



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

ESTRUCTURA MICROSCÓPICA Y
TERMODINÁMICA DE FLUIDOS CON ANOMALÍAS.
ESTUDIO DE UN MODELO RELEVANTE AL
COMPORTAMIENTO TERMODINÁMICO DEL AGUA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
OSORIO BAUTISTA YANELI

DIRECTOR DE TESIS:
DR. OREST PIZIO



MÉXICO, D.F.

NOVIEMBRE, 2014



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 mis padres:
Hipólito y Antonia,
por siempre todo mi amor.
A *Erick*, por estar siempre a mi lado.
OSORIO B. YANELI

Agradecimientos.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, por todos los conocimientos que me brindaron para mi formación. Este trabajo se desarrolló en su totalidad en el Instituto de Química, agradezco por las condiciones adecuadas que me dieron para el uso de las instalaciones, por todo el apoyo que me brindaron para la elaboración de mi tesis.

Agradezco a mis padres Hipólito y Antonia por su continuo amor y aprecio, por todo el apoyo incondicional, esta tesis es para ustedes, que siempre confiaron en mí, muchas gracias, los quiero mucho. Agradezco a mis hermanos Maribel, Ana Luisa y Hugo por su cariño y apoyo que me brindaron.

Agradezco a mi Erick que durante estos años de carrera ha sabido apoyarme para continuar y nunca renunciar, gracias por tu cariño, por estimularme a alcanzar mayores logros y por creer en mí.

Agradezco a mis amigos Alma, Silvia, Ale, Eli, Maguito, Rosita y a todos aquellos que hicieron posible que podemos ser grandes amigos y compañeros de trabajo a la vez, por compartir los momentos de alegría y tristezas, por demostrarme que siempre podré contar con ustedes. Agradezco a mis compañeros de trabajo Edgar y Jaime por haber compartido conmigo sus conocimientos y por ayudarme en la realización de esta tesis.

Agradezco al Dr. Orest Pizio, director de esta investigación, por la orientación, el seguimiento y la supervisión continúa de la misma, por la motivación y el apoyo recibido a lo largo de estos últimos meses. Principalmente por toda la paciencia y dedicación. Muchas gracias.

Agradezco a CONACyT por el apoyo económico que me otorgaron en el programa “Ayudante de investigador Nivel 3” para la elaboración de este trabajo.

Agradezco a mis sinodales por el interés mostrado en esta tesis y las sugerencias recibidas.

Índice

Resumen.	VI
Abstract.	VI
1. Introducción.	1
1.1. Objetivos, justificación y metas.	6
2. Modelo.	7
3. Metodología.	9
3.1. Generalidades.	12
3.1.1. La aproximación Cadena hipertejida (HNC).	12
3.1.2. La aproximación Zerah-Hansen (ZH) y otras.	13
3.1.3. La aproximación Esférica Media (SMSAW y SMSAS).	15
3.2. Propiedades termodinámicas.	16
3.3. Modelado molecular gran canónico Monte Carlo (GCMC).	18
4. Resultados y discusiones.	22
4.1. Resultados de la aproximación de HNC. Temperatura alta, $T^* = 1.7$	22
4.2. Resultados de la aproximación de ZH. Temperatura alta, $T^* = 1.7$	30
4.3. Estructura y propiedades termodinámicas del modelo, HNC y ZH. Temperatura intermedia, $T^* = 1.35$	34
4.4. Los efectos de temperatura en las propiedades termodinámicas.	42
4.5. La estructura microscópica y las propiedades termodinámicas: la aproximación esférica media - versiones SMSAW y SMSAS.	46
4.6. Propiedades termodinámicas obtenidos de la simulación computacional a temperaturas bajas.	59
5. Conclusiones.	66
Referencias.	68

Resumen.

En este trabajo se estudia la estructura microscópica y un amplio conjunto de propiedades termodinámicas de un fluido de partículas que interactúan a través de un modelo de potencial par isotrópico “core-softened”. La interacción entre las partículas consiste en un hombro repulsivo y un pozo atractivo. Se usa la teoría de líquidos en el marco del método de ecuaciones integrales. Es decir, se aplican las ecuaciones integrales de Ornstein-Zernike complementados por la cadena hipertejida (HNC), Zera-Hansen (ZH) y la aproximación esférica media suave (SMSA). La validez y exactitud de los resultados teóricos se verifican comparándolos con los datos de la simulación por computadora Monte Carlo obtenidos en el conjunto gran canónico. Las construcciones teóricas son muy exitosas en la región supercrítica, mientras que con la disminución de la temperatura su exactitud se deteriora. Por otro lado, los principales resultados para las propiedades termodinámicas a bajas temperaturas fueron obtenidas por simulaciones por computadora, los datos muestran que el modelo presenta coexistencia líquido - líquido además del equilibrio habitual líquido - vapor.

Abstract.

In this work the microscopic structure and an ample set of thermodynamic properties of a fluid of particles interacting through a model continuous isotropic pair potential of the “core-softened” type are studied. The inter-particle interaction consists of a repulsive shoulder and attractive well. The theory of liquids in the framework of integral equations method is used. Namely, the Ornstein-Zernike integral equations complemented by the hypernetted chain (HNC), Zerah-Hansen (ZH) and soft mean spherical approximation (SMSA) are applied. The validity and accuracy of the theoretical results are verified by comparing them with the Monte Carlo computer simulations data obtained in the grand canonical ensemble. It is shown that the theoretical constructions are very successful in the supercritical region whereas with decreasing temperature their accuracy deteriorates. Moreover, the principal results for thermodynamic properties at low temperatures were obtained by computer simulations showing that the model exhibits liquid - liquid coexistence in addition to the usual liquid - vapor equilibrium.

1. Introducción.

El agua es la sustancia más importante para la vida: se congela, transporta, estabiliza, reacciona, lubrica, diluye, y mucho más. Convivimos con el agua todos los días, sin darnos cuenta que esta sustancia es especial. Como resultado de los estudios experimentales, en la literatura se reportan 41 anomalías del agua,¹ es decir, comportamientos que difieren de lo que muestran los fluidos simples (por ejemplo el argón). Estas peculiaridades en su comportamiento se muestran en las propiedades estructurales, termodinámicas, dinámicas y dieléctricas.²

El comportamiento anómalo más conocido e investigado es la dependencia de la densidad (ρ) con temperatura (T) a presión (P) constante. Un fluido simple se contrae al enfriarse, es decir, la densidad del fluido aumenta al disminuir la temperatura. En el caso del agua, al disminuir la temperatura se aumenta la densidad hasta llegar a la temperatura de la densidad máxima, $T_{MD} = 4^{\circ}C$, por debajo de esta temperatura la densidad comienza a disminuir.³ Al aumentar la presión la T_{MD} se reduce.⁴

A temperaturas más bajas comparado con la T_{MD} se observa una densidad mínima de agua, siempre y cuando no se produzca ningún cambio de fase. Este comportamiento anómalo se relaciona con la temperatura de nucleación homogénea (a $T \approx 235$ K), la línea de densidad del hielo es un límite por abajo para la densidad de agua superenfriada. Se ha determinado experimentalmente un mínimo a la temperatura de 210 K con valor en la densidad de 1.041 g/cm^3 . Estas observaciones, se refieren al agua confinada en poros cilíndricos⁵ de tamaño mesoscópico.

El agua congelada (hielo) también muestra “anomalías” cuando se compara con otros sólidos. En teoría del estado sólido, se han establecido los conceptos de polimorfismo y poliamorfismo (polimorfismo amorfo). El agua exhibe ambos fenómenos,⁶ que son considerados como anomalías. Se han identificado una variedad de fases cristalinas de hielo y diferentes “estados” amorfos. Es conocido que el agua superenfriado forma tres estados sólidos amorfos además de 16 fases de hielo cristalino. Estos estados se han caracterizado estructuralmente (en experimentos de difracción de neutrones) por su densidad: hielo amorfo de baja densidad (LDA) con $\rho \approx 0.94 \text{ g/cm}^3$ a 1 GPa , hielo amorfo de alta densidad (HDA) con $\rho \approx 1.13 \text{ g/cm}^3$ a 1.2 GPa y hielo amorfo de muy alta densidad (VHDA) a $\rho \approx 1.26 \text{ g/cm}^3$ y 1.2 GPa .⁶

La clave para comprender las peculiaridades del agua es la manera en que sus moléculas

interactúan entre sí. El átomo de oxígeno tiene una carga negativa, mientras que los átomos de hidrógeno poseen una carga positiva. Por esto, el hidrógeno y los átomos de oxígeno de las moléculas vecinas se atraen entre sí, formando un enlace llamado puente de hidrógeno. Los puentes de hidrógeno son mucho más débiles (con energía aproximadamente de 23.3 kJ/mol) que los enlaces que unen los átomos dentro de la molécula (aproximadamente a 492.2148 kJ/mol) y por eso continuamente se rompen y se forman de nuevo. Cada molécula de agua en estado líquido está rodeada por cuatro vecinas organizadas en forma de una pirámide triangular, mejor conocida como tetraedro.

Otros comportamientos anómalos que se manifiestan en el agua, son por ejemplo, la presencia de un mínimo en la compresibilidad isotérmica, K_T , y un mínimo en el calor específico a presión constante, C_P , a $T_{min} = 46.5^\circ\text{C}$ y 36°C , respectivamente. A temperaturas más bajas de T_{min} , K_T y C_P aumentan con la disminución de la temperatura, y por encima de T_{min} , K_T y C_P aumentan al incrementar la temperatura. Cuando el valor del calor específico es alto (como en el caso del agua) esto significa que debemos suministrar una cantidad grande de calor para subir la temperatura del líquido. Gracias a ello los océanos son grandes reguladores de la temperatura, lo que favorece a la vida, que no soporta bien las grandes variaciones térmicas. Nosotros mismos contenemos alrededor de un 80% de agua y aprovechamos su calor específico para regular nuestra propia temperatura.

Una anomalía dinámica se manifiesta en la difusión, en otras palabras en el movimiento de las partículas de un lugar a otro en el espacio. En líquidos simples se ha observado la disminución del coeficiente de difusión al incrementar la presión, el agua líquida tiene un comportamiento diferente.^{8,9} Para explicar esta y otras anomalías fueron realizados varios experimentos.

El agua no es la única sustancia que presenta anomalías, hay otros líquidos que muestran peculiaridades, tales como el fósforo,^{10,11} el sílice,¹² el fosfito de trifenilo,¹³ entre otros materiales como el grafito¹⁴ y metales líquidos.^{15,16}

Debido que los estudios experimentales son costosos y además es difícil realizar experimentos en condiciones extremas, como temperaturas y presiones muy altas o muy bajas. Es de mucha importancia desarrollar metodologías alternas para estudiar el agua, mezclas, disoluciones acuosas y varios sistemas semejantes del interés en la química y biología, donde el agua es un componente de mucha importancia. Estos métodos son fundamentados en termodinámica

estadística y modelado molecular (también se usa el término simulación computacional). La teoría de líquidos como parte de la termodinámica estadística es un conjunto de métodos que son útiles para varios modelos simples de sustancias. Por otra parte, debido al rápido aumento de poder de cómputo, desde los años 50 del siglo pasado se iniciaron los estudios de líquidos por computadora en el marco de métodos estocásticos (Monte Carlo) y deterministas (dinámica molecular).¹⁷ La esencia de la simulación computacional es el cálculo de las propiedades de la sustancia a partir del modelo de interacción entre partículas. En el caso del agua hay un gran número de modelos que se pueden utilizar. El método da resultados exactos para un modelo dado. Por ende una comparación de los resultados de simulación con datos experimentales se pueden usar para evaluar la calidad del modelo. En el caso de la teoría de líquidos hay dos tipos de impresiones. Una debido al modelo y otra debido al carácter aproximado de la técnica teórica.

Para estudiar el comportamiento de los fluidos y relacionar la microestructura a las propiedades termodinámicas se usa el concepto teórico de la función de distribución par. Esta función puede obtenerse por diferentes métodos: por experimentos de difracción de electrones y neutrones,¹⁸⁻²¹ simulación computacional^{22,23} y por teorías.^{24,25} La mecánica estadística permite determinar la función de distribución par. Las propiedades termodinámicas de un líquido pueden entenderse si conocemos las propiedades de esta función. Si recurrimos a la estadística de los promedios podemos expresar propiedades mensurables, como la energía, entropía, potencial químico, etc. en términos de dicha función.²⁶

Para determinar la función de distribución par y las propiedades termodinámicas, debemos usar un modelo de potencial de interacción. Debido a que existen diferentes modelos, para este problema es necesario saber qué tipo de potencial es apropiado para describir las anomalías termodinámicas del agua. La interacción intermolecular en el caso del agua es una función complicada de diversas variables, específicamente de la distancia entre dos moléculas y de los ángulos que caracterizan la distribución de átomos y electrones en cada molécula. Estos ángulos se miden con respecto al eje que pasa por los centros de masa de dos moléculas involucradas. Sin embargo, por el deseo de desarrollar una teoría simple se puede despreciar algunos efectos sin perder la información esencial. Como resultado de tal tipo de pensamiento uno puede construir modelos de fluidos en los cuales los efectos de los grados de libertad orientacionales se desprecian.

Los modelos isotrópicos se convirtieron en el marco más simple para entender las anomalías en el comportamiento de los líquidos y la física de la transición de fase líquido-líquido. Por el interés de construir un potencial isotrópico simple, capaz de describir el comportamiento peculiar en fluidos semejantes al agua, se han propuesto una serie de modelos, en los cuales las partículas interactúan a través de los potenciales de *coraza suave* en inglés *soft-core*.^{27,28}

Los potenciales de interacción *soft-core* se pueden considerar como potenciales efectivos. Estos potenciales formalmente son el resultado de promediar las interacciones más finas por algunos grados de libertad del potencial de interacción entre dos moléculas. Este punto de vista no tiene sólida justificación matemática, por lo tanto tales potenciales de interacción se consideran como un modelo. Lo que hace atractivo a estos tipos de modelos es la eficiencia numérica de sus aplicaciones y la riqueza de los resultados estructurales y termodinámicos que tienen relevancia para líquidos reales. Recientemente se han estudiado varios sistemas de fluidos con potenciales isotrópicos *soft-core* mediante simulaciones por computadora y aplicando teorías de ecuaciones integrales.²⁷⁻³³

Los potenciales *soft-core* son caracterizados por una coraza repulsiva “dura” y una región adicional de repulsión “suave” donde la pendiente cambia drásticamente con respecto a la coraza. Esta región en especial puede tener una forma de hombro de repulsión o una rampa.^{28,34} El análisis de las propiedades del modelo se dificulta en algunos casos por la presencia de la transición de fase líquido-vapor y en la posible transición entre dos fases líquidas con salto en la densidad. Los modelos más populares que se han desarrollado para describir la dependencia de la densidad del fluido con temperatura y la dependencia del potencial químico con temperatura a densidad constante, son los modelos de Jagla,^{33,35-38} del grupo de Barbosa^{28,29} y de Franzese^{34,39,40} entre otros.

El modelo propuesto por Barbosa^{28,29} consiste de una combinación del potencial de Lennard-Jones y de un pozo tipo Gaussiano. Este modelo exhibe anomalías en las propiedades estructurales, termodinámicas y dinámicas así como las anomalías que presentan en simulaciones computacionales para el agua. El modelo tiene una atracción muy débil entre las partículas y por ende no se observan las transiciones de fase líquido - vapor y líquido - líquido. La desventaja de este modelo es que para fluidos reales las fuerzas intermoleculares deben incluir interacciones atractivas además de las repulsivas. La mayoría de las moléculas se atraen entre sí, ya sea

debido a interacciones de Van der Waals o por fuerzas electrostáticas.

Franzese³⁴ realizó una comparación detallada de dos potenciales *soft-core*, uno de ellos es el potencial de hombro-pozo cuadrado. Este modelo muestra las transiciones de fase líquido - vapor y líquido-líquido, pero no describe anomalía en la densidad. Se han realizado investigaciones usando dicho modelo para estimar las temperaturas y densidades del punto crítico líquido - vapor, estudios de la estructura microscópica y propiedades termodinámicas.⁴¹⁻⁴³ El segundo potencial, es una versión continua del potencial hombro-pozo cuadrado que consiste de una precipitosa repulsión, un hombro repulsivo suave, y un pozo atractivo tipo Gaussiano. El diagrama de fase de este modelo de potencial muestra no sólo las transiciones de fase líquido - vapor y líquido - líquido, sino también una anomalía en la densidad.

Por otra parte, Jagla^{33,35-37} propuso un modelo que consiste de una coraza de repulsión “dura”, una parte de repulsión “suave” en forma de una rampa lineal y una parte de atracción triangular, se supone que no hay interacción entre dos partículas para más grandes distancias. El diagrama de fase obtenido para este modelo muestra propiedades anómalas que son semejantes a los observados en el agua, hay máximo en la densidad y mínimo en la compresibilidad isotérmica como función de la temperatura.

Los estudios de las propiedades estructurales, termodinámicas, de los diagramas de fase y de anomalías en varias sustancias se pueden relacionar con interesantes aplicaciones. Los modelos de fluidos *soft-core* pueden ser usados para estudiar ciertos aspectos de solvatación hidrofóbica (transferencia de un soluto apolar en el agua) de moléculas anfifílicas (una molécula que posee una parte hidrofóbica e hidrofílica) en disoluciones acuosas vea por ejemplo,⁴⁴ así como para obtener las propiedades de mezclas con solutos apolares.⁴⁵ El efecto hidrofóbico juega un papel importante en una amplia variedad de fenómenos como el colapso de polímeros en agua, la formación de micelas (aglomeraciones esféricas con un centro totalmente apolar) y plegamiento de proteínas.^{46,47} La interacción entre solutos hidrofóbicos en agua ha sido investigado usando simulaciones computacionales y métodos teóricos.⁴⁸⁻⁵⁰ En los estudios de efecto hidrofóbico se muestran que las disoluciones de solutos particulares y disolvente (agua) presentan anomalías termodinámicas (por ejemplo, existe una temperatura de densidad máxima) y dinámicas (por ejemplo, el coeficiente de difusión aumenta al aumentar la presión), parecidos a los que caracterizan el disolvente puro.^{28,29,51}

1.1. Objetivos, justificación y metas.

El objetivo general de esta tesis es el estudio de la estructura microscópica y de las propiedades termodinámicas de un modelo soft-core de fluido propuesto por Franzese.³⁴

Este objetivo se justifica por la riqueza del comportamiento termodinámico del modelo comparando con los modelos de Barbosa^{28,29} y de Jagla^{33,35-38} anteriormente mencionados. Por otra parte, en estudios anteriores^{39,40} no se investigaron algunos aspectos del comportamiento de las propiedades del modelo en un amplio rango de temperaturas y presiones (o potencial químico). Además, las herramientas utilizadas en los trabajos previos, específicamente la metodología de dinámica molecular y la técnica de ecuaciones integrales no permitieron obtener la ecuación de estado en el plano presión o densidad como función de potencial químico, y en consecuencia no se establece distinción de los estados estables y metaestables. La técnica idónea para estos propósitos es la metodología de simulación Monte Carlo y los desarrollos teóricos de ecuaciones integrales con el más amplio conjunto de aproximaciones.

Los objetivos particulares y metas de presente trabajo son:

1) obtener las funciones de distribución par para evaluar su comportamiento tanto en función de la temperatura como de la densidad;

2) para evaluar la calidad de los resultados teóricos se van a realizar cálculos de modelado molecular en el método Monte Carlo en ensamble gran canónico¹⁷ usando programas ya disponibles;

3) se van a comparar las funciones de distribución provenientes de la teoría y de la simulación por computadora;

4) así mismo se evaluará la calidad de las ecuaciones de estado teórico y del modelado molecular;

5) los algoritmos por desarrollar tienen base en el método de las ecuaciones integrales de la teoría de líquidos, se trabajará con aproximaciones como cadena hipertejida (HNC), Zerah-Hansen (ZH) y esférica media (SMSA). Se calcularán las propiedades termodinámicas como la energía interna, la presión, la compresibilidad isotérmica, la entropía y el potencial químico. Los resultados obtenidos serán comparados con los datos del modelado molecular, para determinar la precisión de cada teoría.

2. Modelo.

Las propiedades termodinámicas de una sustancia dependen de las fuerzas intermoleculares que actúan entre las partículas. Cuando una molécula se encuentra cerca de otra, su comportamiento está influido por las fuerzas de atracción y repulsión. Si no existiesen las fuerzas atractivas los gases no condensarían para formar líquidos o sólidos y en ausencia de fuerzas repulsivas, la materia condensada no mostraría resistencia a comprimirse.

El aspecto más importante del potencial en líquidos simples es que el potencial entre un par cualquiera de partículas es extremadamente repulsivo a cortas distancias,⁵² ello tiene su origen físico en la superposición de las capas electrónicas externas del par considerado. Estas enormes fuerzas repulsivas tienden a crear un ordenamiento a corta distancia, el cual es característico del estado líquido. El rango de la repulsión es aproximadamente igual a la distancia promedio entre las partículas vecinas más próximas.

Las fuerzas atractivas actúan a más grandes distancias, varían más moderadamente con la separación del par de partículas en consideración, y desempeñan un papel menos importante en la determinación de la estructura del estado líquido. Sin embargo, estas fuerzas constituyen el sostén atractivo indispensable que provee la energía de cohesión requerida para estabilizar termodinámicamente el sistema.⁵²

Existen diversos modelos de fuerzas intermoleculares como: fuerzas electrostáticas, de inducción, atracción (fuerzas de dispersión), fuerzas específicas (químicas), entre otras.⁵³ El modelo que describe el comportamiento anómalo en fluidos como el agua es el potencial isotrópico *soft-core*. Este potencial posee una coraza repulsiva que presenta una región *suave* a distancias intermedias entre partículas, donde la pendiente cambia drásticamente. Ya se mencionó anteriormente, esta región puede describirse por una rampa lineal o no lineal, o por alguna función del tipo de Gauss u otra más sofisticada, como por ejemplo un *hombro* o un doble pozo.^{28,29,33,34,39} En este trabajo se usará el potencial isotrópico propuesto por Franzese.^{34,39}

El modelo de Franzese³⁹ fue propuesto para entender el origen de la supuesta transición de fase líquido - líquido. Su definición fomenta investigar la posible relación entre esta transición de fase y las anomalías, tales como la densidad o la difusividad en líquidos. El modelo consiste de un conjunto de partículas idénticas que interactúan a través del potencial de pares isotrópico

dado por la ecuación,^{34,39}

$$U(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{24} + \frac{U_r}{1 + \exp\left[\frac{\Delta(r-R_r)}{\sigma}\right]} - U_a \exp\left[-\frac{(r-R_a)^2}{2\delta_a^2}\right]. \quad (-1)$$

El potencial consiste de tres contribuciones: una precipitosa repulsión, un hombro repulsivo suave caracterizado por una altura U_r , y un pozo atractivo tipo Gaussiano con una profundidad U_a . Los parámetros ε y σ son elegidos como unidades de energía y diámetro de la partícula respectivamente; R_r y R_a son el radio promedio repulsivo y la distancia de atracción mínima respectivamente; Δ es un parámetro que controla la pendiente del potencial entre el hombro y R_r ; y δ_a^2 es la variación del Gaussiano centrado en R_a . En este trabajo se van a manejar los

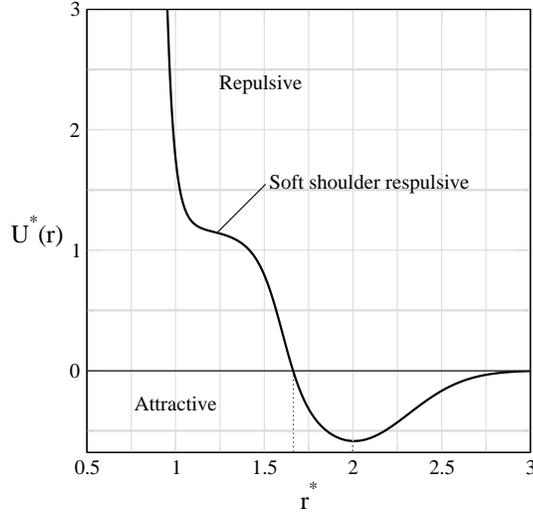


Fig. 1. Potencial de interacción isotrópico, modelo de Franzese.³⁹

parámetros preestablecidos por Franzese: $U_r/\varepsilon = 2$, $U_a/\varepsilon = 1$, $R_r/\sigma = 1.6$, $R_a/\sigma = 2$, $\Delta = 15$ y $(\delta_a/\sigma)^2 = 0.1$. En la Figura 1 se muestra el potencial de interacción isotrópico usando estos parámetros, se señalan las regiones de atracción y repulsión con el hombro repulsivo suave.

Para reducir el esfuerzo computacional, en el trabajo de Franzese³⁹ se establece un corte en el potencial a una distancia $r_c = 3$, se añade al potencial una constante y un término lineal para que el potencial y su derivada sean igual a cero en el punto de corte. El resultado de tal potencial es,

$$U_c(r) = U(r) + CU_a + B\varepsilon\frac{r}{a}, \quad (-2)$$

donde los valores de las constantes son $C = 0.208876$ y $B = -0.0673794$. En este trabajo no se aplica tal corte para la teoría y la simulación computacional, pero para analizar la dependencia del potencial con corte en las propiedades termodinámicas se va a realizar una pequeña investigación por separado.

Así mismo, en el trabajo de Franzese³⁹ se muestra el diagrama de fase presión - densidad, $P^* - \rho^*$, usando los resultados de la metodología de dinámica molecular. Se estudian los isothermas de este diagrama de fase ($P^* - \rho^*$) para obtener los parámetros críticos. En la TABLA 1 se muestran las estimaciones de los puntos críticos líquido - vapor, C_1 , y líquido - líquido C_2 . Las cantidades físicas son expresadas en unidades reducidas, definidas como: $\rho^* = \rho\sigma^3$, $T^* = k_B T/\epsilon = 1/\beta\epsilon$, $P^* = P\sigma/\epsilon$.

TABLA 1. Valores de la temperatura, T^* , presión, P^* y densidad, ρ^* de los puntos críticos líquido - vapor, C_1 , y líquido - líquido, C_2 , presentados en el trabajo de Franzese.³⁴

T_{C1}^*	P_{C1}^*	ρ_{C1}^*	T_{C2}^*	P_{C2}^*	ρ_{C2}^*
0.96 ± 0.06	0.021 ± 0.008	0.085 ± 0.015	0.49 ± 0.01	0.286 ± 0.006	0.248 ± 0.007

3. Metodología.

Para describir las propiedades macroscópicas de un sistema en equilibrio a partir de sus propiedades microscópicas es necesario conocer la función de partición, es decir, disponer de información sobre los estados microscópicos accesibles de sus componentes compatibles con los parámetros que definen su estado termodinámico. Para fluidos es conveniente utilizar un formalismo teórico⁵² que tenga en cuenta sus características estructurales de ordenamiento a corta distancia y permita describir los fenómenos colectivos de correlación asociados con la condensación y las transiciones de fase. El formalismo que se ha ideado se basa en la utilización de la denominada función de distribución par. Todas las propiedades termodinámicas pueden expresarse en términos de esta función, las cuales contienen implícitamente las peculiaridades resultantes de las fuerzas de interacción que distinguen a los componentes de cada sistema.

La función de distribución par o radial, $g(r)$, es una medida de la densidad de probabilidad

de encontrar un par de partículas (una partícula considerada fija en el seno del líquido) separados a una distancia r . La función de distribución par puede determinarse en experimentos de dispersión de rayos X y difracción de neutrones, existen trabajos que usan datos experimentales para la comparación de la distribución par obtenida por modelado molecular y por teoría.⁵⁴

La forma general de $g(r)$ para un líquido monoatómico refleja la existencia de un ordenamiento a corta distancia. Para valores pequeños de r , $g(r)$ resulta prácticamente nula, debido a las enormes energías necesarias para vencer las fuerzas de repulsión que se generan al sobreponer las partículas. A una distancia casi igual a r_0 (coincidente con el mínimo del potencial intermolecular) existe un pronunciado primer máximo de $g(r)$ (denominado como máximo principal), esto indica la presencia de una capa esférica poblada por vecinos más próximos con densidad de partículas mayor que la correspondiente al valor medio. Para valores mayores de r las oscilaciones alrededor de la unidad (máximos y mínimos) representan nuevas capas donde se ubican, respectivamente, más o menos partículas que las que corresponden al valor medio. Estas oscilaciones decrecen en amplitud con r creciente, hasta que $g(r)$ se aproxime a la unidad, esto indica que el número de partículas por unidad de volumen es independiente de r e igual al valor medio de la densidad de partículas.⁵²

A partir de la función de distribución par, $g(r)$, se puede definir la función de correlación total como $h(r) = g(r) - 1$. La función de distribución par, $g(r)$, y la función de correlación directa, $c(r)$, son relacionados por la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ),⁵⁵

$$g(r) - 1 = h(r) = c(r) + \rho \int d\mathbf{r}' h(r') c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \quad (-3)$$

donde ρ es la densidad del fluido isotrópico. Si se aplica una función auxiliar, $\gamma(r) = h(r) - c(r)$, se obtiene

$$\gamma(r) = \rho \int d\mathbf{r}' (\gamma(r') + c(r')) c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|). \quad (-4)$$

Una forma habitual de resolver esta ecuación es hacerlo en el espacio de Fourier, donde la ecuación integral se convierte en una ecuación algebraica, con la notación habitual, $f(\mathbf{k})$, la transformada de Fourier en tres dimensiones de $f(\mathbf{r})$ está definida como:

$$f(\mathbf{k}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \exp\{-i\mathbf{k}\mathbf{r}\}, \quad (-5)$$

y la transformada de Fourier inversa se define como:

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{k} f(\mathbf{k}) \exp\{i\mathbf{k}\mathbf{r}\}. \quad (-6)$$

La ecuación de OZ en el espacio de Fourier adquiere la forma:

$$\gamma(\mathbf{k}) = \frac{\rho c(\mathbf{k})^2}{1 - \rho c(\mathbf{k})}, \quad (-7)$$

donde $\gamma(\mathbf{k})$ y $c(\mathbf{k})$ son las transformadas de Fourier de $\gamma(r)$ y $c(r)$.

La definición precisa para la función de distribución de pares que proviene de la derivada funcional de la función de partición por el potencial de interacción entre partículas, está dada de la siguiente manera:⁵²

$$g(r) = \exp\{-\beta U(r)\} \exp\{\gamma(r) + b(r)\}, \quad (-8)$$

donde $U(r)$ es el potencial de interacción entre partículas, $\beta = 1/k_B T$, siendo k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. Además aparece una nueva función $b(r)$, llamada función puente. La función de puente está definida como la suma de todos los diagramas de puentes para el potencial de interacción.⁵⁵

No es posible conocer de manera exacta el valor de $b(r)$. Sin embargo, han sido muchas las propuestas para aproximar esta función que han dado lugar a varios desarrollos.⁵⁶⁻⁶⁶ Las aproximaciones más populares son de cadena hipertejida⁵⁶ (HNC), de Percus-Yevick⁵⁷ (PY), aproximación esférica media^{58,59} (SMSA), Zerah-Hansen⁶⁰ (ZH) y Rogers-Young⁶¹ (RY).

La resolución numérica de la ecuación OZ, junto con una relación de cierre (es el termino que se usa para las aproximaciones ya mencionadas en el párrafo anterior) se realiza en el marco de método iterativo, aplicado las ecuaciones (7) y (8). Una vez hecha la comparación entre los valores de entrada y de salida para la función de correlación, $\gamma(r)$, en cada coordenada, ($[\gamma(r)_{old} - \gamma(r)_{new}] \leq *10^{-6}$), se decide si el proceso ha convergido.

3.1. Generalidades.

Como se comentó anteriormente, se aplican aproximaciones para la función puente para utilizar la ecuación (8). En esta tesis se trabajan tres teorías, con el propósito de evaluar la aproximación que describa adecuadamente las propiedades estructurales y termodinámicas, para ello se realizan comparaciones de las teorías y de los resultados obtenidos por simulación computacional.

3.1.1. La aproximación Cadena hipertejida (HNC).

Este método consiste en despreciar la contribución de la función puente,⁵⁶ $b(r) = 0$. Aunque pueda parecer una aproximación drástica, lo cierto es que describe con suficiente precisión la estructura de varios modelos de fluidos homogéneos a temperaturas altas, superiores al punto crítico líquido - vapor. Al usar la teoría HNC la ecuación (8) se describe de la siguiente manera,⁵⁶

$$g(r) = \exp\{-\beta U(r)\} \exp\{\gamma(r)\}, \quad (-9)$$

entonces la función de correlación directa es,

$$c(r) = \exp\{-\beta U(r) + \gamma(r)\} - \gamma(r) - 1. \quad (-10)$$

Es importante mencionar, que el cierre HNC proporciona la posibilidad de obtener el potencial químico, μ , de manera directa a partir de la función de correlación (ver la sección de propiedades termodinámicas de este trabajo). Sin embargo, fue probado que esta aproximación no considera la densidad anómala para el modelo *soft-core*.^{28,29} Además, este cierre no contiene ningún parámetro de ajuste, por ende no es termodinámicamente auto-consistente, es decir, se obtienen valores diferentes para la presión por la ruta virial y de compresibilidad. Para tener auto-consistencia termodinámica se usan otras aproximaciones, por ejemplo como el cierre de ZH. En la siguiente sección se describe esta teoría y otras.

3.1.2. La aproximación Zerah-Hansen (ZH) y otras.

Esta teoría es precisa para fluidos con potenciales fuertemente repulsivos, mientras que HNC es más eficaz para potenciales con interacciones de largo alcance entre partículas, en decir para potenciales atractivos y de largo alcance como Coulomb. Rogers y Young (RY) propusieron una “mezcla” de los cierres HNC y PY para imponer consistencia termodinámica, de tal manera que la presión obtenida por la ruta virial y compresibilidad sean iguales. El cierre de RY es:⁶¹

$$g(r) = \exp\{-\beta U(r)\} \left[1 + \frac{1}{f(r)} \exp\{f(r)\gamma(r)\} - 1 \right], \quad (-11)$$

donde $f(r) = 1 - \exp\{-\alpha r\}$, en inglés llamado como “switching function”, esta función regulariza las contribuciones relativas de PY y HNC con un parámetro de ajuste, α . Este parámetro se determina mediante la imposición de $P_{vir}^* = P_{com}^*$ (se discute más adelante).

Esta aproximación es precisa para modelos que casi no tienen atracción entre partículas, como el modelo de Barbosa.^{28,29} Sin embargo, en este trabajo se considera una atracción fuerte entre partículas, por ende se debe usar otra aproximación, que se ajuste al modelo utilizado. Existe una ecuación integral mixta termodinámicamente auto-consistente que se puede aplicar, antes de estudiar este cierre debemos conocer la aproximación MSA (aproximación esférica media).

La aproximación MSA se emplea para fluidos con coraza de esferas duras, se puede obtener usando los dos primeros términos de la expansión de Taylor del cierre de PY, el cierre MSA esta definido como:^{58,59}

$$g(r) = \exp\{-\beta U^{(0)}(r)\} [1 + \gamma(r) - \beta U^{(1)}(r)], \quad (-12)$$

donde $U^{(0)}$ y $U^{(1)}$ son los potenciales de corto y largo alcance entre partículas respectivamente. Formalmente esta partición del potencial es arbitraria. Una propuesta exitosa para esta división fue dada por Weeks, Chander y Andersen (WCA):⁶⁷

$$U^{(0)}(r) = \begin{cases} U(r) - U(r_m), & r \leq r_m \\ 0, & r > r_m \end{cases}, \quad (-13)$$

$$U^{(1)}(r) = \begin{cases} U(r_m), & r \leq r_m \\ U(r), & r > r_m \end{cases}, \quad (-14)$$

donde $U(r_m)$ es el valor mínimo del potencial y r_m es el valor de la distancia entre partículas en $U(r_m)$, esta división se muestra en la Figura 2.

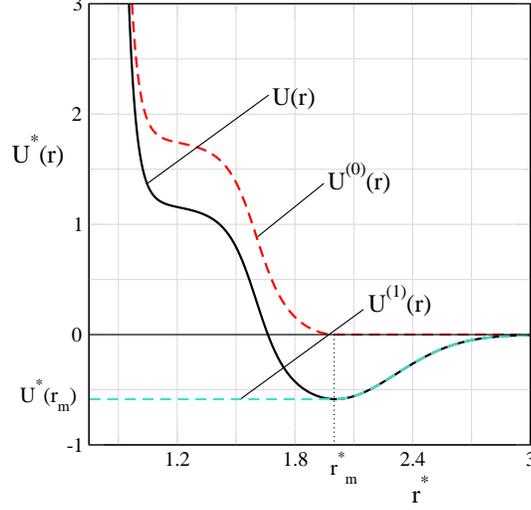


Fig. 2. División del potencial de interacción propuesto por WCA⁶⁷.

La aproximación auto-consistente de interés consiste en “mezcla” los cierres HNC y MSA, es denominado como aproximación Zerah-Hansen (ZH), esta teoría se rige por una función con un sólo parámetro que se regulariza de igual forma que el cierre de RY. La aproximación ZH se basa en una separación de los potenciales en dos partes, una atractiva y otra repulsiva, se usa el esquema propuesto por WCA.⁶⁷ Esta aproximación se define como:⁶⁰

$$g^{ZH}(r) = \exp\{-\beta U^{(0)}(r)\} \left[1 + \frac{1}{f(r)} \exp\{f(r)[\gamma(r) - \beta U^{(1)}(r)]\} - 1 \right], \quad (-15)$$

donde $f(r)$ es “the switching function”, que regulariza las contribuciones relativas de MSA de corto alcance y HNC de largo alcance entre partículas; $f(r)$ y α se calculan de la misma manera como el cierre de RY. Recordemos que $\gamma(r) = h(r) - c(r)$.

A partir de la ecuación anterior se establece la función de correlación de la siguiente manera

$$c^{ZH}(r) = \exp\{-\beta U^{(0)}(r)\} \left[1 + \frac{1}{f(r)} \exp\{f(r)[\gamma(r) - \beta U^{(1)}(r)]\} - 1 \right] - \gamma(r) - 1. \quad (-16)$$

Esta aproximación tiene una importante dificultad, aparece en el tratamiento de los potenciales *soft-core*, si un modelo permite la existencia de transición de fases líquido - vapor y líquido - líquido, en un determinado rango de temperaturas bajas y en un cierto intervalo de densidades no se logra obtener solución del cierre ZH de manera parecida a la aproximación de HNC. Así mismo, este cierre no proporciona el potencial químico de manera directa. En esta situación la aplicación de la aproximación con consistencia termodinámica no se puede realizar. En el caso del potencial de interacción repulsiva suave, se refiere al SMSA ("soft" MSA) para subrayar la diferencia con la aproximación MSA para los modelos de coraza repulsiva infinita.

3.1.3. La aproximación Esférica Media (SMSAW y SMSAS).

Como se mencionó, este cierre se muestra dividiendo el potencial de interacción $U(r)$ en dos partes. La ecuación $g(r)$ del cierre SMSA esta definida en la ecuación (13), y en términos de la función de correlación directa se obtiene:

$$c(r) = \exp\{-\beta U^{(0)}(r)\}[1 + \gamma(r) - \beta U^{(1)}(r)] - \gamma(r) - 1. \quad (-17)$$

Se aplicará esta aproximación con la división propuesta por WCA⁶⁷ definida por las ecuaciones (12) y (13), tal desarrollo lo vamos a llamar SMSAW (SMSA-well). Por otra parte se usa una nueva división, ubicada en el área del hombro de repulsión, esta aproximación lo llamamos SMSAS (SMSA-shoulder).

Para SMSAS se busca el punto r_s , tal que:

$$\left(\frac{d^2 U(r)}{dr^2} \right) = 0, \quad (-18)$$

esto significa que en el punto r_s la primera derivada de $U(r)$ tiene un máximo, ubicada en el hombro de repulsión, y la segunda derivada por consiguiente es cero. Entonces,

$$U^{(0)}(r) = \begin{cases} U(r) - U(r_s), & r \leq r_s \\ 0, & r > r_s \end{cases}, \quad (-19)$$

$$U^{(1)}(r) = \begin{cases} U(r_s), & r \leq r_s \\ U(r), & r > r_s \end{cases}, \quad (-20)$$

donde $U(r_s)$ es el valor del potencial en r_s , esta división en el potencial se presenta en la Figura 3. Las diferentes maneras de dividir el potencial en dos partes no sólo influyen en los

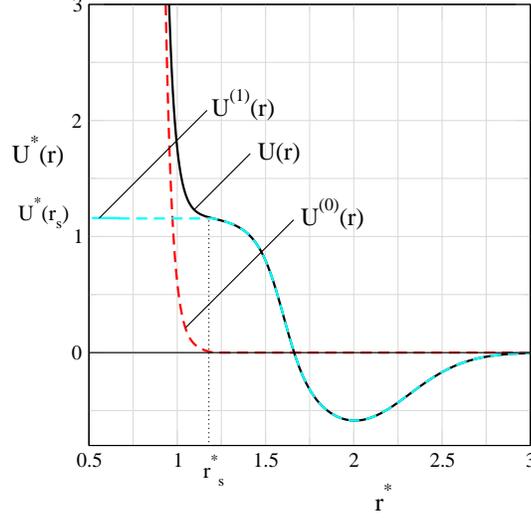


Fig. 3. División de $U^*(r)$ en el área del hombro de repulsión.

resultados en el nivel de las aproximaciones tipo SMSA, también determinan las contribuciones a la energía libre y los potenciales químicos proveniente de los coeficientes viriales. En este trabajo se incluyen los resultados de estas dos propuestas de división del potencial para analizar estas contribuciones.

3.2. Propiedades termodinámicas.

Una vez obtenidas $g(r)$ y $c(r)$ de la ecuación de OZ, se aplican los cálculos para obtener las propiedades termodinámicas. La presión (ecuación de estado) puede ser calculada por la ruta virial y compresibilidad⁵⁵

$$\beta P_{vir} = \rho - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \beta \int_0^\infty r^3 \frac{dU(r)}{dr} g(r) dr, \quad (-21)$$

$$\beta P_{com} = \rho - 4\pi \int_0^\rho \rho' \int_0^\infty r^2 c(r, \rho') dr d\rho'. \quad (-22)$$

Al derivar la ecuación anterior se obtiene la compresibilidad isotérmica,⁵⁵

$$\left(\frac{\partial\beta P_{com}}{\partial\rho}\right)_T = 1 - 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 c(r) dr. \quad (-23)$$

La energía interna de exceso se puede calcular como la suma de dos términos, $E = E^{id} + E^{ex}$, la energía interna ideal más la energía interna de exceso. El primer término corresponde a la energía en un sistema en el que las partículas no interactúan entre sí (como el gas ideal), en cuanto el segundo término corresponde a las contribuciones de la energía interna debido a la interacción entre las partículas. La energía de exceso se calcula como,⁵⁵

$$\frac{E^{ex}}{Nk_B T} = -2\pi \frac{\rho}{k_B T} \int_0^\infty U(r)g(r)r^2 dr. \quad (-24)$$

El potencial químico, μ , $\mu = \mu^{id} + \mu^{ex}$, se calcula como:

$$\mu = \ln\rho^* + \mu_{ex}, \quad (-25)$$

donde el primer término corresponde al potencial químico del gas ideal, $\rho^* = \rho\sigma^3$ es la densidad reducida. Sólo para el caso de la aproximación HNC, μ se obtiene de manera directa en términos de las funciones de correlación,

$$\beta\mu^{ex} = -\rho \int_0^\infty dr c(r) + \frac{1}{2}\rho \int_0^\infty dr h(r)\gamma(r). \quad (-26)$$

La entropía es la única propiedad que no se expresa en términos de la función de distribución par, vea por ejemplo.⁶⁹ Sin embargo, se puede obtener y analizar la contribución de interacciones de pares a la entropía de exceso (sobre la entropía ideal) de la siguiente manera. La entropía de exceso par es:^{68,69}

$$\frac{S_2^{ex}}{k_B} = -2\pi\rho \int_0^\infty [g(r)\ln\{g(r)\} - g(r) + 1]r^2 dr. \quad (-27)$$

La capacidad calorífica como se sabe es la derivada de la energía interna por temperatura, por

ejemplo a volumen constante, usando la ecuación (25) se obtiene

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, \quad (-28)$$

esta propiedad también puede calcularse de manera directa (sin el cálculo de la energía interna) a partir de la función de distribución par, obteniendo³²

$$C_v = 2\pi\rho \int g(r)\beta U(r) \left[\beta U(r) - \beta \left(\frac{\partial \omega(r)}{\partial \beta} \right)_V \right] r^2 dr, \quad (-29)$$

donde $\omega(r) = \gamma(r) + b(r)$.

3.3. Modelado molecular gran canónico Monte Carlo (GCMC).

Las simulaciones por computadora son unas herramientas esenciales para el estudio de la química y física de los líquidos. Las simulaciones computacionales nos permiten investigar varios modelos para evaluar la precisión de las teorías aproximadas de los líquidos y obtener información más detallada acerca de su estructura y dinámica a nivel molecular. Por otra parte, los resultados del modelado molecular también pueden ser comparados con datos experimentales sirviendo como una herramienta de ajuste del potencial de interacción entre partículas.

El modelado molecular es una ruta directa desde los detalles microscópicos de un sistema (la masa de las partículas, las interacciones entre ellas, la geometría molecular, etc.) a las propiedades macroscópicas de interés experimental (ecuación de estado, compresibilidades, capacidad calorífica y los coeficientes de transporte, entre otros). Puede ser difícil o imposible llevar a cabo experimentos en condiciones extremas de temperatura y presión, en estos casos la simulación computacional es la solución factible.

La simulación Monte Carlo - MC (así llamada por el papel que juegan los números aleatorios en el método), es una técnica precisa para obtener diferentes propiedades estructurales y termodinámicas. Pero para obtener propiedades dinámicas de sistemas de muchas partículas se requiere una técnica diferente, el método de dinámica molecular (MD) sería el apropiado para este caso. En esencia es la solución de las ecuaciones clásicas de movimiento para un conjunto de moléculas. Para los objetivos del presente trabajo el método de Monte Carlo es el más ade-

cuado, específicamente en el ensamble gran canónico (GCMC). El método Monte Carlo (MC) fue desarrollado por Von Neumann, Ulam y Metrópolis a fines de la segunda guerra mundial para el estudio de la difusión de neutrones.

Los elementos principales de esta técnica son los siguientes. En primer lugar, la simulación por computadora MC ya sea en ensamble NVT, μ VT o NPT, se elige el tipo y tamaño de caja de la simulación, comúnmente es una caja cúbica (de tamaño $L_x L_y L_z$ donde $L_x = L_y = L_z$). Existe un obstáculo para la simulación: si el tamaño de la caja es muy pequeña, la gran fracción de partículas pueden encontrarse en las fronteras. Las partículas que se encuentran en esta región experimentan fuerzas muy diferentes comparando con la mayoría de las partículas en el seno de la caja. Para evitar este problema se implementan las condiciones de frontera periódicas. Este elemento metodológico consiste en “replicar” la caja inicial para formar un enrejado infinito de cubos iguales. En el transcurso de la simulación, si una partícula se mueve en la caja original, sus imágenes periódicas en cada una de réplicas se mueven exactamente de la misma manera. Por lo tanto, si una partícula sale de la caja inicial, una de sus imágenes entra a través de la cara opuesta. No existen paredes en la frontera de la caja inicial y no hay partículas en la superficie.

En el ensamble GCMC (μ VT) el potencial químico es fijo, mientras que el número de partículas varía alcanzando el número promedio correspondiente al valor de potencial químico. El volumen y la temperatura, V y T , son constantes también. Los aspectos generales del método son:

Paso 1. Generar una configuración inicial, m , con N_0 partículas (N_0 puede ser cero también) dentro del volumen V , con potencial químico fijo.

Paso 2. Elegir aleatoriamente con igual probabilidad alguno de los tres tipos de “movimiento” de partículas: desplazar, destruir o crear.

Paso 3. Desplazamiento en breve se realiza así: Se genera un nuevo estado, n , mediante el desplazamiento de una partícula i escogida aleatoriamente, se cambian sus coordenadas de

la siguiente manera:

$$\begin{aligned} X_i &\rightarrow X_i + a\xi_1 \\ Y_i &\rightarrow Y_i + a\xi_2 \\ Z_i &\rightarrow Z_i + a\xi_3, \end{aligned} \tag{-30}$$

donde a es el máximo desplazamiento y ξ_1 , ξ_2 y ξ_3 son números generados aleatoriamente comprendidos entre -1 y $+1$.

Se calcula la energía potencial total del sistema en la nueva configuración. Para calcular la energía potencial, se emplea el Hamiltoniano, $\mathcal{H} = K + U$, donde K es la energía cinética, $K = \sum_{i=1}^N p_i^2/2m_i$, y p_i es el momento de partícula i , U es la energía potencial, $U = \sum_i \sum_{j>i} U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$, que depende de las coordenadas de todas partículas del sistema.

Se determina el cambio de la energía potencial debido al desplazamiento de la partícula entre estado final (n) y estado inicial (m); $\delta U_{nm} = U_n - U_m$ es calculada de la siguiente manera,¹⁷

$$\delta U_{nm} = \sum_{j=1}^N U(\mathbf{r}_{ij}^n) - \sum_{j=1}^N U(\mathbf{r}_{ij}^m), \tag{-31}$$

donde N es el número de partículas.

Si $\delta U_{nm} \leq 0$, la nueva coordenada es “aceptada” y la partícula i se coloca en la nueva posición y se regresa al paso 2 que ya mencionamos. De esta manera el sistema se dirige al equilibrio. Si, $\delta U_{nm} > 0$, recordemos que el cambio de configuración (entre m y n) se caracteriza por la probabilidad ρ_n/ρ_m . Esta relación es dada por el factor de Boltzmann (que determina la distribución de estados con diferentes energías):

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \exp\{-\beta\delta U_{nm}\}, \tag{-32}$$

donde $\beta = 1/k_B T$. Posteriormente se genera un número aleatorio, ξ , comprendido entre 0 y 1. Si $\exp\{-\beta\delta U_{nm}\} > \xi$, el movimiento se “acepta”, de lo contrario, la partícula se coloca en su posición inicial y regresamos al paso 2. De esta manera se toman en cuenta las fluctuaciones de energía.

Paso 4. Destrucción de partículas. Se genera un nuevo estado, n , mediante el intento de la destrucción de una partícula del sistema. Si una molécula es destruida, la relación de las

probabilidades de los estados n y m es,

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \exp\{-\beta\delta U_{nm}\} \exp\{-\beta\mu\} \frac{N\lambda^3}{V} = \exp\{-\beta\delta D_{nm}\} \quad (-33)$$

donde $\lambda = (h^2/2\pi mk_B T)^{1/2}$ es la longitud de onda de Broglie, h es la constante de Planck, y δD_{nm} es la notación corta para la función de la energía interna y de potencial químico en el término intermedio en la Ecuación (34). La destrucción de una partícula se acepta con probabilidad $\min(1, \exp\{-\beta\delta D_{nm}\})$, entonces la regla de aceptación es igual como en paso 3.

Paso 5. Creación. Se intenta generar un nuevo estado, n , mediante la creación de una partícula en una posición aleatoria. Si una partícula es creada, la relación entre las probabilidades de dos estados es

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \exp\{-\beta\delta U_{nm}\} \exp\{-\beta\mu\} \frac{V}{(N+1)\lambda^3} = \exp\{\delta C_{nm}\}, \quad (-34)$$

donde se introduce la notación δC_{nm} para abreviar la función de potencial químico, energía y densidad. La nueva configuración con un número de partículas más grande, se acepta usando el mismo criterio de aceptación del paso 3. Los detalles de los pasos están descritos en diferentes libros.

Cualquiera que sea la elección del “movimiento” (es decir se acepte o no el desplazamiento, la destrucción o creación de la partícula), se calcula el valor de la magnitud microscópica pertinente \mathcal{A} en esta configuración. Finalmente se realiza el promedio sobre las configuraciones de las propiedades calculadas en cada simulación del fluido. Por ejemplo, el factor de compresibilidad o en otras palabras la presión virial se calcula como el promedio de distancia entre partículas y la derivada del potencial de interacción,

$$\frac{PV}{Nk_B T} = 1 - \frac{1}{3N} \left\langle r \frac{\partial \beta U}{\partial r} \right\rangle, \quad (-35)$$

donde U es la energía potencial total.

4. Resultados y discusiones.

Como se menciono anteriormente, Franzese³⁴ obtuvo el punto crítico líquido - vapor de su modelo de potencial, aplicando el corte y desplazamiento para disminuir los efectos de largo alcance y reducir el tiempo de cálculo, utilizando el método de dinámica molecular. Este punto crítico está localizado a $\rho_{C1}^* = 0.085$, $T_{C1}^* = 0.96$ y $P_{C1}^* = 0.021$ (vea Tabla 1). Sin embargo, no se describió la curva de coexistencia completa en el plano de la presión - densidad y temperatura - densidad. Por otra parte, debido al método aplicado, la curva de coexistencia en el plano potencial químico - densidad tampoco fue descrita.

Con el fin de estudiar la ecuación de estado de fluido en la proyección potencial químico - densidad y la dependencia de varias propiedades termodinámicas como función del potencial químico encima del punto crítico líquido - vapor, se realizan cálculos teóricos en el método de ecuaciones integrales y simulaciones computacionales a temperaturas altas, $T^* = 1.7$, 1.35 y 1.2.

4.1. Resultados de la aproximación de HNC. Temperatura alta,

$$T^* = 1.7.$$

Al inicio, se presentan los resultados obtenidos del modelado molecular y de la teoría HNC (sin corte de potencial de interacción) para la función de distribución par, $g(r)$, a diferentes valores de potencial químico. Los resultados para la temperatura más alta, $T^* = 1.7$, se muestran en la Figura 4. En cada fragmento de la figura se indica el valor de la densidad correspondiente obtenido como resultado de modelado molecular y de la aproximación HNC (en este caso la densidad es un dato de entrada). Observamos que los resultados de la aproximación HNC coinciden con los datos del modelado molecular GCMC (Figuras 4a, 4b y 4c). Se percibe una pequeña discrepancia entre los datos teóricos y de la simulación para altos valores de potencial químico, por ejemplo, $\mu^* = 0.25$ y 1.75 (que resultan en alta densidad de fluido), Figuras 4d y 4e. Para todos los valores de potencial químico el máximo “local” (precedente del máximo principal) está localizado a una pequeña distancia entre partículas, alrededor de $r^* = 1.2$. Este valor es muy cercano a la distancia en la que se encuentra el hombro de repulsión del potencial de interacción del modelo de Franzese (vea la Figura 1). Para potencial químico bajo ($\mu^* = -6.1$,

Fig. 4a, el máximo local no es pronunciado, mientras que para $\mu^* = -5.5$ este máximo es más grande. El valor de este máximo crece conforme aumentamos el potencial químico como se observa en los fragmentos 4b - 4e.

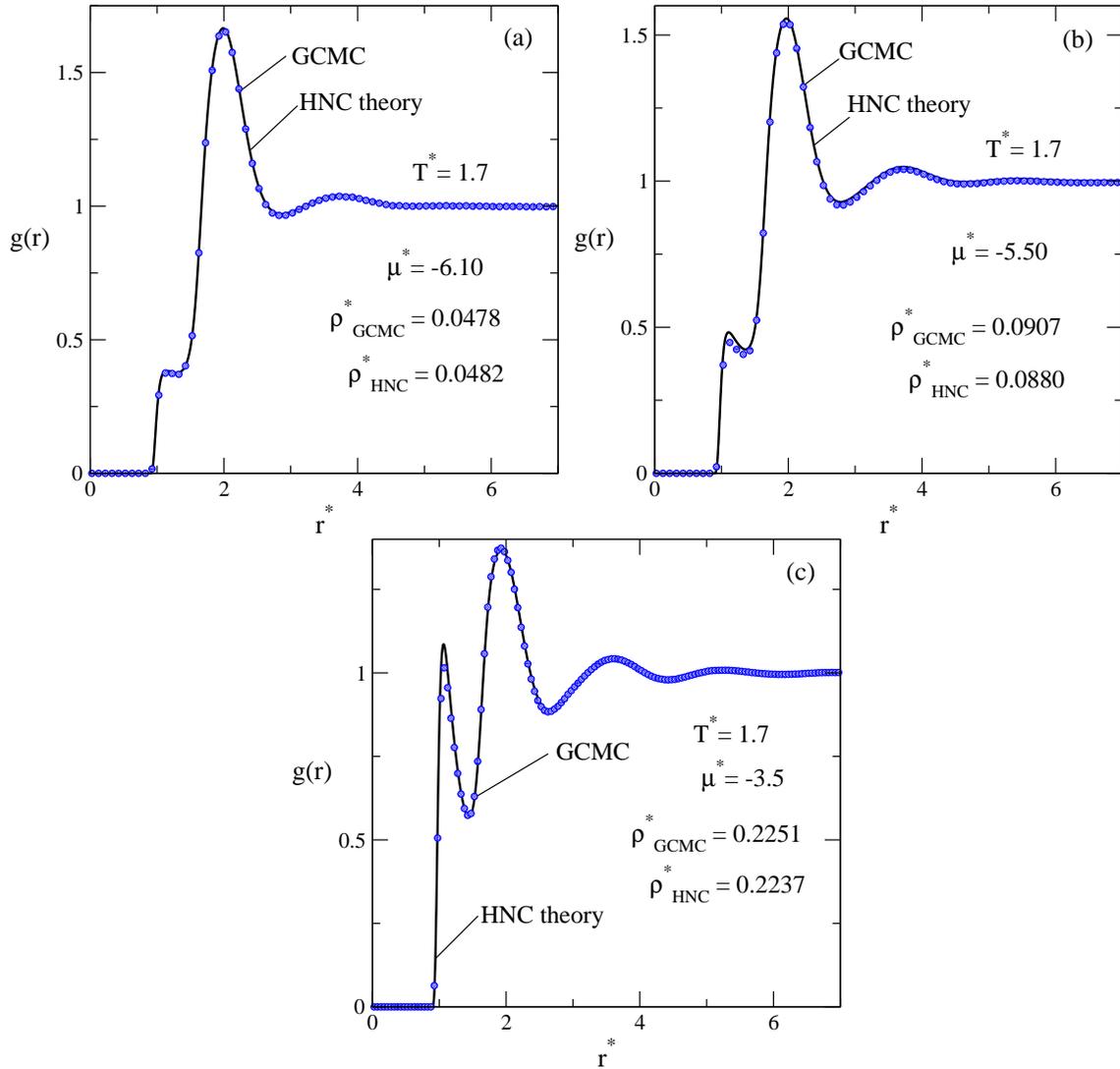


Fig. 4. Función de distribución de pares, $g(r)$, para diferentes valores de potencial químico, μ^* , a $T^* = 1.7$. Resultados de la aproximación HNC (líneas sólidas) y modelado molecular GCMC (símbolos). Los valores de potencial químico y densidad son dados en cada figura.

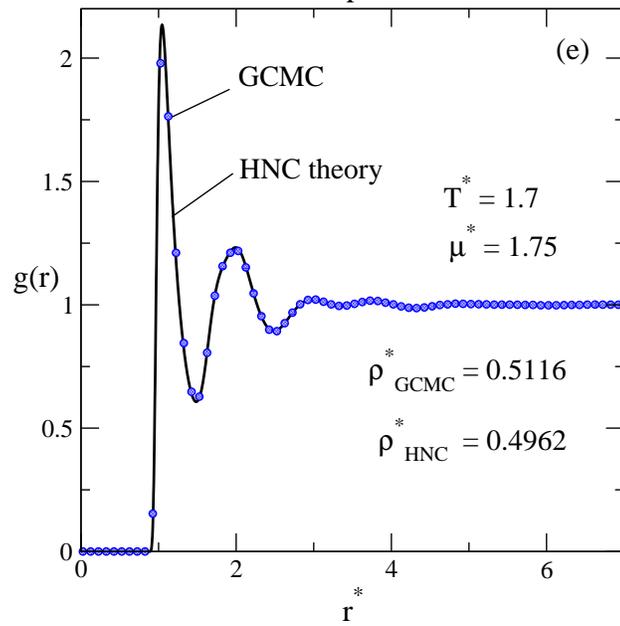
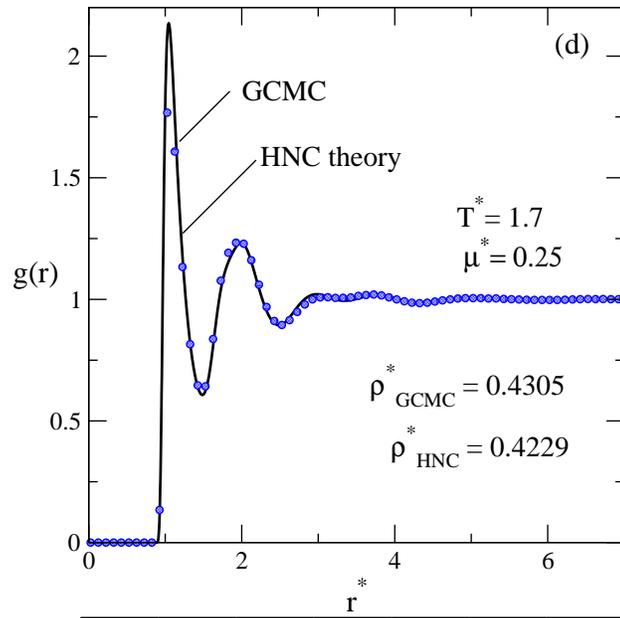


Fig. 4. Continuación de la figura anterior. Los valores de potencial químico y densidad son dados en cada figura.

Este incremento muestra que al aumentar μ^* , aumenta la probabilidad de encontrar dos partículas del fluido a pequeñas distancias, cerca del valor de la distancia donde se ubica el hombro de repulsión. El hecho contrario se observa para el máximo principal, el cual disminuye al aumentar el potencial químico. Este máximo está localizado alrededor de $r^* = 2$ para todos los valores de potencial químico y coincide con el valor de la distancia de la máxima atracción, R_a , del modelo de Franzese³⁹ (vea la Figura 1). La reducción de altura del máximo se puede interpretar como una disminución del número de partículas ubicados alrededor de estas distancias. En términos generales, la evolución del comportamiento de la función de distribución par con el aumento del valor de potencial químico muestra que el número de partículas en la primera capa, alrededor de una partícula escogida al azar, crece rápidamente, mientras el número de partículas en la segunda capa disminuye.

En la Figura 5 se muestran las comparaciones de los resultados de la teoría HNC y del modelado molecular de las propiedades termodinámicas a $T^* = 1.7$. Observamos que la teoría describe adecuadamente los datos de la simulación por computadora para todas las dependencias. En la Figura 5a se muestra la densidad del fluido como función de potencial químico. Para valores de $\mu^* < -1$ los resultados de la aproximación HNC describen los datos de GCMC bien, entre tanto para valores de $\mu^* > -1$ los resultados teóricos subestiman la densidad obtenida del modelado molecular.

En el análisis del comportamiento de esta dependencia se ve que a valores altos de potencial químico la isoterma es casi lineal. A bajos valores de potencial químico la curva $\rho^* - \mu^*$ no es lineal como se puede observar en la figura. Este comportamiento es debido a las fuerzas de interacción que actúan entre las partículas. Para valores bajos de potencial químico y consecuentemente de baja densidad, las partículas están muy alejadas entre sí (como en el gas casi ideal), por ende los efectos de interacciones entre las partículas son despreciables. Para valores de potencial químico aproximadamente entre -6.5 y -5 ocurre un cambio en el comportamiento del sistema, debido que las partículas se empiezan a acercar, en esta región comienzan a predominar las fuerzas atractivas. Para valores de potencial químico mas grandes, específicamente para $\mu^* > -2$, el fluido es cada vez más denso y las fuerzas repulsivas prevalecen.

En la Figura 5b se presenta la dependencia de la energía interna de exceso como función de potencial químico. Observamos la coincidencia entre los datos teóricos HNC y GCMC.

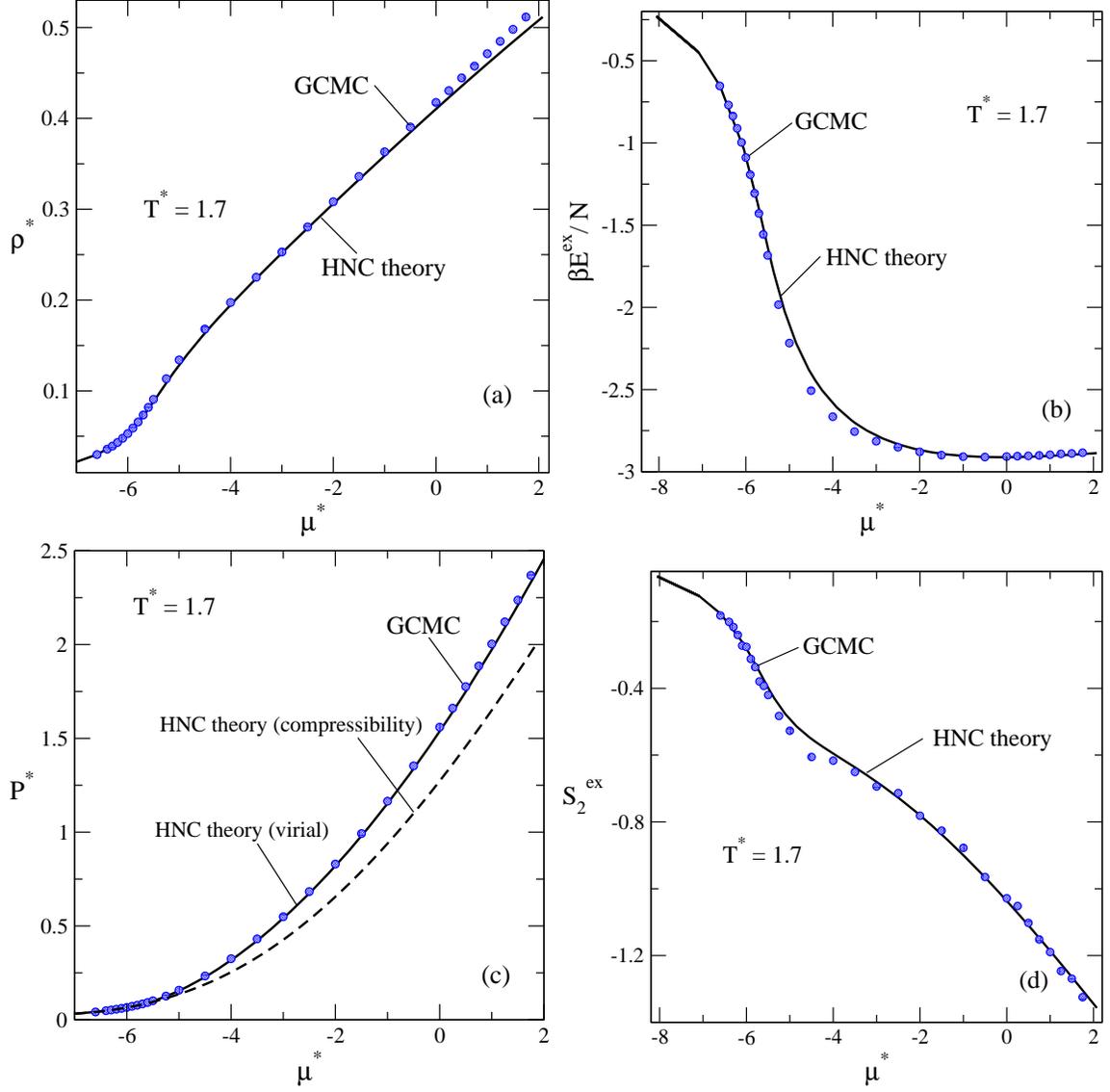


Fig. 5. Comparación de los resultados teóricos HNC (líneas sólidas) y simulación computacional (símbolos) a $T^* = 1.7$. (a) Dependencia de la densidad del fluido, ρ^* , como función de potencial químico. (b) Energía interna de exceso, $\beta E^{ex}/N$, como función de potencial químico. (c) Ecuación de estado en términos de la presión virial, P_{vir} , como función de potencial químico, (línea sólida) y la ecuación de estado en términos de la presión de compresibilidad, P_{com} , frente al potencial químico, (línea discontinua). (d) Entropía reducida de exceso, S_2^{ex} , como función de potencial químico.

Sin embargo, en el intervalo de valores de potencial químico entre -5 y -2 se presenta una pequeña discrepancia entre los resultados de ambos métodos. Con respecto al estudio de esta dependencia se debe mencionar que para valores muy bajos de potencial químico el fluido es “diluido” y las partículas están muy alejadas entre sí, la energía interna es negativa debido a las fuerzas de atracción y los valores de energía son pequeñas. Si aumentamos el potencial químico entre -6.5 y -1 , la energía interna se vuelve más negativa y más grande en valor, las partículas tienden a estar más cercanas, lo cual significa que las fuerzas de atracción predominan en el sistema. Al aumentar el valor de potencial químico, por encima de -1 , llegamos a una saturación de energía interna, las partículas en tal rango de parámetros se encuentran muy cerca y el valor de la energía se mantiene casi constante debido que predominan las fuerzas repulsivas.

En la Figura 5c se muestran los datos de la presión virial y la presión de compresibilidad, vea Ec. (22) y (23), como función de potencial químico. Los resultados de la presión calculada por la ruta virial, aplicando la aproximación HNC para $g(r)$, reproducen P obtenido por GCMC adecuadamente, la presión evaluada por la ruta de compresibilidad es bastante imprecisa. Los datos de la presión virial y del modelado molecular coinciden en un amplio intervalo de potencial químico. La diferencias de los resultados de la presión por ambas rutas es debido a la inconsistencia termodinámica de la teoría HNC para $g(r)$ ($P_{vir} \neq P_{com}$). La discrepancia entre los resultados de la presión por las dos rutas aumenta al elevar el potencial químico. Los datos de la presión de compresibilidad es menor con respecto a los de la presión virial lo que significa que los efectos de las interacciones repulsivas son mal descritos.

En estudios anteriores^{71,72} fue sugerido que la relación entre las anomalías de la densidad, de la difusión y de la estructura microscópica de los fluidos pueden ser explorados en términos de la entropía de exceso. En la Figura 5d se presenta la dependencia de la la entropía de exceso que proviene de pares como función de potencial químico. Los datos de la aproximación HNC sobrestiman los resultados del modelado molecular, aproximadamente en el mismo intervalo de potencial químico que observamos en la energía interna de exceso. Los cambios de entropía están relacionados con los cambios de la estructura microscópica del sistema. Con el aumento de potencial químico la derivada de la entropía, crece en valor absoluto y después disminuye cuando nos acercamos aproximadamente a $\mu^* = -4.7$, después de este punto al elevar el potencial químico la derivada vuelve a crecer en valor absoluto. No hay saturación de entropía como de

la energía interna de exceso, porque la entropía describe el orden en el sistema debido a los efectos de las interacciones repulsivas.

En las Fig. 5e y 5f se presentan las dependencias de la compresibilidad isotérmica como función de la densidad y de potencial químico, respectivamente. Observamos que a valores de $\rho^* < 0.08$ y $\mu^* < -5.7$, los resultados teóricos se diferencian muy poco de los datos de la simulación computacional. Al aumentar el potencial químico (o la densidad) en este intervalo, la compresibilidad crece, es decir, al aumentar la densidad se hace más fácil comprimir el fluido diluido, debido que las fuerzas atractivas comienzan a actuar. En la Figura 5e el máximo se encuentra cerca del valor de la densidad crítica descrita en el trabajo de Franzese, $\rho_{C1}^* = 0.085$. Recordamos que la temperatura crítica es mucho menor comparando con la isoterma en discusión.

En la Figura 5f el máximo se ubica alrededor de $\mu^* = -5.7$, específicamente en la zona donde se presenta el cambio de comportamiento debido a las fuerzas de atracción. Para valores de $\rho^* > \rho_{C1}^*$ y $\mu^* > -5.7$, los resultados teóricos sobrestiman los datos de GCMC. En este intervalo la compresibilidad isotérmica disminuye, es decir al aumentar el potencial químico o la densidad es más difícil comprimir el fluido, porque las fuerzas de repulsión comienzan a prevalecer.

Por último en esta subsección, en la Figura 5g se muestra la dependencia de potencial químico de exceso como función de potencial químico total. Observamos que los resultados de la aproximación HNC sobrestiman muy poco los datos del modelado molecular en el valor mínimo de potencial químico de exceso. Este mínimo está ubicado aproximadamente a $\mu^* = -5$. En esta zona las fuerzas atractivas comienzan a tocar papel comparando con los estados donde el sistema es “diluido”. A valores mayores, observamos que el potencial químico de exceso aumenta con el crecimiento de potencial químico total, la repulsión refleja el papel dominante de las interacciones entre partículas.

En estas figuras observamos que los resultados de la aproximación HNC son buenos comparando con los datos del modelado molecular para temperaturas altas, $T^* = 1.7$. No obstante, observamos que los resultados teóricos para la presión por la ruta de compresibilidad difieren demasiado con respecto a los resultados de la presión virial y de la simulación computacional. Se han realizado trabajos^{27,28,60} que describen la importancia de la consistencia termodinámica

para describir el comportamiento anómalo de varios modelos del tipo “soft-core”. Para evitar inconsistencia entre la ruta virial y compresibilidad podemos usar la aproximación de ZH, es consistente debido a su construcción. En las siguientes figuras se analizara los resultados obtenidos aplicando la teoría de ZH a la misma temperatura, $T^* = 1.7$.

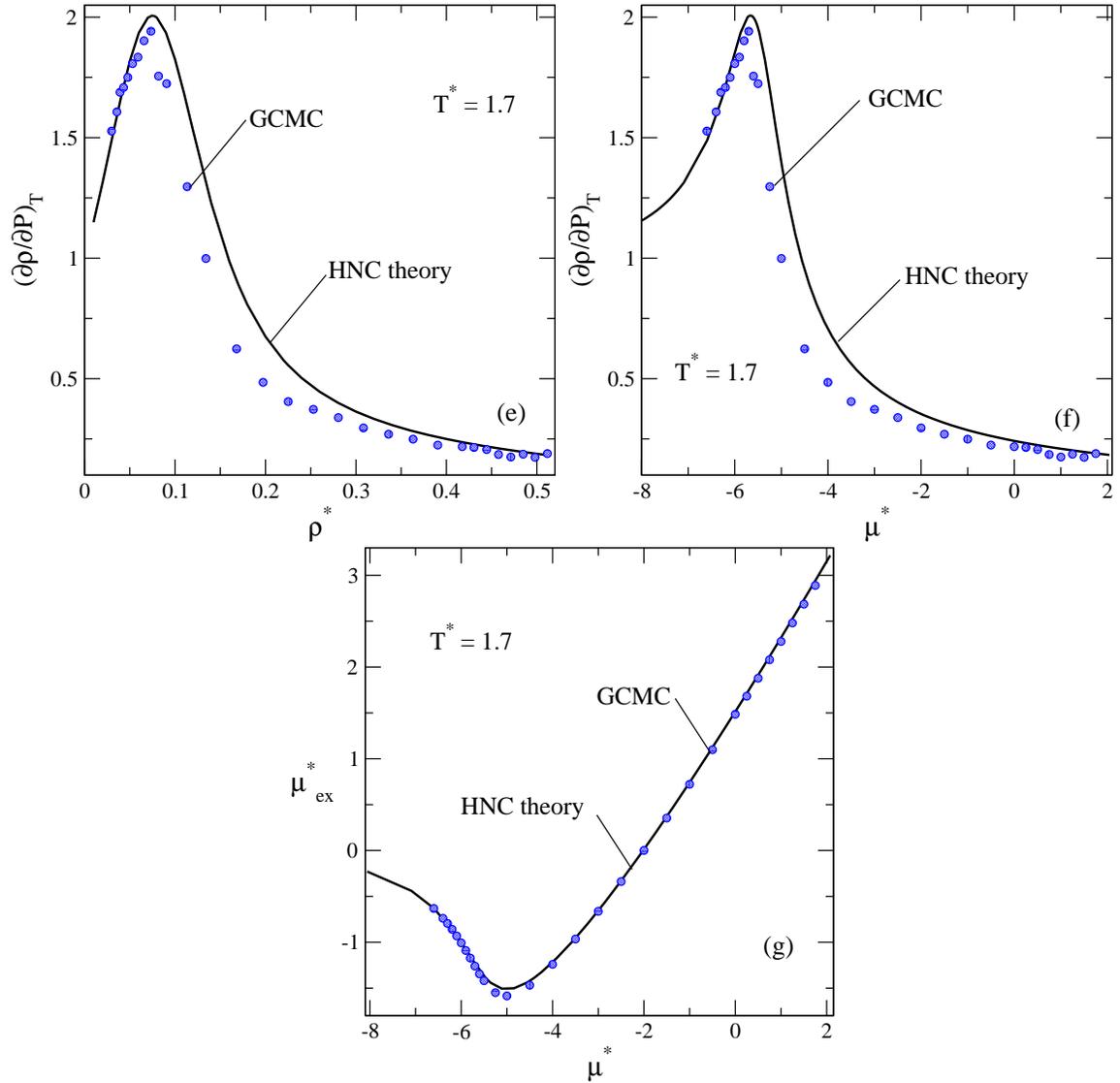


Fig. 5. Continuación. (e) Ecuación de estado en términos de compresibilidad isotérmica como función de la densidad del fluido. (f) Compresibilidad isotérmica como función de potencial químico. (g) Potencial químico de exceso, μ_{ex}^* , como función de potencial químico total.

4.2. Resultados de la aproximación de ZH. Temperatura alta, $T^* = 1.7$.

Las funciones de distribución par, $g(r)$, son mostrados en la Figura 6. Los resultados de la aproximación ZH concuerdan perfectamente con los resultados del modelado molecular para todos los valores de potencial químico, los que se utilizaron anteriormente para evaluar la aproximación de HNC.

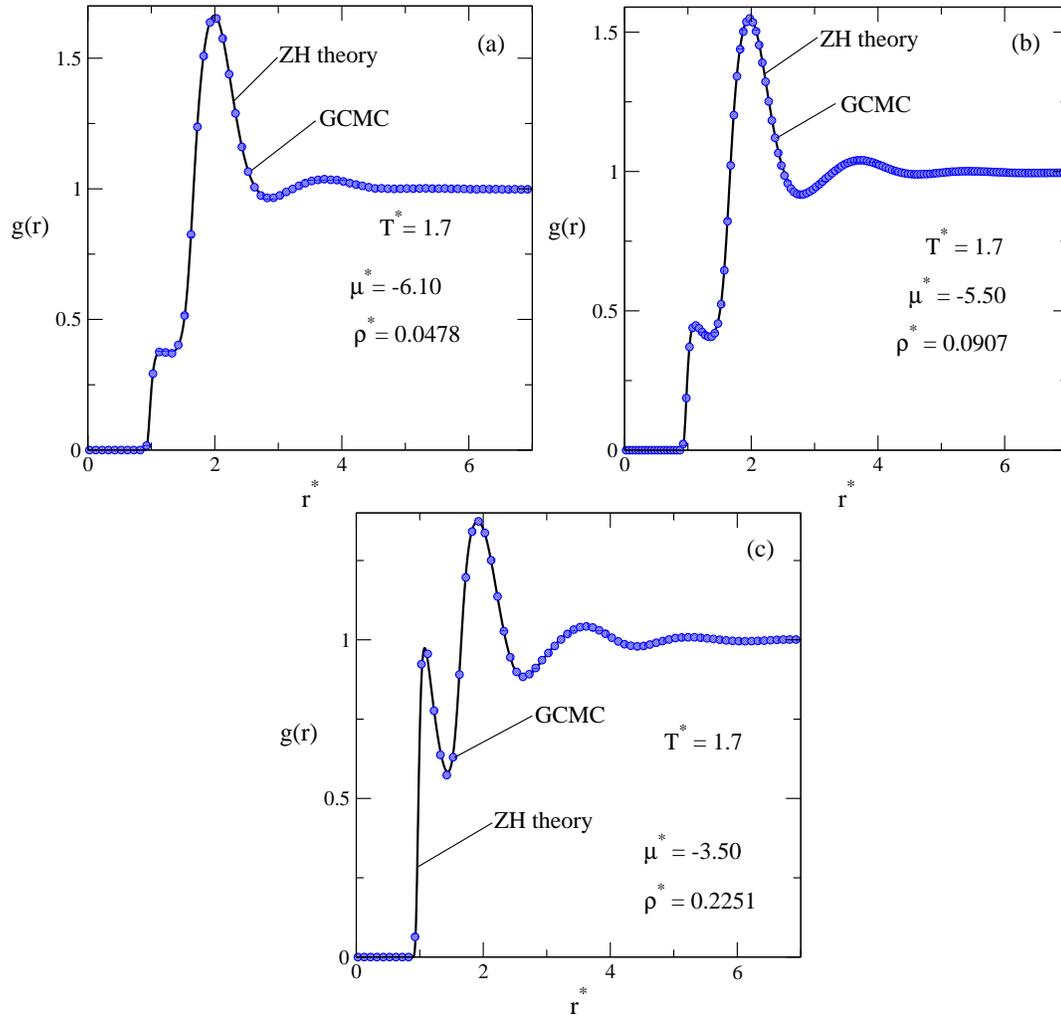


Fig. 6. Función de distribución par, $g(r)$, a $T^* = 1.7$. Los valores de potencial químico, μ^* , y de la densidad, ρ^* , son dados en cada fragmento. Las líneas sólidas - aproximación de ZH y los símbolos - modelado molecular.

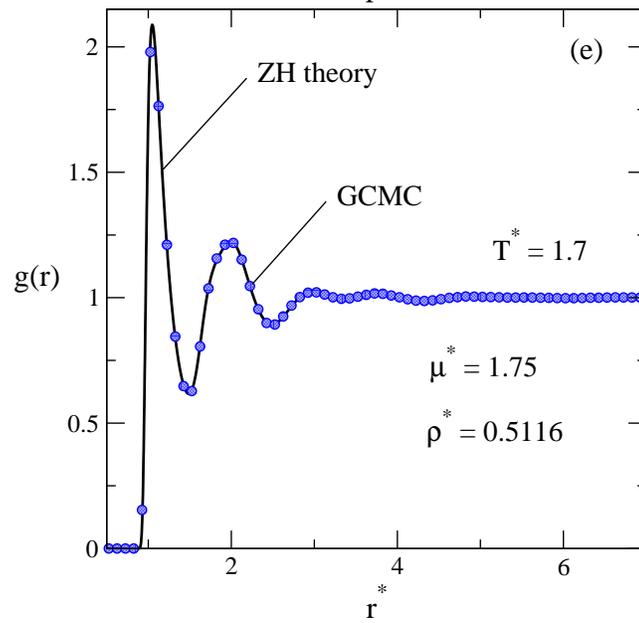
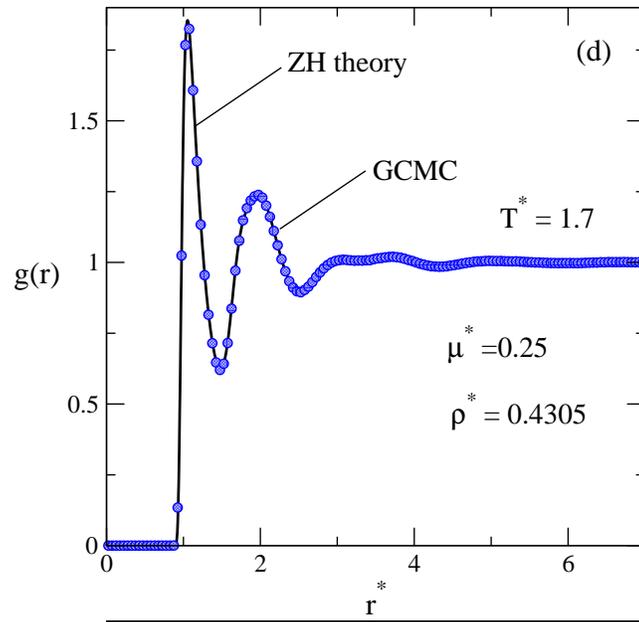


Fig. 6. Continuación. La nomenclatura de las líneas y símbolos es la misma como en fragmentos anteriores a - c.

En la Figura 7 se muestran las comparaciones de los resultados teóricos (ZH y HNC) y del modelado molecular para las propiedades termodinámicas a $T^* = 1.7$. La dependencia de la presión como función de la densidad del fluido se presenta en la Figura 7a. Observamos la consistencia y exactitud de los resultados de la aproximación ZH con relación a los datos de la simulación computacional para todos los valores de la densidad estudiados. En la figura 7b se presenta la dependencia de la energía interna de exceso como función de la densidad. Se aprecia que la aproximación ZH describe adecuadamente los resultados del modelado molecular. Con respecto al estudio de esta dependencia, si se aumenta la densidad del fluido desde cualquier valor bajo hasta 0.35 los efectos de las fuerzas de interacción atractivas entre partículas crecen, lo que se manifiesta en el aumento de valor absoluto de la energía interna por partícula. Al aumentar el valor de la densidad, por encima de 0.35 llegamos a una saturación, donde el valor de la energía interna casi no cambia. Se ve que los datos provenientes de ZH son mejores comparando con HNC tanto para la presión como para energía interna.

En la Figura 7c se muestra la dependencia de la entropía reducida de exceso como función de la densidad del fluido. Los resultados de la aproximación ZH y de la simulación computacional coinciden para todos los valores de la densidad. Como se mencionó anteriormente, el cierre ZH es construido de tal manera que hay un parámetro para igualar la presión virial y de compresibilidad. Para mostrar la dependencia de este parámetro de la densidad se colectaron datos de diferentes corridas y se construyó una curva, dada en la Figura 7d. Es difícil comentar la curva obtenida. Sin embargo, es interesante que el valor mínimo del parámetro de ajuste corresponde al intervalo de densidad donde empieza la competencia entre los efectos de las interacciones atractivas y repulsivas entre las partículas.

Las mejoras observadas al utilizar la aproximación de ZH en lugar de HNC se refieren al valor de temperatura alto. Sin embargo, nos interesa si esta conclusión es válida para las temperaturas más bajas. Con este propósito, se realizaron los cálculos de las funciones de distribución par y de las propiedades termodinámicas en el marco de las aproximaciones de HNC y de ZH a una temperatura menor, $T^* = 1.35$, acercándonos paulatinamente al valor de temperatura crítica.

Terminando esta sección nos gustaría hacer un comentario importante. En la parte relacionada con la aplicación de HNC es fácil trabajar en términos de potencial químico porque existe una fórmula explícita para obtener μ como funcional de las funciones de correlación. Sin

embargo, en el marco de la aproximación de ZH, el cálculo de potencial químico es un problema. Supuestamente, después de resolver la ecuación de Ornstein-Zernike con ZH, se debe evaluar la función puente y posteriormente aplicar el cálculo de potencial químico con las fórmulas aproximadas que involucran la integración de la función puente, vea por ejemplo.^{73,74} Entonces por el momento no se puede responder la pregunta si la aproximación de ZH mejora la función $\rho(\mu)$ comparando con HNC. En esta tesis tal problema complicado no se considera.

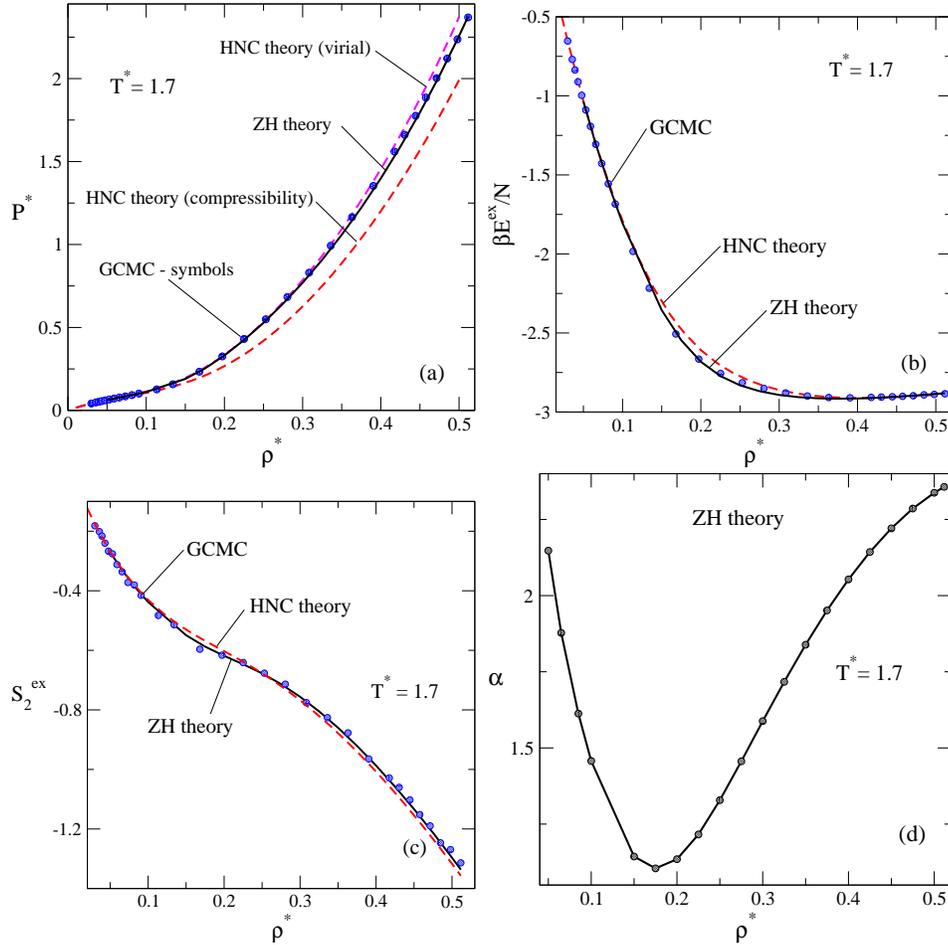


Fig. 7. Comparación de los resultados de la simulación computacional (símbolos) y las teorías (aproximación HNC (línea discontinua) y ZH (línea sólida)) para las propiedades termodinámicas a $T^* = 1.7$. (a) Presión reducida virial y compresibilidad como función de la densidad. (b) Energía interna de exceso como función de la densidad. (c) Entropía reducida de exceso como función de la densidad. (d) Comportamiento del parámetro, α , como función de la densidad.

4.3. Estructura y propiedades termodinámicas del modelo, HNC y ZH. Temperatura intermedia, $T^* = 1.35$.

En la Figura 8 se muestran las comparaciones de los resultados del modelado molecular y de la aproximación HNC para $g(r)$. Para todos los valores de potencial químico los resultados teóricos coinciden con los datos de modelado molecular. En términos generales, observamos el comportamiento parecido como para $T^* = 1.7$ de la Figura 5.

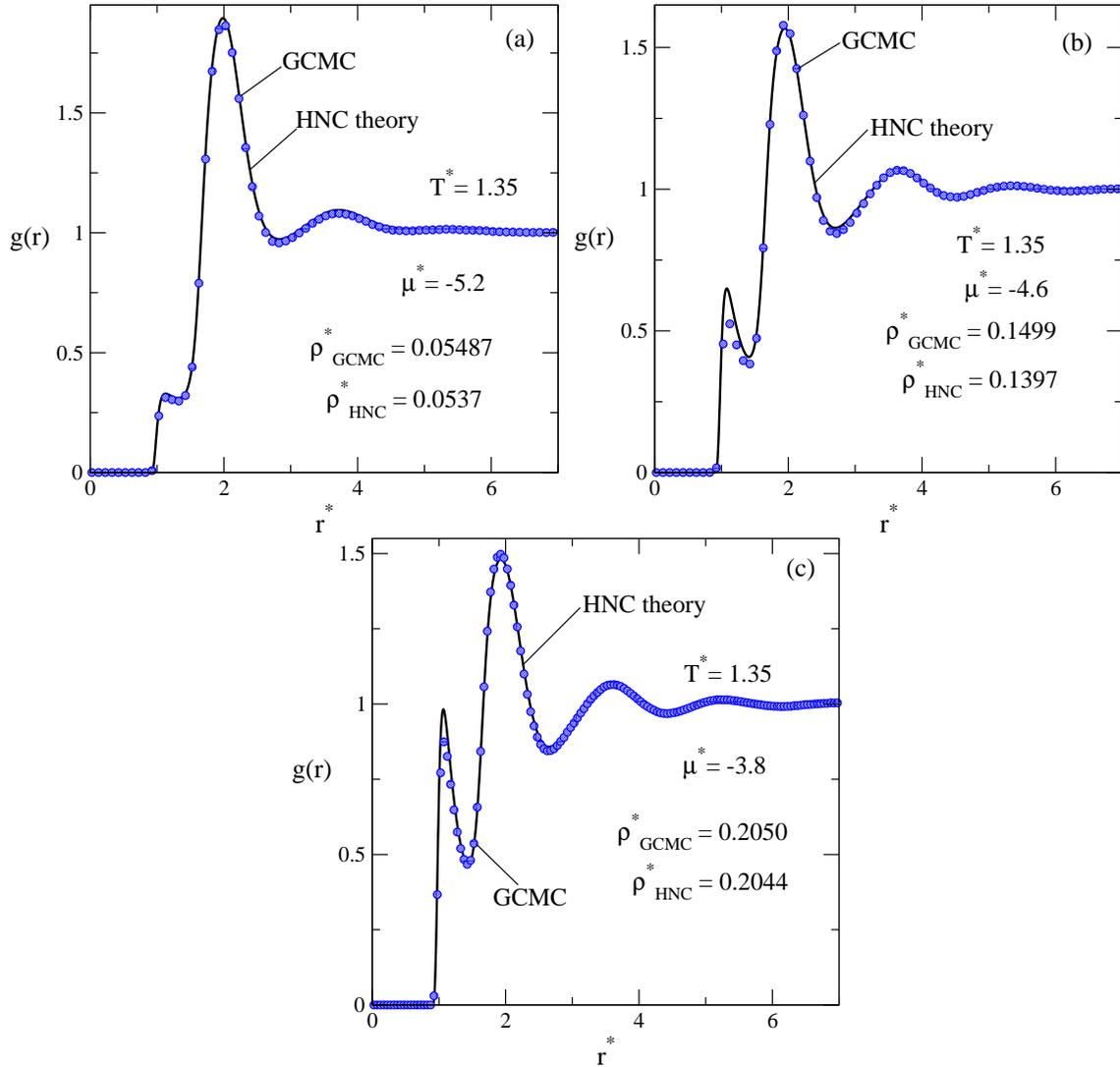


Fig. 8. Comparación de los resultados de simulación (símbolos) y de la teoría de HNC (líneas sólidas) para $g(r)$, $T^* = 1.35$.

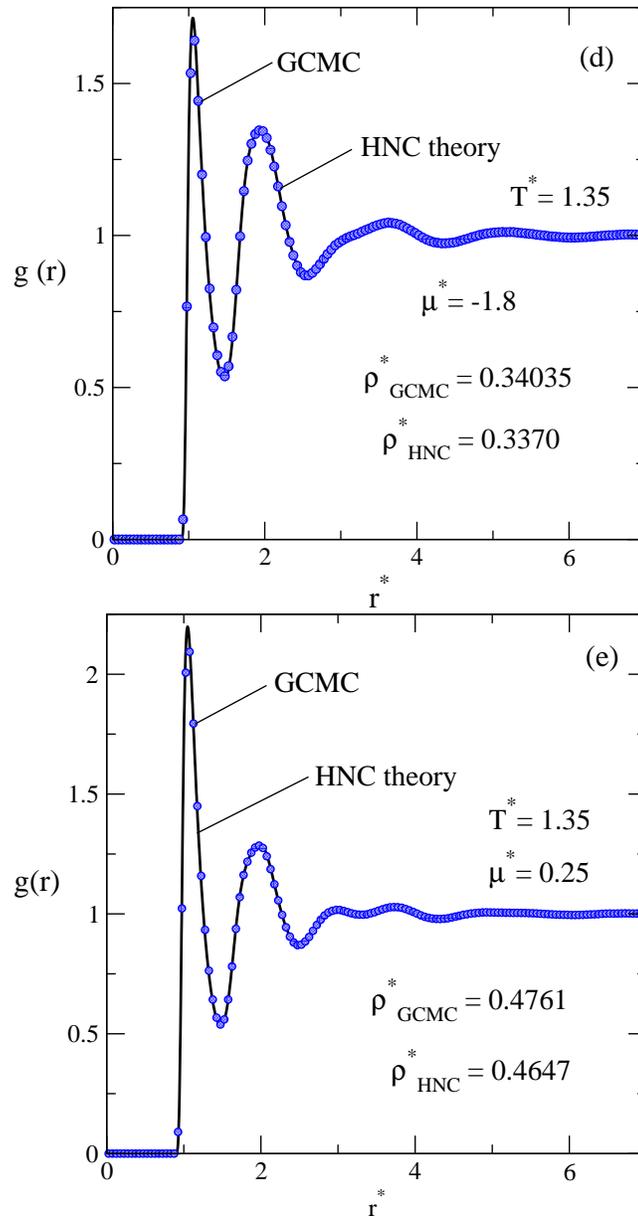


Fig. 8. Continuación de la figura anterior para diferentes valores de potencial químico y densidad. La nomenclatura de las líneas y símbolos es la misma como en la primera parte de la figura.

Específicamente, el máximo local crece con el aumento de potencial químico (y densidad de fluido en consecuencia), mientras el máximo principal se disminuye. Por otra parte se desarrolla la estructura fina de capas alrededor de una partícula dada. La disminución de la temperatura desde 1.7 hasta 1.35 significa que los efectos de las interacciones atractivas aumentan. Por lo tanto la estructura de capas es mas pronunciada a esta temperatura intermedia comparando con 1.7.

En la Figura 9 se muestran los resultados teóricos de HNC y de la simulación computacional para las propiedades termodinámicas y se hace su comparación. En la Figura 9a se presenta la dependencia de la densidad del fluido como función de potencial químico. Para valores de potencial químico por debajo de -5 , la aproximación HNC describe apropiadamente los datos GCMC, mientras para $\mu^* > -5$ los resultados de la teoría subestiman los datos del modelado molecular. En la Figura 9b se muestra la dependencia de la energía interna de exceso como función de potencial químico. Observamos que los datos teóricos y del modelado molecular coinciden para bajos y altos valores de potencial químico. En un intervalo de potencial químico, entre -5 y -3 , los resultados de la aproximación sobrestiman los datos de la simulación por computadora.

En la Figura 9c se muestra la presión virial y la presión de compresibilidad como función de potencial químico. Los valores de la presión calculada por la ruta virial, aplicando la aproximación HNC, coinciden con los resultados obtenidos del modelado molecular. La presión evaluada por la ruta de compresibilidad es bastante imprecisa. La discrepancia entre los resultados de la presión por las dos rutas aumenta al elevar el potencial químico. En la Figura 9d se presenta la dependencia de la entropía reducida de exceso como función de potencial químico. Los resultados teóricos muestran buena descripción si los comparamos con los datos del modelado molecular para valores por debajo de -5 , mientras para $\mu^* > -5$ observamos discrepancia entre los resultados de ambos métodos.

En las Figuras 9e y 9f se presentan las dependencias de la compresibilidad isotérmica como función de la densidad y del potencial químico, respectivamente. En la primera figura, la aproximación HNC describe inadecuadamente los datos del modelado molecular para valores de densidad aproximadamente entre 0.05 y 0.3. El máximo se sitúa aproximadamente a $\rho^* = 0.08$.

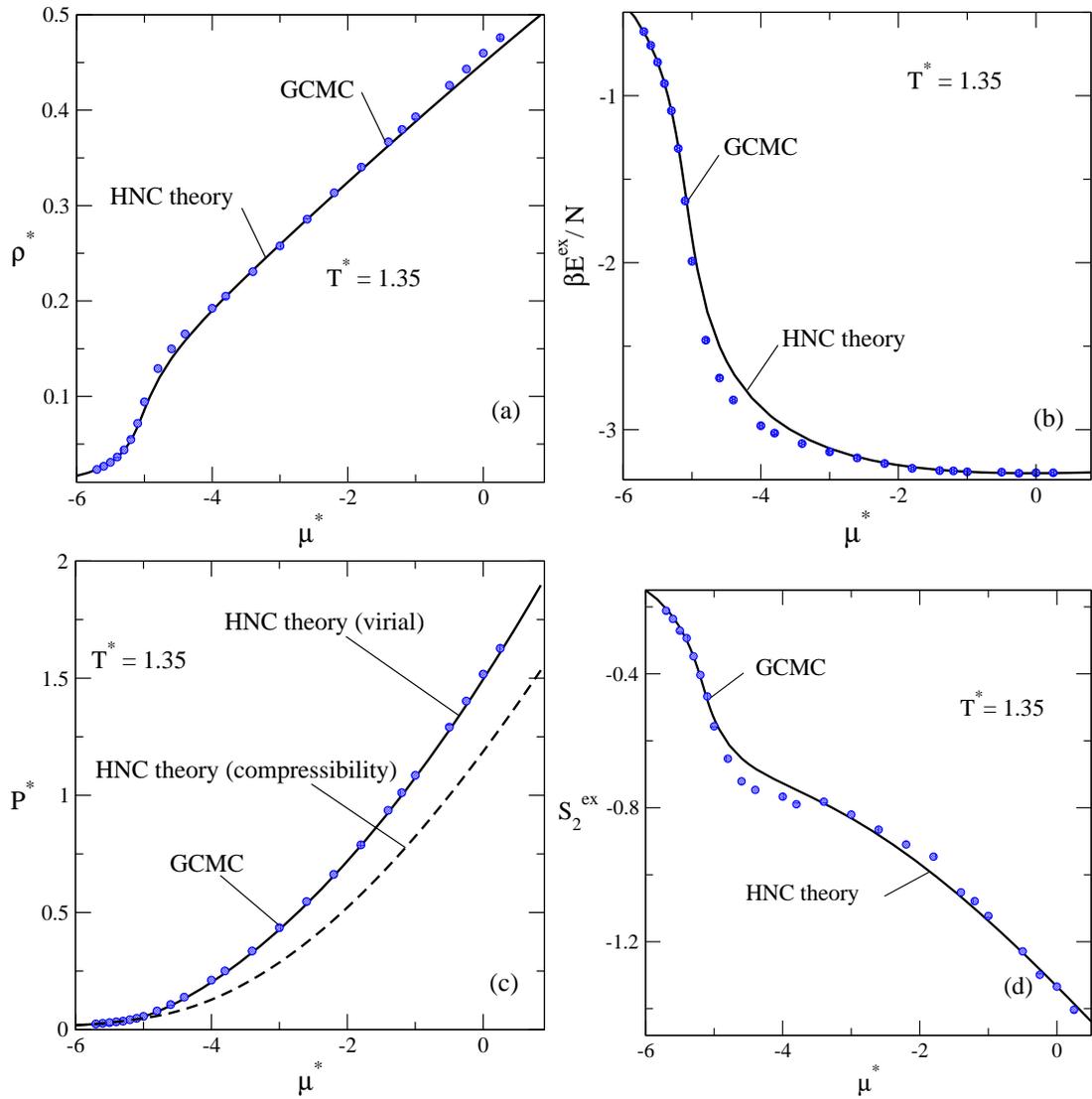


Fig. 9. Comparación de los resultados del modelado molecular GCMC (símbolos) y la aproximación teórica HNC (línea continua) para las propiedades termodinámicas a $T^* = 1.35$. (a) Ecuación de estado en términos de la densidad del fluido, como función de potencial químico total. (b) Dependencia de la energía interna de exceso como función de potencial químico. (c) Ecuación de estado en términos de la presión reducida calculada por la ruta virial como función de potencial químico, y la dependencia de la presión calculada por la ruta de compresibilidad como función de potencial químico. (d) Entropía reducida de exceso como función de potencial químico.

En la segunda figura, los resultados teóricos y GCMC en el intervalo de potencial químico entre -5.5 y -2 muestran discrepancia. El máximo se ubica alrededor de $\mu^* = -5$. En la Figura 9g se muestra la dependencia de potencial químico de exceso como función de potencial químico total. Observamos que los resultados de la aproximación sobrestiman los datos del modelado molecular en el mínimo de potencial químico de exceso, ubicado aproximadamente a $\mu^* = -4.7$.

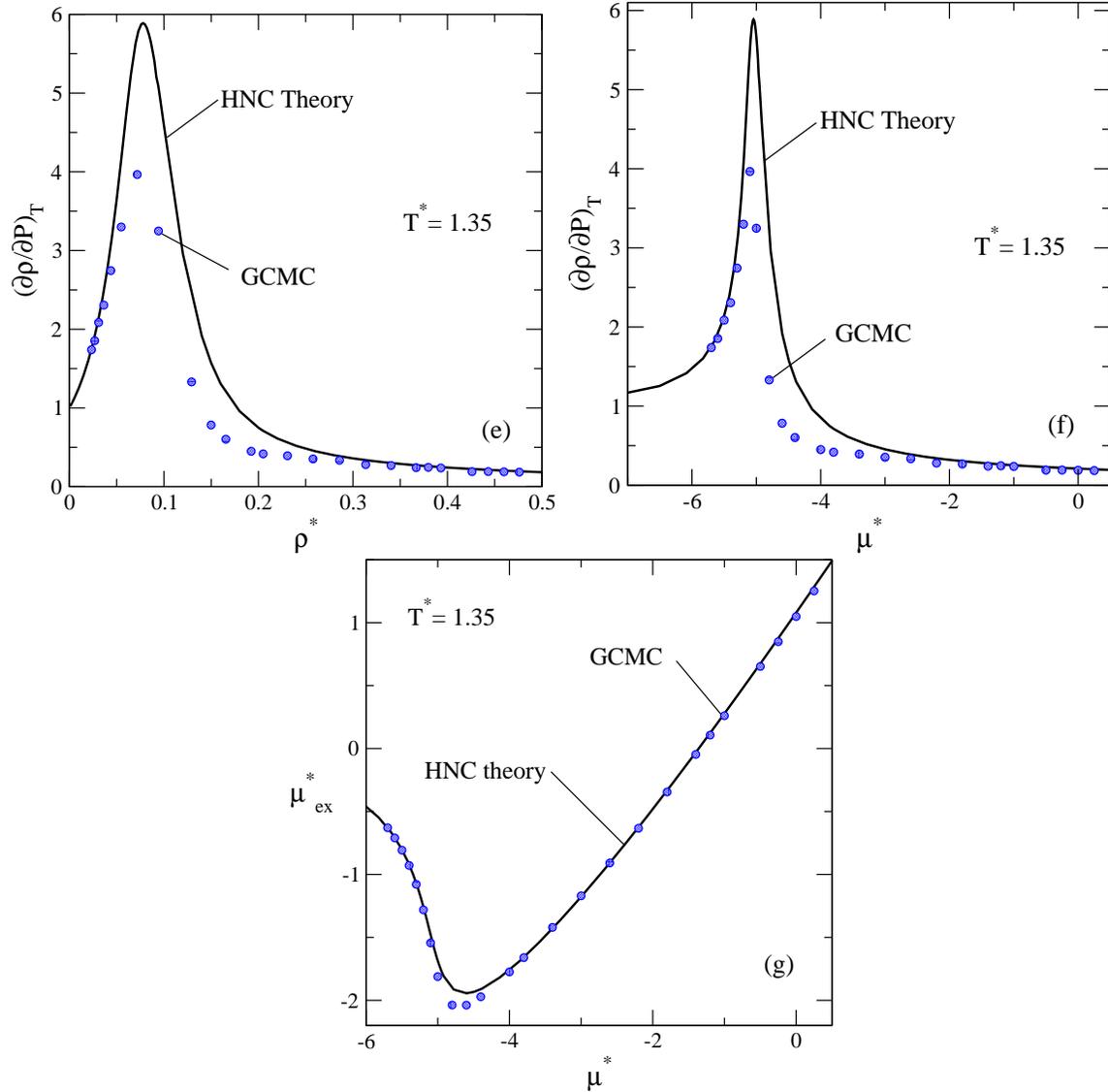


Fig. 9. Continuación. (e) Compresibilidad isotérmica como función de la densidad. (f) Compresibilidad isotérmica como función de potencial químico. (g) Dependencia de potencial químico de exceso frente al potencial químico total.

Para los demás valores de potencial químico, los resultados HNC y GCMC concuerdan bien. Los comportamientos de las dependencias antes mencionadas son parecidos a los que se describieron para la temperatura 1.7.

En las figuras antes vistas se observan que los resultados de la aproximación HNC muestran discrepancia más visibles con los datos del modelado molecular para ciertos valores de densidad y potencial químico. En las siguientes figuras se analizarán los resultados obtenidos de la aproximación ZH a la misma temperatura, $T^* = 1.35$.

Las funciones de distribución par, $g(r)$, para diferentes valores de potencial químico se muestran en la Figura 10.

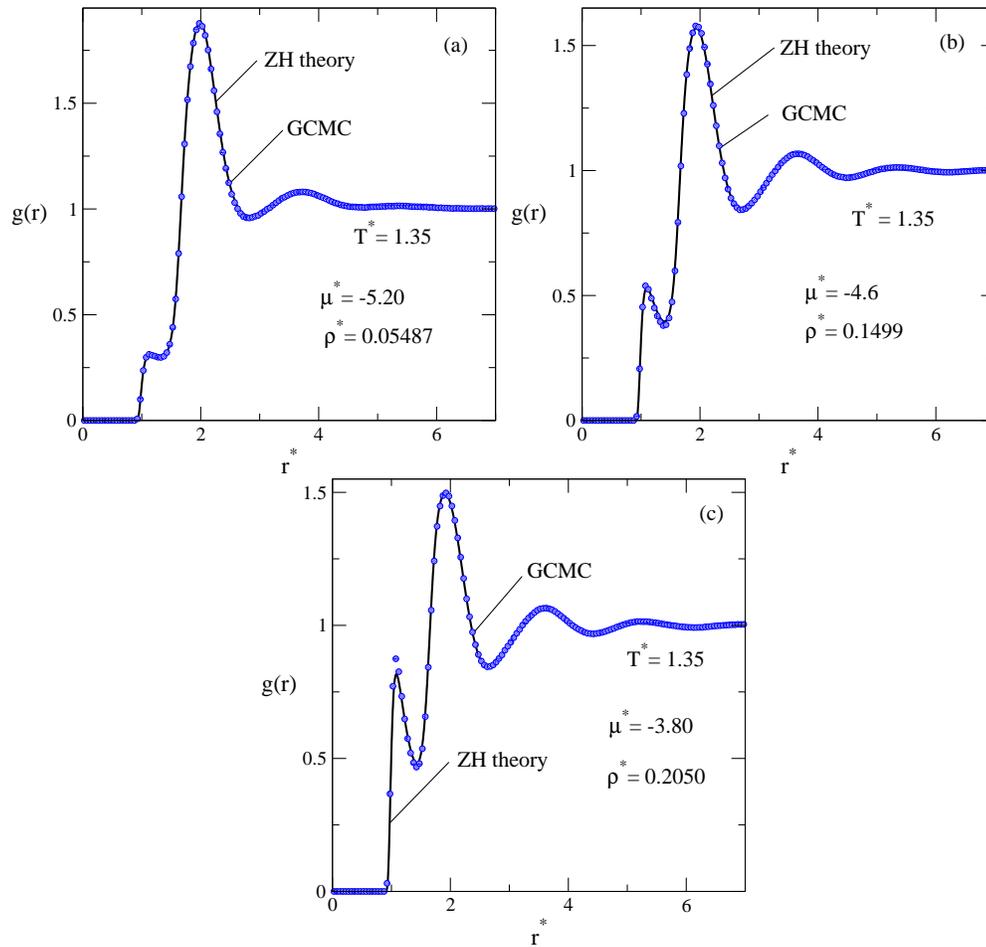


Fig. 10. Función de distribución par a diferentes valores de potencial químico, $T^* = 1.35$. Los valores son dados en cada fragmento de la figura. Resultados teóricos ZH y GCMC.

Los datos de la aproximación ZH coinciden con los resultados GCMC para $\mu^* = -5.2$, -4.6 y 0.25 , vea los fragmentos a, b y e. En las Figuras 10c y 10d, los resultados teóricos y de la simulación computacional presentan discrepancia en el máximo local, mientras tanto en el máximo principal los resultados ZH y GCMC concuerdan.

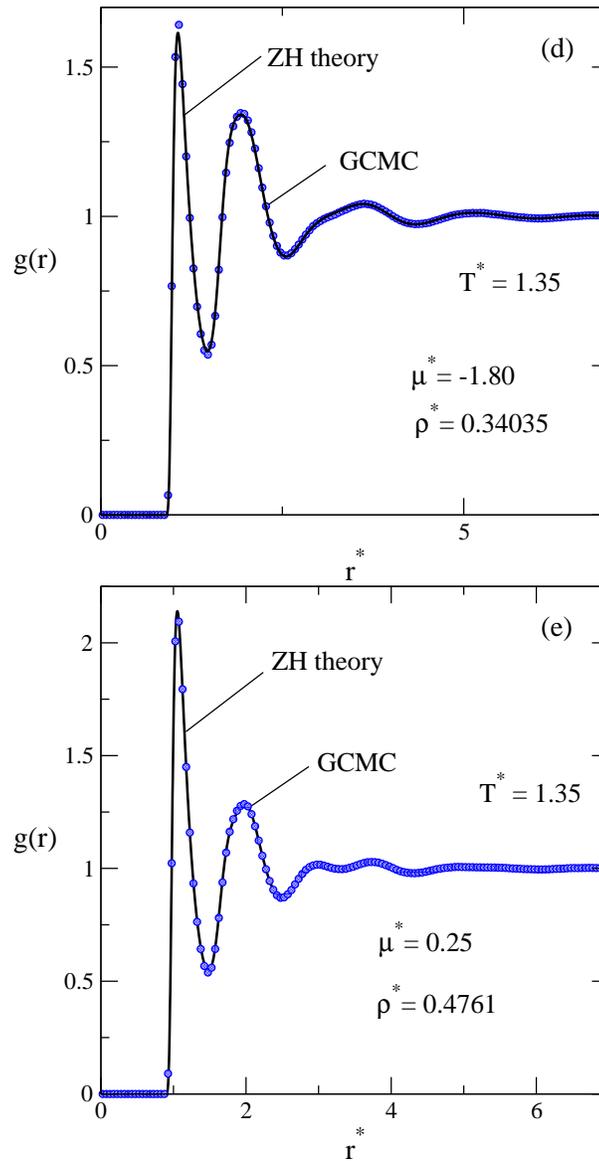


Fig. 10. Continuación. Se usan diferentes valores de potencial químico, los valores son señalados en cada fragmento de la figura.

En la Figura 11 se presentan las comparaciones de los datos teóricos (ZH y HNC) y GCMC para las propiedades termodinámicas a $T^* = 1.35$. En la Figura 11a se muestra la dependencia de la presión como función de la densidad del fluido. La aproximación ZH describe mejor los resultados del modelado molecular a $\rho^* < 0.3$. Para densidad mayor a 0.3 hay una pequeña discrepancia entre los datos de ambos métodos.

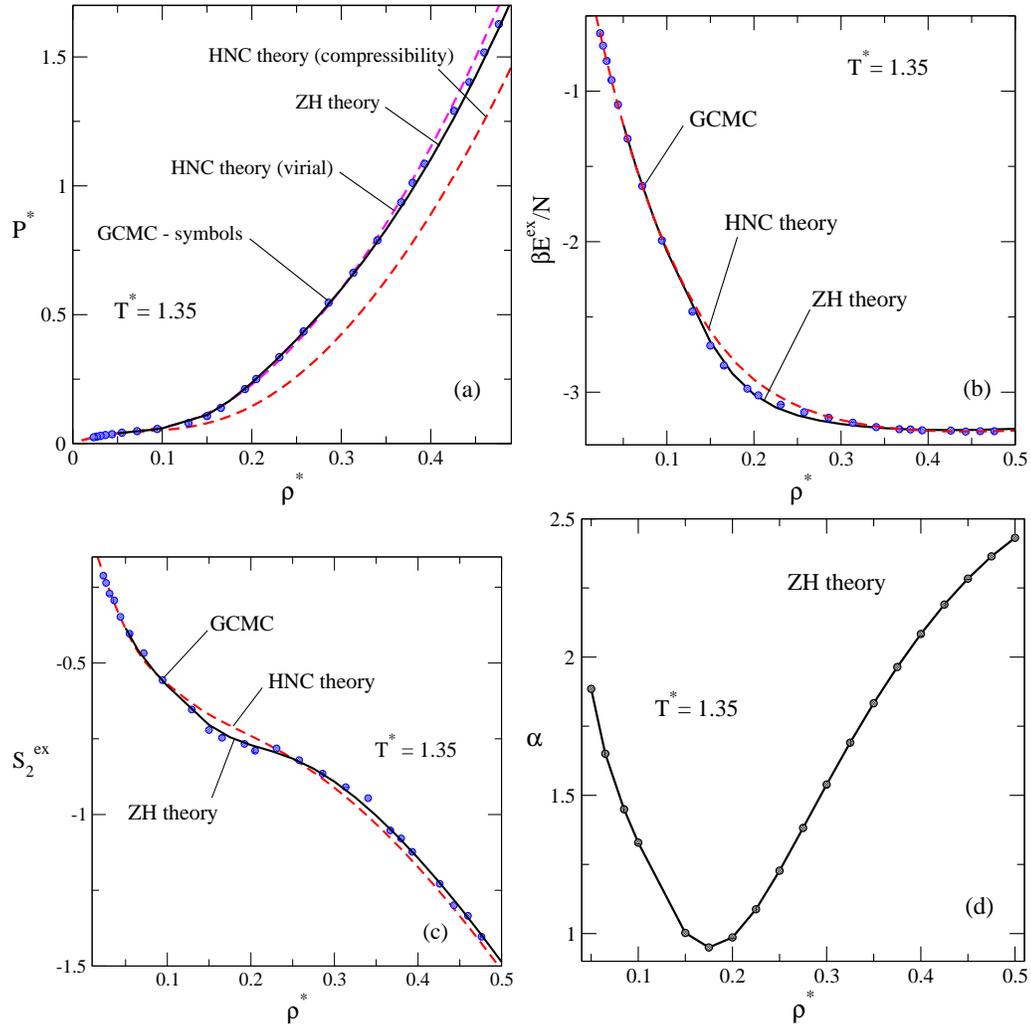


Fig. 11. Propiedades termodinámicas para $T^* = 1.35$. Comparación de los resultados del modelado molecular (símbolos) y las aproximaciones ZH (líneas continuas) y HNC (líneas discontinuas). (a) Presión reducida (virial y compresibilidad) como función de la densidad. (b) Energía interna de exceso como función de la densidad. (c) Entropía reducido de exceso como función

de la densidad. (d) Dependencia del parámetro α como función de la densidad.

La dependencia de la energía interna de exceso como función de la densidad es mostrado en la Figura 11b. Los datos teóricos ZH describen adecuadamente los resultados del modelado molecular, pero se presenta una pequeña discrepancia aproximadamente en los valores de densidad entre de 0.2 y 0.35. Se ve que los datos provenientes de ZH son mejores comparando con HNC tanto para la presión como para energía interna.

En la Figura 11c se presenta la dependencia de la entropía de exceso como función de la densidad. Para valores bajos de densidad los resultados de la aproximación ZH describen mejor los datos de la simulación computacional, mientras a valores de densidad mayor a 0.12 se muestra una pequeña discrepancia entre los resultados teóricos y de la simulación computacional. En la figura 11d se muestra la dependencia del parámetro α de la densidad, se colectaron datos de diferentes corridas. El valor mínimo del parámetro de ajuste se ubica en la misma región de la densidad a la temperatura 1.7.

En las figuras anteriores se observa que los resultados de la aproximación de ZH describen mejor el comportamiento de la función de distribución par y las propiedades termodinámicas si los comparamos con los resultados de HNC. Sin embargo, la teoría ZH no converge a temperaturas relativamente bajas. Nuestro interés en este trabajo es conocer comportamiento de la estructura microscópica y de las propiedades termodinámicas cercanas al punto crítico, por tal razón ZH no puede ser aplicado para cumplir con esta meta. En la siguiente sección se presentan las propiedades termodinámicas a diferentes temperaturas usando la aproximación de HNC.

4.4. Los efectos de temperatura en las propiedades termodinámicas.

En las siguientes figuras se analizan las propiedades termodinámicas a $T^* = 1.7$, 1.35 y una temperatura relativamente baja, $T^* = 1.2$, aplicando la teoría HNC. En la Figura 12a se representa la dependencia de la densidad como función de potencial químico. Notamos que para bajos valores de potencial químico las curvas $\rho^* - \mu^*$ son no lineales. Para altos valores de potencial químico todas las isothermas son casi lineales y la diferencia entre ellas no es grande. La no linealidad es marginal a altas temperaturas, pero incrementa cuando la temperatura dis-

minuye. Los resultados de la simulación por computadora y de la aproximación HNC coinciden adecuadamente para todas las temperaturas.

En términos generales, se observa el mismo comportamiento a la temperatura 1.7, de la Figura 5a. La aproximación describe adecuadamente los datos del modelado molecular en las tres temperaturas. Para la temperatura de 1.2 la aproximación no converge para los valores de potencial químico entre -4.7 y -5 , esto es debido al acercamiento en la transición de fase líquido - vapor (vea Tabla 1). Este rango es muy pequeño y es poco apreciable en la figura 12a.

En la Figura 12b se puede notar que la aproximación HNC describe adecuadamente el comportamiento de la energía interna de exceso, si lo comparamos con los resultados del modelado molecular para las tres temperaturas. En los tres casos observamos saturación de energía para altos valores de potencial químico. En la Figura 12c se muestra la dependencia de la presión virial como función del potencial químico. En todos los casos HNC describe los datos de la simulación bastante bien. En la Figura 12d se presenta la misma dependencia de la figura anterior, para valores bajos de potencial químico. Se muestra la región donde la teoría no converge.

En la Figura 12e se muestra la entropía reducida de exceso como función de la densidad del fluido. Los resultados teóricos muestran buenos resultados con respecto a los datos del modelado molecular. A densidad constante, la entropía es mayor para las temperaturas altas debido que la contribución de las interacciones atractivas es menor. Para $T^* = 1.2$ hay un intervalo de densidad (aproximadamente entre 0.035 y 0.12) donde el método no converge. En la Figura 12f se muestra el comportamiento de la compresibilidad isotérmica como función del potencial químico. Se puede apreciar un máximo en la compresibilidad para cada temperatura, en el caso de $T^* = 1.7$ y 1.35 la elevación se encuentra alrededor de $\rho^* = 0.08$, valor cercano a la densidad crítica. Para $T^* = 1.2$ en un cierto intervalo de densidad los cálculos no convergen. Para valores altos de densidad los resultados teóricos sobrestiman los datos del modelado molecular para todas las temperaturas. En la Figura 12g se representa la dependencia del potencial químico de exceso como función del potencial químico del fluido. Los resultados de la simulación por computadora y de la aproximación HNC para todas las temperaturas coinciden. De manera análoga en una cierta región de potencial químico la teoría no converge.

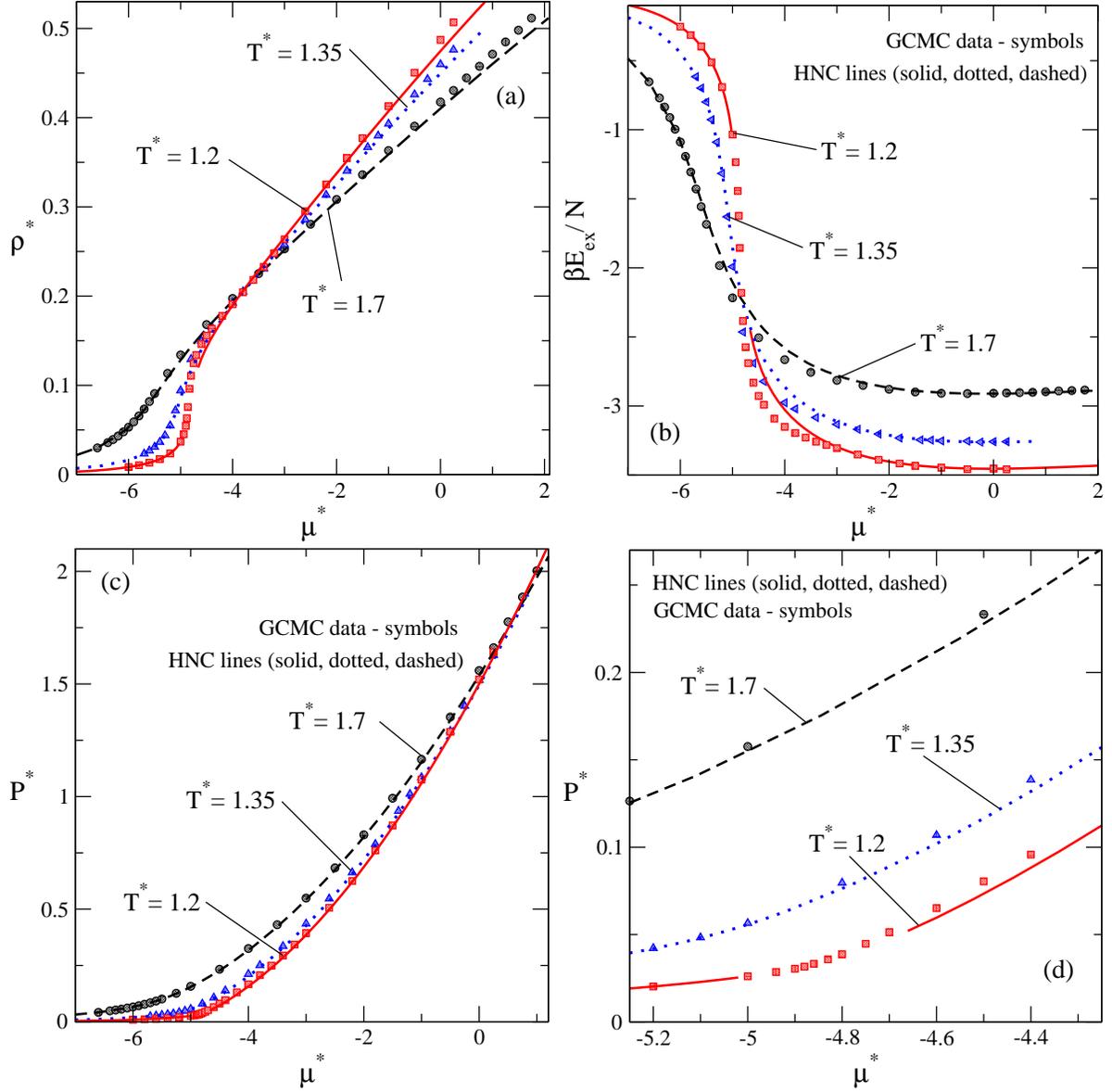


Fig. 12. Comportamiento de las propiedades termodinámicas a $T^* = 1.7, 1.35$ y 1.2 . Comparación de los datos de la simulación computacional (símbolos) y de la teoría HNC. (a) Dependencia de la densidad del fluido como función de potencial químico. (b) Dependencia de la energía interna de exceso como función de potencial químico. (c) Presión reducida como función de potencial químico. (d) Tramo de la dependencia $P^* - \mu^*$, a bajos valores de potencial químico.

Con respecto a los resultados que se mostraron en la figura anterior, la teoría HNC (y consecuentemente ZH) no converge a bajas temperaturas, esto es debido al acercamiento al punto crítico líquido - vapor. Este problema es bien conocido en literatura. Por tal razón es conveniente usar una aproximación que sea idónea para describir esta región de temperaturas bajas. Si se aplica la aproximación SMSA se logra obtener resultados en un amplio rango de temperaturas, incluyendo temperaturas más bajas que la temperatura crítica y formalmente es posible calcular la curva de coexistencia.

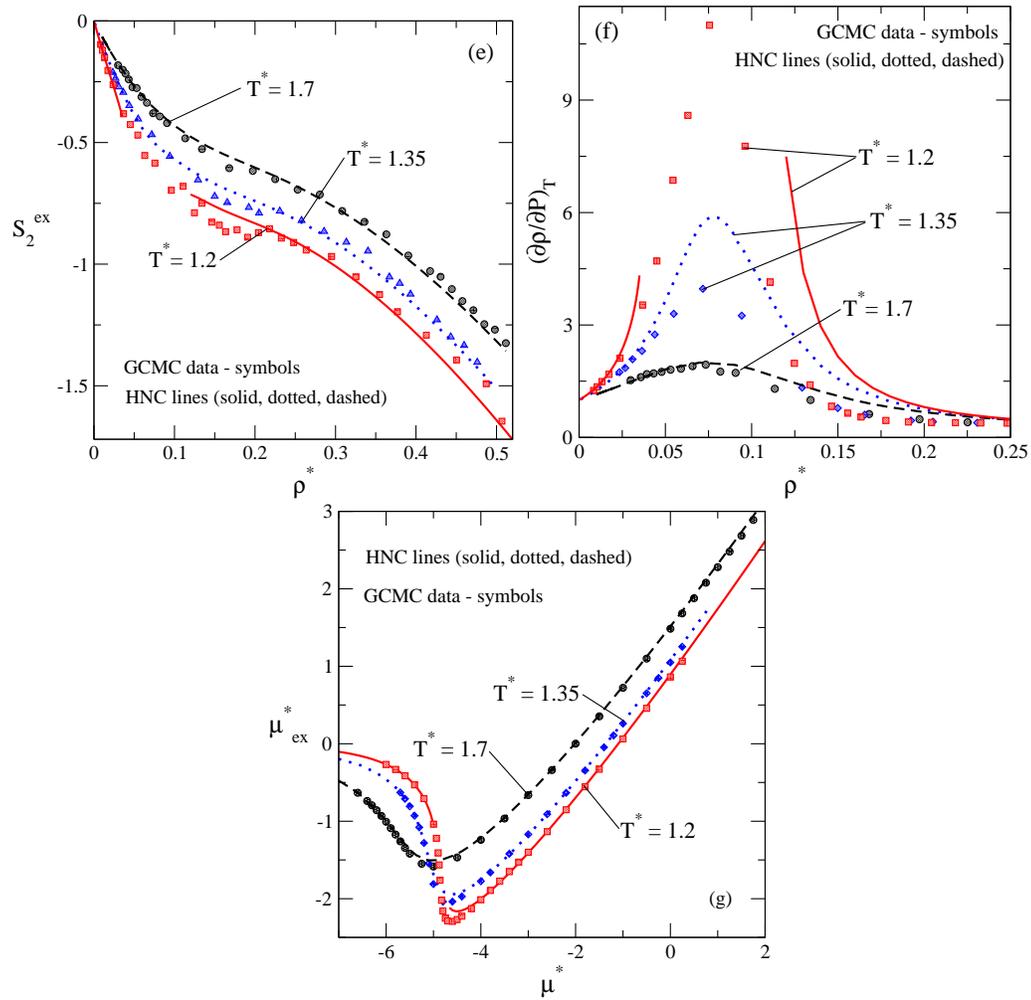


Fig. 12. Continuación. (e) Dependencia de la entropía reducida de exceso como función de la densidad. (f) Dependencia de la compresibilidad isotérmica como función de la densidad. (g) Potencial químico de exceso como función de potencial químico.

4.5. La estructura microscópica y las propiedades termodinámicas: la aproximación esférica media - versiones SMSAW y SMSAS.

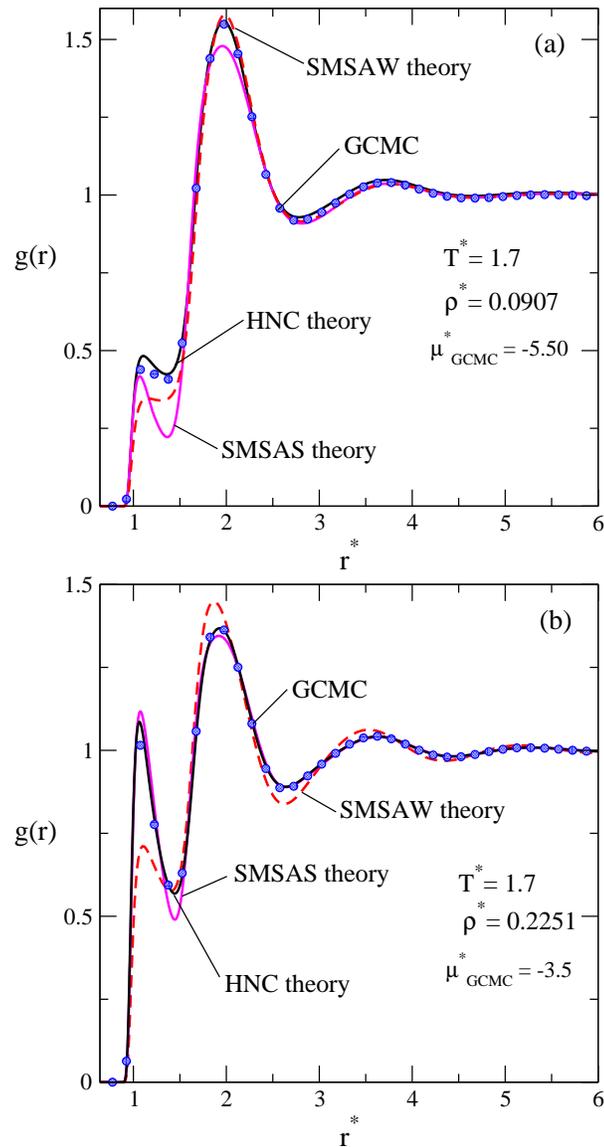


Fig. 13. Comparación de los resultados de la aproximación SMSA versión SMSAS (línea sólida color magenta) y SMSAW (línea discontinua) y datos de la simulación computacional GCMC (símbolos) para $g(r)$ a $T^* = 1.7$.

En la Figura 13 se realiza el análisis de distribución a $T^* = 1.7$, 1.2 y $T^* = 0.9$. Se aplican dos versiones de la aproximación esférica media - SMSAW y SMSAS y el modelado molecular. En la Figura 13a se observa que los resultados teóricos (SMSAW y SMSAS) subestiman el primer máximo (local, como ya fue discutido) y el primer mínimo (local) para el caso de temperatura alta lo que muestra debilidad de la teoría aplicada comparando con el éxito de HNC. Los datos de la versión SMSAW presentan mayor discrepancia si lo comparamos con los resultados del modelado molecular en el máximo local. La versión SMSAS describe con menor precisión el primer mínimo. La versión SMSAW describe apropiadamente el segundo máximo (principal) así como la HNC. En el caso de la densidad alta (la Figura 13b) los resultados de SMSAS describen los datos del modelado molecular mejor. Los valores obtenidos aplicando SMSAW subestiman y sobrestiman el máximo local y principal, respectivamente.

En la Figura 14 se presentan las comparaciones de los resultados teóricos (SMSAW y SMSAS) y de GCMC para $g(r)$ a $T^* = 1.2$. En la figura 14a observamos que los resultados de SMSAS sobrestiman las oscilaciones de $g(r)$. En la Figura 14b se muestra pequeña discrepancia entre los resultados de SMSAS y GCMC. Los valores obtenidos de SMSAW no describen el comportamiento de la función de distribución. Se muestra que el máximo principal no coincide con la distancia del mínimo de la energía potencial. Estos resultados muestran que SMSAS describe las propiedades estructurales mejor, mientras SMSAW no los describe adecuadamente. Por tal razón no se realizaron cálculos a temperaturas más bajas aplicando SMSAS.

En la Figura 15 se muestra comparación de los resultados del modelado molecular y de SMSAS para $g(r)$ a la temperatura 0.9 . En la Figura 15a observamos que SMSAS falla comparando con los datos del modelado molecular. En particular, el primer mínimo de $g(r)$ proveniente de SMSAS es negativo. Por lo tanto, esta aproximación tiene validez sólo para en caso para temperaturas más altas o densidades altas. En la Figura 15b observamos que los resultados de SMSAS son satisfactorios. Se puede deducir que el problema de SMSAS es en la descripción de densidades bajas, en el rango de temperaturas que nos interesa. Para realizar los cálculos de las propiedades termodinámicas se usa $g(r)$, si se usa la función de distribución par calculados por SMSAW y SMSAS para obtener las propiedades termodinámicas, a veces se puede obtener resultados adecuados. En pocas palabras, si $g(r)$ difiere con los resultados del modelado molecular, no necesariamente se pueden obtener resultados imprecisos.

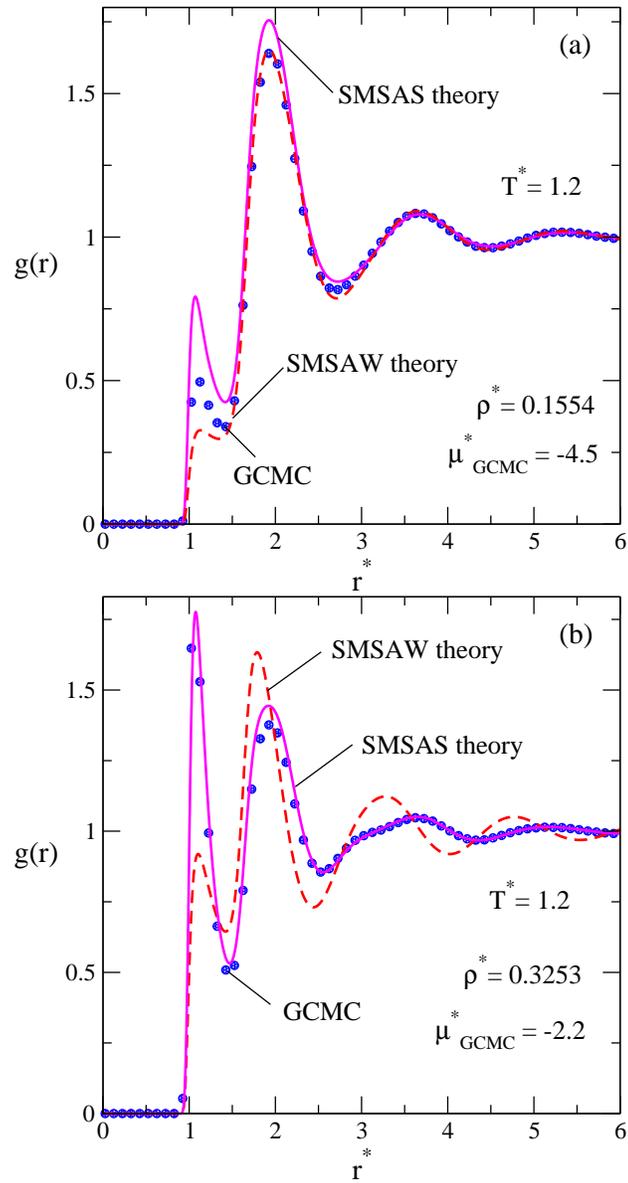


Fig. 14. Comparación de los resultados de las aproximación SMSA versión SMSAS (línea sólida color magenta) y SMSAW (línea discontinua) y de la simulación computacional GCMC (símbolos) para $g(r)$ a $T^* = 1.2$. Los valores de potencial químico y densidad son dados en cada fragmento de la figura.

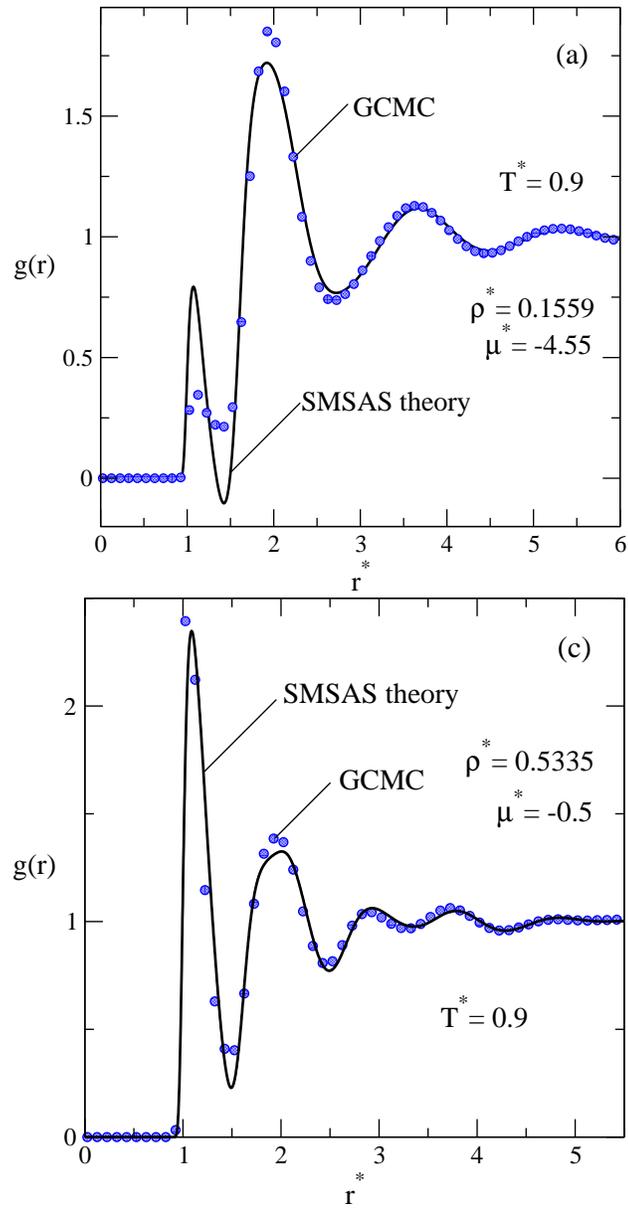


Fig. 15. Comparación de los resultados de las aproximación SMSA versión SMSAS (línea sólida color magenta) y de la simulación computacional GCMC (símbolos) para $g(r)$ a $T^* = 0.9$. Los valores de potencial químico y densidad son dados en cada fragmento de la figura.

Para estudiar las tendencias de comportamiento de las propiedades termodinámicas aplicando SMSAW y SMSAS se presentan la siguiente figura, un ejemplo es presentado en la Figura 16. En la parte a se muestra la dependencia de la densidad como función del potencial químico. Para valores de $\mu^* < -5.5$, los resultados de la aproximación SMSAW describen adecuadamente los datos GCMC, mientras para $\mu^* > -5.5$, los datos teóricos son incorrectos.

En la Figura 16b se muestra la dependencia de la energía interna de exceso como función del potencial químico. Observamos que para valores bajos de potencial químico, los datos teóricos describen adecuadamente los resultados GCMC. Al aumentar el potencial químico los datos obtenidos de la teoría muestran discrepancia con los resultados de la simulación computacional.

En las Figuras 16c y 16d se presentan las dependencias de la entropía reducida de exceso como función del potencial químico y de la densidad, respectivamente. Se puede observar que los resultados teóricos muestran discrepancia con GCMC. Para ambos casos, a valores bajos de μ^* y ρ^* los resultados de la aproximación no son muy malos, pero al aumentar el potencial químico o la densidad la teoría evidentemente falla.

En términos generales la aproximación SMSAW no es satisfactoria y por lo tanto se intenta explorar la aproximación de SMSAS (vea la página 15 de esta tesis).

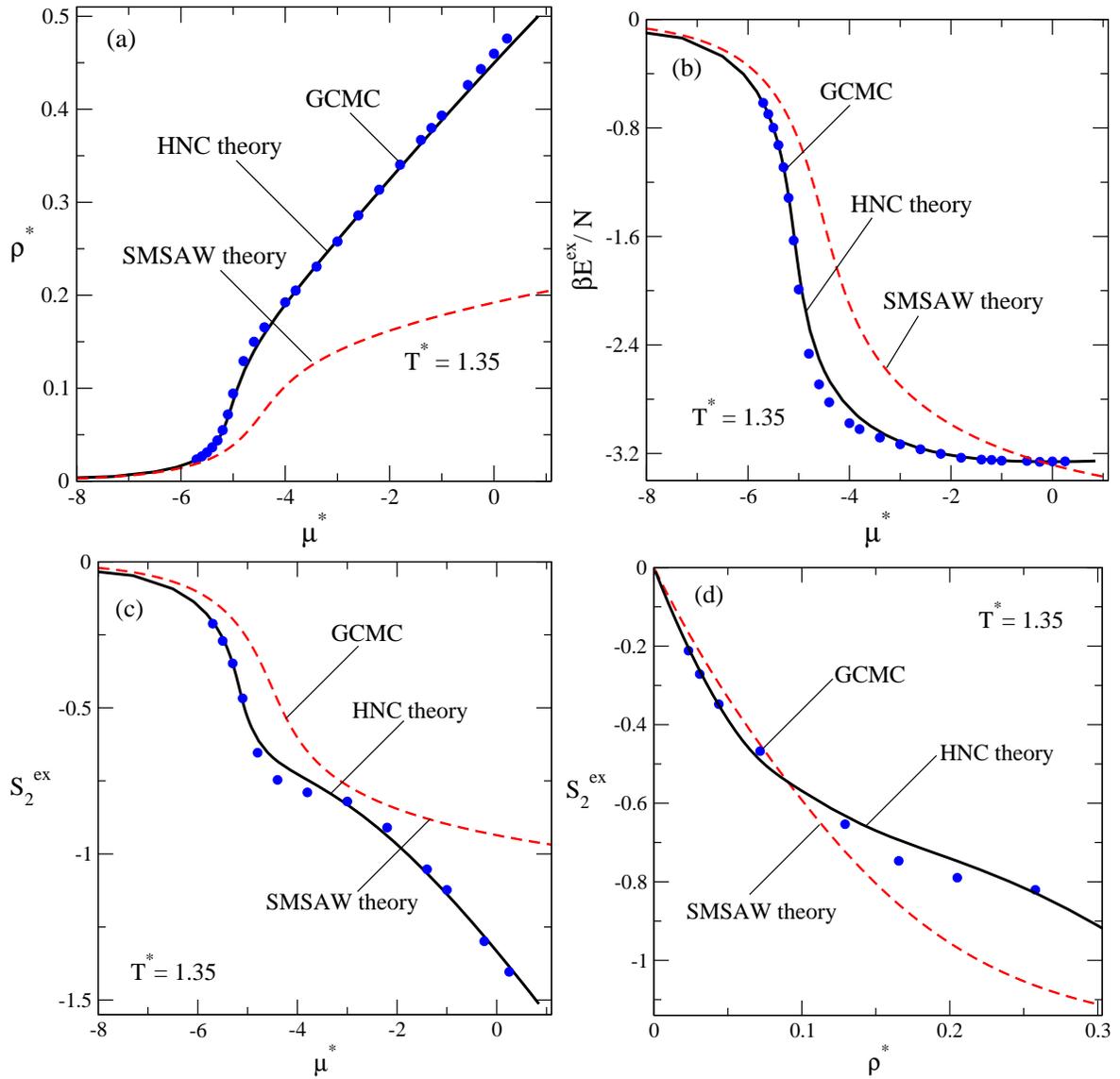


Fig. 16. Comparación de los resultados de modelado molecular (símbolos) y las aproximaciones teóricas SMSAW y HNC (línea discontinua y continua respectivamente) para las propiedades termodinámicas a $T^* = 1.35$. (a) Ecuación de estado en términos de la densidad como función de potencial químico total. (b) Dependencia de la energía interna de exceso como función de potencial químico. (c) Entropía reducida de exceso como función de potencial químico. (d) Dependencia de la entropía reducida de exceso como función de la densidad.

En la Figura 17a se muestra la dependencia de la densidad como función del potencial químico a $T^* = 1.7$. La aproximación SMSAS muestra buena descripción de los resultados GCMC para $\mu^* < -4.7$. Sin embargo para valores de $\mu^* > -4.7$ los datos teóricos subestiman los resultados del modelado molecular. La dependencia de la energía interna de exceso como función del potencial químico se presenta en la Figura 17b. Podemos ver que los datos de la teoría y de la simulación computacional coinciden adecuadamente.

En las Figuras 17c y 17d se presentan las dependencias de la entropía reducida de exceso como función del potencial químico y de la densidad, respectivamente. En la primera figura, los resultados de la aproximación SMSAS subestiman los resultados del modelado molecular para $\mu^* < -3$, a valores superiores de -3 los resultados SMSAS sobrestiman los datos GCMC. En la segunda figura, para $\rho^* < 0.35$ los resultados de la aproximación subestiman los datos GCMC. Al aumentar la densidad la teoría describe adecuadamente los resultados del modelado molecular.

Ahora se realiza el análisis de los resultados del cierre SMSAS y de la simulación computacional para las propiedades termodinámicas a temperatura más baja, $T^* = 1.35$. En la Figura 18a se presenta la dependencia de la densidad como función del potencial químico. Para valores de potencial químico menores a -5.5 la aproximación SMSAS describe adecuadamente los datos GCMC, mientras para $\mu^* > -5.5$, los resultados teóricos subestiman los datos del modelado molecular. La discrepancia de los resultados es muy pequeña y aumenta al incrementar el potencial químico. En la Figura 18b se muestra la dependencia de la energía interna de exceso como función del potencial químico. Observamos que existe una pequeña discrepancia entre los datos teóricos y del modelado molecular.

En las Figuras 18c y 18d se presentan las dependencias de la entropía reducida de exceso como función de potencial químico y de la densidad, respectivamente. En ambas figuras, los resultados de la aproximación SMSAS subestiman los resultados del modelado molecular. La mayor discrepancia entre los resultados de la teoría y del modelado molecular se ubica en el declive suave en la entropía.

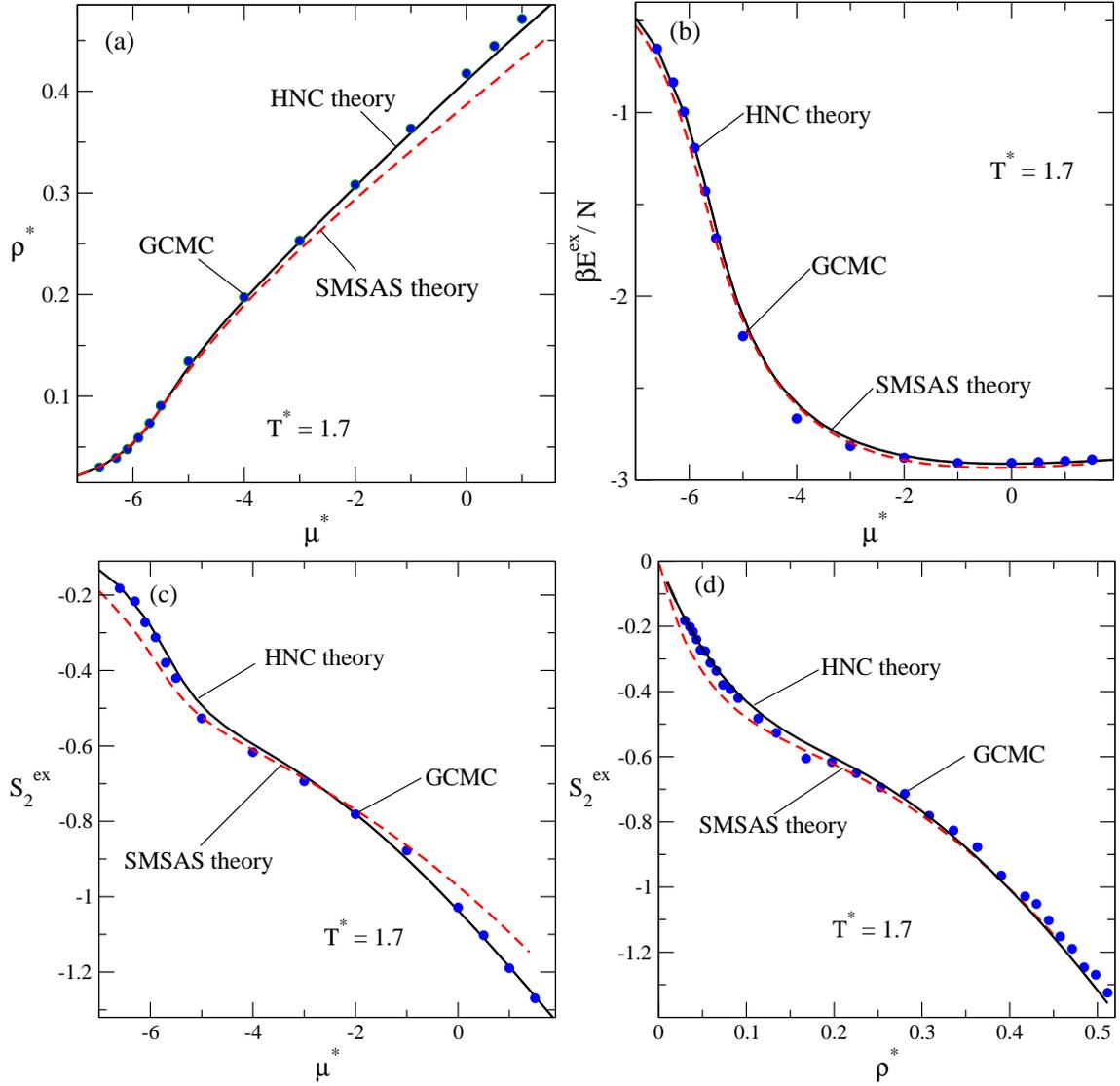


Fig. 17. Comparación de los resultados de modelado molecular GCMC (símbolos) y las aproximaciones teóricas SMSAS y HNC (línea discontinua y continua respectivamente) para las propiedades termodinámicas a $T^* = 1.7$. (a) Ecuación de estado en términos de la densidad como función de potencial químico total. (b) Dependencia de la energía interna de exceso como función de potencial químico. (c) Entropía reducida de exceso como función de potencial químico. (d) Entropía reducida de exceso como función de la densidad.

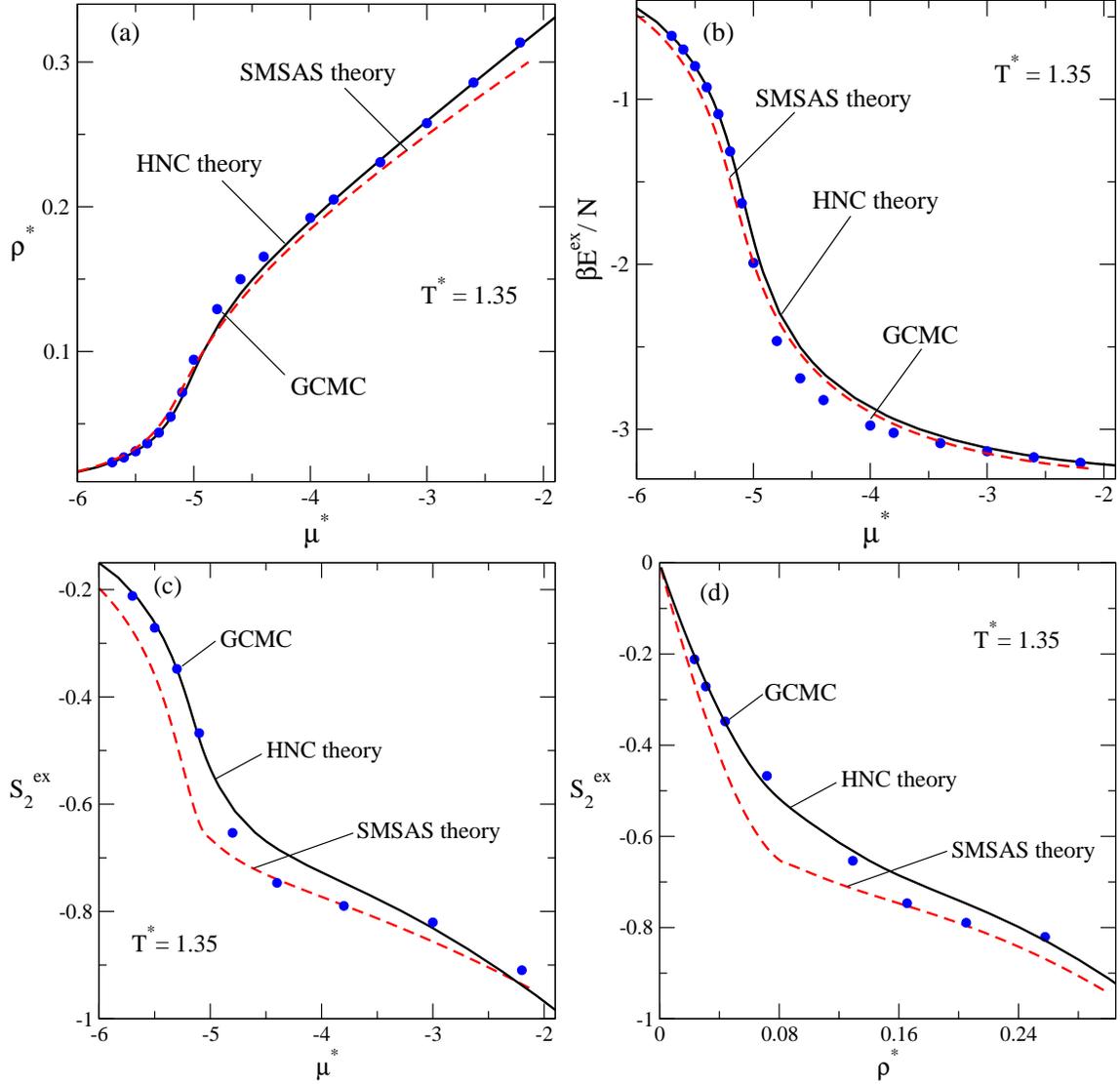


Fig. 18. Comparación de los resultados de modelado molecular GCMC (símbolos) y las aproximaciones teóricas SMSAS y HNC (línea discontinua y continua respectivamente) para las propiedades termodinámicas a $T^* = 1.35$. (a) Ecuación de estado en términos de la densidad como función de potencial químico total. (b) Dependencia de la energía interna de exceso como función de potencial químico. (c) Entropía reducida de exceso como función de potencial químico. (d) Entropía reducida de exceso como función de la densidad.

En las figuras posteriores se muestran las propiedades termodinámicas a $T^* = 1.2$, se aplica la aproximación SMSAS y los datos de la simulación computacional. En la Figura 19a se presenta la dependencia de la densidad como función del potencial químico. Notamos que a valores de $\mu^* < -4.5$ la aproximación SMSAS describe adecuadamente los datos del modelado molecular. Para $\mu^* > -4.5$ los datos teóricos subestiman los resultados GCMC.

En la Figura 19b se muestra la dependencia de la energía interna como función del potencial químico. Para bajos valores de potencial químico, observamos buena coincidencia entre los datos de la aproximación SMSAS de la simulación computacional. Al aumentar μ^* , los resultados teóricos subestiman los valores obtenidos por el modelado molecular. Aplicando esta aproximación obtenemos resultados en la zona donde la teoría HNC no converge, los resultados obtenidos en esta región concuerdan a los datos del modelado molecular.

En las Figuras 19c y 19d se muestran las dependencias de la entropía reducida de exceso como función del potencial químico y de la densidad, respectivamente. Observamos que a bajos valores de potencial químico y densidad los datos obtenidos a partir de SMSAS concuerdan con el modelado molecular y son en algunos aspectos mejores comparando con la HNC.

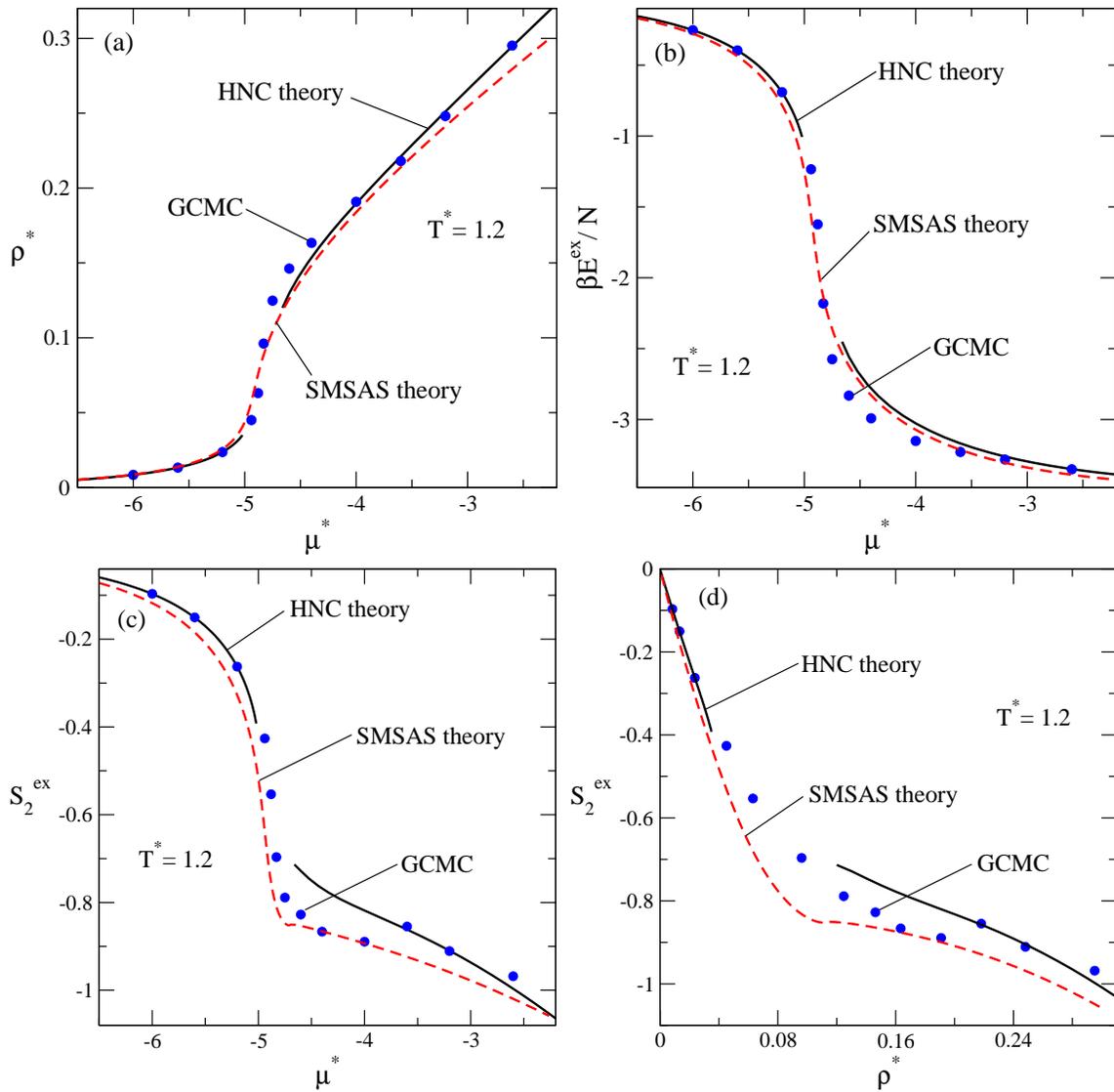


Fig. 19. Comparación de los resultados del modelado molecular GCMC (símbolos) y las aproximaciones teóricas SMSAS y HNC (línea discontinua y continua respectivamente) para las propiedades termodinámicas a $T^* = 1.2$. (a) Ecuación de estado en términos de la densidad como función de potencial químico total. (b) Dependencia de la energía interna de exceso como función de potencial químico. (c) Entropía reducida de exceso como función de potencial químico. (d) Entropía reducida de exceso como función de la densidad.

En la siguiente figura se analizan las propiedades termodinámicas a $T^* = 0.9$, se aplica la aproximación SMSAS y simulación computacional. Esta temperatura es subcrítica de acuerdo con los cálculos de Franzese. En la Figura 20a se presenta la dependencia de la densidad del fluido como función del potencial químico. Los datos de simulación muestran que el fluido se separa en dos fases, una gaseosa de baja densidad y otra más densa. Por otra parte, la teoría SMSAS da una sola curva que se caracteriza por su forma de S-tipo en el intervalo de potenciales químicos donde uno puede esperar una transición de fase vapor - líquido. A tal curva teórica se debe aplicar la construcción de Maxwell (regla de áreas iguales de ambos lados de la recta que corresponde al potencial químico de coexistencia). Un ejemplo de la línea para la construcción de Maxwell se muestra en la figura 20a.

Sin embargo, de antemano se observa que SMSAS no da las densidades de vapor y líquido correctas, por lo tanto no se desarrolla un programa numérico para obtenerlos.

Se observa que para valores de $\mu^* < -4.3$ los datos de la aproximación SMSAS y GCMC concuerdan para fase gaseosa. Para fase líquida, los datos de la teoría muestran discrepancia al compararlos con los datos del modelado molecular. Sin embargo, vale la pena mencionar que la aproximación SMSAS da resultados en la zona donde HNC y ZH no convergen, lo que significa que se debe seguir con los intentos para mejorar SMSAS para describir la transición de fase.

En la Figura 20b se presenta la energía interna como función del potencial químico. Para valores de potencial químico menores a -4.5 la aproximación SMSAS describe adecuadamente los datos del modelado molecular. Al elevar μ^* , los datos de la teoría subestiman los resultados GCMC. En las Figuras 20c y 20d se muestran las dependencias de la entropía reducida de exceso como función de potencial químico y de la densidad, respectivamente. Se puede observar que a valores de $\mu^* < -4.75$ y $\rho^* < 0.05$ los resultados GCMC y SMSAS coinciden. La teoría no es satisfactoria para describir la fase densa (líquida).

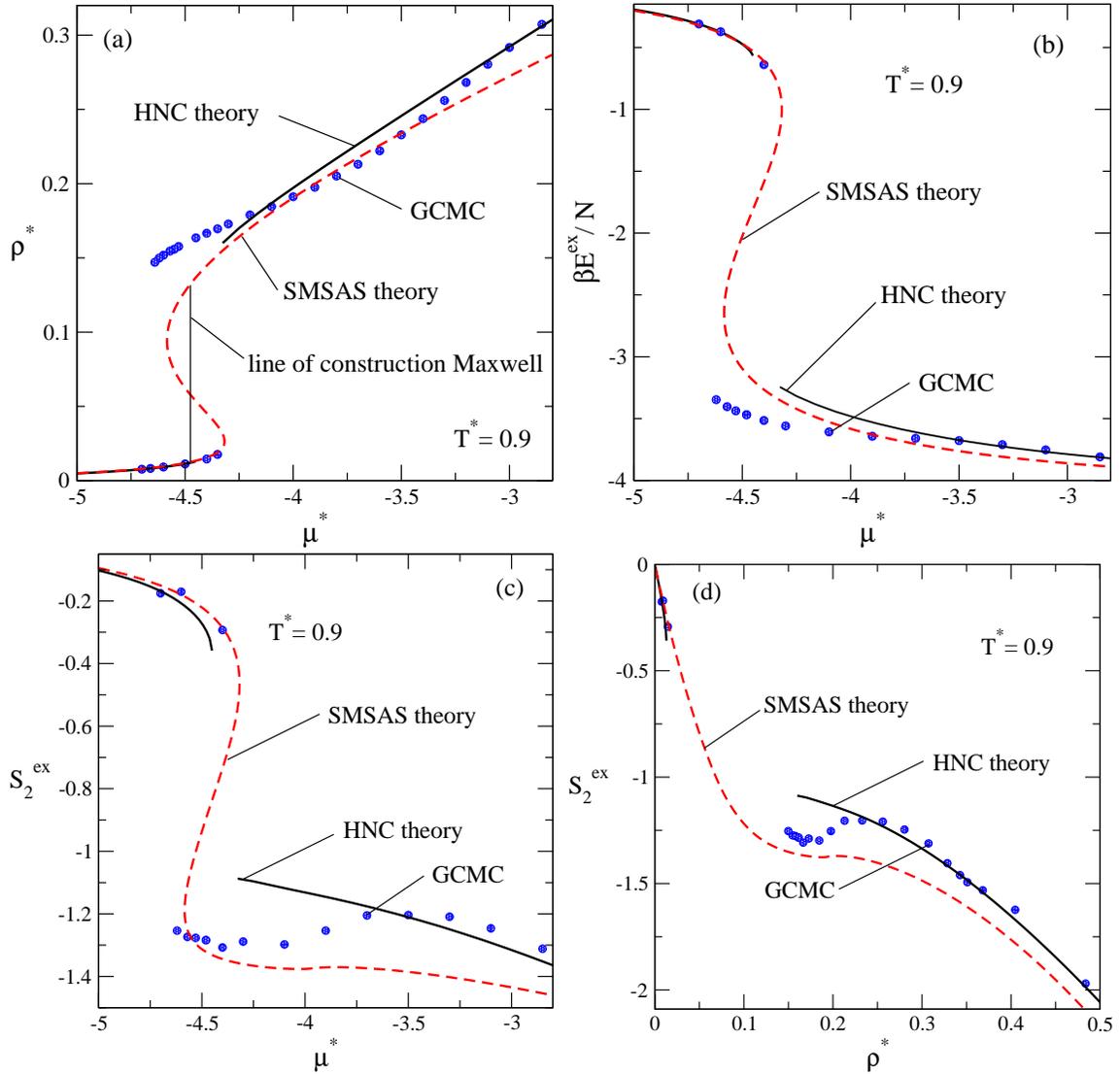


Fig. 20. Comparación de los resultados del modelado molecular GCMC (símbolos) y las aproximaciones teóricas SMSAS y HNC (línea discontinua y continua respectivamente) para las propiedades termodinámicas a $T^* = 0.9$. (a) Ecuación de estado en términos de la densidad como función del potencial químico total. (b) Dependencia de la energía interna de exceso como función del potencial químico. (c) Entropía reducida de exceso como función del potencial químico. (d) Entropía reducida de exceso como función de la densidad.

4.6. Propiedades termodinámicas obtenidos de la simulación computacional a temperaturas bajas.

La Figura 21 muestra el análisis de las propiedades termodinámicas calculados por GCMC a bajas temperaturas, por abajo de los puntos críticos líquido - vapor y en un caso de líquido - líquido.³⁴ En la figura 21a se muestra la densidad como función de potencial químico. Se realiza un gran conjunto de simulaciones para diferentes valores de potencial químico. Los resultados obtenidos para $T^* = 0.9$, $T^* = 0.7$ y $T^* = 0.6$ muestran un salto en la densidad, lo que comprueba que se observa la coexistencia líquido - vapor. Por un lado se realizan simulaciones desde bajos valores de potencial químico hasta llegar en el intervalo donde se presenta dicho salto. Después del salto se hacen simulaciones para más altos valores de potencial químico y más bajos potenciales químicos hasta que el sistema regresa al estado de vapor. Para obtener el punto de transición de fase se construyen líneas que se representan en la figura 21b, estas líneas describen el comportamiento de la presión reducida como función del potencial químico. La línea “a - b” representa el vapor, y la línea “c - d” muestra el estado líquido. Los cruces, es decir “e”, determinan la transición de fase líquido - vapor. También se puede determinar los estados estables y metaestables, en esta figura los estados estables de vapor y líquido se describen por las líneas “a - e” y “d - e”, respectivamente. Los estados metaestables son dados por las líneas “e - b” y “c - e”. Para encontrar la transición de fase líquido - líquido se usa la misma técnica. Con estos datos regresamos a la figura 21a y se marca con una línea el punto de la transición correspondiente. Así se puede obtener las densidades de la coexistencia.

En la figura 21c y 21d se muestran las dependencias de la energía interna de exceso como función de la densidad y potencial químico, respectivamente. En la figura 21c marcamos con estrellas los puntos que separan los estados estables y metaestables, para esto se usó las estimaciones de la densidad de la figura 21a. En la figura 21d se presentan las transiciones de fase y los estados estables y metaestables. En la figura 21e se muestra la entropía de exceso como función de la densidad. De igual manera, se determinaron los estados estables y metaestables. En la figura 21f y 21g se muestran las dependencias de la compresibilidad isotérmica como función de la densidad. En la figura 21f se muestra la separación de los estados estables y metaestables en la región del vapor, en la segunda figura se presenta la rama de los estados en el líquido. En

las figuras 21h y 21i se muestran las dependencias de la presión como función de la densidad y del potencial químico de exceso como función de potencial químico.

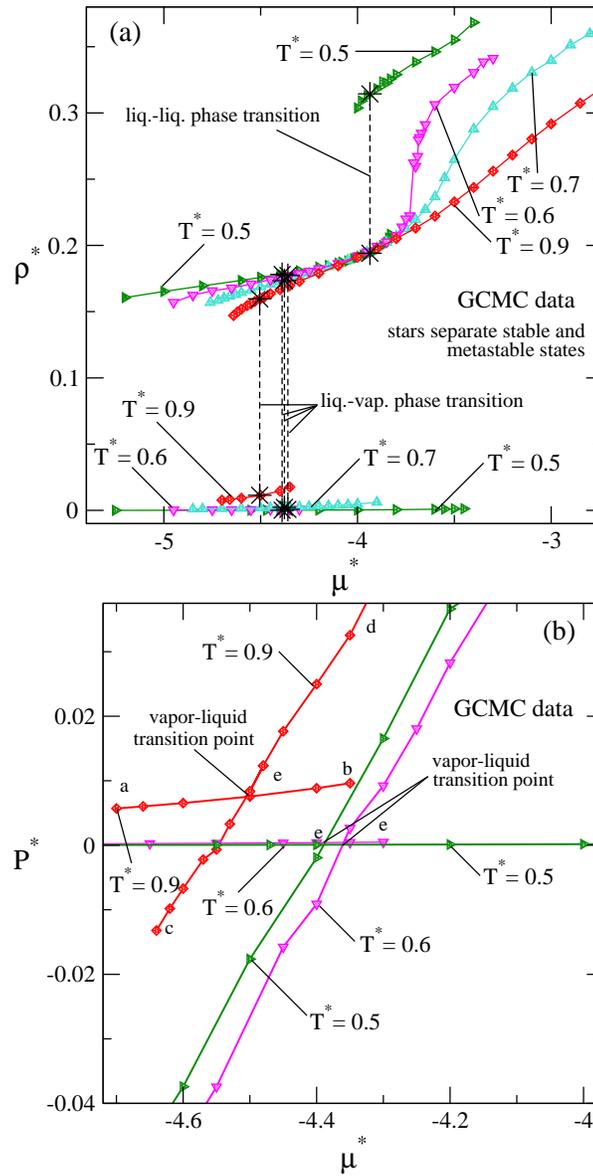


Fig. 21. Propiedades termodinámicas a temperaturas bajas, 0.9, 0.7, 0.6 y 0.5. Las líneas discontinuas son las transiciones de fase l-v y l-l y las estrellas grandes son la separación de los estados estables y metaestables. Los datos son obtenidos de los datos de GCMC. (a) Dependencia de la densidad como función de potencial químico. (b) Dependencia de la presión reducida como función de potencial químico.

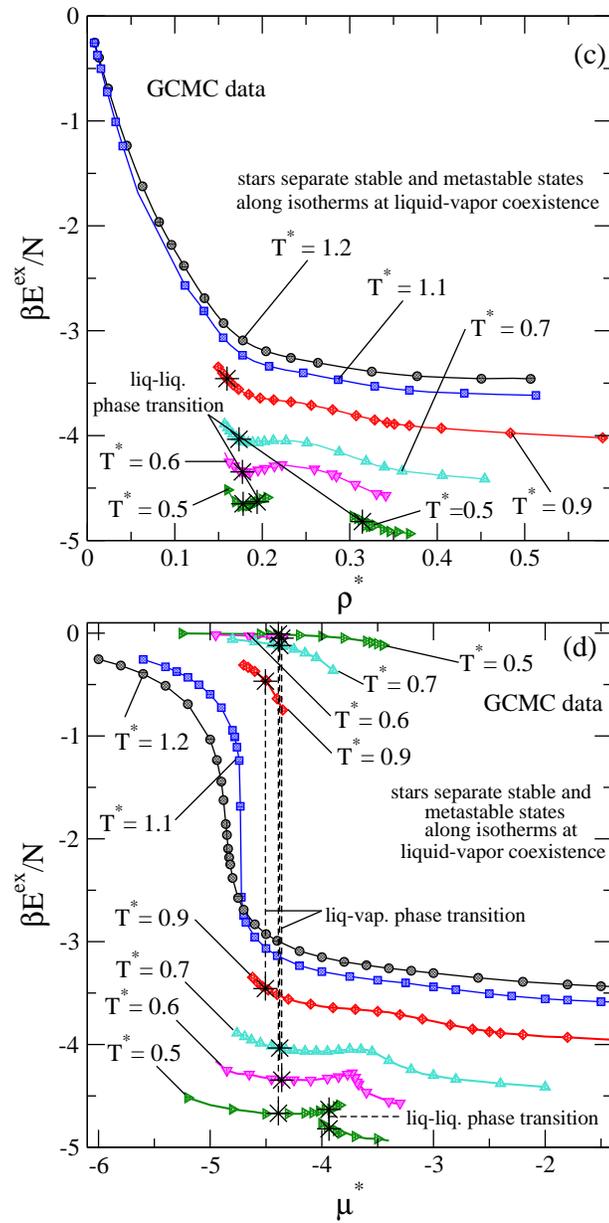


Fig. 21. Continuación. (c) Comportamiento de la energía interna de exceso como función de la densidad. (d) Energía interna de exceso como función de potencial químico.

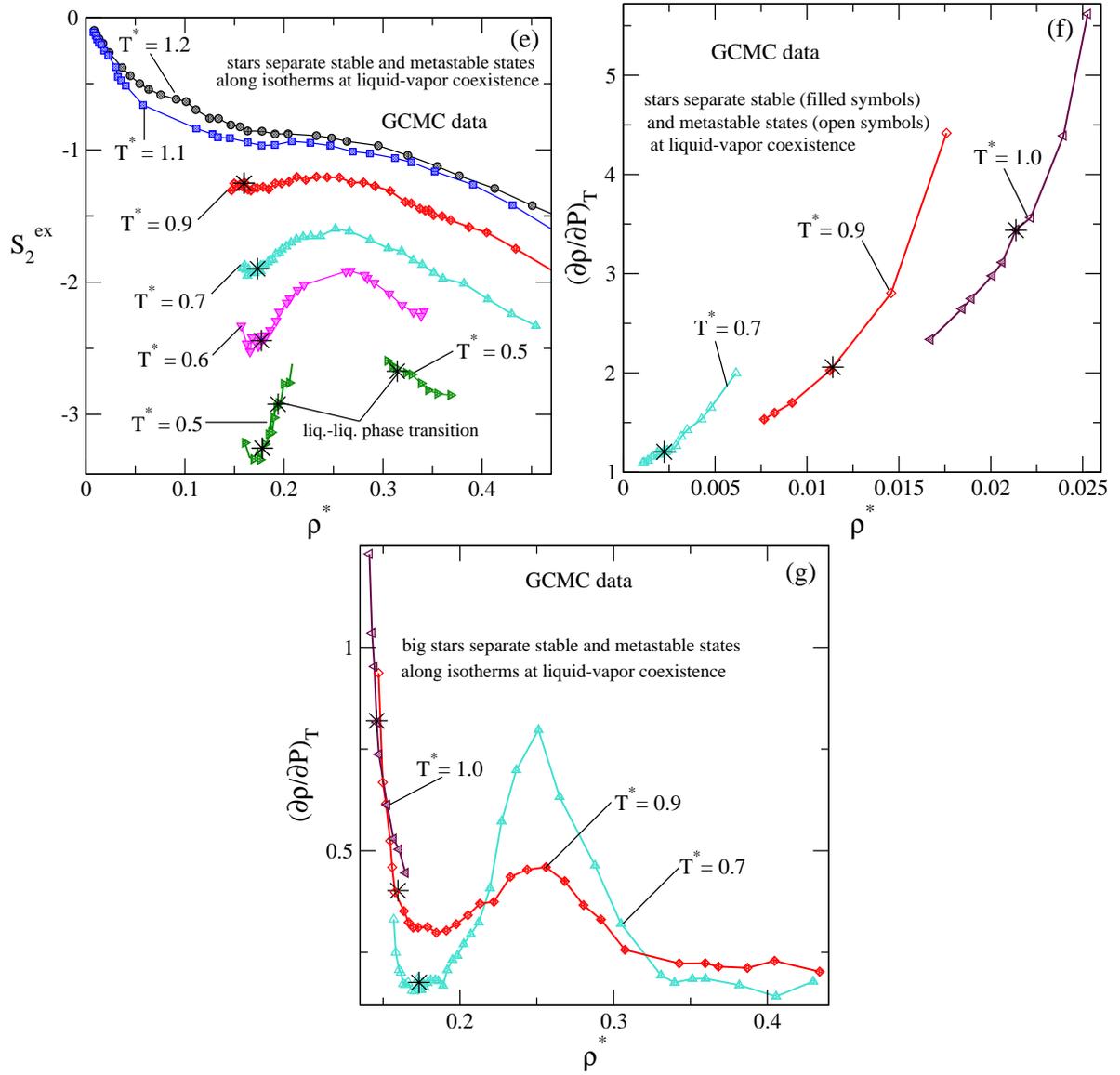


Fig. 21. Continuación. (e) Dependencia de la entropía reducida de exceso como función de la densidad. (f) Dependencia de compresibilidad isotérmica como función de la densidad a largo de rama de vapor. (g) Dependencia de la compresibilidad isotérmica como función de la densidad a largo de rama de líquido.

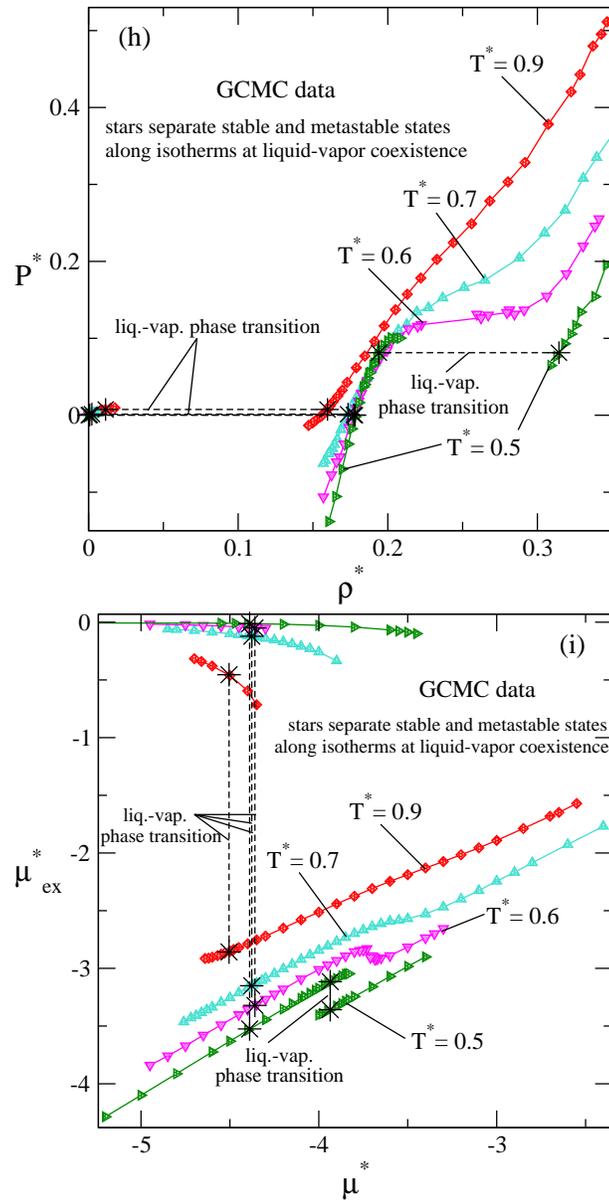


Fig. 21. Continuación. (h) Dependencia de la presión como función de la densidad. (i) Dependencia de potencial químico de exceso como función de potencial químico total.

Las estimaciones finales de las coexistencias líquido - vapor y líquido - líquido para las propiedades termodinámicas a diferentes temperaturas se muestran en la TABLA 2 y 3, y en la Figura 22. De los datos presentados en la figura se puede deducir la ubicación del punto crítico entre vapor y líquido, de otro punto crítico del tipo líquido - líquido, además de un punto triple.

TABLA 2. Estimaciones de la coexistencia líquido - vapor de presión, potencial químico, densidad, energía interna de exceso, entropía reducida de exceso, y compresibilidad isotérmica.

T^*	P^*	μ^*	ρ_{liq}^*	ρ_{vap}^*	$\frac{\beta E^{ex}}{N}_{liq}$	$\frac{\beta E^{ex}}{N}_{vap}$	S_{2liq}^{ex}	S_{2vap}^{ex}	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_{T_{liq}}$	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_{T_{vap}}$
1.0	0.0133	-4.6124	0.1458	0.0213	-0.7670	-3.1216	-1.0457	-4.6100	3.4385	0.8195
0.9	$7.5 \cdot 10^{-3}$	-4.5051	0.1597	0.0114	-3.4563	-0.4675	-1.2521	-0.2409	0.4020	2.0591
0.7	$1.46 \cdot 10^{-3}$	-4.3772	0.1734	$2.23 \cdot 10^{-3}$	-4.0345	-0.1202	-1.8988	-0.0895	0.1762	1.2051
0.6	$4.36 \cdot 10^{-4}$	-4.3594	0.1773	$7.5 \cdot 10^{-4}$	-4.3462	-0.0489	-2.4418	-0.0333	0.1209	1.082
0.5	$7.0 \cdot 10^{-5}$	-4.3892	0.1781	$9.2 \cdot 10^{-5}$	-4.6693	-0.0080	-3.2560	-0.0064	0.0663	1.0176

TABLA 3. Estimaciones de la coexistencia líquido - líquido de presión, potencial químico, densidad, energía interna de exceso, entropía reducida de exceso, y compresibilidad isotérmica.

T^*	P^*	μ^*	ρ_{liq2}^*	ρ_{liq1}^*	$\frac{\beta E^{ex}}{N}_{liq2}$	$\frac{\beta E^{ex}}{N}_{liq1}$	$S_{2,liq2}^{ex}$	$S_{2,liq1}^{ex}$	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_{T_{liq,2}}$	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_{T_{liq,1}}$
0.5	0.0812	-3.9360	0.3144	0.1941	-4.8199	-4.6317	-2.6733	-2.9223	0.1230	0.1375

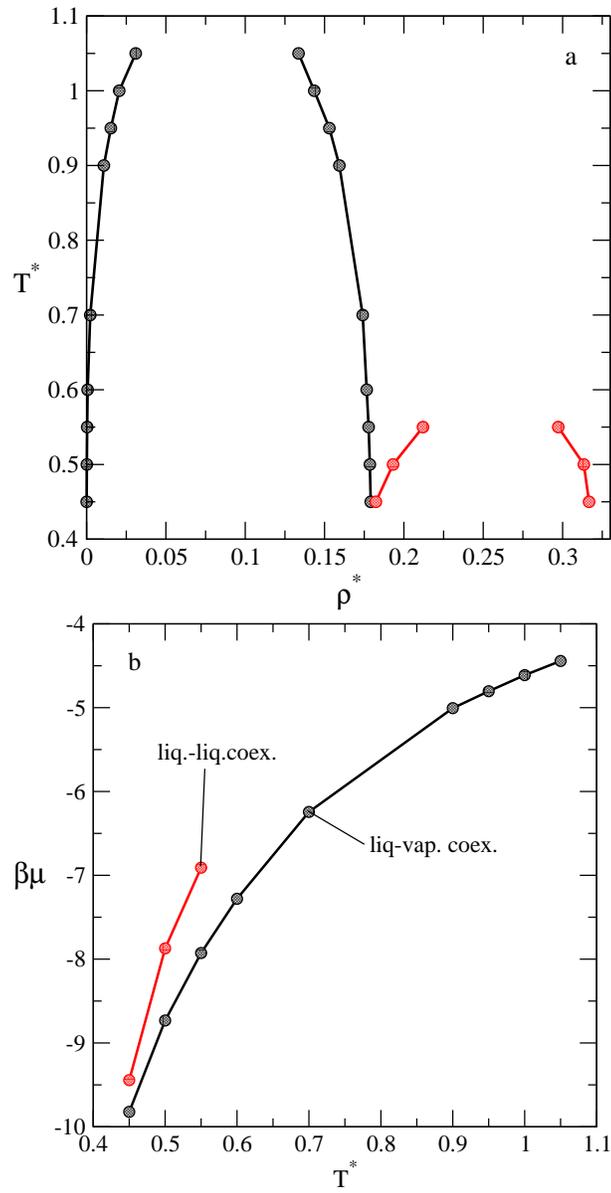


Fig. 22. Diagrama de fase en el plano densidad - temperatura (parte a) y en el plano temperatura - potencial químico (parte b). Se muestra una rama de coexistencia vapor - líquido y otra rama de coexistencia entre dos fases líquidas.

5. Conclusiones.

En este trabajo se estudió la estructura microscópica y las propiedades termodinámicas del fluido modelo *soft-core* propuesto por Franzese. Se usó el modelado molecular en ensamble gran canónico Monte Carlo y se aplicaron las ecuaciones integrales de teoría de líquidos con las aproximaciones HNC, ZH y SMSA (SMSAW y SMSAS). Los resultados obtenidos muestran el comportamiento de sistema, y además permiten comprobar la validez de los resultados de cada aproximación. Esto se logró con las comparaciones de los resultados de la simulación por computadora y de las aproximaciones.

Los datos teóricos HNC y ZH muestran precisión limitada. En particular, observamos que a altas temperaturas, superiores al punto crítico líquido-vapor, la aproximación HNC describe adecuadamente el comportamiento del fluido, mientras al acercarnos al punto crítico (en un cierto rango de densidad o potencial químico) la ecuación no converge. La aproximación ZH sólo converge a altas temperaturas, superiores a la transición de fase líquido-vapor, sin embargo los resultados describen perfectamente los datos del modelado molecular, tanto para la función de distribución par como para las propiedades termodinámicas. En ambas aproximaciones obtenemos resultados adecuados hasta la temperatura reducida $T^* = 1.3$ aproximadamente.

También se exploró la aproximación SMSA - versión SMSAW y SMSAS. Para SMSAW se obtuvieron resultados diferentes a los datos del modelado molecular GCMC en las propiedades termodinámicas. Por tal motivo se decidió usar otra división de potencial, SMSAS, en el cual se obtuvieron resultados más precisos al compararlo con los datos de GCMC. Se analizó la función de distribución y se obtuvieron mejores resultados en la teoría SMSAS. Sin embargo, ambas aproximaciones fallan en la región de la coexistencia líquido - vapor es decir, a bajas temperaturas. La aproximación SMSAS describe apropiadamente las propiedades termodinámicas en la región de temperaturas altas y la fase de vapor por abajo de la temperatura crítica.

Los resultados en la parte final de este trabajo fueron obtenidos por el modelado molecular. En particular, se realizaron estimaciones de la coexistencia líquido-vapor para un conjunto de temperaturas, se determinaron las regiones de los estados estables y metaestables en el plano densidad - potencial químico. A muy bajas temperaturas se descubrió la existencia de la transición de fase líquido - líquido, se estimaron los valores de las densidades de las dos fases

densas en coexistencia.

Esta tesis es novedoso y contribuye al desarrollo del conocimiento de modelos de fluidos con la interacción repulsiva suave a las distancias cortas. Los datos que se presentan en este trabajo son importantes porque por primera vez se muestra la ecuación de estado en términos de potencial químico, las transición de fase líquido - vapor y líquido - líquido en el plano potencial químico - densidad.

Este trabajo puede ser completado fijándose en el estudio completo de anomalías, por ejemplo: de la densidad como función de la presión, la capacidad calorífica como función de la densidad o potencial químico. Los cálculos preliminares en el intervalo de temperaturas más bajas al punto crítico líquido - líquido muestran que la anomalía de la densidad puede manifestarse tanto en la región del diagrama que corresponde a los estados metaestables como en la región estable. Las fluctuaciones de la presión en el ensamble gran canónico no permiten hacer una conclusión definitiva. Para poder lograrlo se debe desarrollar un programa de cálculo Monte Carlo en el ensamble isobárico, lo que puede ser el objetivo de un estudio futuro. Franzese demostró la presencia de la anomalía de la densidad para un modelo con corte de potencial, sin establecer la curva de coexistencia líquido - líquido debido a su metodología. Esta afirmación por ende no es la absoluta. En este trabajo se muestran las tres isothermas, fue muy complicado obtener una construcción confiable, las temperaturas que fueron calculados son: $T^* = 0.55$, 0.50 y 0.45. Posiblemente se debe realizar más cálculos de MC a temperaturas intermedias para construir el diagrama de fase más preciso. Sin embargo, esta tarea es muy difícil por el tiempo de cómputo. Sería deseable desarrollar una herramienta teórica para obtener los datos sobre el diagrama de fase, sin recurrir a los datos de las simulaciones por computadora.

Referencias

- [1] <http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>
- [2] C. J. Fennell, L. Li, and K. A. Dill, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 6936, (2012).
- [3] F. Franks, *Water, a Comprehensive Treatise*, Ed. Plenum Press: New York, 1973, Vol. 3.
- [4] <http://www.lsbu.ac.uk/water/explan4.html>
- [5] D. Liu, Y. Zhang, C. Chen, C. Mou, P. H. Poole, and S. Chen, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **104**, 9570 (2007).
- [6] J. Bernstein, *Polymorphism in Molecular Crystals*, Oxford University Press, Oxford, UK, 2002.
- [7] T. Loerting, K. Winkel, M. Seidl, M. Bauer, C. Mitterdorfer, P. H. Handle, C. G. Salzmann, E. Mayer, J. L. Finney, and D. T. Bowron, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 8783 (2011).
- [8] F. X. Prielmeier, E. W. Lang, R. J. Speedy, and H.-D. Ludemann, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1128 (1987).
- [9] C. A. Angell, E. D. Finch, and P. Bach, *J. Chem. Phys.* **65**, 3063 (1976).
- [10] Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, and K. Funakoshi, *Nature (London)*, **403**, 170 (2000).
- [11] G. Monaco, S. Falconi, W. A. Crichton, and M. Mezouar, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 255701 (2003).
- [12] D. J. Lacks, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4629 (2000).
- [13] H. Tanaka, R. Kurita, H. Mataka, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 025701 (2004).
- [14] M. Togaya, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2474 (1997).
- [15] Y. Waseda, *The Structure of Non-crystalline Materials*, (McGraw-Hill, New York, 1980)
- [16] Y. Waseda and S. Takeda, *Chin. J. Phys.* **31**, 225 (1993)

- [17] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon, Oxford, UK, 1987).
- [18] A. H. Narten and H. A. Levy, *J. Chem. Phys.* **55**, 2263 (1971).
- [19] Yu. E. Gorbatyi and Yu. N. Demyanets, *J. Struct. Chem.* **24**, 385 (1983).
- [20] P. Postorino, R. H. Tromp, M. A. Ricci, A. K. Soper, and G. W. Neilson, *Nature (London)* **366**, 669 (1993).
- [21] A. K. Soper, F. Bruni, and M. A. Ricci, *J. Chem. Phys.* **106**, 247 (1997).
- [22] Y. Iwai, Y. Koga, Y. Hata, H. Uchida, and Y. Arai, *Fluid Phase Equilib*, **104**, 403 (1995).
- [23] K. S. Shing, K. E. Gubbins, and K. Lucas, *Mol. Phys.* **65**(5), 1235 (1988).
- [24] J. W. Tom and P. G. Debenedetti, *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 2118 (1993).
- [25] F. Munoz, T. W. Li, and E. H. Chimowitz, *AIChE J.* **41**, 389 (1995).
- [26] D. W. Ball, *Fisicoquímica*, (México, Thomson, 2004).
- [27] O. Pizio, H. Dominguez, Yu. Duda, S. Sokolowski, *J. Chem. Phys.*, **130**, 174504 (2009).
- [28] A. Barros de Oliveira, P. A. Netz, T. Colla and M. C. Barbosa, *J. Chem. Phys.*, **124**, 084505 (2006).
- [29] A. Barros de Oliveira, P. A. Netz, T. Colla and M. C. Barbosa, *J. Chem. Phys.*, **125**, 124503 (2006).
- [30] A. Barros de Oliveira, G. Franzese, P. A. Netz and M. C. Barbosa, *J. Chem. Phys.*, **128**, 064901 (2008).
- [31] J. Nuñez da Silva, E. Salcedo, A. Barros de Oliveira, and M. C. Barbosa, *J. Chem. Phys.*, **133**, 244506 (2010).
- [32] E. Lomba, N. G. Almarza, C. Martín, C. McBride, *J. Chem. Phys.*, **126**, 244510 (2007).
- [33] E. A. Jagla, *Phys. Rev. E*, **58**, 1478 (1998).

- [34] G. Franzese, *J. Molec. Liq.*, **136**, 267-273 (2007).
- [35] E. A. Jagla, *Phys. Rev. E*, **63**, 061509 (2001).
- [36] E. A. Jagla, *Phys. Rev. E*, **63**, 061501 (2001).
- [37] E. A. Jagla, *J. Chem. Phys.*, **111**, 8980 (1999).
- [38] E. A. Jagla, *J. Chem. Phys.*, **110**, 451 (1999).
- [39] P. Vilaseca and G. Franzese, *J. Chem. Phys.*, **133**, 084507 (2010).
- [40] S. A. Egorov, *J. Chem. Phys.*, **129**, 024514 (2008).
- [41] W. Rzyzko, O. Pizio, A. Patrykiewicz and S. Sokolowski, *J. Chem. Phys.*, **129**, 124502 (2008).
- [42] O. Pizio, H. Dominguez, L. Pusztai and S. Sokolowski, *Physica A: Stat. Mech. and its applications*, **388**, 2278-2288 (2009).
- [43] W. Rzyzko, A. Patrykiewicz, S. Sokolowski and O. Pizio, *J. Chem. Phys.*, **132**, 164702 (2010).
- [44] A. Walther, A.H.E. Muller, *Soft Matter*, **4**, 663 (2008).
- [45] S. A. Egorov, *J. Chem. Phys.*, **134**, 234509 (2011).
- [46] B. J. Berne, J. D. Weeks, and R. H. Zhou, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **60**, 85 (2009).
- [47] L. R. Pratt, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **53**, 409 (2002).
- [48] L. R. Pratt and D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, **67**, 3683 (1977).
- [49] M. Makowski, C. Czaplewski, A. Liwo, and H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem. B* **114**, 993 (2010).
- [50] M. U. Hammer, T. H. Anderson, A. Chaimovich, M. S. Shell, and J. Israelachvili, *Faraday Discuss.* **146**, 1 (2010).
- [51] J. Mittal, J. R. Errington, and T. M. Truskett, *J. Chem. Phys.* **125**, 076102 (2006).

- [52] A. E. Rodríguez y R. E. Caligaris, *Teoría estadística de fluidos simples en equilibrio* (Washington, D. C. 1987).
- [53] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthal and E. G. de Azevedo, *Termodinámica Molecular de los equilibrios de fases* (Madrid, Prentice Hall 2000).
- [54] L. Pusztai, O. Pizio, and S. Sokolowski, *J. Chem. Phys.*, **129**, 184103 (2008).
- [55] J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of simple liquids* (Elsevier, London, 2006).
- [56] J. M. J. van Leeuwen, J. Groenvelde, and J. De Boer, *Physica* (Amsterdam), **25**, 792 (1959).
- [57] J. K. Percus and G. J. Yevick, *Phys. Rev.* **110**, 1 (1958).
- [58] J. Chihara, *Progr. Theor. Phys.* **50**, 409 (1973).
- [59] W. G. Madden and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **72**, 4208 (1980).
- [60] G. Zerah and J. P. Hansen, *J. Chem. Phys.*, **84**, 2336 (1986).
- [61] F. J. Rogers and D. A. Young, *Phys. Rev. A*, **30**, 999 (1984).
- [62] J. L. Lebowitz and J. K. Percus, *Phys. Rev.*, **144**, 251 (1966).
- [63] L. Verlet, *Mol. Phys.*, **41**, 183 (1980).
- [64] G. A. Martynov and G. N. Sarkisov, *Mol. Phys.*, **49**, 1495 (1983).
- [65] P. Ballone, G. Pastore, G. Galli, and D. Gazzillo, *Mol. Phys.*, **59**, 275 (1986).
- [66] L. L. Lee, *J. Chem. Phys.*, **97**, 8606 (1992).
- [67] J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **54**, 4931 (1970).
- [68] W. P. Krekelberg, J. Mittal, V. Ganesan, and T. M. Truskett, *Phys. Rev. E* **77**, 041201 (2008).
- [69] A. Baranyai and D. J. Evans, *Phys. Rev. A*, **40**, 3817 (1989).
- [70] G. Sarkisov and E. Lomba, *J. Chem. Phys.*, **122**, 214504 (2005).

- [71] J. R. Errington, T. M. Truskett, and J. Mittal, *J. Chem. Phys.* **125**, 244502 (2006)
- [72] S. N. Chakraborty and C. Chakravarty, *J. Chem. Phys.* **124**, 014507 (2006).
- [73] E. Lomba, M. Alvarez, L. L. Lee, N. G. J. Almarza, *J. Chem. Phys.* **104**, 4180 (1996).
- [74] Y. Duda, O. Pizio and S. Sokolowski, *J. Phys. Chem. B* **108**, 19442 (2004).