utilizado Argón (Ar), se generan interacciones desde simples partículas individuales (monómeros), pasando por cadenas lineales hasta llegar finalmente a cadenas ramificadas, estudiando así sus propiedades para configuraciones con la misma cantidad de partículas, representados en cadena como en su forma ramificada. Para representar las interacciones de tipo enlace entre las partículas se utilizó el modelo molecular monómero-resorte, en la cual, genera una fuerza de tipo armónico entre las partículas, con lo cual se utiliza la ley de Hooke, las ecuaciones de movimiento que modelan el flujo, son las ecuaciones básicas de Hamilton, o en otras palabras las ecuaciones de Newton de la física clásica las cuales se resuelven mediante una representación del algoritmo de Verlet, llamado algoritmo de Verlet de velocidades, en la simulación se introduce un termostato para mantener la temperatura constante en toda la simulación. Se reportan perfiles de presión, potenciales químicos, los cuales a la par mostrarán la tendencia del sistema a un cambio de fase y finalmente se hallará la función de distribución radial, para ver el estado de agregación de las partículas, todo esto se hará para diferentes isothermas, alrededor de la temperatura crítica de las cadenas lineales y a diferentes densidades.

## Abstract

In this thesis developed computational simulations low molecular dynamics method for equilibrium fluid complex structures Lennard-Jones, in this case the fluid is known and used typically Argon (Ar), are generated from simple single particle interactions (monomers) crossing linear chains finally to branched chains and studied their properties to configurations with the same amount of particles as represented in its chain branched. To represent the bond type interactions between particles molecular model was used monomer-spring, which generates a harmonic type force between particles, which is used to Hooke's law, the momentum equations that model the flow, are the basic equations of Hamilton, or in other words Newton's equations of classical physics which are solved by a representation of Verlet algorithm called Verlet velocity algorithm, in simulation introduces a thermostat to maintain the constant temperature throughout the simulation. Pressure profiles are reported, chemical potentials, which at the same show the tendency of the system to a phase change and finally we find the radial distribution function, to see the state of aggregation of the particles, all this will be done for different isotherms around the critical temperature of the linear chains and different densities.



# 1. Introducción

En este capítulo daremos una breve descripción de la importancia de las simulaciones computacionales en la actualidad y hablaremos un poco de cómo han evolucionado a través del tiempo, también se justificara el desarrollo de este trabajo, al igual que se darán los objetivos principales y secundarios, que se desarrollaran durante el mismo, y se dirá el porqué de la utilización del método de dinámica molecular. En el capítulo 2 detallaremos brevemente la técnica de la dinámica molecular. La idea es introducir los principios básicos de la dinámica molecular al igual que ciertos conceptos de la mecánica estadística y de la termodinámica clásica de equilibrio que serán usados en el capítulo posterior, y que son importantes a la hora de preparar las simulaciones, para obtener las propiedades que necesitamos. En el capítulo 3 se harán simulaciones para fluidos de Lennard-Jones, en estado de equilibrio, principalmente para diferentes configuraciones partiendo de un monómero simple, pasando a cadenas lineales de varios monómeros enlazados de forma armónica y así analizando con su cadena ramificada correspondiente, es decir, cadenas que tengan igual número de partículas, pero con diferente estructura. Se estudiaran propiedades de equilibrio como perfiles de presión, potenciales químicos, y por ultimo funciones de distribución radial.

Finalmente, en el capítulo 4 se encuentran las conclusiones y se describen trabajos a ser desarrollados en el futuro para complementar los resultados obtenidos.

## 1.1 Técnicas de simulación

Las técnicas de simulación computacional actuales se introdujeron a partir de la década de los años 50's cuando se desarrollaron las primeras computadoras digitales, el objetivo principal de la simulación computacional es resolver modelos teóricos complejos, mediante la resolución numérica de las ecuaciones involucradas, esto surgió como consecuencia directa a los problemas cruciales de la física, es decir, el afán de describir, predecir y calcular las propiedades macroscópicas de un sistema de partículas interactuantes, en general, intratable desde el punto de vista puramente teórico, por lo cual la física utilizó la simulación computacional como herramienta para tratar sistemas de muchas partículas a un nivel puramente microscópico y así obtener un estudio más detallado y concreto del sistema en estudio, para poder así adquirir modelos teóricos más fáciles de estudiar a su nivel macroscópico [1,5].

La simulación computacional ha sido de gran ayuda tanto para experimentalistas como teóricos, ya que mediante un modelo bien desarrollado no solo se pueden reproducir experimentos de laboratorio, sino que además, a partir de la manipulación de las ecuaciones implicadas se pueden variar los rangos de los parámetros usados, y así permitir probar (o falsar) modelos teóricos existentes en rangos de parámetros imposibles de alcanzar experimentalmente por ahora, dicho de otra forma la simulación computacional permite la realización de "experimentos pensados", es decir, situaciones imposibles en la práctica que ayudan a entender el comportamiento de los sistemas en estudio, dando con ellos una mayor comprensión del comportamiento del sistema y así resolviendo además conflictos entre la explicación teórica y la observación experimental [2,3].

Los dos métodos más utilizados actualmente para la simulación computacional de fenómenos físicos son la dinámica molecular clásica, que es de carácter determinista [4, 5, 6,7] y la de Montecarlo que es puramente probabilística[8], estos dos métodos han sido aplicados a un gran número de problemas, no solo de la física, sino a otras ramas de la ciencia como la química, biología, etc., extendiéndose mediante el desarrollo de nuevos algoritmos e implementaciones. Sin embargo las ideas fundamentales que sostienen ambas técnicas permanecen inalteradas desde sus comienzos.

La dinámica molecular coincide con Montecarlo en emplear un número de partículas entre 100 y  $10^4$ , condiciones de frontera periódicas y un potencial

intermolecular prescrito de antemano. Sin embargo se diferencian, en que Montecarlo es más fácil de programar y de adaptar a diferentes condiciones comparado con la dinámica molecular, pero esta última puede ser usada para estudiar fenómenos en estado de equilibrio como de no equilibrio, o en estado no estacionario, predecir propiedades dinámicas y graficar los movimientos y posiciones de las partículas a cada instante que se desee.

Tradicionalmente, hay dos enfoques en los cuales está basada la ciencia, el primero es la realización de pruebas experimentales, la cual nos permite obtener mediciones cuantitativas de las propiedades de un determinado sistema y el segundo es el desarrollo de modelos teóricos, cuya finalidad es brindarnos predicciones de propiedades o fenómenos que no se han observado experimentalmente, estos modelos están bajo la forma de ecuaciones matemáticas.

Existe una limitación muy grande en los modelos teóricos la cual es llevarlos a soluciones exactas, ya que hasta el momento sus resultados y predicciones no son lo suficientemente compatibles con la parte experimental y en muchos casos son aproximaciones que se logran hacer para tener al menos un marco teórico de referencia, con lo cual su eficacia para la ciencia se reduce demasiado.

La ciencia ha ido encontrando en las computadoras una herramienta poderosa para perfeccionar las limitaciones que existe entre teoría y experimento, y sobre llevar estas limitaciones, permitiendo la implementación de modelos mucho más complejos sobre los cuales realizar los cálculos necesarios, a este nuevo enfoque se le conoce como simulación computacional, y debe ser situado en medio de los dos anteriores .

Como veremos en los capítulos posteriores, las simulaciones computacionales como la dinámica molecular son una herramienta muy útil para entender y predecir cualitativamente el comportamiento de estructuras moleculares complejas, todo esto se lleva a cabo teniendo en cuenta la información microscópica del sistema, como la velocidad y posición de cada partícula que interactúa en el fluido a partir de un modelo molecular que se asemeje a un sistema real y de allí generar cierta información microscópica, para esto último utilizamos la mecánica estadística para obtener variables que se puedan manipular en forma directa, y a la par con la termodinámica clásica podemos predecir ciertos comportamientos y tendencias del sistema a corto y largo tiempo, y que muchas de ellas no se puede medir directamente en el laboratorio .

La dinámica molecular es totalmente determinística y se divide en dos ramas, en dinámica molecular de equilibrio y de no equilibrio, en la primera podemos valorar propiedades fisicoquímicas como la tensión interfacial, presión de vapor etc., y en la segunda se evalúan propiedades de transporte (dinámicas) tales como la viscosidad, la transición elástico-plástica, el coeficiente de difusión entre otras, todo esto se obtiene a partir de simular su estructura y su movimiento a partir de ecuaciones de movimiento (ecuaciones de Newton) [5,6,7].

La dinámica molecular implica tres etapas principales, inicialización, equilibración y producción, en la primera etapa es dar las condiciones iniciales tales como las posiciones y velocidades iniciales a las partículas y la interacción que existen entre ellas y su alrededor, la segunda se lleva a cabo para generar un número de configuraciones de tal manera que el sistema tienda al equilibrio si se trata del caso a atender, es decir, que las propiedades como temperatura y presión fluctúen alrededor de un valor constante y en la última etapa se obtiene la información necesaria para el cálculo de las propiedades anteriormente dichas.

## 1.2 Justificación

La importancia de la investigación radica en la obtención de un método teórico-computacional que, usando la dinámica molecular clásica, permita reproducir resultados experimentales y, consecuentemente, predecir otros, dando como resultado un mayor conocimiento de los sistemas físicos que interesan, no solo a la ciencia misma, sino a todas las ciencias y técnicas asociadas con los fenómenos térmicos.

El estudio teórico de sistemas de muchas partículas es indispensable para tener una idea del comportamiento a niveles atómicos, ya que estos conforman nuestro entorno, predecir sus características y sus tendencias de comportamiento, tanto a largo como a corto tiempo, a medida que se exponen a ciertas condiciones, como son la temperatura y presión son de gran interés en la industria hoy en día. El estudio de estas propiedades de estos sistemas, como veremos más adelante no son tan fáciles de obtener, en muchos casos conlleva a disponer de simplificaciones muy radicales, por lo cual mucha información se dispersa y en otros casos se pierde por completo, la mecánica estadística, al igual que la termodinámica juegan un papel importantísimo a la hora de hallar estas propiedades, es la forma que tenemos de ver el mundo microscópico en forma que

podamos tratar y medir como es el mundo macroscópico, donde podemos manipular ciertas variables.

### 1.3 Antecedentes

Desde las últimas dos décadas la simulación computacional ha sido una parte de la ciencia muy importante, todo esto es debido al avance en la tecnología de la computación desde el punto de vista de la velocidad y potencia de procesamiento de datos, ya que para obtener resultados muy precisos es necesario que el número de pasos aplicados a la simulación sean del orden del millón.

En la década de los 80's M. P. Allen y D. J. Tildesley empezaron a desarrollar algoritmos simulaciones computacionales a alto grado aplicada a la termo estadística de líquidos que se conocía hasta entonces y dando un conocimiento amplio de la simulación molecular tanto con el método de la dinámica molecular como el de Montecarlo [6,7].

J. Karl Johnson, ha desarrollado ecuaciones de estado para cadenas lineales de monómeros de Lennard-Jones, también ha estudiado las interacciones de tipo de no enlace y de enlace entre varias partículas y a varias configuraciones de cadenas, partiendo de un monómero simple, hasta cadenas de 100 monómeros, estudiando así propiedades de equilibrio y desarrollando diagramas de fase, a diferentes temperaturas y densidades para las mismas [14].

Fernando. A .Escobedo y Juan J. De Pablo, han trabajado simulaciones en estado de equilibrio para cadenas de Lennard-Jones, pero por el método de Monte Carlo, prediciendo la coexistencia de fases, también a diferentes configuraciones [27].

### 1.4 Objetivo general

- El objetivo de este trabajo es Desarrollar algoritmos de simulación en el Lenguaje de programación Fortran [29], que permitan calcular propiedades en condiciones de equilibrio, investigando y desarrollando perfiles de presión y potenciales químicos, se evaluara la relación entre la temperatura y la función de distribución radial para caracterizar el estado de agregación en que se encuentra el sistema, todo esto a partir del método conocido como dinámica molecular aplicado a cadenas lineales y ramificadas de fluidos de Lennard- Jones, en este caso se trabajara con el Argón (Ar).

## 1.5 Objetivos específicos

- Desarrollar códigos básicos en el lenguaje Fortran, para llevar a sistemas de estructuras complejas partiendo de monómeros simples, cadenas lineales, hasta cadenas ramificadas aun estado de equilibrio, en donde se podrán obtener propiedades de equilibrio [18,19,27,28,30,31,32].
- Desarrollar algoritmos básicos para determinar perfiles de presión, también obtener graficas de potenciales químicos y funciones de distribución radial en condiciones de equilibrio [4, 5, 23,25].

## 2. Marco Teórico

### 2.1 Fundamentos de mecánica estadística

Para llegar a entender cabalmente el proceso de simulación computacional, primero es necesario abordar el problema de cómo obtener propiedades útiles de un sistema de partículas que interactúan entre sí de una forma determinada, para ello utilizaremos los principios básicos de la mecánica estadística.

La mecánica estadística, tal y como su nombre lo indica, es la aplicación de la estadística y la teoría de probabilidades para resolver múltiples problemas de la mecánica clásica, se puede considerar como una rama de la ciencia independiente de la termodinámica clásica o bien como una disciplina complementaria de la termodinámica que resulta de gran ayuda para entender las leyes macroscópicas de la termodinámica y en algunos casos proporciona información que de ningún modo se puede obtener por aproximaciones termodinámicas [18,32].

La mecánica estadística proporciona un formalismo que relaciona las propiedades termodinámicas y estructurales de un sistema con su hamiltoniano  $\mathcal{H}$ , y el objetivo principal consiste en proporcionar una explicación microscópica de un sistema, en términos de una descripción determinista detallada, del mundo macroscópico, es decir, actúa como un puente entre el mundo microscópico de los átomos y el mundo macroscópico observable y medible, las cuales siguen las reglas de la termodinámica, estructura y dinámica de fluidos, todo esto ha sido posible con la ayuda de los métodos de simulación, como es la dinámica molecular, este método es determinista y está basado en la mecánica Newtoniana o de la Lagrange.

Anteriormente la posibilidad de abordar un sistema de muchos cuerpos a partir de las ecuaciones de movimiento de cada una de sus partículas era imposible, a no ser que el sistema fuera adecuado, ya que los medios de solución era puramente analíticos, Gibbs resolvió este inconveniente al demostrar que las propiedades del sistema se podían obtener de forma equivalente realizando un promediado

adecuado sobre estados microscópicos. Lo único que se necesita para obtener estas propiedades es el peso relativo de cada uno de los estados [8, 5, 9].

El procedimiento para obtener el valor macroscópico  $\langle X \rangle$  de una cierta propiedad consiste en tomar promedios sobre muchos valores microscópicos  $X_i$ , los cuales dependen únicamente de la configuración  $i$ , dicha configuración es un estado o punto determinado proporcionado por el sistema microscópico dados por sus coordenadas  $(\vec{r}_i, \vec{p}_i)$  en el espacio de fase.

Si nos encontramos en el ensamble microcanónico, en el cual  $N, V$  y  $E$  son constantes la probabilidad de ocurrencia de un cierto estado es la misma. Entonces, se tiene que

$$\langle X \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i \quad (2.1)$$

Donde  $X_i$  representa el valor de la propiedad de una configuración concreta. En la expresión anterior se supone que  $N \rightarrow \infty$  y que los valores de la propiedad  $X$  están distribuidos uniformemente a lo largo de la trayectoria.

De otra forma si nos encontramos en el ensamble canónico, en donde  $N, V$  y  $T$  son constantes, la probabilidad está gobernada por la distribución de Maxwell-Boltzmann, como se ve a continuación [7,18]

$$\langle X \rangle = \frac{1}{\mathbb{Z}} \sum_{i=1}^N X_i e^{-\beta E_i} \quad (2.2)$$

$$\mathbb{Z} = \sum_{i=1}^N e^{-\beta E_i} \quad (2.3)$$

Donde  $\mathbb{Z}$  es la función de partición del sistema, y  $\beta = 1/K_B T$ , y

$K_B = 1.38062 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura del sistema.



Entonces teniendo en cuenta si nuestro sistema es canónico ( $NVT$ ), o microcanónico ( $NVE$ ), se han de ajustar dichas ecuaciones para obtener las propiedades promedio requeridas [5,6,9].

## 2.2 La dinámica molecular

La dinámica molecular es una técnica de simulación computacional determinística, donde dadas las condiciones iniciales (conjunto de posiciones y velocidades), la evolución del sistema, luego de un intervalo de tiempo, está en principio completamente determinada, esta técnica es empleada para calcular tanto las propiedades de transporte (dinámicas), como propiedades de equilibrio ya sea de simples monómeros individuales o de estructuras moleculares muy complejas, dichos sistemas consisten de un número muy grande de partículas, por lo cual sería imposible calcular dichas propiedades en forma analítica[4,5,6,7].

Este método permite conocer las posiciones, velocidades, y aceleraciones de un número dado de partículas en instantes sucesivos de tiempo, mediante la resolución numérica de las ecuaciones del movimiento de Newton o las de Hamilton. La información obtenida hace posible evaluar las propiedades estáticas y dinámicas del sistema, promediando en el tiempo cada función de las variables moleculares, esto se verá más adelante cuando abarquemos algunos principios fundamentales de la mecánica estadística y la termodinámica clásica y se verá el rol que juegan en la dinámica molecular.

Para poder caracterizar un material a un nivel macroscópico es necesaria una descripción de las interacciones que ocurren entre las partículas, ya que estas interacciones son la esencia donde nacen las propiedades físicas del material (estructura cristalina, conducción eléctrica, térmica, módulos de elasticidad, entre muchas más). El estado microscópico de un sistema está especificado por las posiciones y momentos de sus elementos, que pueden ser tanto átomos como moléculas.

En nuestro caso particular, trabajaremos desde simple átomos (monómeros) hasta formar cadenas ramificadas complejas.

El Hamiltoniano,  $\mathcal{H}$ , en la mecánica clásica, es una función escalar que describe el estado de un sistema mecánico clásico, de la cual pueden obtenerse las

ecuaciones de movimiento en términos de las posiciones y momentos, y representa la energía total del sistema, energía mecánica, es decir, la suma de la energía cinética y energía potencial (ecuación 2.4).

El hamiltoniano del sistema en estudio se puede obtener en función de las posiciones y momentos de los núcleos de los átomos, promediando el efecto de los electrones, es decir, suponer que la dinámica de los núcleos está regida por el campo que crean a su alrededor los electrones (aproximación de Born-Oppenheimer), el cual se expresa de la siguiente forma:

$$\mathcal{H}(q, p) = K(p) + V(q) \quad (2.4)$$

Donde  $q = (q_1, q_2, \dots, q_N)$  son las posiciones de las  $N$  partículas, y  $p = (p_1, p_2, \dots, p_N)$  son sus respectivos momentos,  $K(p)$  es la energía cinética, donde se puede notar que depende exclusivamente de su velocidad y  $V(q)$  es la energía potencial, la cual depende solo de la posición.

Las ecuaciones de movimiento del sistema están dadas por

$$\dot{q} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i} \quad (2.5)$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} = -\nabla_{r_i} V = f_i \quad (2.6)$$

Donde  $\dot{q}$  son las velocidades y  $\dot{p}$  son las fuerzas de las partículas.

Debido a que en general no hay solución analítica para  $N > 3$  [11] es necesario hacer el estudio de manera numérica.

Estas mismas ecuaciones en la representación Newtoniana serían

$$\vec{f}_i = m_i \ddot{\vec{r}}_i = -\nabla_{r_i} V(\vec{r}_i) \quad (2.7)$$

$$k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\vec{r}}_i \quad (2.8)$$

Donde la energía total está dada por  $E = k + V$ .

Entonces por correspondencia entre el Hamilton y Newton tenemos que

$$\mathcal{H}(q, p) = E = k + V \quad (2.9)$$

El principio de conservación de la energía indica que la energía total de cualquier sistema en el que el hamiltoniano o el Newtoniano sean explícitamente independientes del tiempo es constante. Así, si se fija el volumen de la caja central,  $V$ , la energía total,  $E$ , y el número de partículas,  $N$ , la simulación se llevara a cabo en el colectivo  $NVE$ , o colectivo microcanónico. Por tanto, una simulación por dinámica molecular en dicho colectivo debe conservar la energía constante [10].

Existen varias técnicas numéricas para integrar las ecuaciones de movimiento de los constituyentes individuales del medio cuando se trata de problemas de muchos cuerpos, el uso particular depende de lo que se busca simular [37].

Algunas de ellas son:

- Dinámica molecular de partículas blandas.
- Dinámica molecular de partículas duras.
- Método de Monte Carlo.

En los primeros años de 1950, se desarrolló el concepto de la dinámica molecular, como una técnica para simular las colisiones de partículas duras en un sistema [17,7], existe también la dinámica molecular de partículas blandas, y la de Monte Carlo, entre otras. La diferencia principal de la dinámica molecular de partículas blandas y duras es que en el segundo caso las partículas no se solapan en absoluto, las ecuaciones de Newton las obligan a seguir trayectorias balísticas perfectamente determinadas[37,4], de ahí que se las considere duras, a cambio en el primer caso el potencial de interacción consta de dos partes, una ligeramente atractiva a distancias mayores que el tamaño del átomo o molécula, y la otra fuertemente repulsiva a distancias menores, cuando las nubes electrónicas se solapan levemente, esta es la técnica numérica usada en este trabajo, y está

la de Monte Carlo, una técnica de simulación probabilística, la cual fue introducida para calcular propiedades de un gas de partículas de baja densidad, en la cual se generan configuraciones de moléculas a partir de una configuración inicial, de acuerdo con el factor de Boltzmann, de las configuraciones sucesivas. El promedio de las diversas propiedades sobre todas las configuraciones generadas constituye una estimación de las propiedades termodinámicas y estructurales del fluido [34]

El procedimiento más general en dinámica molecular es el siguiente (figura 2.1):

a) Selección de un modelo molecular que reproduzca el comportamiento lo más parecido al mundo real, el cual contendrá  $N$  partículas, y así obtener la fuerza de interacción entre sus componentes. En nuestro caso será el potencial de Lennard-Jones.

b) Obtención de la trayectoria dinámica del sistema con la selección de las ecuaciones de movimiento hasta que las propiedades del sistema no cambien con el tiempo, es decir, equilibración del sistema. En esta parte utilizaremos una versión del algoritmo de Verlet, llamado algoritmo de Verlet de velocidades, para generar las trayectorias.

c) Ya cuando el sistema esté en equilibrio, con la trayectoria dinámica se realiza la medición de las propiedades del sistema, a este paso se le llama producción o generación. En el siguiente esquema se muestra el procedimiento que involucra la dinámica molecular. Veremos la conservación de la energía a partir del hamiltoniano, la presión, los potenciales químicos, etc.

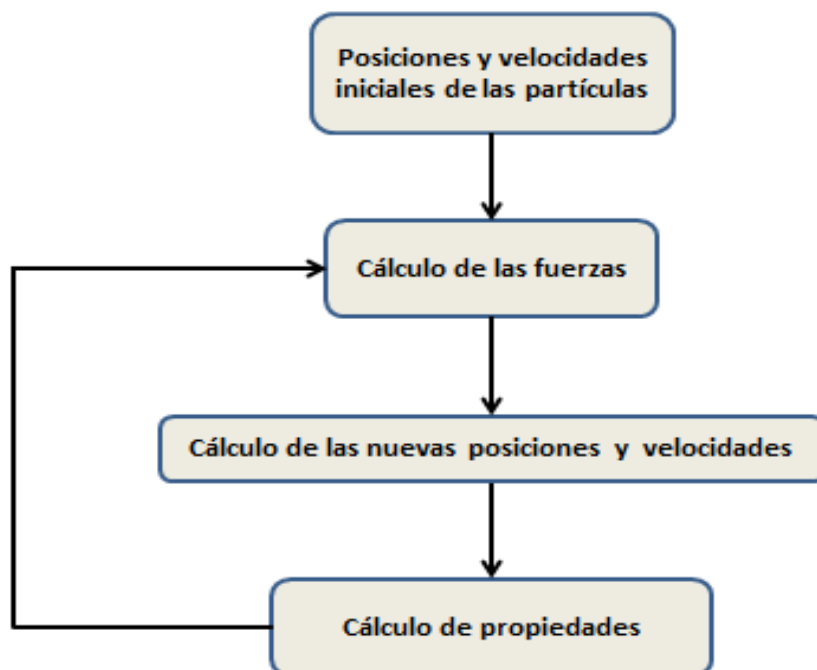


Figura 2.1. Pasos que involucra la dinámica molecular, inicialización, que corresponde a las posiciones iniciales, equilibración, donde se calculan las interacciones, hasta que dejen de oscilar, y finalmente el cálculo de propiedades.

## 2.2.1 Modelos de interacción molecular

El modelo usado para el sistema está contenido en la forma funcional del potencial, dicha función constituye la base de todos los cálculos, y puede llegar hacer tan complejo como se quiera, ya que tiene que reproducir las interacciones intra e intermoleculares del sistema. Si consideramos un sistema compuesto por  $N$  partículas, una forma de tratar la función potencial (la cual depende exclusivamente de las coordenadas) es dividir el potencial en términos que involucren individuales, pares, tripletes, etc. la función puede ser expresada de la siguiente forma:

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N V_i(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N V_{ij}(\vec{r}_{ij}) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>lk>}^N \sum_{j>i}^N V_{ijk}(\vec{r}_{ijk}) + \dots \quad (2.10)$$

En general los términos de orden 4 o superior aportan muy poco al potencial y

son muy costosos computacionalmente para incluirlos en la simulación, por lo que no son tenidos en cuenta.

A partir de la ecuación 2.10 la cual es general de potenciales, se pueden adoptar una variedad de formas y cuando se eligen cuidadosamente conducen a modelos útiles para sustancias reales.

Donde el primer termino  $V_i(\vec{r}_i)$  es la energía potencial entre una partícula el campo de una fuerza externa, el segundo  $V_{ij}(\vec{r}_{ij})$  es la energía potencial entre dos partículas ubicadas en los vectores de posición  $\vec{r}_i$  y  $\vec{r}_j$ , cuya distancia está dada por  $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$  y el tercer termino  $V_{ijk}(\vec{r}_{ijk})$  es la energía potencial originada por una terna de moléculas ubicadas en los vectores de posición  $\vec{r}_i$ ,  $\vec{r}_j$  y  $\vec{r}_k$ .

La función  $V(\vec{r})$  depende de las coordenadas de todas las partículas:

$$V(\vec{r}) = V(r_1, r_2 \dots r_N) \quad (2.11)$$

Sin embargo para muchos sistemas se ha demostrado puede describirse, de forma lo suficientemente precisa, únicamente mediante la suma de interacciones entre pares de partículas, es decir, con el segundo término de la ecuación 2.10,  $V_1(\vec{r}_{ij})$  es el término más importante en la contribución intermolecular, estos potenciales son llamados potenciales pares o aproximación de pares, en la que los efectos de los términos restantes son despreciables, es decir:

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N V_{ij}(\vec{r}_{ij}) \quad (2.12)$$

En donde  $r_{ij}$  es la distancia escalar entre la particular  $i$  y la  $j$ . Este potencial par es el más utilizado en dinámica molecular para calcular las interacciones y es usado frecuentemente para modelar gases, líquidos y sólidos en general [19].

## 2.2.2 Potencial de Lennard-Jones

Los fluidos de Lennard-jones son llamados así, ya que sus partículas (monómeros) interactúan bajo el potencial de Lennard-jones [1,2], es un potencial par y es uno de los potenciales más usados en dinámica molecular, el cual describe razonablemente bien las interacciones entre los átomos de líquidos monoatómicos y las interacciones de van der Waals entre átomos de moléculas diferentes. En este potencial intervienen dos fuerzas, una atractiva de largo alcance ( $r_{ij} > \sigma$ ), que decae según  $-1/r^6$ , representando la atracción de

Van Der Waals y una repulsiva de corto alcance ( $r_{ij} < \sigma$ ), de la forma  $1/r^{12}$ , representando el solapamiento de las nubes electrónicas. El potencial

de Lennard-jones,  $V_{ij}$ , entre las partículas  $i$  y  $j$ , está dado por la siguiente ecuación:

$$V_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.13)$$

Donde  $r_{ij}$  es la distancia escalar entre las partículas  $i$  y  $j$ , la cual se representa así  $|\vec{r}_j - \vec{r}_i|$ ,  $\sigma$  es la distancia entre los átomos a la cual el potencial es nulo, la cual determina la escala de longitudes, y  $\epsilon$  es la energía del mínimo del potencial, situado en  $r_{ij} = \sqrt[6]{2}\sigma$  y esta determina la fuerza de interacción ver figura 2.2.

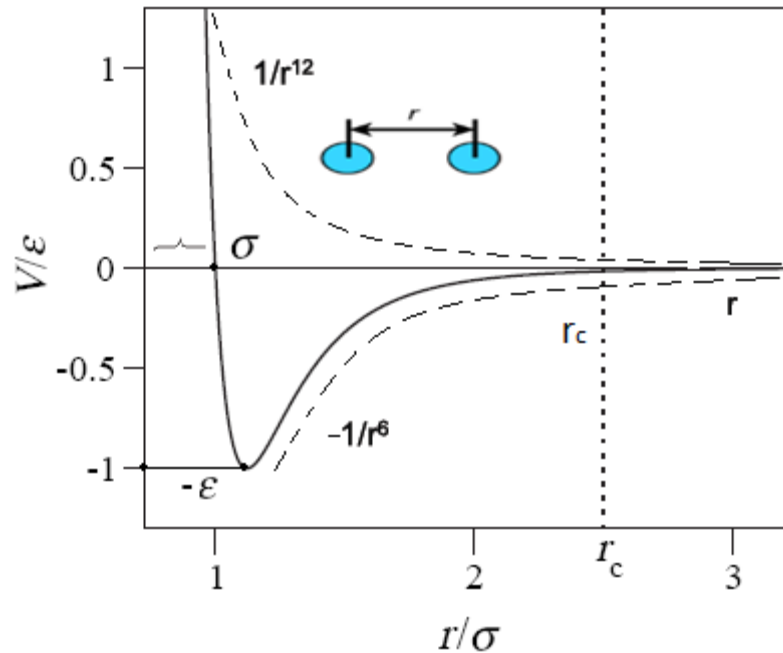


Figura 2.2. Potencial de Lennard-Jones. La línea punteada vertical muestra la distancia de corte del potencial  $r_c = 2.5 \sigma$ . Las demás líneas muestran las tendencias de repulsión (arriba) y atracción (abajo).

Este potencial permite modelar bastante bien el comportamiento y las propiedades de los llamados gases nobles (neón, Kriptón, Xenón y el que estudiaremos Argón) en sus diferentes fases, pero también es utilizado en casos más generales.

Las magnitudes de los parámetros  $\sigma$  y  $\epsilon$  para el argón son:

$$\sigma = 3.1845 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (2.14)$$

$$\epsilon = 1.654010^{-21} \text{ J}$$

En el caso de potenciales de interacción de corto alcance, se puede reducir



drásticamente el número de interacciones al evaluar imponiendo una *distancia de corte (cutoff)* del potencial  $r_c$  (figura 2.2), de modo que, más allá de esa distancia, el potencial se considera despreciable. Evidentemente el radio de corte debe de ser en todo momento inferior a la menor de las dimensiones de la caja de simulación ( $L > 2r_c$ ). Por lo tanto, no se evalúan las interacciones entre pares de átomos separados por distancias mayores que la de corte, lo que define un *potencial truncado*  $V_c(r_{ij})$  como se muestra en la ecuación 2.15 [5,6,7], esta distancia minimiza los costos tanto de tiempo como a nivel computacional.

$$V_c(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] - U_{ij}(r_c) & , \quad r_{ij} \leq r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (2.15)$$

Este potencial es el que vamos a utilizar en este trabajo, pero lo representaremos simplemente como  $V(r_{ij})$ .

De acuerdo a las configuraciones de partículas, es decir, a su estructura, se pueden observar fuerzas de tipo enlace y de no enlace (figura 2.3), el potencial de Lennard-Jones da como resultado una fuerza de tipo no enlace, estas fuerzas de no enlace se originan por la cercanía entre partículas de diferentes partículas, en cambio las fuerzas de tipo enlace se originan por la vibración del enlace, de la misma manera que para el potencial de Lennard-Jones, la correspondencia que tiene un enlace de tipo armónico es el siguiente potencial armónico

$$V(r_{ij}) = \frac{1}{2} K(r_{ij} - r_0)^2 \quad (2.16)$$

Donde  $K$  es la constante de proporcionalidad del enlace,  $r_0$  es la distancia de enlace original, es decir la posición de equilibrio, la cual en nuestro caso será igual a  $\sigma$  y  $r_{ij}$  es la distancia entre las partículas  $i$  y  $j$ , las cuales forman el enlace armónico [22].

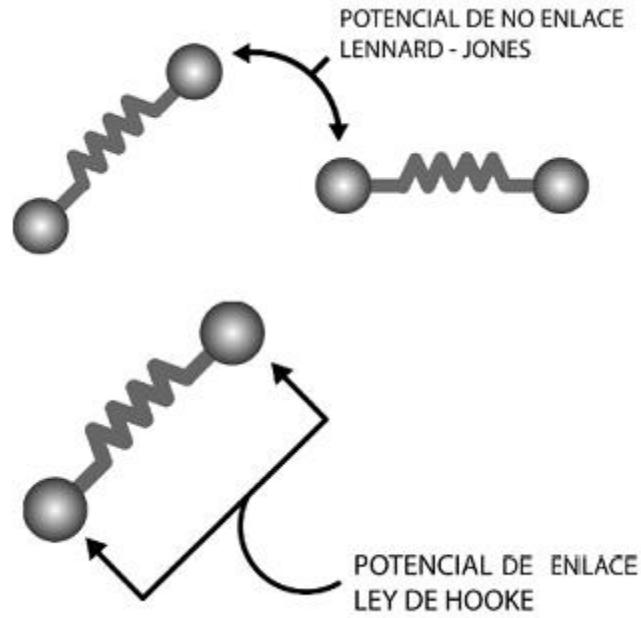


Figura 2.3. Interacciones de enlace y no enlace entre monómeros.

Existe una correspondencia directa entre el potencial con la fuerza, esta fuerza, está definida como el gradiente con respecto a la posición de la partícula (es decir, la pendiente), de la función  $V(\vec{r}_{ij})$  de energía potencial, la fuerza ejercida por la partícula  $i$  sobre la partícula  $j$ ,  $\vec{F}_{ij}$  viene dada por

$$\vec{F}_{ij} = -\nabla_{\vec{r}_i} V(r_{ij}) = -\frac{\partial V(r_{ij})}{\partial \vec{r}_{ij}} = -\left( \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial x_i} \mathbf{i} + \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial y_i} \mathbf{j} + \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial z_i} \mathbf{k} \right) \quad (2.17)$$

Donde  $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ , es el vector de posición de la partícula  $i$  respecto a un sistema de coordenadas fijo en el espacio, el cual se ha de desarrollar con anterioridad, es decir, la caja de simulación, donde estarán incrustadas todas las partículas.

Para evaluar las derivadas que aparecen en ecuación anterior aplicamos la regla

de la cadena.

$$\vec{F}_{ij} = -\frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \left( \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} \mathbf{i} + \frac{\partial r_{ij}}{\partial y_i} \mathbf{j} + \frac{\partial r_{ij}}{\partial z_i} \mathbf{k} \right) \quad (2.18)$$

El modulo al cuadrado del vector interatómico  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$ , está dado por

$$\vec{r}_{ij} = (x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2 \quad (2.19)$$

Entonces la representación en coordenadas individuales es:

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} = \frac{x_i - x_j}{r_{ij}}$$

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial y_i} = \frac{y_i - y_j}{r_{ij}} \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial z_i} = \frac{z_i - z_j}{r_{ij}}$$

En forma vectorial tenemos que

$$\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} = \left( \frac{x_i - x_j}{r_{ij}} \mathbf{i} + \frac{y_i - y_j}{r_{ij}} \mathbf{j} + \frac{z_i - z_j}{r_{ij}} \mathbf{k} \right) \quad (2.21)$$

Sustituyendo tenemos que

$$\vec{F}_{ij} = -\frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \left( \frac{x_i - x_j}{r_{ij}} \mathbf{i} + \frac{y_i - y_j}{r_{ij}} \mathbf{j} + \frac{z_i - z_j}{r_{ij}} \mathbf{k} \right) \quad (2.22)$$

O lo que es lo mismo

$$\vec{F}_{ij} = -\frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (2.23)$$

La derivada del potencial de Lennard-Jones respecto a la distancia interatómica  $r_{ij}$  es

$$\frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}} = -\frac{24\epsilon}{r_{ij}} \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.24)$$

Por lo tanto sustituyendo en la ecuación 125. Obtenemos la fuerza respecto a las distancias interatómicas

$$\vec{F}_{ij} = -\frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}} = 24\epsilon \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \quad (2.25)$$

La fuerza total ejercida sobre la partícula  $i$  por todas las demás partículas  $\vec{F}_i$ , será entonces

$$\vec{F}_i = 24\epsilon \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \quad (2.26)$$

Hasta aquí hemos hallado una expresión de las fuerzas entre partículas cuando interviene un potencial de no enlace [22], a continuación se desarrollará una expresión para cuando se tienen fuerzas armónicas, las cuales representan enlaces de tipo armónico, el cual se utilizará cuando se estudien estructuras complejas, como lo son cadenas, ya sean lineales o ramificadas.

$$\vec{F}_{ij} = -\nabla_{r_i} V(r_{ij}) = -\frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}}$$

Con

$$V(r_{ij}) = \frac{1}{2} K(r_{ij} - r_0)^2 \quad (2.27)$$

Con lo cual nos da

$$-\frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}} = -K(r_{ij} - r_0) \quad (2.28)$$

Por lo tanto, haciendo el mismo procedimiento que para las fuerzas de no enlace llegamos a:

$$\vec{F}_{ij} = -K(r_{ij} - r_0) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (2.29)$$

Donde  $\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}}$  es la misma expresión que la ecuación 2.21.

Entonces ya contamos con dos expresiones para las distintas fuerzas que se implementaran en los algoritmos que se realizaran en FORTRAN [29], para el cálculo de las dos interacciones, de enlace y de no enlace y de sus fuerzas, correspondientes.

A pesar de que la dinámica molecular es muy poderosa, se tiene que tener en cuenta que tiene limitaciones como todo método, en este caso la limitación más grande es que las interacciones entre las moléculas son enteramente clásicas, con lo cual dicha dinámica se puede describir mediante la dinámica clásica, es decir, al usar la mecánica clásica para resolver sistemas a nivel atómico es necesario en primer lugar que la longitud de onda de De Broglie  $\lambda = h/\sqrt{2mE}$  debe de ser lo suficientemente pequeña comparada con las distancias interatómicas. En segundo lugar, los potenciales que son usados tienen que ser consistentes con las situaciones que se van a simular [10,34].

## 2.3 Condiciones de contorno

Una parte muy importante de la simulación del sistema en estudio son los límites de la caja de simulación. Una alternativa sencilla consiste en confinar al sistema en el interior de la caja, impidiendo a las partículas salir de ésta, lo cual nos permite simular un sistema rodeado por superficies. Sin embargo, este método no será realista a menos que nuestro objetivo sea realmente simular un pequeño conjunto de átomos aislados. La correcta elección de las condiciones de borde permite minimizar efectos de superficie, ya que tales efectos no son de gran ayuda a la hora de obtener las propiedades de *bulk*, es decir, las propiedades del volumen interior del material, en oposición a las propiedades en las superficies, por lo cual el objetivo principal será simular un sistema de extensión infinito y homogéneo. Para conseguir esto se utilizan las llamadas condiciones de contorno periódicas [4,5,6,7], las cuales consisten en repetir infinitamente copias “virtuales” de la caja de simulación en todas las dimensiones, para llenar todo el espacio. La forma cubica se usa por su sencillez geométrica, aunque se pueden tener otras geometrías pero se complicara a la hora de desarrollar los algoritmos de periodicidad. Mientras más partículas sean incluidas en este cubo mejor será la representación del sistema real.

Consideremos una celda primaria en la que están contenidas  $N$  partículas, como se muestra en la figura 2.4, se ilustran las condiciones periódicas de contorno en un sistema bidimensional, esta celda está rodeada de réplicas de sí misma, imágenes, de forma que las partículas que se encuentren cerca de la pared de la caja interaccionan con otras partículas, imágenes de las presentes en la celda primaria, y no con la pared de la caja. Si una molécula deja la celda central a través de una determinada cara de la caja de simulación, una imagen de la misma molécula la sustituye en la cara opuesta, con lo que el número de partículas totales se conserva.

Esta periodicidad se extiende a las posiciones y momentos de las imágenes y celdas imágenes.

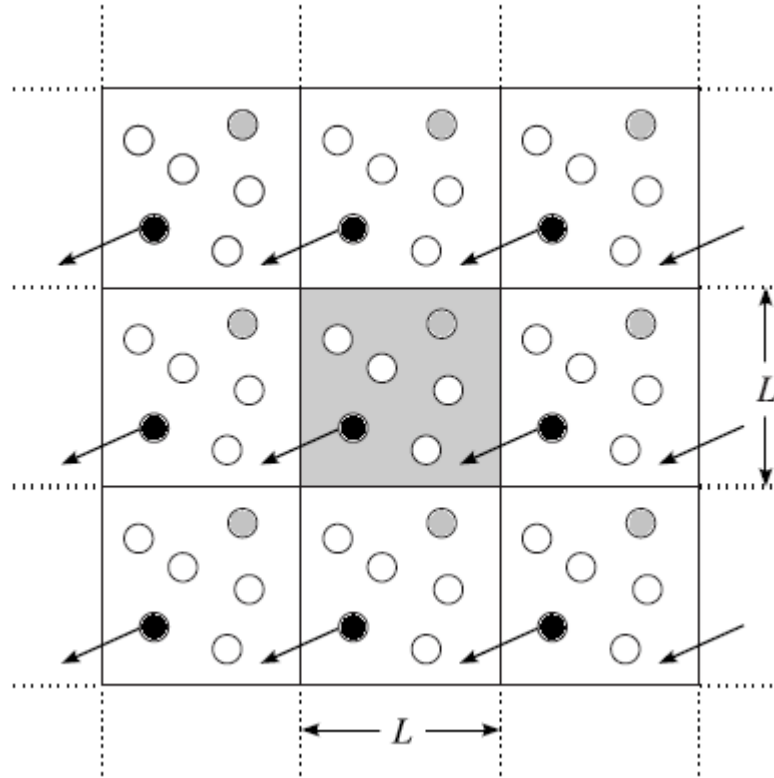


Figura 2.4. Condiciones de contorno periódicas. Cuando una molécula sale por un lado una réplica de la misma entra por el lado opuesto

La implementación de las condiciones periódicas de contorno requiere la evaluación de las fuerzas que se ejercen sobre cada partícula por todas las demás partículas del sistema. Si consideramos un sistema cuya celda primaria contiene  $N$  partículas y suponemos que el potencial se expresa como la suma de interacciones entre parejas de partículas, entonces existen  $N - 1$  términos en esa suma. Pero en principio hemos de incluir también las interacciones con las partículas de las celdas imágenes. Esta suma contiene, por tanto, infinitos términos, y en la práctica su evaluación requiere la realización de aproximaciones. Si las fuerzas que operan son de corto alcance, podemos limitar el número de términos de esta suma considerando que la partícula en cuestión se encuentra en el centro de una caja cúbica de las mismas dimensiones que la caja original y solo interactúa con las partículas que están dentro de esta caja, es decir con las imágenes más próximas de las otras  $N - 1$  partículas.

Este procedimiento se denomina criterio de la mínima imagen [5,6,7], y es una

consecuencia natural del uso de las condiciones periódicas de contorno. Esto se ilustra en la figura 2.5.

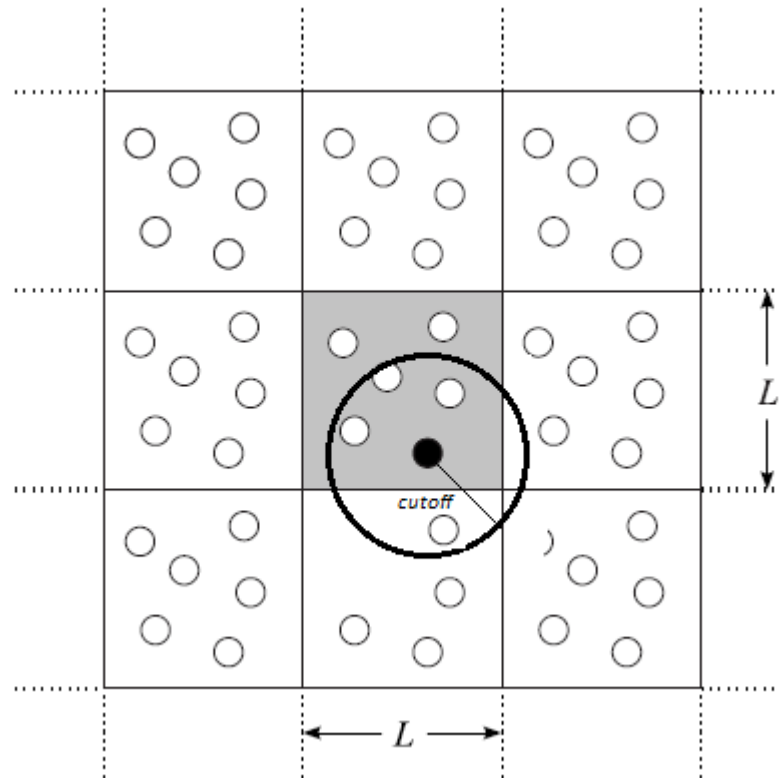


Figura 2.5. Criterio de la mínima imagen en un sistema periódico bidimensional. La partícula resaltada interactúa solo con las partículas que están dentro de una caja centrada en ella de las mismas dimensiones que la celda primaria.

Existen dos consideraciones importantes a la hora de imponer la periodicidad, la primera es que a la hora de hacer la interacción de una partícula  $i$  dentro de la caja de simulación original con otra partícula  $j$ , si esta última está fuera del radio de corte  $r_{ij}$  dentro de la misma caja, hará la interacción con la imagen de dicha partícula, donde corresponda, esto también depende del tamaño del radio de corte y de las dimensiones de la caja, la segunda consideración es que, si una partícula sale de la caja por una de las caras, debe entrar nuevamente por la cara opuesta.

Para aplicar las condiciones periódicas de contorno y el criterio de la mínima imagen en una simulación, calculamos las coordenadas cartesianas relativas entre las parejas de átomos.



$$r_{ij} = r_j - r_i \quad r = x, y, z \quad i, j = 1, 2, \dots, N \quad (2.30)$$

Y a continuación aplicamos el siguiente algoritmo [7]

$$r_{ij} = r_{ij} - L * \text{anint}\left(\frac{r_{ij}}{L}\right) \quad (2.31)$$

Donde  $\text{anint}(x)$  es una función aritmética de FORTRAN que devuelve el número entero más cercano al argumento  $X$ , existe también  $\text{DNINT}(x)$  [29], que hace el mismo proceso, todo depende de la versión con la que se cuente, y  $L$  es la longitud de la caja en cada dirección, en nuestro caso es una caja cuadrada, por lo tanto  $L$  es la misma para todas las direcciones. De este modo, sumamos o restamos el número apropiado de longitud de la caja a cada pareja de distancias interatómicas, obteniendo así las distancias relativas de las imágenes más cercanas a cada partícula.

## 2.4 Integración de las ecuaciones de movimiento

Existen numerosos algoritmos para integrar las ecuaciones de movimiento de Newton. Todos ellos convierten las ecuaciones diferenciales en ecuaciones de diferencias finitas [4, 5, 6,7].

En dinámica molecular, la integración del movimiento del centro de masa de las partículas se obtiene usando el comúnmente y más simple integrador numérico llamado *algoritmo de Verlet* [5,6,7,13,17] la idea básica es escribir dos expansiones de Taylor de tercer orden para las posiciones  $\mathbf{r}(t)$ , una hacia adelante y la otra hacia atrás en el tiempo.

Hacia adelante queda:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\mathbf{r}(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3\mathbf{r}(t)}{dt^3} \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2.32)$$

Y hacia atrás:

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\mathbf{r}(t)}{dt^2} \Delta t^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3\mathbf{r}(t)}{dt^3} \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2.33)$$

Dónde:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} &= \mathbf{v}(t) \\ \frac{d^2\mathbf{r}(t)}{dt^2} &= \mathbf{a}(t) \end{aligned} \quad (2.34)$$

Siendo,  $\mathbf{v}(t)$  la velocidad y  $\mathbf{a}(t)$  la aceleración, de cada partícula, en el instante  $t$ .

Al sumar estas dos cantidades, los términos impares se eliminan y se obtiene el *algoritmo de Verlet* para la posición  $\mathbf{r}(t + \Delta t)$  :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (2.35)$$

El error local por truncamiento varía con  $O(\Delta t^4)$ , ya que el método es de tercer orden, a pesar de que no aparezcan en la ecuación derivadas de tercer orden. Este algoritmo no emplea las velocidades para obtener las nuevas posiciones. Sin embargo, es útil disponer de ellas para calcular propiedades del sistema, tales como la energía, temperatura, etc. Podemos obtenerlas restando las ecuaciones y despreciando los términos de tercer orden

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) = 2 \mathbf{v}(t)\Delta t \quad (2.36)$$

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2 \Delta t} \quad (2.37)$$

Las velocidades están sujetas a errores por truncamiento de orden 2, pero solo se necesitan para calcular propiedades del sistema y no para generar la trayectoria.

Para superar las dificultades de las expresiones de orden superior, se tiene el algoritmo conocido como *algoritmo de Verlet de velocidades* [13,15,16], este

algoritmo es una versión del algoritmo de Verlet pero conlleva a ciertas ventajas respecto a este. Por una parte, para generar la trayectoria emplea valores de posiciones, velocidades y aceleraciones correspondientes todos ellos al tiempo  $t$ . Otra ventaja es que reduce el error de redondeo asociado al truncamiento del desarrollo en serie, con lo que la estabilidad de la trayectoria es mayor. El método se puede resumir en los siguientes pasos:

- Calcular las posiciones iniciales  $\mathbf{r}(t)$  y velocidades iniciales  $\mathbf{v}(t)$  de todas las partículas con algún algoritmo de aleatoriedad.
- Calcular las aceleraciones iniciales  $\mathbf{a}(t)$ , con la segunda ley de Newton, donde la fuerza es el negativo del gradiente del potencial de Lennard-Jones.

$$\mathbf{f}(t) = m * \mathbf{a}(t) = -\nabla V(\vec{r}) \quad (2.38)$$

Con lo cual las aceleraciones se hallan con

$$\mathbf{a}(t) = -\frac{1}{m} \nabla V(\vec{r}) \quad (2.39)$$

Y en donde  $m$  es la masa del Argón.

- Calcular las posiciones  $\mathbf{r}$  en el instante de tiempo  $t + \Delta t$ , es decir, calcular  $\mathbf{r}(t + \Delta t)$  ya que tenemos las posiciones  $\mathbf{r}(t)$ , velocidades  $\mathbf{v}(t)$  y aceleraciones  $\mathbf{a}(t)$  iniciales, con la ecuación siguiente:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 \quad (2.40)$$

- Calcular las velocidades  $\mathbf{v}$  en tiempo  $t + \Delta t$ , es decir, calcular  $\mathbf{v}(t + \Delta t)$  de la siguiente manera, con las posiciones antes obtenidas,  $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ , se hallan las nuevas fuerzas partir del potencial  $-\nabla V(\vec{r})$ , lo cual conlleva a obtener unas nuevas aceleraciones  $\mathbf{a}(t + \Delta t)$ , y utilizando la siguiente ecuación se hallan las velocidades.

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2} [a(t) + a(t + \Delta t)] \Delta t^2 \quad (2.41)$$

- Finalmente para un nuevo tiempo, se hacen que las aceleraciones finales del ciclo anterior sean las iniciales del nuevo ciclo.

$$a(t) = a(t + \Delta t) \quad (2.42)$$

Este algoritmo es muy estable en función de la temperatura y al paso de tiempo  $\Delta t$  y además minimiza errores de redondeo. Su estabilidad numérica, conveniencia y simplicidad lo hace uno de los métodos más utilizados.

Los pasos de tiempo más utilizados son en el orden de  $10^{-14}$  a  $10^{-15}$ , todo depende de la simulación en sí, es decir, si son simple monómeros se puede utilizar  $10^{-14}$  o si son estructuras ya más elaboradas, como lo son cadenas, se usa  $10^{-15}$  [7].

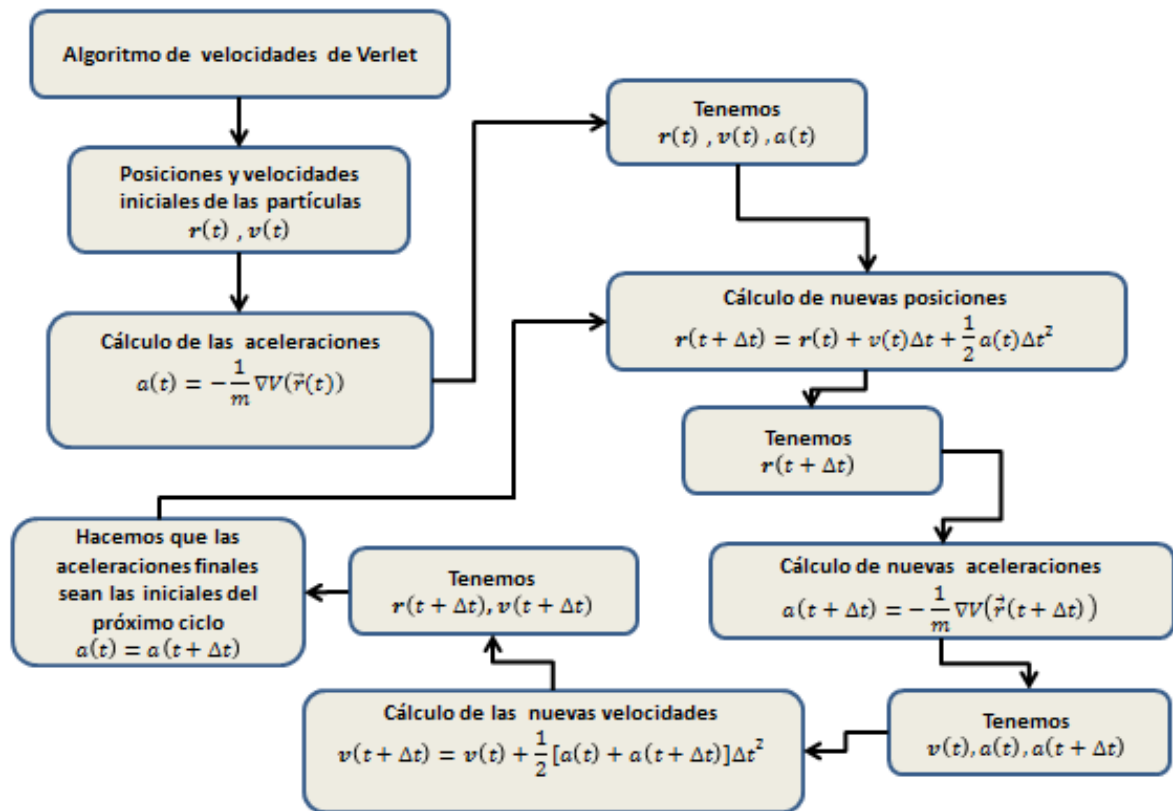


Figura 2.6. Esquema representativo del algoritmo de Verlet de velocidades.

Este proceso es llamado *integración de las ecuaciones de movimiento* [5,4,6,7,12], y repitiendo este proceso en un enorme número de pequeños pasos se obtiene una trayectoria con la evolución de las posiciones, velocidades, aceleraciones y fuerzas sobre todas las partículas, durante la simulación. Si la función de energía potencial, en este caso la de Lennard-Jones describe con buena aproximación la interacción entre las partículas reales, el sistema puede proveer una detallada descripción, tanto de propiedades de equilibrio como dinámicas del sistema en estudio.

## 2.5 Sistema de unidades reducidas

En simulaciones es ventajoso expresar cantidades tales como la temperatura, la densidad, presión, y similares en términos de unidades reducidas (adimensionales) y de esta forma llevarlos a un rango numérico alrededor de la unidad ( en un rango de  $10^{-3}$  a  $10^3$  aproximadamente) en lugar de un número demasiado grande como  $10^{42}$  o pequeño ( asociados a la escala atómica ) [2,3]. Para esto es importante definir las unidades fundamentales de longitud, energía y masa, para luego escribir las otras cantidades en términos de estas unidades básicas.

Cuando se usa el potencial de Lennard-Jones es común adimensionalizar el problema usando los parámetros  $\sigma$  (longitud),  $m$  (masa), y  $\epsilon$  (energía),

Bajo esta convención se definen las siguientes propiedades en unidades reducidas, denotadas con un superíndice \*:

- Energía 
$$U^* = \frac{U}{\epsilon}$$

- Longitud 
$$L^* = \frac{L}{\sigma}$$

- Temperatura 
$$T^* = \frac{K_B T}{\epsilon}$$

- Presión  $P^* = \frac{P\sigma^3}{\epsilon}$
- Densidad  $\rho^* = \rho\sigma^3$

Donde  $U$  es la energía potencial,  $P$  es la presión del sistema,  $\rho$  es la densidad por monómero o por sitio,  $T$  es la temperatura,  $K_B$  es la constante de Boltzmann.

La ventaja de trabajar de esta forma es que los resultados obtenidos son generales y por lo tanto se pueden aplicar a cualquier problema particular eligiendo adecuadamente los valores  $m$ ,  $\sigma$  y  $\epsilon$ .

## 2.6 Lista de vecinos

La fuerza sobre una partícula  $i$  es la resultante de la fuerza que sobre ella ejercen las demás partículas restantes  $N - 1$ . El cálculo de esta resultante supone recorrer la lista de partículas, verificar, para cada una, si están dentro de radio de corte  $r_c$  (*cutoff*) y, de ser así, calcular la fuerza. Sin embargo, dado que el cálculo avanza con pasos de integración pequeños, el entorno de una partícula cambia muy despacio. Las partículas que están a su alrededor dentro del radio de corte  $r_c$ , son las mismas durante varios (o muchos) pasos de integración. Resulta razonable reducir la búsqueda de contactos a las partículas que están cerca en el espacio.

Los costos a nivel computacional, los cuales están reflejados en tiempo de simulación y estos a su vez en dinero son en su mayoría altos. Para reducir este tiempo de computación, Verlet ideó un ingenioso sistema llamado lista de vecinos (*lista de vecinos de Verlet*) [5,6,7,13,15,16], el método supone que los vecinos con los cuales interactúa la partícula  $i$ , o sea aquellos que están dentro del radio de corte  $r_c$  (*cutoff*), no varían mucho entre paso y paso de integración, a lo mucho

para cierto número pequeño de pasos, algunas partículas salen y otras entran, quedando a una distancia menor que llamaremos radio de vecinos  $r_l$ , un poco mayor al radio de corte  $r_c$ , como se observa en la figura 2.7. Lo que propuso Verlet fue hacer una lista, para cada partícula, de todos los vecinos que están dentro de su esfera de radio  $r_l$ , y así de en vez de examinar la distancia de la partícula  $i$ , con todas las  $N - 1$  partículas restantes, se examinan estas distancias solo con las partículas de su respectiva lista, la cual se construye cada cierto número de pasos.

Esta distancia de lista,  $r_l$ , ha de ser lo suficientemente grande para que en un cierto número de pasos de integración no penetren dentro de la esfera de corte partículas que estaban inicialmente fuera de la esfera de la lista. Típicamente [6,7] esta distancia de lista se hace igual a  $r_l \approx r_c + 0.3\sigma$ . Así, durante un cierto número de pasos de integración, solo se evalúan las distancias entre cada átomo y aquellos otros incluidos en su lista de Verlet.

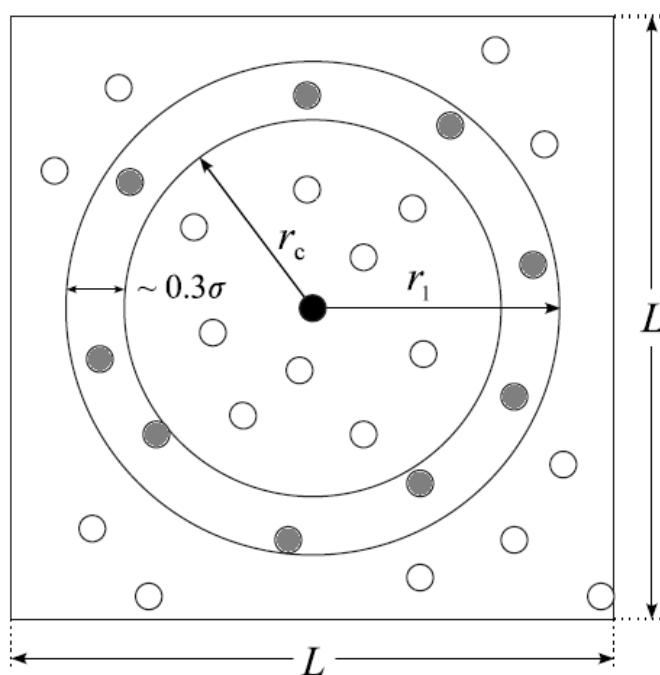


Figura 2.7. Esfera de corte del potencial intermolecular, de radio  $r_c$ , y  $r_l$ , esfera de la lista de vecinos de Verlet, de radio  $r_l$ , para el átomo distinguido en negro, en una caja de simulación de arista  $L$ , donde se desarrollara las interacciones entre las partículas.

Cada cierto número de pasos  $N_A$ , se actualiza la lista. Para calcular la fuerza recorremos la lista y hacemos los cálculos solo para aquellas partículas que estén dentro ese cascaron esférico. La elección de  $N_A$  puede ser algo crítica, ya que si es muy pequeño no ganaremos nada de tiempo, y eso es lo que buscamos, y si es demasiado grande, perderemos colisiones y realizaremos cálculos incorrectos.

A continuación se podrá observar en la figura 2.8. Lo que hemos tratado de expresar en palabras.

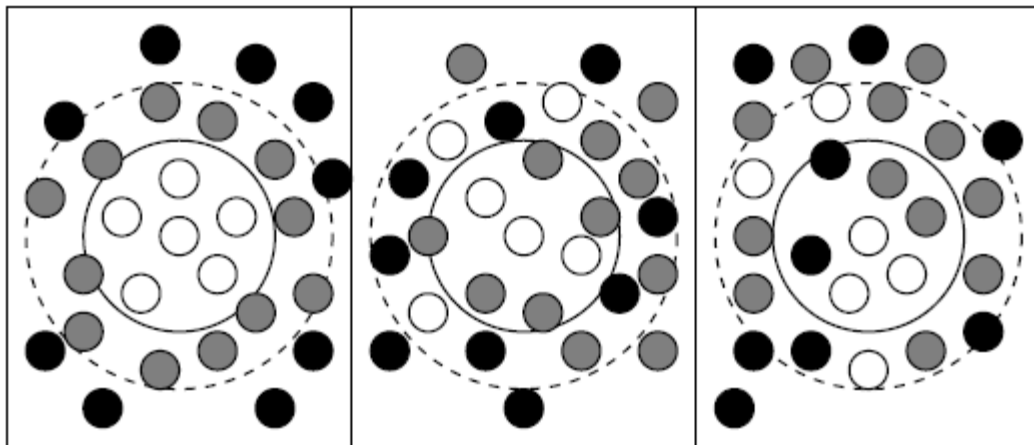


Figura 2.8. La lista de Verlet se va construyendo, cada cierto numero de pasos. El radio de corte  $r_c$  representado por el círculo sólido y el radio de verlet  $r_l$  el círculo punteado, entre los cuales se realizara dicha lista.

## 2.7 Aspectos prácticos

Como se vio al principio de este documento la dinámica molecular consta de tres partes principales, para poder materializar los resultados esperados, inicialización, equilibración y producción.

### 2.7.1 Inicialización

En esta parte es donde se asignan las posiciones y velocidades iniciales a todas las partículas, esto frecuentemente se lleva a cabo con un algoritmo de



aleatoriedad, como veremos a continuación.

Primero que todo debemos llamar a la función de aleatoriedad que tiene FORTRAN, el cual es `random_number (uni)` [29] este comando da un número aleatorio de 0 a 1 y luego hallar las posiciones y velocidades de la siguiente forma:

a) Posiciones iniciales

Call `random_number (uni)`

$$r_i(j) = (2 * uni - 1) * L \quad i = x, y, z \quad j = 1, N \quad (2.43)$$

Se puede observar que las posiciones van a estar dentro de la caja de simulación de longitud  $L$ .

Es conveniente que las posiciones de las partículas estén ubicadas donde el sistema se encuentre cerca del equilibrio, de no ser así, la equilibración podría tardarse un tiempo considerable.

a) velocidades iniciales

Call `random_number (uni)`

$$v_i(j) = (2 * uni - 1) \quad i = x, y, z \quad j = 1, N \quad (2.44)$$

La asignación de las velocidades se realiza normalmente según una distribución de Maxwell-Boltzmann, de tal forma que estas sean compatibles con la temperatura aplicada externamente, en este caso utilizamos la ley de distribuciones moleculares [18,33]. Esta parte se verá en la sección siguiente.

A la par con esta parte como vimos anteriormente, se consideran las condiciones de borde y el cálculo de las interacciones.

## 2.7.2 Equilibración

A esta parte es muy importante llegar, por ello, es necesario ejecutar la simulación durante un periodo de tiempo hasta que se alcance dicho equilibrio termodinámico, para evitar errores de cálculos, ya que lo que se estudiara son propiedades de equilibrio.

Para asegurarnos de que el sistema simulado evoluciona hacia el equilibrio termodinámico podemos evaluar distintas magnitudes durante el periodo de equilibrado. En primer lugar, podemos calcular los valores instantáneos de la energía potencial, la energía cinética y la presión [1,2,3].

Inicialmente, los átomos están en posiciones aleatorias donde la energía potencial no es mínima, lo cual conlleva que el sistema tienda a cada paso a buscar dicho mínimo, de manera que la energía potencial aumenta rápidamente desde un valor inicial negativo hasta un valor estable menos negativo típico de un líquido.

La energía total del sistema representada en el hamiltoniano  $\mathcal{H}$  se representa de la siguiente manera, dicha cantidad debe ser constante en un ensamble microcanónico, con lo cual sirve como una magnitud para ver el equilibrio del sistema.

$$\mathcal{H}(r, p) = K(p) + V(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N V_{ij}(\vec{r}_{ij}) \quad (2.45)$$

Siendo  $p_i$  el momento lineal de la partícula  $i$ ,  $p_i = m_i v_i$ , podemos observar que  $m_i$  es la masa de cada partícula  $i$ , pero el sistema en estudio es monocomponente, con lo cual podemos decir que  $m_i = m$ , para todas las partículas.

En un ensamble microcanónico la temperatura del sistema se calcula como el promedio de la energía cinética  $K$ , a través del teorema de equipartición [18,33]

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} N K_B T \quad (2.46)$$

Este término es para gases ideales monoatómicos, el cual dice que la energía de las partículas es proporcional a la temperatura absoluta del gas.

Pero también sabemos que la energía cinética media de las moléculas, a partir de la ley de distribución de las velocidades moleculares, está dada por,

$$\langle K \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \quad (2.47)$$

Donde  $\langle v^2 \rangle$  es la velocidad cuadrática media, la cual está dada por,

$$\langle v^2 \rangle = \sum_{i=1}^N v_x^2(i) + v_y^2(i) + v_z^2(i) \quad (2.48)$$

Igualando estas dos expresiones tenemos que

$$\frac{3}{2}NK_B T = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle \quad (2.49)$$

De donde calcularemos la temperatura de la siguiente manera

$$T = \frac{m\langle v^2 \rangle}{3NK_B} \quad (2.50)$$

Esta última ecuación, es una relación directa de la distribución de Maxwell-Boltzmann, la cual se utilizara para asignar las magnitudes de las velocidades y que estas estén de acuerdo con la temperatura del sistema, la cual es un valor que uno manipula manualmente.

Con la ecuación 2.50, podemos escalar la temperatura del sistema al valor  $\acute{T}$  multiplicando las velocidades por el factor  $\gamma$  dado por:

$$\gamma = \sqrt{\frac{\acute{T}}{T}} = \sqrt{\frac{3NK_B \acute{T}}{m\langle v^2 \rangle}} \quad (2.51)$$

Este procedimiento es necesario para que las velocidades sean comparables con la temperatura, esto actúa como un *termostato* para el sistema [6,7], entonces la temperatura será siempre una magnitud que manipulemos, de acuerdo a lo que deseamos hacer.

Mientras que la presión instantánea, que puede calcularse según , a partir de tres partes, una parte ideal, que corresponde a la parte de un gas ideal, otra virial, la cual está definida como el valor esperado de la suma de los productos de las coordenadas de las partículas y de las fuerzas que actúan sobre ellas y una última suma extra de correcciones, la cual es debida a las fuerzas intermoleculares

correspondientes a una partícula central que interacciona con todas las partículas dentro de un cascarón de radio  $r$  [4,5,6,7].

$$P = P_{Ideal} + P_{Virial} + P_{Correccion} \quad (2.52)$$

Siendo

$$P_{Ideal} = \rho K_B T \quad (2.53)$$

$$P_{Virial} = \frac{\rho}{3N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N F_{ij} \mathbf{r}_{ij} \right\rangle \quad (2.54)$$

$$P_{correccion} = \frac{16\pi}{3} \rho^2 \epsilon \sigma^3 \left[ \frac{2}{3} \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right] \quad (2.55)$$

Donde  $\rho = N/V$ , es la densidad del sistema, y

$K_B = 1.38062 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la

temperatura del sistema,  $\mathbf{r}_{ij}$  la posición de la partícula  $i$  con la partícula  $j$ ,  $F_{ij}$  es la fuerza sobre la partícula  $i$  debido a las de más,  $j$ , y  $\langle \dots \rangle$  se refiere al promedio sobre las  $N$  partículas y sobre el ensamble,  $r_c$  es el radio de corte (*cutoff*).

En el periodo de equilibración ha de extenderse al menos, hasta que la energía potencial y la presión dejen de aumentar y de oscilar bruscamente, y que solo oscilen en torno a unos valores medios.

En este trabajo, se ha simulado un líquido de Lennard-Jones en condiciones de temperatura y densidad diferentes y hemos comprobado que se alcanzan valores de presión y energía estables [14,21,22].

### 2.7.3 Producción

Después de que se haya alcanzado el equilibrio termodinámico, donde se generan las trayectorias más estables, ya se podrán calcular las distintas variables de interés para el estudio en particular que quiera realizarse sobre el sistema. En nuestro caso se analizarán los potenciales químicos y la función de distribución radial, para diferentes configuraciones de partículas.

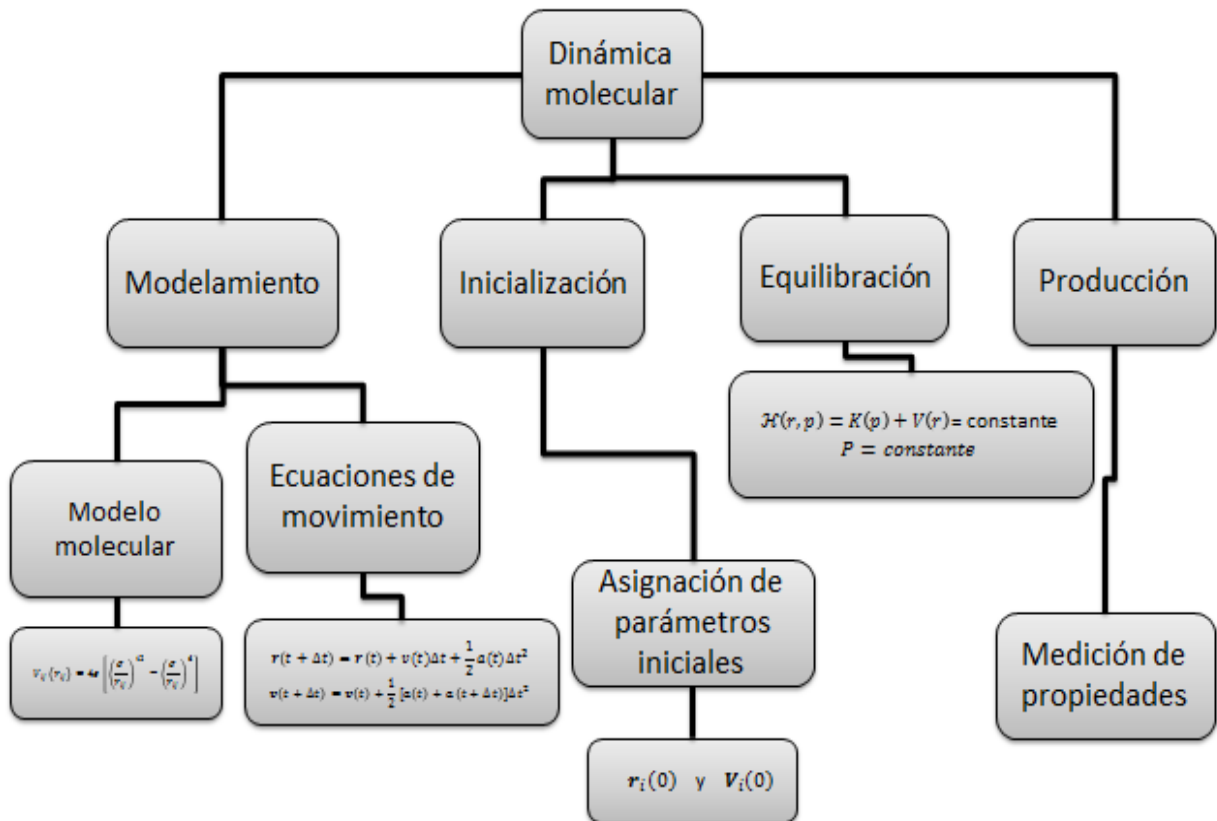


Figura 2.9. Se muestran los pasos principales que consta la dinámica molecular, empezando por el modelo a tratar, las ecuaciones de movimiento a utilizar, y los tres pasos fundamentales, que son la inicialización, equilibración y terminando con la producción, en donde se obtienen las propiedades de equilibrio.

## 2.7.4 Simulación molecular en el colectivo de Gibbs

El equilibrio termodinámico de un conjunto de fases  $\{A, B\}$ , requiere tres condiciones, la igualdad de:

- temperaturas  $T_A = T_B$ , lo cual corresponde al equilibrio térmico
- presiones  $P_A = P_B$ , el cual sería el equilibrio mecánico y
- potenciales químicos  $\mu_A = \mu_B$ , equilibrio químico, la cual es la última condición, esta es para todo componente del sistema, en nuestro estudio es un sistema monocomponente.

Estas tres variables,  $T$ ,  $P$ , y  $\mu$  son propiedades intensivas, es decir, que no dependen de la cantidad de sustancia en el sistema, las cuales forman un conjunto dependiente, de forma que es necesario especificar una variable extensiva (depende de la cantidad de sustancia) a cada intensiva, para crear un colectivo en el que se puedan lograr las tres condiciones de equilibrio.

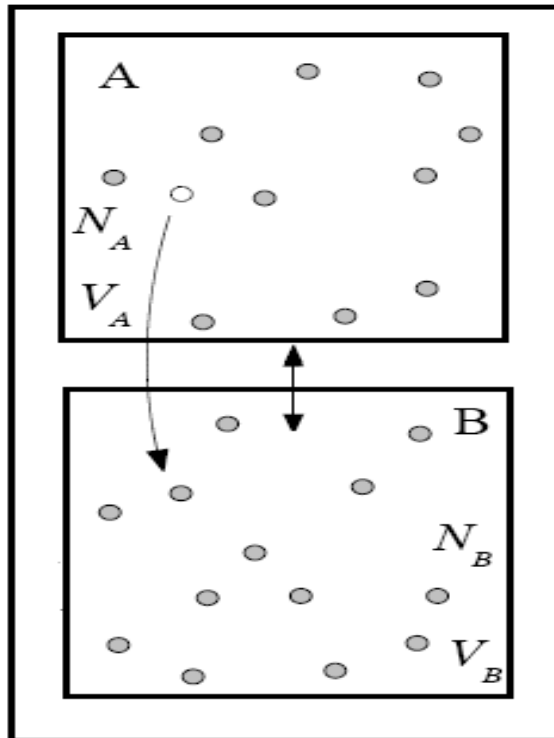


Figura 2.10 .Esquema del colectivo de Gibbs, dos subsistemas A y B, están en coexistencia, en un sistema mucho mayor.

El colectivo de Gibbs busca simular equilibrios de fase en los que se cumplan las tres condiciones, este colectivo es NVT, en donde se fijan el número de partículas, el volumen y la temperatura

$$N = N_A + N_B \quad V = V_A + V_B \quad T_A = T_B \quad (2.56)$$

En nuestro caso consideraremos sistemas homogéneos de una sola especie, como ya hemos dicho anteriormente, en este caso el Argón. Hay circunstancias en las cuales un sistema está separado en dos partes homogéneas (figura 2.10), estas partes se consideran que tienen diferentes propiedades físicas a las cuales denominaremos *fases*, un ejemplo sería la fase gaseosa (fase A) y la fase líquida (fase B) que pueden coexistir en un recipiente cerrado a cierta temperatura y presión (figura 2.10), Pero cuando hay un cambio de una de estas variables, conlleva a un cambio de las fases de la especie, a es decir, ocurre una *transición de fase*.

Ahora nos enfocaremos en analizar ciertas condiciones para que estas fases estén en equilibrio, a lo que llamaremos *equilibrio de fases*. Ya sabemos que dicho equilibrio debe cumplir las tres condiciones anteriormente dichas, una se cumple al insertar un termostato, el cual hace que las fases tengan la misma temperatura, y de acuerdo a las condiciones establecidas llegará a una presión equilibrada, para cada densidad a la que trabajemos, lo cual hace que se cumpla la segunda, la tercera condición es la más abstracta de entender y es cuando se cumple

$$\mu_A = \mu_B \quad (2.57)$$

En el equilibrio, el potencial químico de una sustancia es el mismo en toda la muestra (figura 2.11), independientemente del número de fases que estén presentes

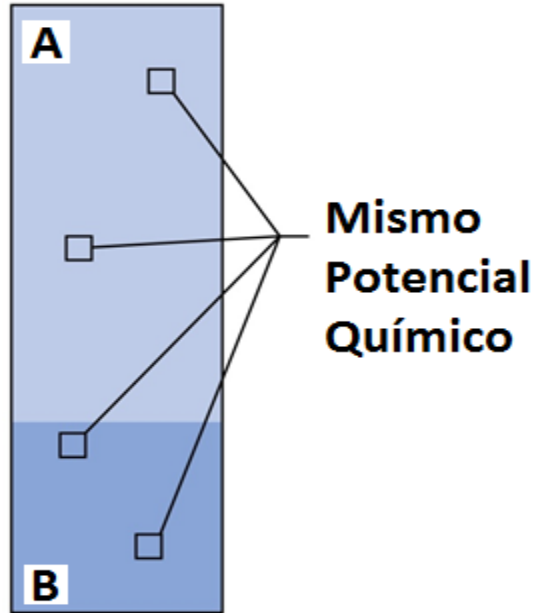


Figura 2.11. Potencial químico igual, independientemente del número de fases en el sistema.

La estabilidad de fases para unas condiciones dadas de presión y temperatura, la fase más estable es aquella que presenta un menor potencial químico (energía Gibbs molar). Por tanto, cualquier sustancia tiende espontáneamente a encontrarse en la fase con menor potencial químico, sin embargo cuando una de estas variables cambia, mientras una permanece constante, una de las fases desaparecerá.

### 2.7.5 Potencial químico

El potencial químico juega un papel análogo a la temperatura y presión, pero es un poco más complicado su entendimiento. Sabemos que si dos sistemas, supongamos que son A y B se ponen en contacto térmico, habrá un intercambio de energía por su diferencia de temperaturas y al cabo de cierto tiempo, los dos sistemas alcanzarán una temperatura igual, esto lo conocemos como equilibrio térmico. Ahora supongamos que entre estos dos sistemas hay una pared móvil y que dichos sistemas se encuentran a diferentes presiones, similarmente al proceso térmico, aquí la pared se moverá hasta que las presiones sean iguales, pero en este caso hay un cambio de volumen, esto se llama equilibrio mecánico. Similarmente si estos dos sistemas se encuentran con potenciales químicos



diferentes y se permite un intercambio de partículas, entonces habrá un intercambio de partículas en la dirección de mayor potencial químico a uno de menor potencial, eso se llevara a cabo hasta que el potencial químico sea igual, esto se le conoce como equilibrio químico (figura 2.10).

Ahora hablaremos un poco en términos termodinámicos para entender el significado físico del potencial químico.

La termodinámica clásica, trata solamente con sistemas que se encuentran en estado de equilibrio, ya vimos que este estado se alcanza cuando las variables tales como su energía potencial y su presión oscilan en un valor constante.

La descripción de un sistema físico, termodinámicamente hablando lo hacemos con base en sus propiedades extensivas, estas propiedades depende del tamaño del sistema, por ejemplo, su masa, volumen, etc.

En general, una ecuación fundamental tiene la forma de:

$$U = U(S, V, N_1, N_2 \dots, N_r) \quad (2.58)$$

Siendo  $U$  la energía total del sistema, y  $S$  su entropía y  $N_r$  son sus componentes.

Calculando la primera diferencial llegamos a

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, N_2, \dots, N_r} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, N_2, \dots, N_r} dV + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S, V, \dots, N_r} dN_j \quad (2.59)$$

Las primeras derivadas de la ecuación fundamental, reciben el nombre de parámetros intensivos,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, N_2, \dots, N_r} \equiv T, \text{ La temperatura} \quad (2.60)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, N_2, \dots, N_r} \equiv -P, \text{ la presión} \quad (2.61)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S, V, \dots, N_k} \equiv \mu_j, \text{ el potencial químico del componente } j \quad (2.62)$$

Estos parámetros se pueden representar en términos de parámetros extensivos

independientes y estas ecuaciones se denominan ecuaciones de estado.

$$T = T(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (2.63)$$

$$P = P(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (2.64)$$

$$\mu_j = \mu_j(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (2.65)$$

Si se conocen todas las ecuaciones de estado es igual a conocer la ecuación fundamental, y conociendo esta ecuación es conocer todo el sistema.

Entonces reemplazando términos y sabiendo de que nuestro sistema es mono componente tenemos que

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (2.66)$$

Ahora desarrollaremos una expresión micro canónica para el potencial químico  $\mu$  de una sustancia, es el cambio en la energía libre de un sistema debido a la adición de una partícula, en este caso podemos utilizar el potencial termodinámico de Helmholtz,  $F$ , ya que la temperatura y el volumen son constantes, este potencial está dado en términos de la función de partición como:

$$F = -K_B T \text{Ln } \mathbb{Z} \quad (2.67)$$

Reemplazando tenemos

$$\begin{aligned} \mu &= \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -K_B T \left( \frac{\partial \text{Ln } \mathbb{Z}}{\partial N} \right)_{T,V} \\ \mu &\approx -K_B T \left( \frac{\text{Ln } \mathbb{Z}_{N+1} - \text{Ln } \mathbb{Z}_N}{N+1-N} \right)_{T,V} = -K_B T \left( \text{Ln } \frac{\mathbb{Z}_{N+1}}{\mathbb{Z}_N} \right)_{T,V} \quad (N \gg 1) \end{aligned} \quad (2.68)$$

Donde  $\mathbb{Z}$  es la función de partición de un sistema de  $N$  partículas y está dada por

$$\mathbb{Z} = \sum_{i=1}^N e^{-\beta E_i} \quad (2.69)$$

Y  $E_i$  es la energía de un micro estado  $i$ , similarmente  $\mathbb{Z}_{N+1}$  es la función de partición, donde la sumatoria  $r$  se realiza sobre todas las posibles coordenadas y momentos de la partícula adicionada, y  $E_{i,r}$  es la energía donde las  $N$  partículas están en el estado  $i$ , y la partícula adicionada está en el estado  $r$ , esta función se representa como

$$\mathbb{Z}_{N+1} = \sum_{i,r}^N e^{-\beta E_{i,r}} \quad (2.70)$$

Se define entonces  $\Delta E_{i,r} \equiv E_{i,r} - E_i$ , entonces tenemos que

$$\frac{\mathbb{Z}_{N+1}}{\mathbb{Z}_N} = \frac{\sum_{i,r}^N e^{-\beta \Delta E_{i,r}} e^{-\beta E_i}}{\sum_i^N e^{-\beta E_i}} \quad (2.71)$$

Combinando las ecuaciones tenemos como resultado el potencial químico residual

$$\mu_{res} = -K_B T \text{Ln} \left\langle \sum_r^N e^{-\beta \Delta E_{i,r}} \right\rangle \quad (2.72)$$

Donde el promedio se hace sobre todas las  $N$  partículas.

La energía de la partícula adicionada consiste de un término de la energía cinética y potencial, pero solo se necesita el cambio de la energía potencial debido a esta partícula nueva.

$$\mu_{res} = -K_B T \text{Ln} \left\langle e^{-\beta \Delta U} \right\rangle \quad (2.73)$$

Donde  $\Delta U$  es el cambio de la energía potencial, de una partícula imaginaria con las  $N$  partículas del sistema original

La ecuación anterior puede ser usada satisfactoriamente para calcular el potencial químico residual ya sea en gases o de líquidos.

El potencial químico total  $\mu$  es la resultante de la suma del potencial químico ideal

más el residual:

$$\mu = \mu_{ideal} + \mu_{res} \quad (2.74)$$

En donde

$$\mu_{ideal} = -K_B T \ln \frac{1}{\rho \Lambda^3} \quad (2.75)$$

Donde  $\rho$  es la densidad y  $\Lambda$  es la longitud de onda de De Broglie, la cual está dada por:

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m K_B T}} \quad (2.76)$$

Y  $h$  es la constante de Planck la cual tiene un valor de  $6.62606896 \times 10^{-34}$  j.s

La partícula extra se adiciona periódicamente en una posición aleatoria, en donde se calculan el cambio de la energía potencial cada vez que se ingresa dicha partícula, en la cantidad  $e^{-\beta\Delta U}$  en donde se acumula y se divide por el número de pasos en que fue incrustada, a este método se le conoce como *Windom insertion method* [4,5,6,30,31,34,35]

El potencial químico de las sustancias puras ( $\mu$ ) coincide con la energía libre de Gibbs (G) molar a  $P$  y  $T$ .

## 2.7.6 Función de distribución radial

Los líquidos son sistemas homogéneos con un promedio uniforme de densidad

$\rho(r) = N/V$ , donde  $N$  es el número de átomos en un recipiente de volumen  $V$

Una función útil en el estudio de la forma en que se distribuyen espacialmente los átomos del sistema, alrededor de uno de ellos, es la función de distribución radial  $g(r)$ , es decir, muestra la estructura local a escala atómica, la forma más directa experimentalmente hablando es la medición de los factores de estructura de neutrones o experimentos de dispersión de rayos-X. A partir de esta distribución se puede obtener información de transiciones de fase del sistema [21,22, 26].

Si escogemos una partícula ya sea en el origen de coordenadas  $O$ , o en cualquier otro lugar y consideramos que la densidad media en el tiempo en algún punto  $P$ , siempre que haya un átomo en  $O$ , diferirá de  $\rho$  en el factor  $g(r)$ , es decir, que la densidad media a una distancia  $r$  de  $O$  es  $\rho g(r)$ .

La función de distribución radial son esencialmente histogramas de las distancias de dos partículas, tomando en cuenta las correlaciones entre ellas debido a las fuerzas que ejercen en conjunto.

Los siguientes pasos mostrarán la forma correcta de determinar la función:

1. Debemos elegir una partícula  $i$  de referencia con su correspondiente posición  $r_i$ .
2. Dibujamos un cascaron esférico de radio  $r$ , y espesor  $\Delta r$  con centro en  $r_i$ .
3. Determinar si la distancia  $r_{ij} = |r_j - r_i|$  de la partícula  $j$  con referencia la partícula  $i$ , está dentro de ese cascaron, figura 2.12:

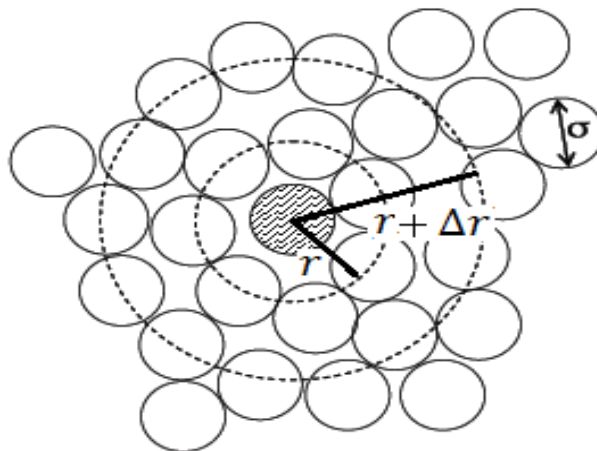


Figura 2.12. Se muestra una conglomeración de partículas en donde la partícula central (oscura), es la partícula donde se partirá la distribución radial, se muestra además la elección de los radios  $r \leq r_{ij} < r + \Delta r$ , donde  $r_{ij}$  es la distancia que hay de la partícula central al centro del cascaron esférico simulado

Entonces determinamos todas las partículas  $j$  y las sumamos, a este número lo denominaremos como  $n_i(r, \Delta r)$

4. Dividir el volumen del cascaron y promediarlo sobre todas las partículas

$$\rightarrow \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{n_i(r, \Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (2.77)$$

5. Normalizando con la densidad del sistema  $\rho = N/V$ , se obtiene:

$$g(r) = \frac{V}{4\pi r^2 \Delta r N^2} \sum_i^N n_i(r, \Delta r) \quad (2.78)$$

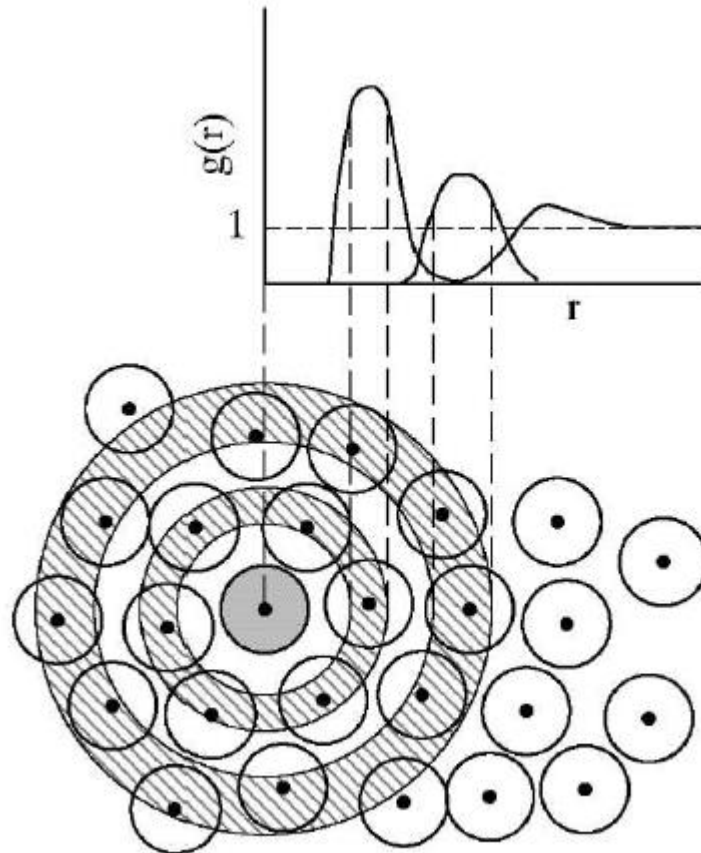


Figura 2.13. La coordinación y la función de distribución radial para un sistema bidimensional. El primer cascaron da lugar al primer pico (vecinos más cercanos). El segundo pico un poco más abajo, es la segunda capa de coordinación, la cual es más flexible (segundos vecinos más cercanos). Para distancias mayores, la correlación se pierde (liquido homogéneo).

Para distancias  $r < \sigma$ , donde  $\sigma$  es el diámetro del núcleo (duro) de la parte repulsiva, la distribución radial desaparece por que las partículas están excluidas de esta región.

$$g(r < \sigma) = 0 \quad (2.79)$$

El pico máximo en la función  $g(r)$ , el cual se obtiene para distancias un poco mayores a  $\sigma$ , refleja la capa de mayor coordinación, definida por los vecinos más próximos alrededor de una partícula en un líquido, es una característica que se observa para altas densidades, y está ausente en la fase de vapor (figura 2.13). También se observa en los líquidos un segundo pico menos pronunciado que el primero, es perteneciente a la segunda capa de coordinación, debido al desorden del mismo, para distancias mayores mucho mayores los picos van desapareciendo, llegando al límite del líquido homogéneo.

Suponemos que para distancias muy grandes de  $r$ , el número total de partículas  $\Delta n(r, \Delta r)$  en el cascarón  $r \leq r_{ij} < r + \Delta r$  está dado por

$$\frac{\Delta n(r, \Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r} \approx \frac{N}{V} \quad (2.80)$$

Sustituyendo en la definición de la función de distribución radial

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \sum_i^N \frac{n_i(r, \Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r} \approx \frac{V}{N^2} \sum_i^N \frac{N}{V} = 1 \quad (2.81)$$

Por lo tanto, la función de distribución radial se aproxima a la unidad, cuando la distancia es muy grande.



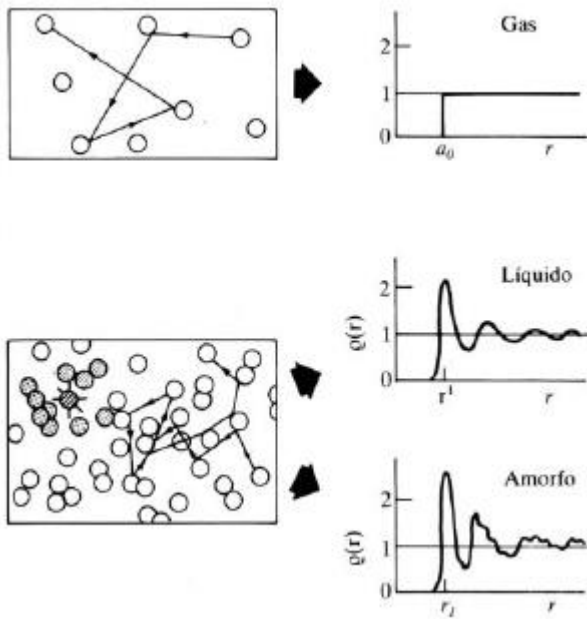


Figura 2.14. Función de distribución de pares, para un gas y un líquido.

### 3. Metodología y Análisis de resultados

Una vez que se ha definido el modelo molecular para las interacciones entre las partículas, como ya vimos en nuestro caso el potencial de Lennard- Jones y se ha establecido la interacción del sistema con sus alrededores, a partir de las condiciones de periodicidad, para simular un fluido homogéneo, y se han aplicado las ecuaciones de movimiento al igual que el algoritmo de Verlet de velocidades para generar la trayectoria, y además se ha valido de un termostato para mantener la temperatura constante a cada instante de la simulación, como se vio en la sección anterior este último funciona corrigiendo las velocidades a partir de una relación directa de la distribución de Maxwell-Boltzmann, se ha de proceder a correr la simulación partiendo de las posiciones y velocidades iniciales.

el primer paso como ya se vio es ingresar las partículas en la caja de simulación con un tamaño suficiente, para la cual no haya traslapan en absoluto, de lo contrario si la caja es muy chica, la simulación tardara mucho más en encontrar las posiciones adecuadas, y es algo que a nivel en costos computacionales no es recomendable, esto se puede ver claramente en la figura 3.1.

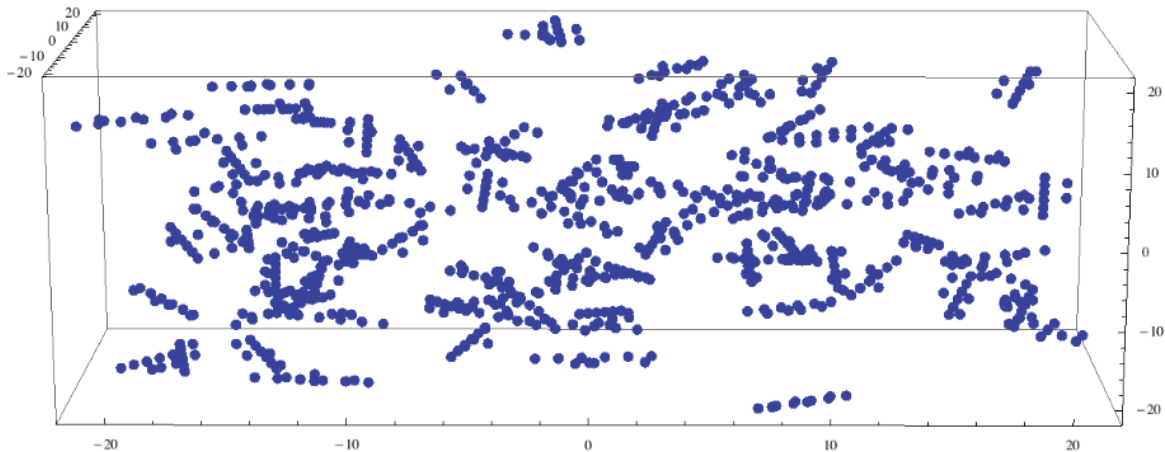


Figura 3.1. Caja de simulación con las posiciones iniciales de varias cadenas.

Después de ingresar las partículas en la caja, se comprimirá el tamaño de la misma, aun tamaño en el cual las partículas estén más cercanas y puedan interactuar en forma más satisfactoria, dependiendo de la densidad a la cual este el sistema, este proceso se lleva a cabo a temperatura constante, lo cual quiere decir que se llevara hará una compresión isotérmica al sistema, esta diferencia se observa en la figura 3.2.

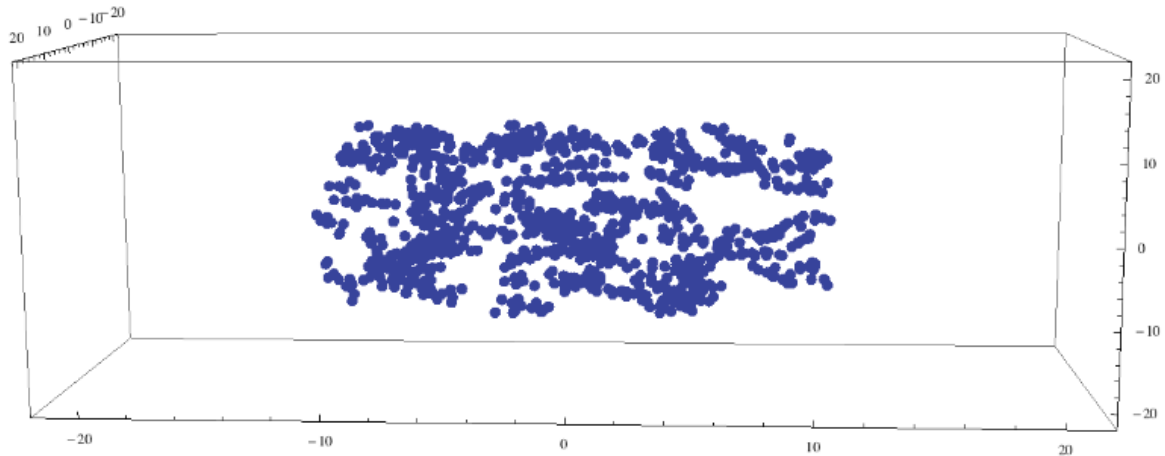


Figura 3.2. Caja de simulación con las posiciones iniciales de varias cadenas, después del proceso de compresión, donde la caja cambia de dimensiones y las partículas ahora se encuentran más juntas.

La equilibración, depende tanto de la cantidad de partículas como de la configuración entre ellas, es decir, si son monómeros, cadenas lineales o cadenas ramificadas, (figura 3.3).

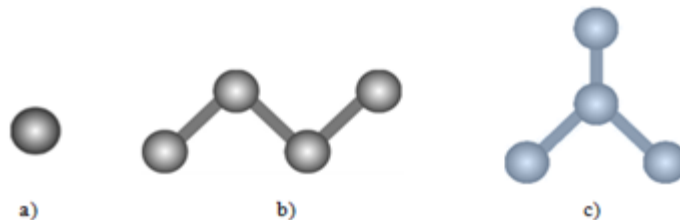


Figura 3.3. Diferentes configuraciones de partículas. a) monómero simple, solo actúa el potencial de no enlace Lennard-jones, entre ellas. b) cadena lineal de 4 monómeros, c) cadena ramificada de 4 monómeros, en las últimas 2 actúan tanto potenciales de no enlace como de enlace, como la ley de Hooke.

La simulación tardará un largo tiempo hasta que alcance el equilibrio, para ello utilizamos tanto las energías cinética, potencial y total (figura 3.4), y la presión total (figura 3.5), para ver cómo es que avanza el sistema hacia dicho estado

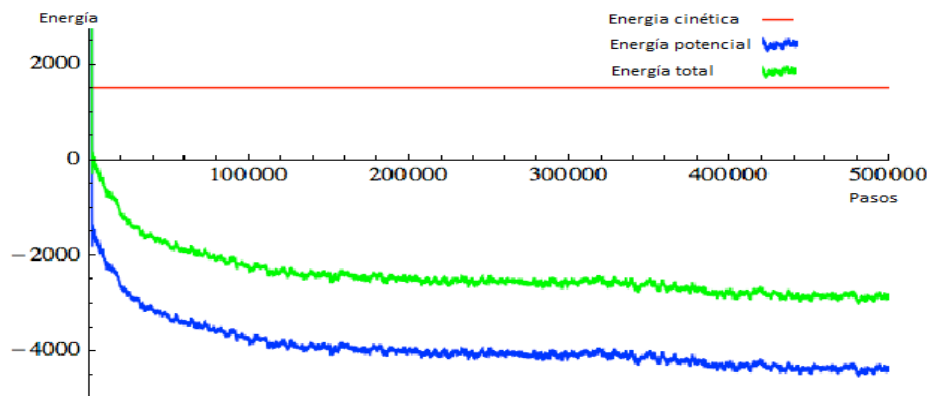


Figura 3.4. Gráfico de las energía, cinética, potencial y total, de un sistema de 4 partículas ramificadas, en el cual se puede ver que alcanza un equilibrio en el paso 2500000.

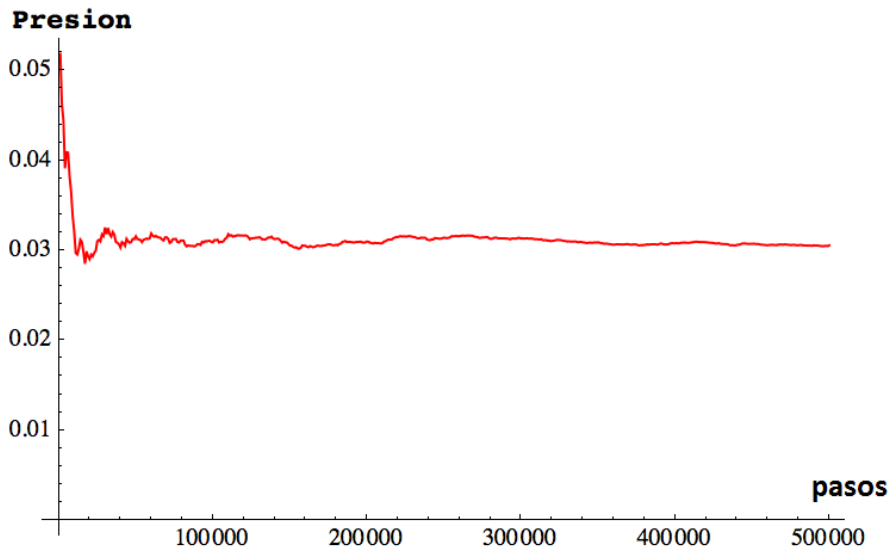


Figura 3.5. Gráfico de la presión total de un sistema de 4 partículas ramificadas, en el cual se puede ver que alcanza un equilibrio en el paso 300000.

A medida que el sistema evoluciona, las partículas toman diferentes posiciones, velocidades y fuerzas (figura 3.6) , llevándolo a un estado de mínima energía y una vez alcanzando un sistema de equilibrio se podrá obtener las propiedades de interés, lo primero que vamos a desarrollar son los potenciales químicos, para obtener así las condiciones de equilibrio de un sistema liquido- vapor.

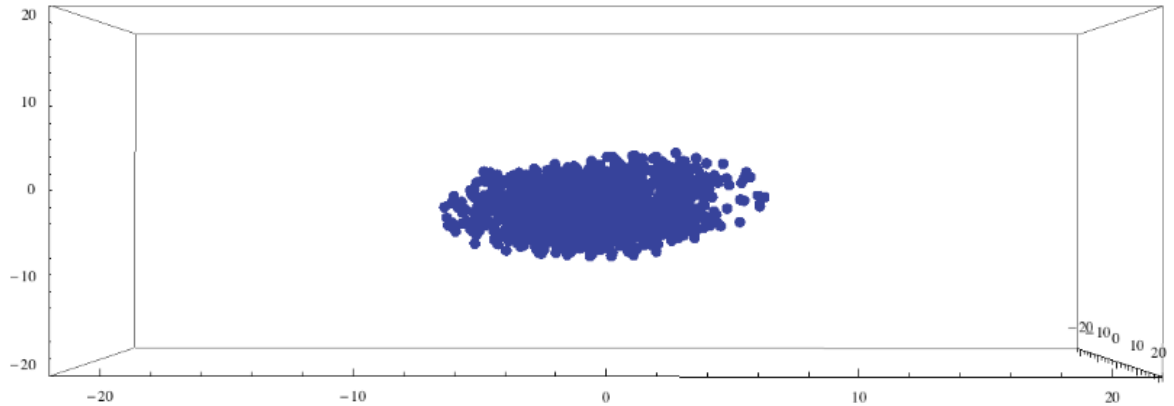


Figura 3.6. Caja de simulación después de 300000 de pasos, las partículas ya interactúan con el potencial y sus correspondientes fuerzas, llevándolo a un estado de mínima energía.

En general, cuando se estudia algún tipo de equilibrio, es conveniente dejar alguna variable invariable, en el caso del equilibrio químico esta variable suele ser la temperatura. Por lo tanto nos interesa conocer es como varia el potencial químico de una sustancia pura a una temperatura constante cuando se varia la presión.

### 3.1 Resultados del equilibrio químico

A continuación analizaremos la influencia que tiene la temperatura y la presión sobre el potencial químico, obtendremos varios datos y a partir de estas poder llegar a la gráfica de mayor interés para nosotros, la cual es la del potencial químico en función de la presión, y veremos que este potencial no es una constante del material, sino que depende de parámetros como la temperatura y presión.

#### 3.1.1 Sistema de Monómeros simples.

Ahora nos enfocaremos a analizar el estado de equilibrio de un sistema compuesto solo por monómeros individuales, sin ningún tipo de fuerza de enlace (ley de Hooke), en el cual solo actúa el potencial de Lennard-Jones la simulación

se lleva a cabo con un número total de 1000 partículas, el sistema se dejó evolucionar hasta que alcanzara el equilibrio, el cual llegó aproximadamente a los 50000 pasos con un tamaño de paso de  $10^{-14}$  y, se trabajó con un radio de corte de  $r_c = 2.5 \cdot \sigma$ , y un radio de vecinos  $r_l = 3.5 \cdot \sigma$ , se determinaron los puntos de equilibrio liquido-vapor  $(p, \mu)$  para cuatro isothermas diferentes, las cuales varían de  $T = 0.8; 1.2; 1$  y  $2$ , como se notara solo manejaremos el sistema de unidades reducidas, para todos los resultados. Hemos utilizado dos temperaturas subcríticas, una cercana al punto crítico y la última es supercrítica, en la literatura la temperatura crítica de un sistema de monómeros de argón es  $T_c \approx 1.35$ .

La simulación se dejó correr después del equilibrio 300000 pasos para obtener los resultados. En la tabla 3.1 a continuación, se muestran las densidades y longitudes de la caja de simulación, la caja es una caja cuadrada, por lo cual el volumen es  $V = l \cdot l \cdot l$ , donde  $l$  es la longitud de la caja.

Densidad $\rho$	Longitud $l$
0,005	29,2401621
0,025	17,0997501
0,05	13,5720805
0,075	11,8563043
0,1	10,7721674
0,3	7,46900356
0,5	6,29960163
0,7	5,63123618
0,9	5,17871788
1,1	4,84364368

Tabla 3.1. Densidades y longitudes del sistema.

Como podemos ver en la figura 3.7, la presión en función de la densidad tiene una forma muy semejante al comportamiento que existente entre partículas cuando interactúa las fuerzas de Van der Waals, es decir, fuerzas intermoleculares, estas fuerzas al igual que las fuerzas producidas por el potencial de Lennard-Jones, tienen como ya vimos una parte atractiva y otra repulsiva, ya que podemos ver que a densidades pequeñas, en la fase de vapor,

en donde las partículas están en un volumen muy grande, lo cual hace que las distancias de interacciones entre ellas sea muy grande, hace que el potencial sea casi nulo, produciendo una fuerza casi nula pero que tiende a ser atractiva, se puede observar presiones positivas, pero a medida que aumentamos la densidad, en donde las partículas van teniendo una distancia de interacción mucho menor se produce presiones negativas, esta región es inaccesible termodinámicamente o físicamente en el laboratorio, es decir en esta parte el sistema es inestable, no cumple con el criterio de estabilidad [32,33,36], pero es donde existe la coexistencia de fases (líquido-vapor), esta región empieza donde el valor de la presión es mayor a densidades pequeñas hasta donde la presión es más negativa, pero podemos ver que a densidades mucho mayores, nos encontraremos en la fase líquida, con presiones mucho mayores.

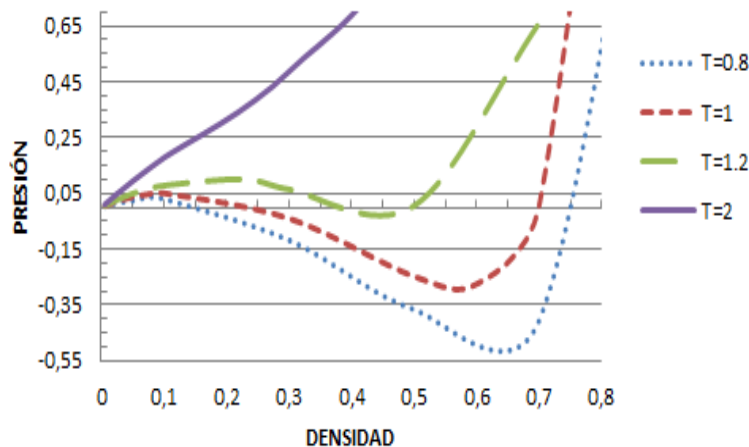


Figura 3.7. Presión en función de la densidad para un sistema de monómeros individuales, para  $T = 0.8; 1.2; 1$  y  $2$ .

Y también en la figura 3.7 se nota que a medida que aumentamos la temperatura el sistema se va saliendo de la región de inestabilidad, a una región más estable, en donde se pueden encontrar dos fases homogéneas, pero la coexistencia de las dos desaparece por completo, a este punto donde ocurre esto se le conoce como punto crítico.

En la figura 3.8 podemos observar la dependencia del potencial químico ideal con

la densidad, como se vio en la ecuación 2.75, tiene una dependencia logarítmica con el inverso de la densidad, para bajas densidades el potencial tiende al infinito y va aumentando proporcionalmente con la densidad. La dependencia de la temperatura también se observa también que a temperaturas mayores el potencial químico ideal es más negativo.

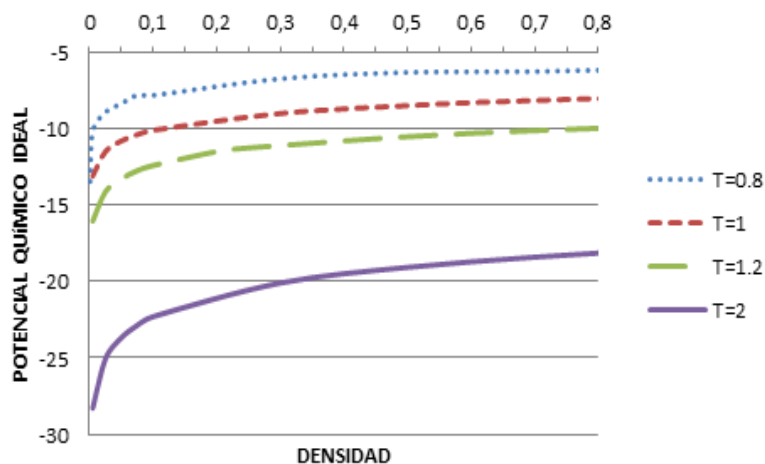


Figura 3.8. Potencial químico ideal en función de la densidad para un sistema de monómeros individuales, para  $T = 0.8; 1.2; 1$  y  $2$ .

El cálculo del potencial químico residual en función de la densidad se observa en la figura 3.9, como se vio en la sección anterior el potencial está dado por la ecuación 2.73, también tiene una dependencia logarítmica con la energía potencial de las partículas y con la temperatura, se observa que a mayores temperaturas el potencial tiende a aumentar, hasta que el potencial solo está en la zona positiva.

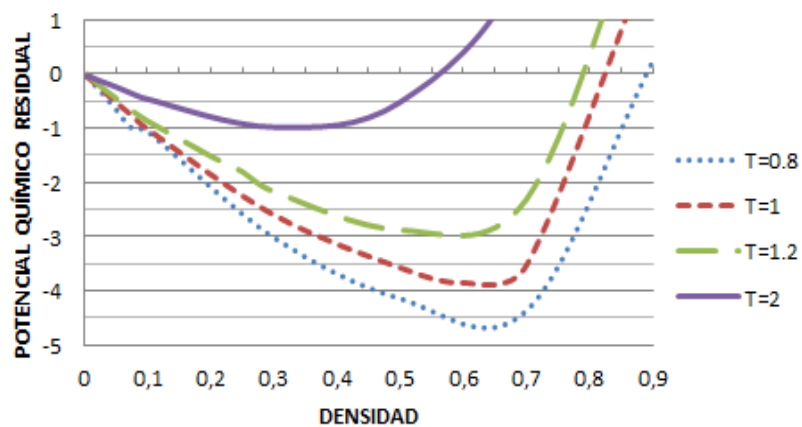


Figura 3.9. Potencial químico residual en función de la densidad para un



sistema de monómeros individuales, para  $T = 0.8; 1.2; 1$  y  $2$ .

El potencial químico total está dado por la suma de los potenciales tanto ideal como residual (ecuación 2.74), esta suma la podemos ver en la figura 3.10, se observa que para densidades pequeñas el factor de peso lo da el potencial químico ideal y para densidades grandes lo da el potencial químico residual.

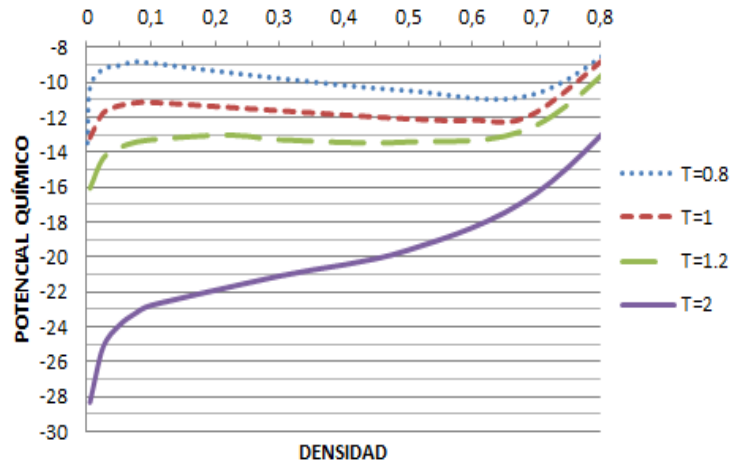


Figura 3.10. Potencial químico en función de la densidad para un sistema de monómeros individuales, para  $T = 0.8; 1.2; 1$  y  $2$ .

Ahora la gráfica más interesante y la que da los puntos de equilibrio entre líquido vapor es la que se muestra en la figura 3.11, el punto de equilibrio  $(p, \mu)$  se muestra en la intercepción que hace la gráfica, en donde, a bajas densidades las presiones muestran cambios muy pequeños y positivos, (ver figura 3.7), en esta zona estamos en la fase de vapor, luego a medida que aumentamos la densidad llegamos a la zona inaccesible, que se puede observar en las figuras como una especie de triángulo achatado, luego a medida que aumentamos la densidad salimos de la región de inestabilidad, para encontrarnos en la fase líquida, la cual, el potencial en función de la presión es prácticamente lineal.

Podemos ver también el cambio para diferentes temperaturas y vemos que a temperaturas pequeñas la región de inestabilidad se hace mucho mayor y cuando se aumenta la temperatura esta región va desapareciendo hasta que a una temperatura (temperatura crítica), esta región se convierte en un punto y ya no hay coexistencia de fases, y a temperaturas mayores como se puede ver en la figura 3.12, esta región ha desaparecido por completo, y solo se presenta la fase de vapor.

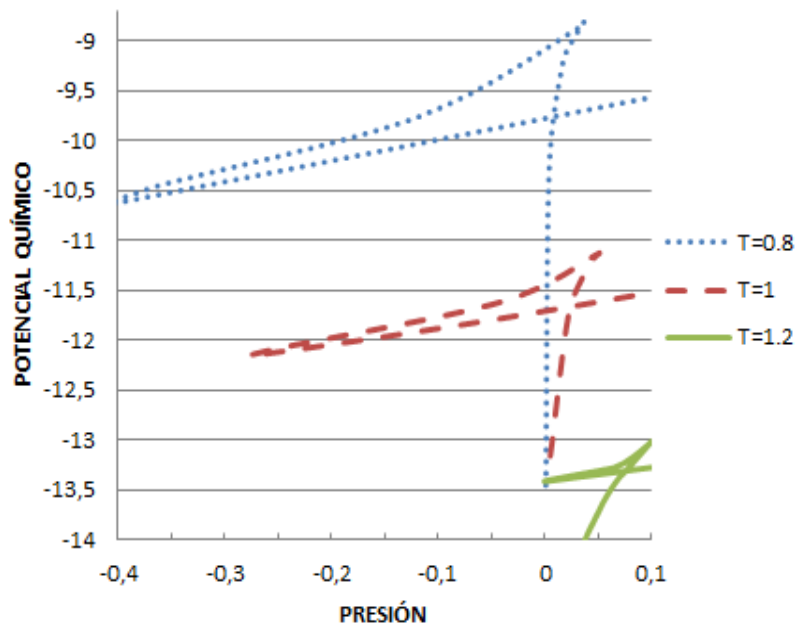


Figura 3.11. Potencial químico en función de la presión para un sistema de monómeros individuales, para  $T = 0.8; 1.2; 1$  .

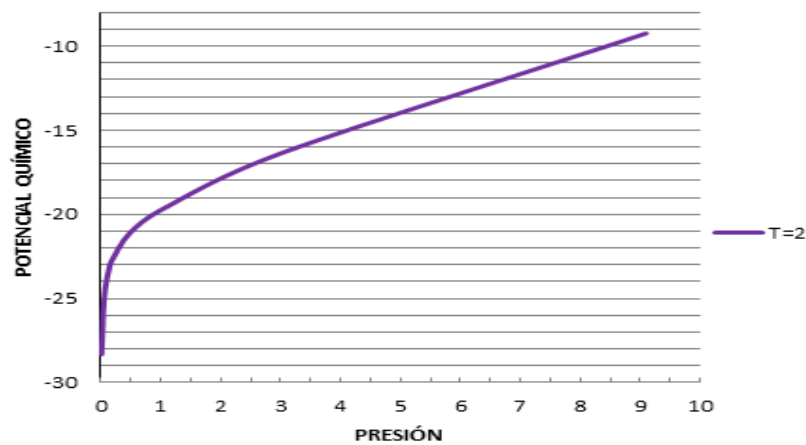


Figura 3.12 Potencial químico en función de la presión para un sistema de monómeros individuales, para  $T = 2$  .

En la tabla siguiente (tabla 3.2) se muestran los puntos de equilibrio liquido-vapor para el sistema de monómeros individuales, en donde observamos que a mayor temperatura la presión aumenta y el potencial disminuye, y a la temperatura de 2 solo existe la fase vapor, la cual tiene un comportamiento muy similar a la de un gas ideal.

Temperatura	Presión	Potencial químico
0,8	0,008	-9,7615
1	0,0238	-11,655
1,2	0,0758	-13,3055
2	Fase vapor	

Tabla 3.2. Puntos de equilibrio  $(p, \mu)$  para las diferentes isothermas de un sistema de monómeros individuales.

### 3.1.2 Sistema de Cadenas lineales de cuatro monómeros

En esta configuración se analiza el estado de equilibrio de un sistema compuesto por cadenas de 4 monómeros, la simulación se lleva a cabo con un número total de 1000 partículas, con lo cual se obtuvieron 250 cadenas, el sistema se dejó evolucionar hasta que alcanzara el equilibrio, el cual llegó aproximadamente a los 200000 pasos con un tamaño de paso de  $10^{-15}$  y, se trabajó con un radio de corte de  $r_c = 2.5 \cdot \sigma$ , y un radio de vecinos  $r_l = 3.5 \cdot \sigma$ , se determinaron los puntos de equilibrio liquido-vapor  $(p, \mu)$  para cuatro isothermas diferentes, las cuales varían de  $T = 1.2; 1.6; 2$  y  $3$ . Al igual que el sistema de monómeros simples se han utilizado dos temperaturas subcríticas, una cercana al punto crítico y la última es supercrítica, en la literatura la temperatura crítica de un sistema de cadenas compuesto por 4 monómeros de argón es  $T_c \approx 2.2$  [24,25,27].

Las fuerzas de no enlace están dadas por el gradiente del potencial de Lennard-Jones (ecuación 2.26), como vimos anteriormente, y las fuerzas de enlace vienen dadas por la ecuación 2.29. Aquí se utilizó una constante elástica [24,25,27]:

$$K = 3000 \frac{\varepsilon}{\sigma^2}$$

La simulación se dejó correr después del equilibrio 400000 pasos para obtener los resultados. Las densidades y longitudes utilizadas se muestran en la tabla 3.1.

Al igual que en el caso de un sistema de simples monómeros, la presión en

función de la densidad, es similar en forma y tendencia, eso se observa en la figura 3.13, se muestra también que a una  $T = 3$ , las presiones son totalmente positivas, dejando la región de inestabilidad y de coexistencia de fases.

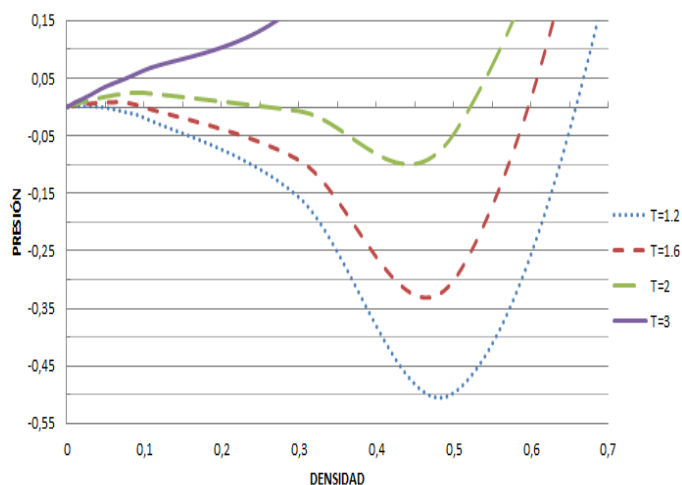


Figura 3.13. Presión en función de la densidad para un sistema de cadenas lineales de 4 monómeros, para  $T = 1.2 ; 1.6 ; 2$  y  $3$ .

Podemos comparar la figura 3.9 con la figura 3.14, donde se ven que para cadenas como se esperaba el potencial residual es mucho más negativo y que va aumentando a medida que incrementamos la temperatura, hasta que a temperaturas muy por arriba de la crítica, el potencial químico residual se vuelve totalmente positivo.

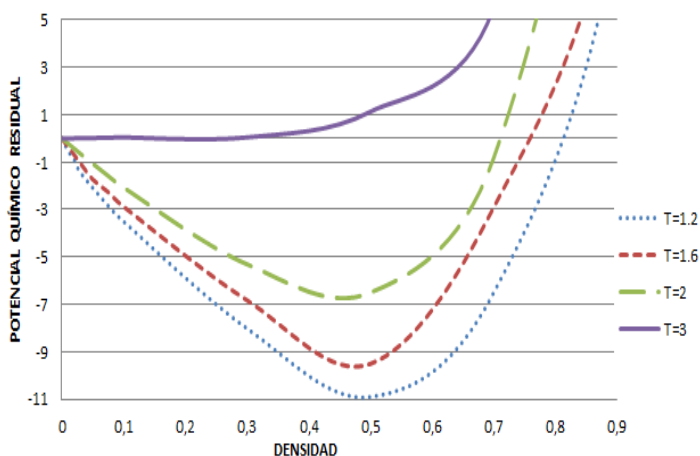


Figura 3.14. Potencial químico residual en función de la densidad para un sistema de cadenas lineales de 4 monómeros, para  $T = 1.2 ; 1.6 ; 2$  y  $3$ .

El potencial químico ideal, depende de la densidad y de la temperatura, lo podemos observar en la figura 3.15.

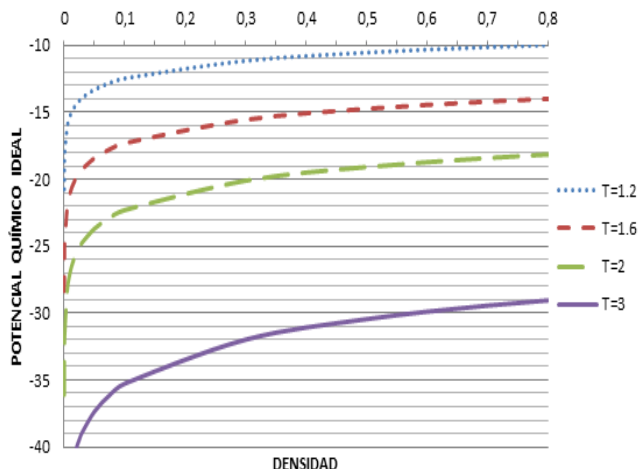


Figura 3.15. Potencial químico ideal en función de la densidad para un sistema de cadenas lineales de 4 monómeros, para  $T = 1.2 ; 1.6 ; 2$  y  $3$ .

En la figura siguiente (figura 3.16) observamos el potencial químico en función de la presión para un sistema de cadenas lineales de 4 monómeros. A partir de esta gráfica hemos hallado los puntos de equilibrio  $(p, \mu)$ , los cuales se muestran en la tabla 3.3, podemos observar que los potenciales químicos están mucho más abajo que los potenciales observados en un sistema de monómeros individuales y las presiones son más pequeñas (figura 3.11), lo cual hace que sea más difícil hallar con exactitud estos datos de equilibrio.

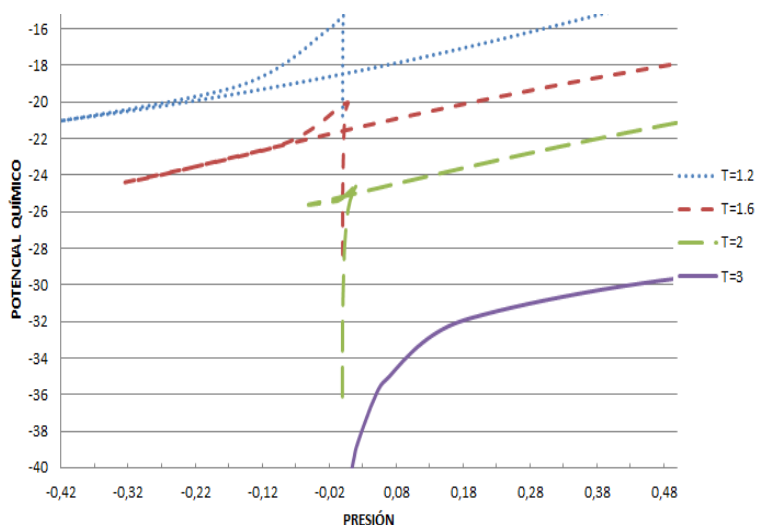


Figura 3.16 Potencial químico en función de la presión densidad para un sistema de cadenas lineales de 4 monómeros, para  $T = 1.2 ; 1.6 ; 2$  y  $3$ .

Temperatura	Presión	Potencial químico
1,2	0,00042	-18,47
1,6	0,00165	-22,489
2	0,0138	-25,31
3	Fase vapor	

Tabla 3.3. Puntos de equilibrio  $(p, \mu)$  para las diferentes isoterms de un sistema de cadenas lineales de 4 monómeros.

### 3.1.3 Sistema de cadenas ramificadas de cuatro monómeros

En esta última configuración de átomos, la cual está compuesto por cadenas de 4 partículas, pero la principal diferencia radica que un enlace armónico extra está ubicado en el centro de la cadena, en otras palabras, queremos decir que una partícula tiene 3 enlaces de este tipo con sus átomos vecinos, como se ve en la figura 3.3 c), al igual que el sistema de cadenas lineales de 4 monómeros, se utilizaron la misma cantidad de monómeros, con el mismo número de cadenas y tamaño de paso igual, y de radios tanto de corte como de vecinos exactamente igual, a las mismas temperaturas, lo único en este caso es que el sistema se estabilizó, aproximadamente a 250000 pasos, se han utilizado dos temperaturas subcríticas, una cercana al punto crítico (en esta parte la temperatura de referencia fue la temperatura crítica para la configuración de cadenas lineales de 4 segmentos) y la última es supercrítica, en la literatura la temperatura crítica de un sistema de cadenas compuesto por 4 monómeros de argón es  $T_c \approx 2.2$  [24,25,27].

La simulación se dejó correr después del equilibrio 400000 pasos para obtener los resultados. Las densidades y longitudes utilizadas se muestran en la tabla 3.1.

Podemos comparar las gráficas de presión-densidad de las configuraciones tanto lineales (figura 3.13) y la ramificada (figura 3.17) y veremos que se obtuvieron densidades aún más menores en la ramificada, con lo cual se podría suponer que

la región de coexistencia de fases es aún más grande, pero a la vez es más difícil hallar las presiones de equilibrio son aún más pequeñas.

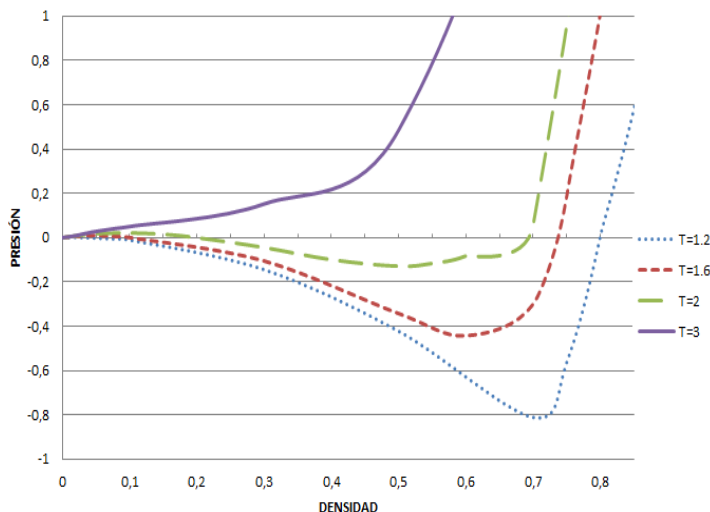


Figura 3.17. Presión en función de la densidad para un sistema de cadenas ramificadas de 4 monómeros, para  $T = 1.2 ; 1.6 ; 2$  y  $3$ .

Podemos también observar y comparar las gráficas de los potenciales químicos de ambas configuraciones (lineal y ramificada) y vemos que son muy similares, lo cual quiere decir que sus cambios de energías potenciales, debido a una cadena de prueba, tanto lineal como ramificada, son relativamente similares.

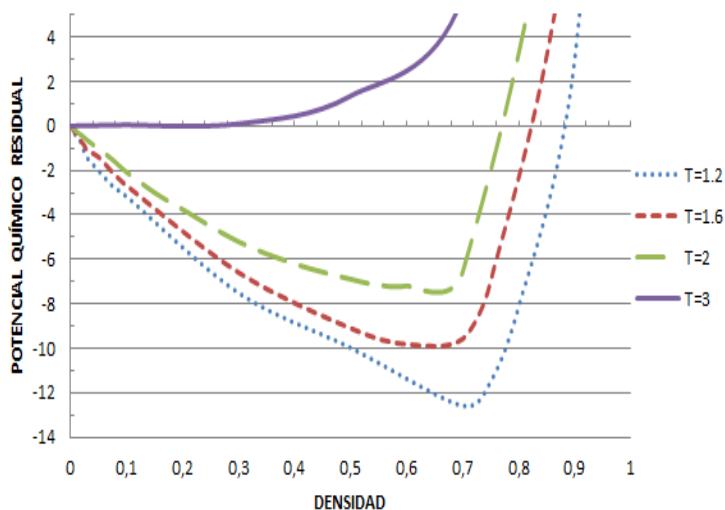


Figura 3.18. Potencial químico residual en función de la densidad para un

sistema de cadenas ramificadas de 4 monómeros, para  $T = 1.2 ; 1.6 ; 2$  y  $3$ .

Finalmente, tenemos la gráfica a la que queríamos llegar, la cual da el equilibrio como antes visto, se observa, que los triángulos (la región de inestabilidad) están más achatados y se extienden más hacia las presiones negativas.

En la tabla 3.4 se tienen los puntos de equilibrio para esta configuración.

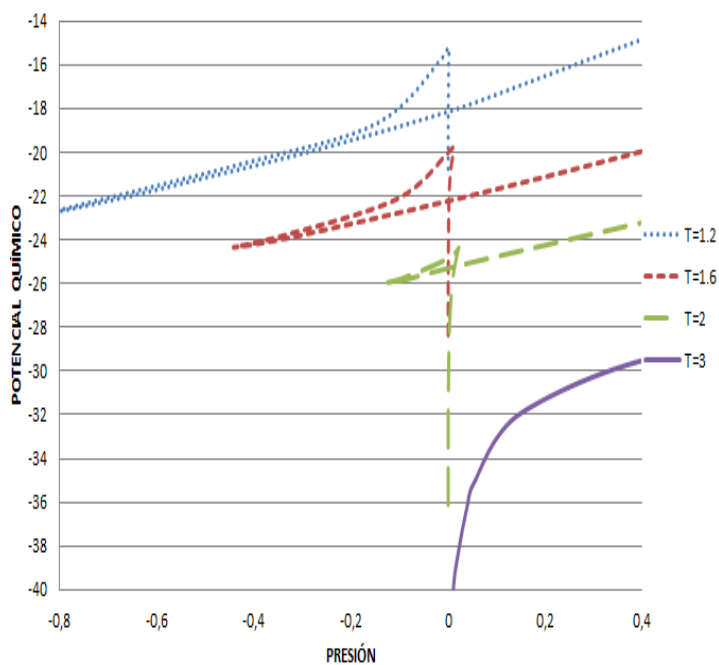


Figura 3.19 Potencial químico en función de la presión densidad para un sistema de cadenas ramificadas de 4 monómeros, para  $T = 1.2 ; 1.6 ; 2$  y  $3$ .

Temperatura	Presión	Potencial químico
1,2	0,0006	-18,025
1,6	0,0015	-22,05
2	0,0131	-25,01
3	Fase vapor	

Tabla 3.4. Puntos de equilibrio  $(p, \mu)$  para las diferentes isotermas de un sistema



de cadenas ramificadas de 4 monómeros.

## 3.2 Resultados de la función de distribución radial

En la sección 2.7.1.3 se observó el significado físico de la función de distribución radial, y como este sirve para identificar diferentes fases. Ahora nos enfocaremos en analizar las distribuciones radiales para las configuraciones de partículas establecidas anteriormente, se estudiarán las funciones de distribución para tres isotermas, una subcrítica, otra cercana al punto crítico y una supercrítica, a dos densidades distintas, una relativamente baja, haciendo referencia a una fase de vapor y una mayor que da muestras de la fase líquida.

### 3.2.1 Sistema de Monómeros simples.

Para un sistema compuesto de 1000 monómeros individuales, en los cuales solo interactúa el potencial de Lennard-Jones. Podemos ver en la figura 3.20, dos diferentes funciones de distribución radial a una misma temperatura de 0.8 adimensional, una a una densidad pequeña  $\rho = 0.025$  y otra a una densidad mucho mayor  $\rho = 0.9$ , hemos escogido estas dos densidades, para mostrar la diferencia de la localización de las partículas, una en su fase de vapor y otro en la fase líquida.

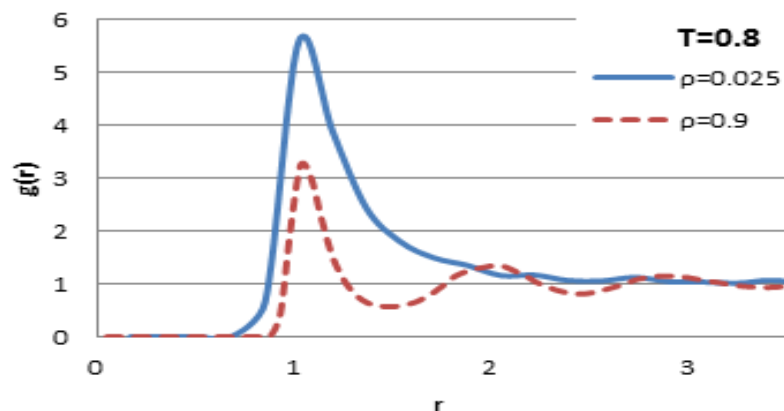


Figura 3.20. Función de distribución radial  $g(r)$  en función de  $r$  para un sistema de monómeros individuales a densidades  $\rho = 0.025$  y  $\rho = 0.9$ , para  $T = 0.8$  y

$L = 17,0997501$  y  $L = 5,17871788$ , respectivamente.

En la gráfica anterior (figura 3.20) se detalla que a densidades pequeñas hay una gran deslocalización de las partículas, ya que la función  $g(r)$  presenta un pico relativamente grande, dando muestras de la fase de vapor, en cambio para densidades ya mayores, en nuestro caso una densidad de 0.9 adimensional, se ve que los picos son bien definidos, esta distribución se asocia a una fase líquida del sistema, ya que se tienen amplias regiones ocupadas por átomos.

Hemos analizado también la influencia que tiene la temperatura en el estado de agregación de los monómeros, esto se observa en la figura 3.21, vemos claramente que a esta densidad de 0.025 y a las temperaturas estudiadas hay grandes deslocalizaciones de las partículas y que a mayor temperatura el pico va disminuyéndose y a una densidad mayor de 0.9 (figura 3.22), se ve que a las mismas temperaturas, se presenta la fase líquida.

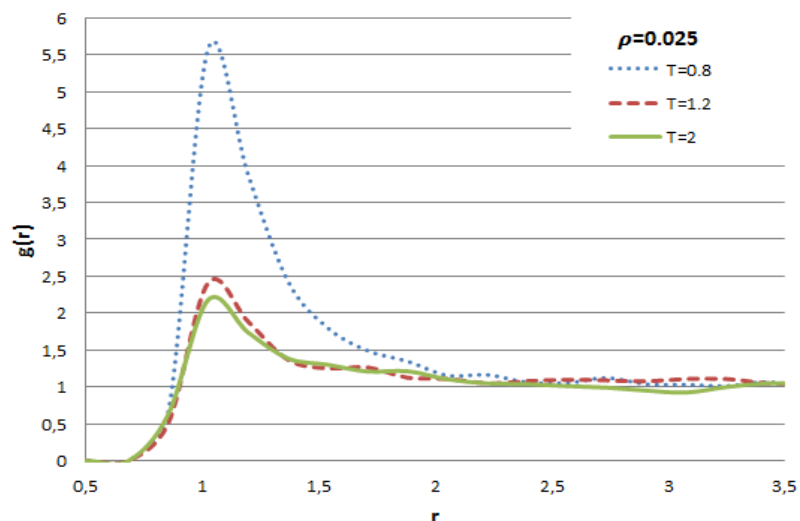


Figura 3.21. Función de distribución radial  $g(r)$  en función de  $r$  para un sistema de monómeros individuales a una densidad  $\rho = 0.025$  y  $L = 17,0997501$  a  $T = 0.8; 1.2$  Y  $2$

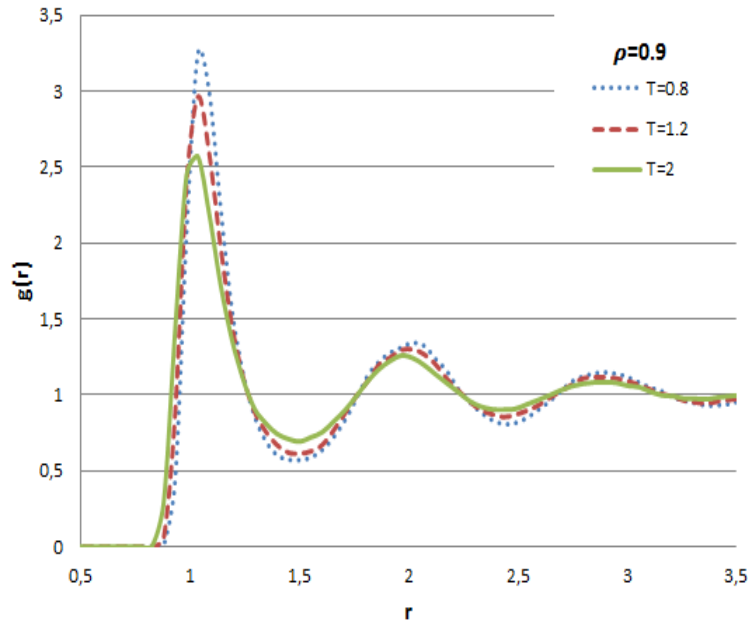


Figura 3.22. Función de distribución radial  $g(r)$  en función de  $r$  para un sistema de monómeros individuales a una densidad  $\rho = 0.9$  y  $L = 5,17871788$ , a  $T = 0.8; 1.2$  Y  $2$ .

### 3.2.2 Sistema de Cadenas lineales de cuatro monómeros

La función de distribución radial de un sistema de cadenas lineales como vemos en la figura 3.23, a una densidad pequeña, vemos que las partículas están deslocalizadas, dando indicios en que nos hallamos en la fase de vapor, y la influencia con la temperatura es evidente, sobre todo para la temperatura menor, se ve que se tiene la más grande deslocalización, pero a temperaturas mayores se observa que se tienen una organización al menos en los primeros vecinos, y para densidades mayores (figura 3.24) se tienen picos más pronunciados, evidenciando la fase líquida.

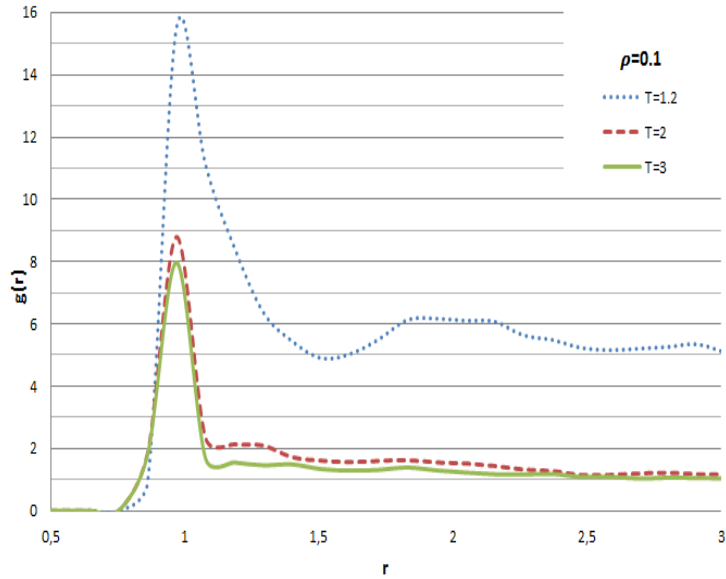


Figura 3.23. Función de distribución radial  $g(r)$  en función de  $r$  para un sistema de cadenas lineales de 4 monómeros a una densidad  $\rho = 0.1$  y  $L = 10,7721674$  a  $T = 1.2; 2$  y  $3$

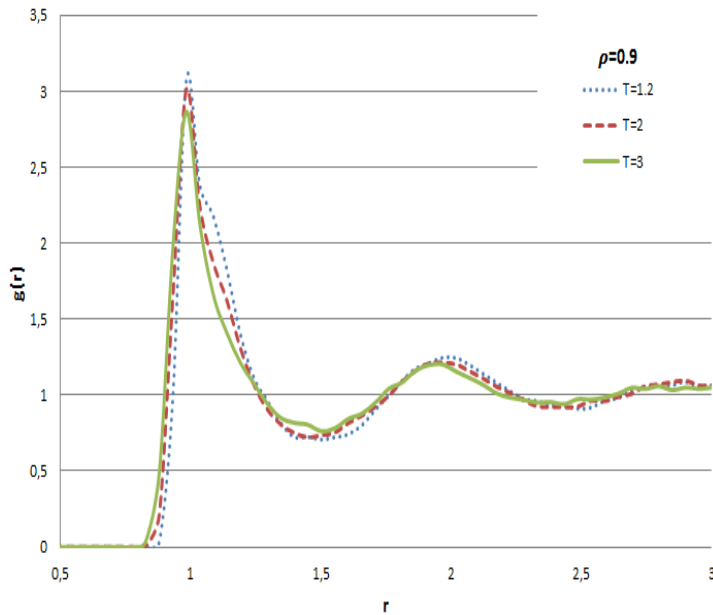


Figura 3.24. Función de distribución radial  $g(r)$  en función de  $r$  para un sistema de cadenas lineales de 4 monómeros a una densidad  $\rho = 0.9$  y  $L = 5,17871788$  a  $T = 1.2; 2$  y  $3$ .

### 3.2.3 Sistema de Cadenas ramificadas de cuatro monómeros

Podemos observar que no existen muchas diferencias en el estado de agregación de cadenas lineales y cadenas ramificadas tanto para densidades pequeñas figura 3.23 y figura 3.25, como para densidades mayores figura 3.24 y figura 3.26.

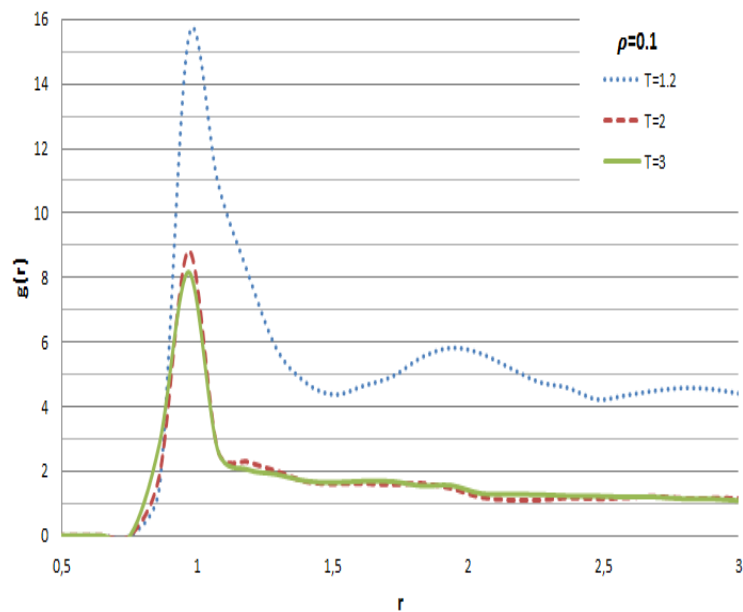


Figura 3.25. Función de distribución radial  $g(r)$  en función de  $r$  para un sistema de cadenas ramificadas de 4 monómeros a una densidad  $\rho = 0.1$  y  $L = 10,7721674$  a  $T = 1.2 ; 2$  y  $3$

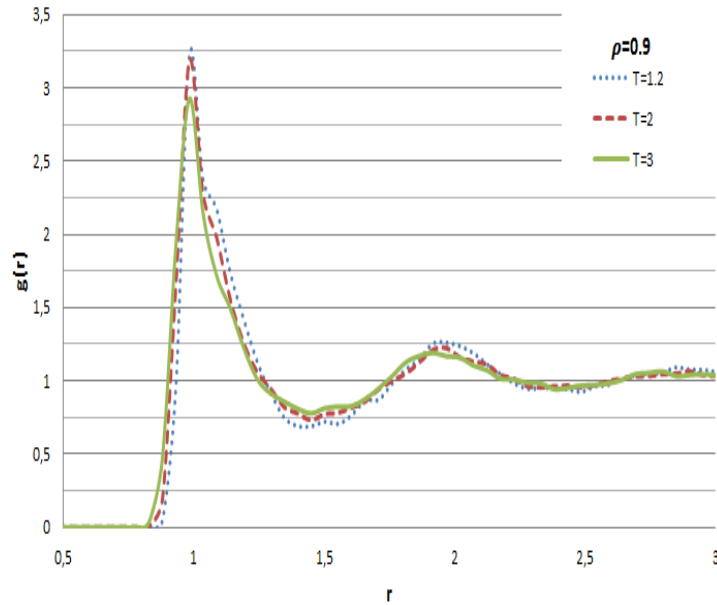


Figura 3.26. Función de distribución radial  $g(r)$  en función de  $r$  para un sistema de cadenas ramificadas de 4 monómeros a una densidad  $\rho = 0.9$  y  $L = 5,17871788$  a  $T = 1.2; 2$  y  $3$ .

Hasta aquí hemos observado las diferentes funciones de distribuciones radial para varias configuraciones de monómeros, observamos los cambios de estas al variar los parámetros del sistema como son su densidad y temperatura, con lo cual está en concordancia con lo esperado, es decir, que a densidades pequeñas la función de distribución radial presenta un pico exagerado, mostrando la deslocalización de las partículas y con ello dando indicio de la fase de vapor y para densidades grandes la función presenta más picos suaves, representando la localización de las partículas, mostrando la fase líquida del argón.

## 4. Conclusiones

En este trabajo se ha hecho un estudio de las propiedades de coexistencia de fases en el equilibrio liquido-vapor y transiciones de fase liquido-vapor de varias configuraciones de partículas, empezando con monómeros individuales, luego cadenas lineales y ramificadas compuestas por 4 monómeros cada una, mediante técnicas de simulación computacional como es la dinámica molecular clásica, para ello se realizaron varios programas, unos simples y otros más complejos, pero de los cuales se pueden concluir que funcionan satisfactoriamente, ya que arrojan ciertos datos generales como presión y energías similares a las encontradas en varia bibliografía, la cual esta referenciada en cada sección.

Hemos recurrido al método de la dinámica molecular en el colectivo de Gibbs canónico para obtener las propiedades termodinámicas como lo fue el potencial químico, y así obtener la curva de potencial químico en función de la presión, la cual es una gráfica muy interesante, ya que se muestran varias regiones, una de fase de vapor, pasando por una región de inestabilidad y terminando en una región de fase líquida, éstas dos fases se encuentran en un punto en común, este punto da los puntos de equilibrio liquido-vapor (presión, potencial químico), dichos resultados se han obtenido para cuatro isotermas diferentes, dos subcríticas, una cercana al punto crítico y otra supercrítica, para cada una de las configuraciones de partículas, también con este método se han obtenido las funciones de distribución radial, mostrando la diferencia de las dos fases, las cuales se notaron muy claramente al comparar los picos de la gráfica de dos diferentes densidades.

Finalmente los resultados obtenidos para la cadena lineal y la ramificada fueron muy similares, a la hora de sacar los datos de equilibrio liquido-vapor y más que todo para las funciones de distribución radial, dando a saber que la ubicación del encale armónico tiene una ligera importancia en el equilibrio, mas no mucha al contemplar la diferencia de fases, a las densidades estudiadas en las funciones de distribución radial.

Los programas y algoritmos computacionales sean de aplicar en el futuro a

diferentes configuraciones de monómeros más elaboradas y complejas, y poder así realizar un análisis más elaborado de todo los resultados y tal vez lograr generalizar algunos parámetros, para una mayor facilidad la comprensión de dichos sistemas.

## Bibliografía

- [1] D.W.Heermann, “*Computer simulation methods*”.Springer-Verlag.1990.
- [2]D.W.Heermann, “*Computer simulation methods in theoretical Physics*”.Springer-Verlag.1986.
- [3] H.Gould and J.Tobochnik, “*An introduction to Computer Simulation Method: Applications to Physical Systems*”,second edition, Addison-Wesley, 1996.
- [4] D.E. Rappaport, “*The Art of Molecular Dynamics Simulation*”, Cambridge Univ.Press,1996.
- [5] J. M. Haile. *Molecular Dynamics Simulation. Elementary Methods*. John Wiley.1997.
- [6] D. Frenkel y B. Smith. *Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications*. Academic Press., 2002.
- [7] M. P. Allen, D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Ed. Clarendon Press. Oxford (1987)
- [8] K.Binder, “*Montecarlo Method in Statistical Physics*”, Springer, Berlin,1986
- [9]Bresme Fernández, Fernando. (1997). “*Teoría y simulación de sistemas asociativos*”. Universidad complutense de Madrid.1997
- [10] Calero Díaz Sofía. “*Propiedades dinámicas y termodinámicas de líquidos compuestos por moléculas lineales y complejas a partir de métodos mecano estadístico*”. Universidad complutense de Madrid.2000
- [11] Q.D.Wang.Wang. “*The global solution of the n-body problem.Celestial Mechanics and Dynamical Astronomy*”,50:73-88,1991.
- [12] W.G. Hoover. “ *Computational Statistical Mechanisc*”, Elsevier,



Amsterdam,1991.

[13] Verlet, L., *Computer “experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*, Phys. 11ev., 165, 201 (1968).

[14] J. Karl Johnson, Jonh A. Zollweg, Keith E. Gubbins , *The Lennard-Jones equation of state revisited*, Molecular Phisysc, (1993), Vol.78, No. 3, 591-618

[15] L. Verlet. *Computer “expeiments” on classical fluids. II.Equilibrium correlation functions*, Phys. Rev. 165,201,1968.

[16] W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens, y K.R. Wilson. “A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: application to small water clusters”. *J.Chem. Phys*, 76:637-49,1982.

[17] C.W. Gear. *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*,Prentice-Hall,1971.

[18]Ch.Kittel , “*Introduccion a la fisica del estado solido*”, 3era.edicion (editorial Reverté, España,1995).

[19] G.Ciccotti and W.G. Hoover, “*Molecular Dynamics Simulation* ”, North Holland,1986.

[20] B.J. Alder,T.E. Wainwright. *Studies in Molecular Dynamics. I. General Method*, J. Chem. Phys, 31, 459, 1959.

[21] H.C.Andersen. *Statistical Mechanics, Part A : Equilibrium Techniques*, en vol. 5 de Modern Theoretical Chemistry, editado por B.J. Berne,Plenum,1977.

[22] Chapman, W.G., Jackson, O., Gubbins, K.E., “*phase equilibria of associating fluida. Chain molecules with multiple bonding site*”, Mol. Phys., 65, 1057 (1988).

[23] Verlet, L.,” *Computer “experiments» on classical fluids. L Equilibrium correlation function*”, Phys. 11ev., 165, 201 (1968).

[24] J. Castillo-Tejas, J. F. J. Alvarado, G. Luna, I. C. Sánchez y G. González, O. Manero. “*Rheological and Structural Properties of Linear and Branched Chain Molecules by Non Equilibrium Molecular Dynamic*”s. The Journal of Chemical Physics, 123(2005), 054907.

[25] J. Karl Johnson, Jonh A. Zollweg, Keith E. Gubbins , “*Equation of State for Lennard-Jones Chains*”, J. Phys . Chem. 1994, 98, 6413-6419.

- [26] N.B. Melgar, H.Loro, “*Transiciones de fase y la función de distribución radial para el argon usando dinámica molecular*”.REVCIUNI12(1),59-64,2008
- [27] F.A.Escobedo, J.J De Pablo. “*Simulation and prediction of vapour-liquid equilibria for chain molecules*”. An international Journal at the interface between chemistry and Physics, 87:2,347-366
- [28] J.P. Hansen. L Verlet. “*Phase transitions of the Lennard-jones system*”. , Phys. Rev. 184, 1,1969.
- [29] Stephen J. Chapman. “*Fortran 90/95 for Scientists and Enginners*”. 2nd Edition, International Edition, McGraw-Hill, 2004.
- [30] M. Athenes “*Computation of chemical potential using a residence weight algorithm*”, Physical Review E, Vol.66, p. 046705,1-1a.2002
- [31] De Pablo, J.J.Laso, M., Suter,U.W. “*Estimation of chemical potential of chain molecules by simulation*”, Journal of Chemical Physics, Vol.96, No.8 .1992
- [32] T.L.Hill. “*An introduction to statistical thermodynamics*”,Dover Publications.1986
- [33] R.L.Rowley. “*Statistical mechanics for thermophysical property calculations*”,Prentice Hall.1994.
- [34] J.L.Siepmann. “*A method for the direct calculation of chemical potential for dense chain systems*”,Molecular Physics, Vol. 70,No.6.1990.
- [35] G.C.Boulougouris,L.G.Economou,D.N.Theodorou. “*Calculation of the chemical potential of chain molecules using staged particle deltion scheme*”. J. Phys. Chem. 2001, vol. 115, 8231-8237.
- [36] H.B. Callen. “*Thermodynamics*”. John Wiley & Sons,Inc. 1970
- [37] Roberto Arévalo Turnes,” *Dinamica molecular de medios granulares*”.Universidad de Navarra.2007