



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE  
SISTEMAS PEQUEÑOS CONFINADOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
FÍSICO

PRESENTA:  
ALDO ALBERTO BATA MÁRQUEZ

DIRECTOR DE TESIS:  
DR. FRANCOIS ALAIN LEYVRAZ WALTZ



2008



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.

FACULTAD DE CIENCIAS



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

División de Estudios Profesionales

**ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ**  
Jefe de la División de Estudios Profesionales  
Facultad de Ciencias  
P r e s e n t e .

Por este medio hacemos de su conocimiento que hemos revisado el trabajo escrito titulado:

**"Propiedades termodinámicas de sistemas pequeños confinados"**

realizado por **Batta Márquez Aldo Alberto**, con número de cuenta **097109767**, quien opta por titularse en la opción de **Tesis** en la licenciatura en **Física**. Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Propietario Dr. Mariano López de Haro

Tutor(a)  
Propietario Dr. Francois Alaín Leyvraz Waltz

Propietario Dr. Víctor Manuel Romero Rochín

Suplente Dr. Hernán Larralde Ridaura

Suplente Dr. Thomas Henry Seligman Schurch

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Ciudad Universitaria, D.F., a 26 de noviembre del 2007.  
**LA COORDINADORA DEL COMITÉ DE TITULACIÓN  
DE LA LICENCIATURA EN FÍSICA**

M. EN C. ALICIA ZARZOSA PÉREZ  
FACULTAD D. CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Señor sinodal: antes de firmar este documento, solicite al estudiante que le muestre la versión digital de su trabajo y verifique que la misma incluya todas las observaciones y correcciones que usted hizo sobre el mismo.

1. Datos del alumno  
Batta  
Márquez  
Aldo Alberto  
56950578  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
09710976-7
2. Datos del tutor  
Dr.  
Francois Alain  
Leyvraz  
Waltz
3. Datos del sinodal 1  
Dr.  
Mariano  
López  
de Haro
4. Datos del sinodal 2  
Dr.  
Victor Manuel  
Romero  
Rochin
5. Datos del sinodal 3  
Dr.  
Hernán  
Larralde  
Ridaura
6. Datos del sinodal 4  
Dr.  
Thomas Henry  
Seligman  
Schurch
7. Datos del trabajo escrito  
Propiedades termodinámicas de sistemas pequeños confinados  
76 p  
2008

# Agradecimientos

Antes que nada quiero agradecerle a mi mamá, Mary, por su apoyo incondicional y por ser la mejor mamá que alguien podría tener.

A mi hermano Alex, por siempre estar ahí para ayudarme y de paso molestarme, pero siempre de la manera más cariñosa.

A mi papá, por su apoyo y cariño, y a mis hermanos, Brenda y Diego, por alegrarme cada que nos vemos.

A Francois, por haberme tenido la paciencia necesaria para sacar esta tesis adelante.

A Thomas Seligman, Francois Leyvraz y Luis Benet, por esos buenos cursos que me dieron en la facultad y por su apoyo durante mi carrera.

A Victor Romero, Mariano López, Hernán Larralde y Thomas Seligman, por ayudarme a hacer de esta tesis un mejor trabajo.

A mis amigos Sergio, Mau, Abel, Daniel, Silvia, Claudia, Laura, Karel, Ángel, Gaby y los que me faltan, por todos los buenos ratos que pasamos en la universidad, por su amistad y por hacerme sentir como parte de otra familia.

A mis amigos y compañeros de la maestría, Eva, Claudio, Rut, Chucho, Fer, Yaxkin, Toño, etc. Gracias por brindarme su amistad y por los momentos tan divertidos. Ojalá tengamos muchos más.

# Índice general

<b>Introducción</b>	<b>III</b>
<b>1. Propiedades termodinámicas de un sistema</b>	<b>1</b>
1.1. Obtención de las principales propiedades termodinámicas . . . . .	2
1.2. Estabilidad y transiciones de fase . . . . .	4
1.2.1. Condiciones de estabilidad . . . . .	4
1.2.2. Transiciones de fase . . . . .	11
<b>2. Propiedades termodinámicas de un sistema pequeño confinado</b>	<b>16</b>
2.1. Propiedades termodinámicas a altas temperaturas . . . . .	19
2.2. Transición de fase en un sistema pequeño confinado . . . . .	27
2.2.1. Análisis de histogramas de energías cinéticas . . . . .	33
2.2.2. Criterios de estabilidad . . . . .	44
2.2.3. Análisis de Fourier de las velocidades . . . . .	49

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	III
<b>Conclusiones</b>	<b>59</b>
<b>Apéndice</b>	<b>61</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>71</b>

# Introducción

Cuando se habla de las propiedades termodinámicas de un sistema, generalmente se tiene en mente un sistema macroscópico. Sin embargo, es posible determinar estas propiedades en sistemas que no se encuentran dentro del límite termodinámico ( $V \rightarrow \infty |_{N/V, \mu=cte}$ ). Esto se muestra en la formulación planteada por Gross y Votyakov [1], que permite que los sistemas no cumplan con estas condiciones para determinar sus propiedades termodinámicas y termo-estadísticas.

A pesar de que en este trabajo no se utiliza el enfoque basado en el ensemble microcanónico visto en [1] para la descripción de sistemas fuera del límite termodinámico, se verá cómo al estudiar las propiedades dinámicas de un sistema de este tipo pueden obtenerse algunas propiedades termodinámicas que caracterizan el comportamiento general del sistema. Para obtener propiedades tales como la temperatura  $T$ , la presión  $P$ , el volumen  $V$  y la energía interna  $U$  del sistema, es necesario asegurarse de que el mismo se encuentra en equilibrio termodinámico. Esto se logra dejando evolucionar el sistema durante un periodo de tiempo suficientemente largo, y al tratarse de un sistema cerrado, debe cumplirse la conservación de la energía en el mismo.

En este trabajo se estudiarán numéricamente, a partir de la solución de las ecuaciones de movimiento del sistema, las propiedades termodinámicas y el comportamiento de un sistema formado por 20 partículas idénticas que interactúan y que se encuentran confinadas por un potencial externo. Este potencial evita que se muevan libremente en todo el espacio y delimita un espacio fase en el que se desarrolla la dinámica las mismas. Se verá cómo algunas propiedades termodinámicas se relacionan con propiedades dinámicas del sistema. Tal es el caso de la temperatura, que está vinculada con la

energía cinética. De igual manera se estudiará la posible existencia de una transición de fase al enfriar el sistema, utilizando las condiciones de estabilidad y diferentes métodos de análisis de la dinámica de las partículas, que van desde histogramas de velocidades hasta transformadas de Fourier de las velocidades de cada una de las partículas.

En el primer capítulo se plantearán las propiedades termodinámicas del sistema que nos interesa encontrar y cómo calcularlas a partir de propiedades dinámicas que se pueden conocer. De igual manera se dedica una sección al estudio de las condiciones de estabilidad, cuyo análisis puede arrojar evidencia de una transición de fase en el sistema.

Por otra parte, en el capítulo 2 se presentan las características principales del sistema a estudiar y los resultados obtenidos de la simulación numérica de su evolución dinámica, de donde fueron obtenidas sus principales propiedades termodinámicas. La primera sección del último capítulo estudia al sistema cuando la que las interacciones entre las partículas no juegan un papel importante y a una energía total  $U$  fija. Mientras que en la segunda sección se disminuye su temperatura gradualmente, y por lo tanto su energía total, hasta el punto en que las interacciones entre las partículas juegan un papel importante.

# Capítulo 1

## Propiedades termodinámicas de un sistema

Como sabemos, un sistema puede ser caracterizado por medio de ciertas propiedades que determinan su comportamiento general. La cantidad y tipo de propiedades dependen del tipo de observación que se haya establecido para el análisis del mismo. En la termodinámica, el enfoque utilizado es el macroscópico, el cual establece propiedades termodinámicas tales como la temperatura  $T$ , la presión  $P$ , el volumen  $V$ , la energía  $U$ , la energía libre de Helmholtz  $F$  o la densidad  $\rho$  entre otras.

Típicamente, para que se puedan observar estas propiedades termodinámicas en un sistema, éste debe cumplir con ser de carácter macroscópico y estar dentro del límite termodinámico, es decir, si  $N$  es el número de partículas que componen al sistema, entonces  $N \approx 10^{23}$ . Sin embargo, se ha demostrado que no es necesario que un sistema se encuentre dentro del límite termodinámico para que muestre propiedades termodinámicas como temperatura, presión y en ciertos casos hasta transiciones de fase [1].

Este tipo de fenómenos se ha observado en el área de física nuclear, en donde los sistemas estudiados son pequeños, es decir, se encuentran fuera del límite termodinámico y se han hecho una gran variedad de trabajos en los que se muestran las propiedades termodinámicas de este tipo de sistemas.

En este trabajo, se estudiarán las propiedades termodinámicas de un sistema clásico compuesto por partículas idénticas puntuales que interactúan y que se encuentran bajo la acción de un potencial externo. La forma en que dichas propiedades se obtienen en este tipo de sistemas será vista en éste capítulo para posteriormente analizar los datos obtenidos de la simulación de nuestro sistema.

## 1.1. Obtención de las principales propiedades termodinámicas

En primer lugar, la energía interna  $U$  de un sistema clásico compuesto por partículas idénticas puntuales que interactúan y que se encuentran bajo la acción de un potencial externo, está dada por la suma de la energía cinética  $K$  de cada una de las partículas, la energía del potencial externo  $V_{ext}$  que actúa sobre ellas y la energía del potencial de interacción  $V_{int}$ .

$$U = K + V = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \mathbf{v}_i^2 + V_{ext} + V_{int} \quad (1.1)$$

Por otra parte, la temperatura se puede asociar a la energía cinética promedio de las partículas  $\bar{\epsilon}_c = \frac{1}{2} m \bar{v}^2$ , por medio del teorema de equipartición de energía de Boltzmann. Este nos dice que por cada término cuadrático en el Hamiltoniano del sistema, tendremos una aportación a la energía del mismo, de magnitud  $\frac{1}{2} k_B T$ . Es decir, si  $\mathbf{v}_i^2$  es la magnitud al cuadrado de la velocidad de la partícula  $i$ , entonces, en un sistema de  $N$  partículas en dos dimensiones, se tienen dos términos cuadráticos por cada partícula, que corresponden a la magnitud de la velocidad  $\mathbf{v}_i^2 = v_{ix}^2 + v_{iy}^2$ . Estos términos cuadráticos aportarán cada uno la cantidad de energía  $\frac{1}{2} k_B T$ , resultando en una energía promedio del sistema de:

$$\bar{\epsilon} = N k_B T \quad (1.2)$$

Donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura del sistema. Por lo tanto, en el caso en que los demás términos del Hamiltoniano no aportan una cantidad de energía considerable al sistema, se puede decir que ésta es la energía cinética promedio del sistema  $\bar{\epsilon}_c$  y que se relaciona con la temperatura  $T$  de acuerdo a la ecuación (1.2).

Ahora, para definir el volumen del sistema es necesario encerrarlo en una caja rígida, cuyo tamaño se conozca y se pueda variar. Pero si en lugar de tener una caja rígida que lo encierre se tiene un potencial externo y no rígido confinándolo, el volumen del mismo no puede ser definido, al menos no de una manera convencional, ya que el espacio en el que se mueven las partículas varía y depende del potencial de confinamiento [3]. A pesar de esto, se puede tener una idea del espacio en el que se mueve el sistema midiendo la distancia promedio de las partículas a su centro de masa, que es de alguna manera proporcional al volumen  $V$  del sistema.

Debido a la incapacidad de definir con exactitud el volumen  $V$  de nuestro sistema, se tiene la misma complicación al intentar definir la presión  $P$  del mismo, para la cual se necesita la fuerza por unidad de área sobre las partículas debida al potencial externo  $V_{ext}$ . Puede obtenerse información de la presión del sistema si se analiza el comportamiento del potencial externo, ya que de éste depende directamente la fuerza que se ejerce sobre las partículas. Entre mayor sea el valor del potencial, mayor será la presión en el sistema y viceversa. Sin embargo para conocer completamente el comportamiento de la presión  $P$ , necesitamos la fuerza externa por unidad de área sobre las partículas, que depende también del valor del volumen  $V$  en el que está contenido el sistema, el cual no podemos conocer con exactitud.

Ahora, dado que las transiciones de fase son muy importantes en la caracterización de un sistema, es necesario estudiar un poco la teoría detrás de ellas para poder describir cómo y cuándo ocurren estos fenómenos. Para esto describiremos las condiciones de estabilidad necesarias en un sistema en equilibrio termodinámico y veremos que una falla en el cumplimiento de estas condiciones nos lleva a una transición de fase.

## 1.2. Estabilidad y transiciones de fase

La teoría termodinámica de las transiciones de fase se origina a partir de los conceptos termodinámicos generales de equilibrio y estabilidad. La estabilidad de un sistema se alcanza cuando se mantienen sus parámetros fijos y el principio de aumento de la entropía puede ser utilizado para seleccionar y clasificar los estados de equilibrio y consecuentemente, las posibles fases del sistema.

A partir de este principio se pueden obtener ecuaciones, que dependen de las variables termodinámicas, de las cuales es posible deducir las condiciones generales para el equilibrio y estabilidad de un sistema termodinámico. A continuación veremos brevemente las condiciones necesarias para la estabilidad de un sistema termodinámico para más tarde considerar inestabilidades o fallas en el criterio de estabilidad que se pueden interpretar como transiciones de fase.

### 1.2.1. Condiciones de estabilidad

El principio de máxima entropía nos dice que a energía constante se cumple que  $dS = 0$  y además  $d^2S < 0$ . La primera condición implica que la entropía es un valor extremo, mientras que la segunda nos indica que en particular se trata de un máximo. También veremos que este principio nos indica la estabilidad de algún estado de equilibrio determinado.

Para definir la estabilidad consideremos dos subsistemas idénticos, cada uno con una entropía  $S = S(U, V, N)$  separados por una pared totalmente restrictiva. Supongamos también que la dependencia de la entropía de cada subsistema respecto a la energía es cualitativamente como se muestra en la figura 1.1. Ahora, si tomamos una cantidad de energía  $\Delta U$  de un subsistema y la transferimos al otro, la entropía total habrá cambiado de su valor inicial  $2S(U, V, N)$  a  $S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N)$  y si la entropía de cada subsistema tiene la forma mostrada en la figura 1.1, la entropía resultante será mayor que la inicial.

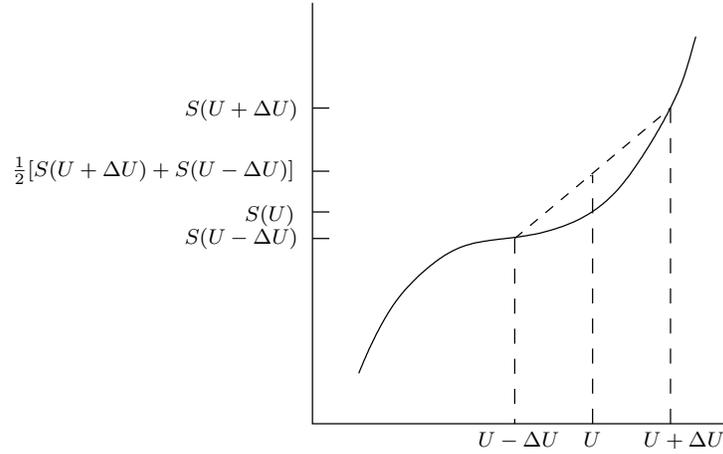


Figura 1.1: La entropía promedio aumenta debido a la transferencia de energía entre los dos subsistemas; dicho sistema es inestable

Por lo tanto, si se retirara la restricción adiabática entre los subsistemas, la energía fluiría espontáneamente a través de la pared y uno de los subsistemas aumentaría su energía y temperatura a expensas del otro, lo que crearía una inhomogeneidad en el sistema. Dicha pérdida de homogeneidad es indicación de una transición de fase.

Entonces para una relación fundamental  $S(U, V, N)$  convexa, la entropía total aumenta debido a una transferencia de energía entre los dos subsistemas; dicho sistema es inestable y de aquí puede deducirse que para que este sistema sea estable, la entropía debe tener curvatura cóncava. Lo que se reduce a:

$$S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N) \leq 2S(U, V, N) \quad (1.3)$$

Esta condición nos dice que la entropía del sistema ya se encuentra en su valor máximo y que no cambiará de manera espontánea.

Ahora, si  $\Delta U \rightarrow 0$  entonces esta condición se vuelve local y se reduce a su forma diferencial:

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V, N} \leq 0 \quad (1.4)$$

De igual manera, si en lugar de tomar la energía del sistema hubiéramos tomado su volumen, se cumpliría la misma condición que en (1.3) pero intercambiando  $U$  por  $V$ . Esto nos lleva a:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} \leq 0 \quad (1.5)$$

Entonces para que el sistema sea estable, la ecuación fundamental debe cumplir con estas condiciones de concavidad. Por lo que en el caso del subespacio de tres dimensiones generado por  $S$ ,  $U$  y  $V$ , la condición global de estabilidad requiere que la superficie de entropía  $S(U, V, N)$  se encuentre siempre por debajo de sus planos tangentes, es decir, para  $\Delta U$  y  $\Delta V$  arbitrarios:

$$S(U + \Delta U, V + \Delta V, N) + S(U - \Delta U, V - \Delta V, N) \leq 2S(U, V, N) \quad (1.6)$$

Lo cual resulta en la siguiente condición de estabilidad local:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2 \geq 0 \quad (1.7)$$

Las condiciones locales de estabilidad (1.4), (1.5) y (1.7) son condiciones más débiles que la impuesta por (1.6), el sistema requiere cumplir todas ellas para asegurar su estabilidad.

Ahora, antes de ver las implicaciones físicas de estas condiciones de estabilidad es necesario conocer las condiciones análogas para los potenciales termodinámicos, que podrán ser de utilidad en este trabajo.

Para esto comencemos reformulando el criterio de estabilidad para la representación de la energía, en donde el principio de máxima entropía se traduce en un principio de mínima energía, es decir, cuando la entropía es máxima la energía del sistema es mínima. Entonces la concavidad de la superficie de entropía es reemplazada por la convexidad de la superficie de energía.

En otras palabras, la superficie de energía estable se encuentra por encima de sus planos tangentes:

$$U(S + \Delta S, V + \Delta V, N) + U(S - \Delta S, V - \Delta V, N) \geq 2U(S, V, N) \quad (1.8)$$

Y las condiciones de convexidad son:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{N,V} \geq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{N,S} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{N,S} \geq 0 \quad (1.9)$$

Mientras que para variaciones conjuntas de  $V$  y  $S$  se tiene:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 \geq 0 \quad (1.10)$$

Entonces, para que el sistema sea estable se requiere que cumpla con las condiciones de estabilidad local mostradas en (1.9) y (1.10). Es a partir de estas condiciones que veremos qué sucede con la transformada de Legendre de la energía  $U(S, V, N)$  respecto a  $S$ , es decir, el potencial de Helmholtz.

Para esto es necesario utilizar la siguiente propiedad de la transformada de Legendre:

Sea  $\mathcal{U}(P) = U(X) - XP$  la transformada de Legendre de  $U = U(X)$  respecto a  $X$ , entonces si definimos:

$$P = -\frac{\partial U}{\partial X} \quad X = \frac{\partial \mathcal{U}(P)}{\partial P} \quad (1.11)$$

Se cumple que:

$$\frac{\partial X}{\partial P} = -\frac{\partial^2 \mathcal{U}(P)}{\partial P^2} = \frac{1}{\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}} \quad (1.12)$$

Por lo tanto, como  $\frac{\partial^2 \mathcal{U}(P)}{\partial P^2}$  es el negativo del signo de  $\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}$ , se tiene que si  $U$  es una función convexa de  $X$  entonces  $\mathcal{U}(P)$  es una función cóncava de  $P$ .

De esta manera, dado que la energía libre de Helmholtz  $F$  es la transformada de Legendre de  $U$  respecto a  $S$ , esto implica que  $F = F(T, V, N)$  es una función cóncava de  $T = \frac{\partial U}{\partial S}$ . Por otra parte,  $F = F(T, V, N)$  es una función convexa de  $V$  y  $N$  ya que no se hizo transformada de Legendre respecto a esas variables.

Entonces, se tiene que las condiciones de estabilidad para el potencial de Helmholtz se convierten en:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} \geq 0 \quad (1.13)$$

Mientras que para la entalpía y el potencial de Gibbs se tiene que:

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{P,N} \geq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_{S,N} \leq 0 \quad (1.14)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,N} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{T,N} \leq 0 \quad (1.15)$$

En resumen, para  $N$  constante los potenciales termodinámicos (la energía y sus transformadas de Legendre) son funciones convexas de sus variables extensivas y funciones cóncavas de sus variables intensivas.

A partir de estas condiciones de estabilidad podemos encontrar consecuencias físicas muy importantes al hacer uso de algunas relaciones conocidas. Por ejemplo, a partir de la condición de estabilidad local de la entropía respecto a la energía se obtiene que:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V,N} = -\frac{1}{NT^2 c_v} \quad (1.16)$$

Esto nos indica que la capacidad calorífica molar del sistema a volumen constante  $c_v$  debe ser positiva en un sistema estable.

Por otra parte la convexidad del potencial de Helmholtz nos dice que:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{1}{Vk_T} \quad (1.17)$$

Entonces la compresibilidad isotérmica debe ser positiva para que el sistema sea estable. Ahora, usando las siguientes relaciones:

$$c_p - c_v = \frac{Tv\alpha}{k_T} \quad \frac{k_s}{k_T} = \frac{c_v}{c_p} \quad (1.18)$$

Obtenemos que ambas capacidades caloríficas y compresibilidades deben ser positivas en un sistema estable. Lo que nos indica que al añadir calor, ya sea a presión o a volumen constante, aumenta la temperatura de un sistema estable y al disminuir el volumen ya sea isotérmicamente o isotrópicamente, aumenta la presión de un sistema estable.

En el caso de un ensemble Canónico, la capacidad calorífica  $c_v$  es forzosamente positiva, esto se demostrará a continuación ya que será de utilidad más adelante para explicar los resultados de una simulación Canónica que se realizó del sistema que se estudiará en este trabajo.

A partir de la definición de la energía libre de Helmholtz para el ensemble Canónico, el cual depende del Hamiltoniano del sistema  $\mathcal{H}$  y  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ , y su relación con la capacidad calorífica  $c_v$  mostradas a continuación:

$$F = \frac{-1}{N\beta} \ln \int e^{-\mathcal{H}\beta} dqdp \quad c_v = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} \quad (1.19)$$

Se puede escribir  $F$  como función de  $T$  y calcular  $\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$  para obtener la capacidad calorífica de un sistema en este ensemble.

$$F = \frac{-k_B T}{N} \ln \int e^{-\mathcal{H}/k_B T} dqdp$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{-k_B}{N} \ln \int e^{-\mathcal{H}/k_B T} dqdp - \frac{1}{NT} \frac{\int \mathcal{H} e^{-\mathcal{H}/k_B T} dqdp}{\int e^{-\mathcal{H}/k_B T} dqdp}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \frac{-1}{Nk_B T^3} \left[ \frac{\int \mathcal{H}^2 e^{-\mathcal{H}/k_B T} dqdp}{\int e^{-\mathcal{H}/k_B T} dqdp} - \left( \frac{\int \mathcal{H} e^{-\mathcal{H}/k_B T} dqdp}{\int e^{-\mathcal{H}/k_B T} dqdp} \right)^2 \right] \quad (1.20)$$

De la ecuación (1.20) se puede ver que el primer término es  $\langle \mathcal{H}^2 \rangle$ , el valor esperado de  $\mathcal{H}^2$ , mientras que el segundo término es  $\langle \mathcal{H} \rangle^2$ , el valor esperado de  $\mathcal{H}$  al cuadrado. Combinando esto con la relación con la capacidad calorífica  $c_v$  mostrada en 1.19 se tiene que:

$$c_v = \frac{1}{Nk_B T^2} [\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2] \quad (1.21)$$

Donde  $[\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2] = \langle (U - \mathcal{H})^2 \rangle$  es simplemente la varianza de la energía  $\mathcal{H}$  alrededor del valor esperado de la energía  $U = \langle \mathcal{H} \rangle$ , la cual es forzosamente positiva. Por lo tanto, para un ensemble Canónico, la capacidad calorífica siempre es positiva.

Hasta el momento ya tenemos las condiciones necesarias para la estabilidad, ahora falta interpretar el contenido físico detrás de ellas y ver qué sucede cuando se tienen inestabilidades, es decir, cuando estas condiciones no son cumplidas. Para esto nos puede ser de gran ayuda el principio de *Le Chatelier* el cual nos dice que el criterio de estabilidad para un sistema es que *cualquier inhomogeneidad que se desarrolle de alguna manera en el sistema deberá inducir un proceso que tienda a erradicar dicha inhomogeneidad.*

Este principio se puede ver ejemplificado en el sistema compuesto con el que definimos la estabilidad al principio del capítulo. En este caso se puede

considerar como inhomogeneidad a la diferencia de energía entre los 2 subsistemas. Entonces, vimos cómo al quitar la restricción adiabática del sistema y dejar que ambos subsistemas intercambiaran calor, la entropía total  $S_{tot}$  del sistema (que era convexa) aumentó hasta alcanzar su valor máximo. En este proceso de aumento de entropía total, hubo un intercambio de calor que erradicó la inhomogeneidad en la energía del sistema, y que lo llevó a un estado de equilibrio.

Una vez conocidas las condiciones de estabilidad y sus implicaciones físicas inmediatas, sólo nos queda considerar de qué manera las inestabilidades del sistema se traducen en transiciones de fase.

### 1.2.2. Transiciones de fase

Como vimos en la sección anterior, si se tiene una inestabilidad en el sistema se tendría una entropía convexa. Sin embargo, esto no es posible en los sistemas infinitos. En este caso, la entropía del sistema está definida por la familia de planos tangentes que se encuentran siempre por encima de la misma. Esto se puede ver en la figura 1.2, en donde la entropía está definida por las tangentes y el segmento de recta que une las dos partes convexas.

En general, para sistemas termodinámicos, las transiciones de fase se caracterizan por la presencia de estos segmentos rectos en las variables extensivas, que se traducen en discontinuidades en el caso de las variables intensivas. Por lo tanto, en un sistema infinito, ambas fases siempre tendrán la misma temperatura, ya que ésta queda determinada por  $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}$  y en este caso, se mantiene constante a lo largo del segmento de recta que es donde coexisten ambas fases.

Sin embargo, la presencia de estas discontinuidades o segmentos rectos, no puede ocurrir en un sistema finito, ya que la interacción entre las fases juega un papel muy importante y la entropía de este tipo de sistemas puede presentar partes convexas, como se muestra en la figura 1.2, sin necesidad de que exista un segmento recto en la zona en que se tiene la inestabilidad. De igual manera sucede en los potenciales termodinámicos en el caso de inestabilidades en sistemas finitos, en donde se sustituyen los segmentos de recta y

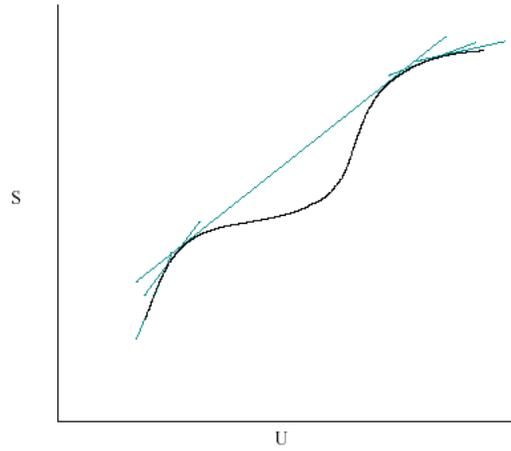


Figura 1.2: La entropía del sistema está definida por la familia de rectas tangentes a la curva que se encuentran por encima de la misma.

las discontinuidades, por regiones convexas en las variables intensivas y por regiones cóncavas en las variables extensivas.

Como se ha visto hasta el momento, para comprender la naturaleza de las transiciones de fase hace falta un mayor entendimiento del concepto de estabilidad. Para esto debemos comenzar con la noción de que la condición de máximo valor de la entropía, o bien, la condición de mínima energía, determina los posibles estados estables del sistema.

Supongamos ahora que nuestro sistema finito está descrito por un algún potencial termodinámico como  $F(T, V, N)$ . Como vimos,  $F$  cumple con ser convexa respecto a sus variables extensivas, y si consideramos el valor de  $F$  a una temperatura  $T$  dada, cualitativamente podría tener la forma mostrada en 1.3. Sin embargo, la convexidad de  $F$  respecto a  $V$  nos dice que no puede tenerse el tramo cóncavo mostrado en la figura 1.3. Por lo que en su lugar debe haber una recta uniendo estos 2 estados, que se encuentran a temperatura y presión constantes ( $(\frac{\partial F}{\partial V})_{T,N} = -P$ ), como se muestra en la figura 1.3.

Si ahora consideramos un potencial auxiliar  $G = F + PV$  (Gibbs), entonces, para  $P$  y  $T$  dadas, podemos calcular el valor de  $G$  como función de  $V$ . Un punto estacionario en este potencial auxiliar describe estabilidad en el

sistema. Pero si se tienen varios de estos puntos es necesario clasificarlos ya sea como un mínimo absoluto, el cual siempre se tiene en un sistema estable, o bien como mínimos locales que pueden o no existir en el sistema.

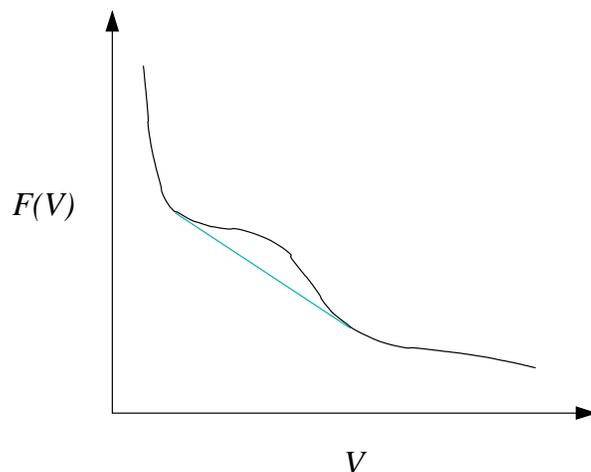


Figura 1.3: Energía libre  $F = F(V)$ , convexa respecto a  $V$

En el caso de que se tenga un sólo mínimo en el sistema, entonces se tiene un mínimo absoluto que describe un equilibrio estable, mientras que si se tienen varios mínimos en la energía el sistema se encontrará en el llamado equilibrio neutral en donde dos o más fases coexisten. Para ejemplificar esto supongamos que tenemos un sistema descrito por el potencial auxiliar  $G$ , el cual tiene dos mínimos locales respecto a  $V$  como se muestra en la figura 1.4.

Ahora, si el sistema no se encuentra en un punto estacionario, es decir, si no se encuentra en ninguno de los mínimos, entonces, por el principio de *Le Chatelier* el sistema cambiará de tal manera que alcance uno de estos puntos. De la figura 1.4 podemos ver que si los dos mínimos están separados por una barrera de potencial de altura pequeña, el sistema podrá pasar de un mínimo al otro con relativa facilidad. Y debido a que en el sistema ocurren pequeñas fluctuaciones, el mismo podrá pasar de un mínimo al otro de acuerdo a la magnitud de estas fluctuaciones y a la altura de la barrera de potencial. El sistema pasará un tiempo en ese mínimo hasta que se cree alguna otra fluctuación que lo lleve de nuevo al mínimo en el que estaba originalmente.

Si los dos mínimos son iguales será igualmente probable que el sistema se

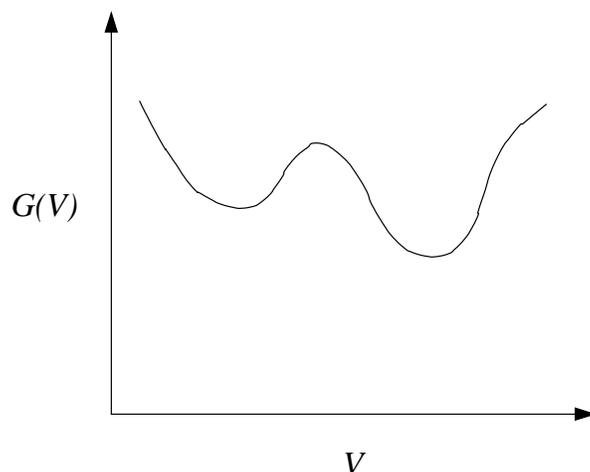


Figura 1.4: Potencial auxiliar  $G = F + PV$  con dos mínimos, uno absoluto y otro local

encuentre en cualquiera de éstos, pero si uno es menor que el otro, el sistema permanecerá más tiempo en el mínimo absoluto. El paso del sistema de un mínimo al otro dependerá de la altura de la barrera de potencial por lo que el sistema podría permanecer casi todo el tiempo en el mínimo local en lugar del mínimo absoluto. Cuando el sistema se encuentra en un mínimo local se dice que se encuentra en un estado metaestable, ya que no es por completo estable y puede pasar a un mínimo con mayor estabilidad, es decir, con menor energía.

Estos dos mínimos locales indican la existencia de dos fases del sistema a diferentes volúmenes y a una misma temperatura, y el cambiar ésta última cambiará la forma de  $G$  como función de  $V$ , lo cual alterará el valor y la distribución de los mínimos haciendo que la probabilidad de estar en uno u otro sea distinta. Si al cambiar  $T$  el mínimo estable se convierte en el mínimo local y viceversa se tiene una *transición de fase de primer orden* en donde la fase que antes era menos probable se vuelve la fase más probable.

Entonces, para que el sistema tenga una transición de primer orden es necesario encontrar estos dos mínimos en nuestro potencial  $G$ , que indican la coexistencia de dos fases. En general si tenemos más de un mínimo entonces tenemos una transición de fase, aunque no sea de primer orden. De igual manera la determinación de la existencia de dos fases por algún otro método,

ya sea por medio de un diagrama  $P - V$  o estudiando algún otro parámetro del sistema, puede indicar la existencia de una transición de fase de primer orden.

Otra manera de detectar una transición de primer orden es por medio de los diagramas  $P - V$ , en donde se hace uso del criterio de estabilidad mostrado en (1.9), que nos dice que en caso de tener una pendiente positiva en el diagrama  $P - V$ , se tiene una inestabilidad y por lo tanto una posible transición de fase. Un ejemplo de tal comportamiento se ve en una transición de una fase líquida a una gaseosa, en donde se cumple que:

- durante la transición de fase tanto  $P$  como  $T$  permanecen constantes
- durante el proceso coexisten la fase líquida y la gaseosa

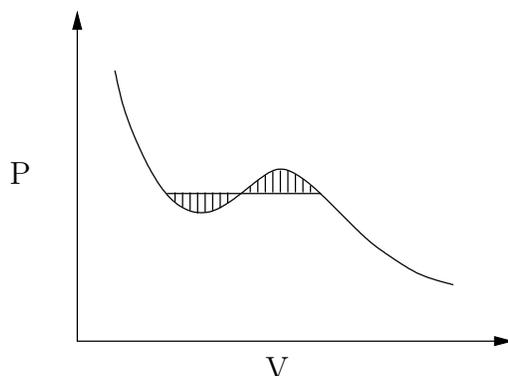


Figura 1.5: Diagrama  $P - V$  de una transición de primer orden

Dicho proceso se muestra en la figura 1.5 en donde vemos que dado que se violaría el criterio de (1.9) en la curva  $P - V$ , se tiene una región de presión constante durante el proceso, en la que coexisten ambas fases del sistema.

Una vez que se conocen las principales propiedades termodinámicas del sistema en equilibrio estable, sólo falta ver si se cumplen las condiciones de estabilidad a lo largo de un proceso para detectar si existe o no una transición de fase en el sistema. En el siguiente capítulo se verá un ejemplo de cómo calcular estas propiedades en un sistema clásico de  $N$  partículas que interactúan bajo la acción de un potencial externo.

## Capítulo 2

# Propiedades termodinámicas de un sistema pequeño confinado

Una vez terminado el marco teórico es tiempo de presentar nuestro ejemplo de un sistema pequeño confinado, del cual estudiaremos sus propiedades termodinámicas. El modelo que está por describirse está compuesto por  $N = 20$  partículas puntuales, clásicas e idénticas que interactúan en un espacio de dos dimensiones. El Hamiltoniano que describe a este sistema es:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{\substack{i=1 \\ k>i}}^N A e^{-B\mathbf{r}_{ij}^2} + \sum_{i=1}^N (\alpha_x x_i^4 + \alpha_y y_i^4) \quad (2.1)$$

Donde  $\mathbf{p}_i^2 = p_{ix}^2 + p_{iy}^2$  es la magnitud al cuadrado del momento de la partícula  $i$ , mientras que  $\mathbf{r}_{ik}^2 = (x_i - x_k)^2 + (y_i - y_k)^2$  es el cuadrado de la distancia entre las partículas  $i$  y  $k$ , con  $x_i$  y  $y_i$  como las coordenadas de la partícula  $i$ . Los parámetros  $\alpha_x$  y  $\alpha_y$  son positivos y determinan la intensidad del potencial externo, y como se podrá ver en el Apéndice I, determinan también el tamaño en el que se confinan las partículas.

El segundo término de este Hamiltoniano describe el potencial de interacción entre las partículas, que es de tipo gaussiano y depende de los parámetros

$A = -1.15897$  y  $B = 25$  así como de la distancia entre las partículas. El valor de estos parámetros puede ser modificado, en este caso en particular  $A$  es negativo, lo que determina el carácter atractivo del potencial de interacción, mientras que el parámetro  $B$  debe ser positivo y su magnitud está determinada por el alcance de la gaussiana  $r_0$  de acuerdo a la siguiente relación:

$$B = \frac{1}{r_0^2}$$

Por lo que entre mayor sea el alcance, menor será la magnitud de  $B$ . Este alcance de la gaussiana determina el tamaño de la región en la que interactúan las partículas y, al ser una característica intrínseca de las mismas, se tomará a  $r_0$  como la unidad de longitud de referencia para las demás unidades de longitud a lo largo del trabajo. En caso de que la interacción fuera repulsiva, se podría considerar a  $r_0$  como el tamaño de las partículas.

Para determinar el valor de  $r_0$  en la simulación numérica, se escogieron primero, al azar, las posiciones iniciales para las 20 partículas dentro de un círculo de radio 2. Luego se escogió un alcance de las gaussianas un orden de magnitud menor al radio del círculo en el que se distribuyeron las partículas, garantizando así, que la interacción entre las partículas no es siempre importante, a menos que se encuentren cerca unas de otras. Por lo tanto se tomó un valor del alcance de las gaussianas de  $r_0 = 0.2$ .

Se eligió una interacción atractiva entre las partículas a fin de buscar la existencia de algún tipo de equilibrio del sistema, que fuera distinto al colapso de las partículas en el centro de masa. Esto se hizo en el límite en el que la distancia entre las partículas es muy pequeña y que las interacciones de las mismas se vuelven más frecuentes.

La magnitud del parámetro  $A$  determina la profundidad del potencial de interacción y nos da una unidad de energía característica del sistema con la que podemos comparar las demás energías y obtener una unidad de tiempo característica dada por:

$$t_0 = \frac{\sqrt{2A/m}}{r_0} \quad (2.2)$$

El valor de éste parámetro puede ser obtenido definiendo la masa de las partículas, cuyo valor se tomó como  $m = 1$  en la simulación numérica, resultando en un valor de  $t_0 = 7,61239$ . Con la ayuda de estas unidades características  $r_0 = 0,2$ ,  $A = -1,15897$  y  $t_0 = 7,61239$ , podemos darnos una idea de la magnitud de los valores obtenidos para las propiedades dinámicas y termodinámicas del sistema que se obtuvieron a partir de la simulación numérica.

El tercer término del Hamiltoniano representa al potencial externo, que confina al sistema y evita que escape de una cierta región del espacio de configuraciones determinada por su energía total. En la simulación numérica se consideró que los parámetros alfa,  $\alpha_x$  y  $\alpha_y$  mostrados en el potencial externo, tenían valor de 1. Esto ocasionó que el potencial de confinamiento no pudiera variarse y por lo tanto el sistema se encuentra a un volumen generalizado  $\mathcal{V}$  fijo, determinado por los parámetros  $\alpha_x = \alpha_y = 1$ , como se muestra en el Apéndice.

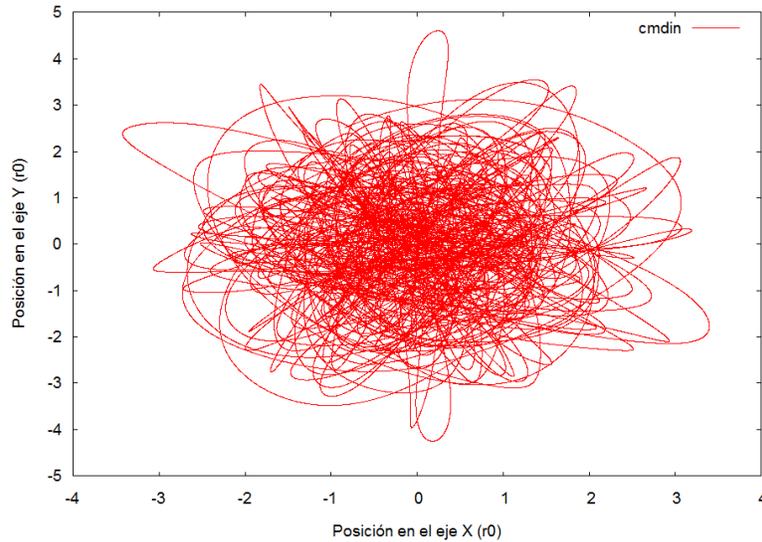


Figura 2.1: Dinámica del centro de masa del sistema en el plano XY para una configuración inicial dada.

En la figura 2.1 se puede ver la dinámica del centro de masa del sistema que vamos a estudiar, dado por  $x_{cm} = \frac{1}{N} \sum x_i$  y  $y_{cm} = \frac{1}{N} \sum y_i$ . Como éste se

encuentra contenido en una región del espacio de la cual no puede salir debido al potencial externo que actúa sobre el mismo, el sistema está confinado.

El estudio del sistema se realizó mediante la integración numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton de estas 20 partículas, obtenidas a partir de los potenciales que se encuentran en Hamiltoniano del sistema. Se proporcionó un paso de integración suficientemente pequeño (0.001) para garantizar la conservación de la energía total del sistema. A partir de la solución numérica de estas ecuaciones por el método de Euler, se obtuvieron las posiciones y velocidades de las partículas. Éstas se utilizaron posteriormente para calcular propiedades dinámicas del sistema tales como la energía total del sistema, y las energías cinética y potencial promedio de las partículas, que como vimos en el capítulo anterior están relacionadas con las propiedades termodinámicas del sistema.

En la primera parte de los cálculos realizados se estudió solamente el límite en el que la energía cinética promedio por partícula es alta respecto al parámetro  $A$  (casi 10 veces mayor). Veremos que esto se traduce en una temperatura alta del sistema (respecto a la obtenida con el parámetro  $A$ ), y que se le puede considerar como un gas ideal, en el cual las interacciones entre las partículas termalizan al sistema, y esto permite verificar que el modelo funciona correctamente.

## 2.1. Propiedades termodinámicas a altas temperaturas

Ya que se está tratando con un sistema cerrado, es de gran importancia comprobar que la energía total del sistema  $U$  se conserva en el modelo numérico. Esto sólo es posible hasta el punto en que nuestra resolución nos lo permita.

En la figura 2.2 podemos ver las variaciones de la energía total del sistema en el tiempo. Debido a que el graficador utilizado no mostró más cifras significativas en las variaciones de la energía, se le restó a los datos el valor de  $U = 225.347$  que aparece en la figura 2.2, a fin de apreciar más cifras significativas en estas variaciones. En la figura 2.3 se puede ver el resultado

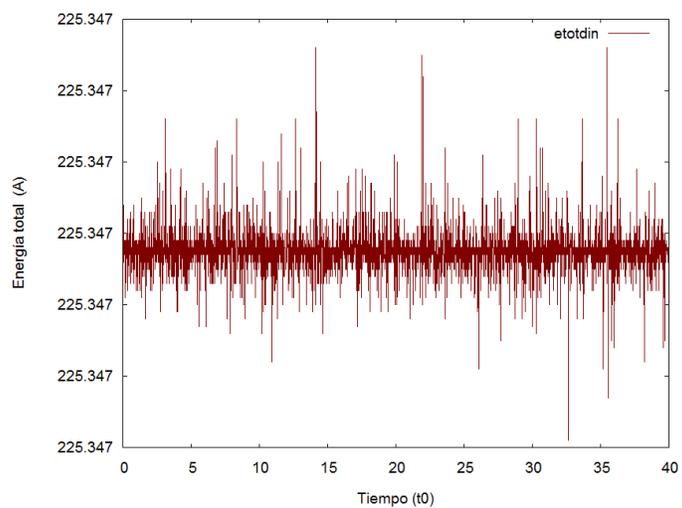


Figura 2.2: Variación de la energía total del sistema en el tiempo.

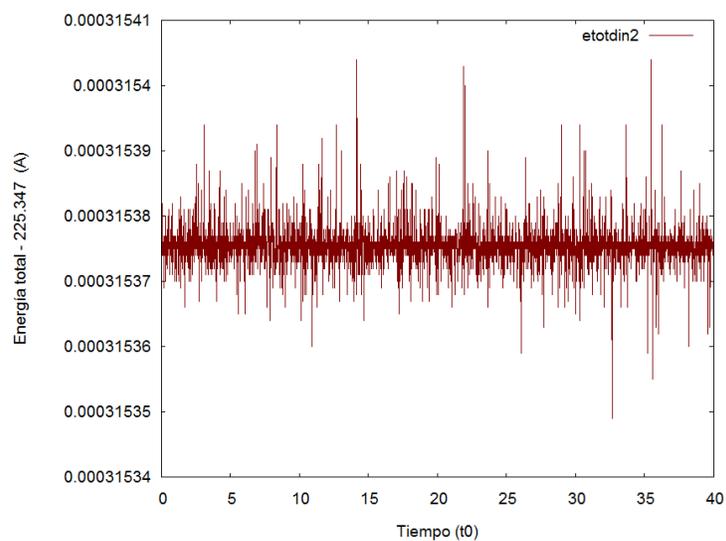


Figura 2.3: Variación de la energía total del sistema alrededor de la energía  $U = 225.347$ .

de esta resta y cómo las variaciones en la energía total ocurren en la séptima cifra decimal. Esto indica que la energía total permanece hasta cierto punto constante, y que la energía se conserva en el sistema.

Así como la dinámica del centro de masa ayudó a la comprensión del confinamiento del sistema, el observar el comportamiento del radio, la energía cinética y la energía potencial promedio del cúmulo de partículas revela propiedades termodinámicas del sistema y ayuda a comprender la manera en que el sistema se desarrolla. De igual importancia es el histograma de energías cinéticas que indica cómo se distribuyen las diferentes magnitudes de velocidades entre las partículas.

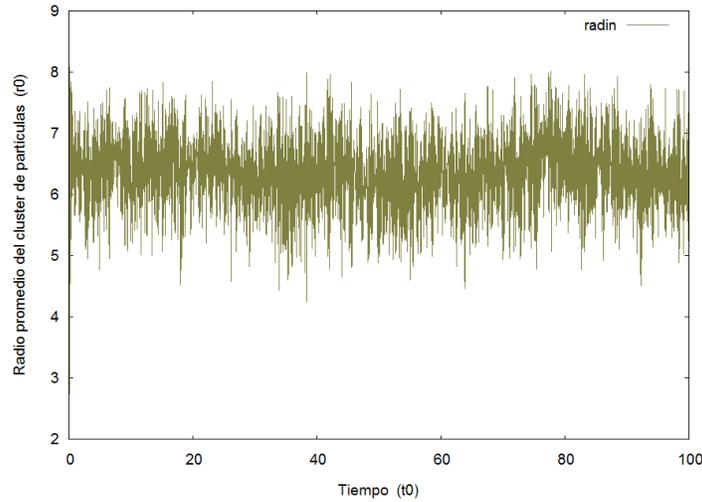


Figura 2.4: Variación en el tiempo del radio promedio del cúmulo de partículas.

En la figura 2.4 se puede ver cómo se comporta el radio del cúmulo en el tiempo, que no es otra cosa que la distancia promedio de las partículas al centro de masa del sistema.

$$R = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[ \sqrt{(x_i - x_{cm})^2 + (y_i - y_{cm})^2} \right] \quad (2.3)$$

Donde  $\vec{R}_{cm} = (x_{cm}, y_{cm})$  es la posición del centro de masa dada por:

$$x_{cm} = \frac{1}{N} \sum_i^N x_i \quad y_{cm} = \frac{1}{N} \sum_i^N y_i$$

Este radio da una idea del volumen en el que se mueve el sistema, sin embargo, no representa su valor real. Como vimos en el primer capítulo, al no tener un potencial externo rígido que actúe en un espacio definido, el cálculo del volumen del sistema se vuelve más complejo. Una solución a éste impedimento se muestra en [3], en donde se obtienen un volumen  $\mathcal{V}$  y una presión  $\mathcal{P}$  generalizados para un sistema confinado, las cuales remplazan a  $V$  y a  $P$ . Estas variables generalizadas dependen directamente del potencial externo  $V_{ext}$  que lo confina. A fin de observar con más detalle la naturaleza de estas variables generalizadas y su posible utilización en este trabajo, se hará un acercamiento a ésta solución aplicada a nuestro sistema en el Apéndice.

Debido a que la variación del radio alrededor de su valor inicial no es muy grande, se puede decir que en estas condiciones iniciales, el volumen en el que se mueve el sistema permanece constante. De igual manera se puede decir que las interacciones entre las partículas no influyen mucho en el comportamiento general del sistema, ya que es posible que el caracter atractivo de las interacciones disminuya en cierta medida el radio del cúmulo. Sin embargo, no se espera que este potencial cause un colapso de las partículas en el centro de masa, ya que los potenciales no divergen en el mismo.

En la figura 2.5 se puede ver la evolución en el tiempo de la energía potencial externa promedio de una partícula y cómo ésta oscila alrededor de un valor. Esto indica que la magnitud de la fuerza ejercida por el potencial sobre las partículas se mantiene cerca de un valor establecido por las condiciones iniciales. Por lo que si el volumen del sistema permanece constante, eso nos indica que la presión del sistema debe permanecer hasta cierto punto constante.

En la figura 2.6 se muestra la variación en el tiempo de la energía cinética promedio de una partícula, que está relacionada con la temperatura  $T$  del sistema de acuerdo al teorema de equipartición de energía de Boltzmann visto en el capítulo anterior. En el caso de este sistema de dos dimensiones, la energía cinética promedio del sistema es  $\bar{\epsilon}_c = Nk_B T$  y la energía cinética promedio por partícula se reduce a:

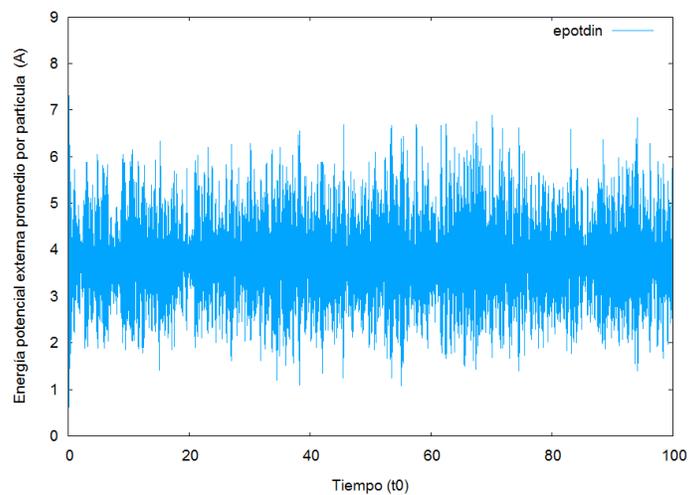


Figura 2.5: Variación en el tiempo de la energía potencial externa promedio de una partícula.

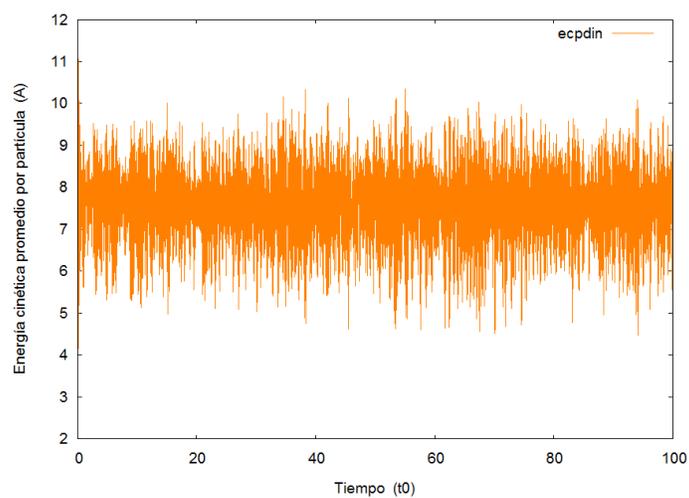


Figura 2.6: Variación en el tiempo de la energía cinética promedio de una partícula.

$$\bar{\epsilon}_i = k_B T \quad (2.4)$$

Por otra parte la energía cinética total del sistema se relaciona con las fuerzas centrales que actúan sobre el mismo por medio del teorema del virial, el cual nos dice que:

$$\bar{K} = -\frac{1}{2} \overline{\sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i} \quad (2.5)$$

donde  $F_i$  es la fuerza que actúa sobre la partícula  $i$  con posición  $\mathbf{r}_i$ . En el caso de que estas fuerzas provengan de un potencial, tendremos que:

$$\bar{K} = -\frac{1}{2} \overline{\sum_i \nabla V_i \cdot \mathbf{r}_i} \quad (2.6)$$

Si se considera que en éste modelo las interacciones entre las partículas no interfieren en la dinámica del sistema, tenemos que nuestro potencial  $V = \sum V_i = \sum (\alpha_x x_i^4 + \alpha_y y_i^4)$  se relaciona con  $K$  mediante

$$\bar{K} = \frac{1}{2} \overline{\sum_i \left( \frac{\partial V_i}{\partial x_i} x_i + \frac{\partial V_i}{\partial y_i} y_i \right)} = \frac{1}{2} \sum_i 4 \left( \alpha_x \bar{x}_i^4 + \alpha_y \bar{y}_i^4 \right) = 2\bar{V} \quad (2.7)$$

De aquí que la energía total promedio del sistema está dada por:

$$\bar{U} = \bar{K} + \bar{V} = \frac{3}{2} \bar{K} \quad (2.8)$$

Por lo que la energía cinética promedio por partícula está dada por  $\bar{K}_p = \frac{2}{3N} \bar{U}$  donde  $N$  es el número de partículas en el sistema.

Este resultado es válido en el caso en que las interacciones entre las partículas no juegan un papel importante en la dinámica del sistema, ya que no se

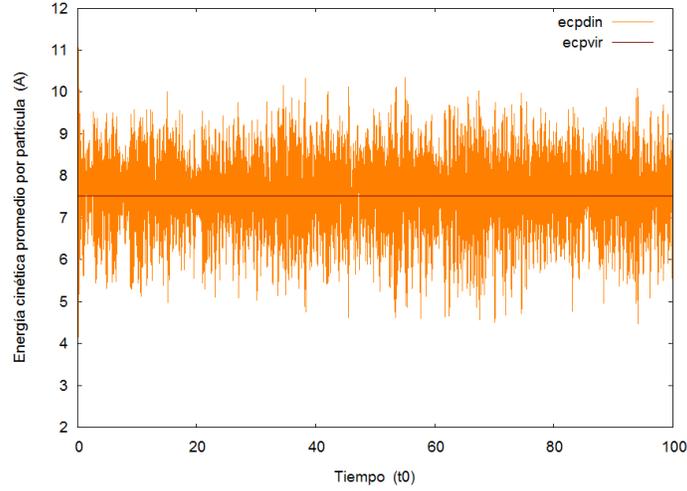


Figura 2.7: Comparación entre la energía cinética promedio obtenida con el teorema del virial y la energía cinética promedio del sistema.

considera el potencial debido a la interacción entre las partículas. Por lo que, mientras se cumpla esta relación se puede decir que las interacciones entre las partículas pueden ser despreciadas.

En la figura 2.7 se observa cómo la energía cinética promedio por partícula oscila alrededor del valor  $\frac{2}{3N}\bar{U}$  que se obtiene de la relación (2.8) representada por la línea delgada de color oscuro. Por lo anterior, si se hace un promedio de los datos de la energía cinética se obtendrán valores muy cercanos a los obtenidos mediante el virial y puede considerarse que las interacciones entre las partículas son despreciables.

Por otra parte, en la figura 2.8 se puede ver el logaritmo del histograma de energías cinéticas, donde podemos ver una recta muy bien definida salvo en la última parte de la gráfica. Esto nos indica la existencia de una distribución exponencial de la energía cinética en nuestro sistema, la cual es una distribución de Maxwell como se muestra en la ecuación (2.9):

$$\rho(\epsilon) = \left( \frac{m\beta}{2\pi} \right) e^{-\beta\epsilon} \quad (2.9)$$

Donde  $m$  es la masa de la partícula, que en los cálculos numéricos se consideró como  $m = 1$ , y  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  está relacionada con el inverso de la temperatura  $T$  del sistema.

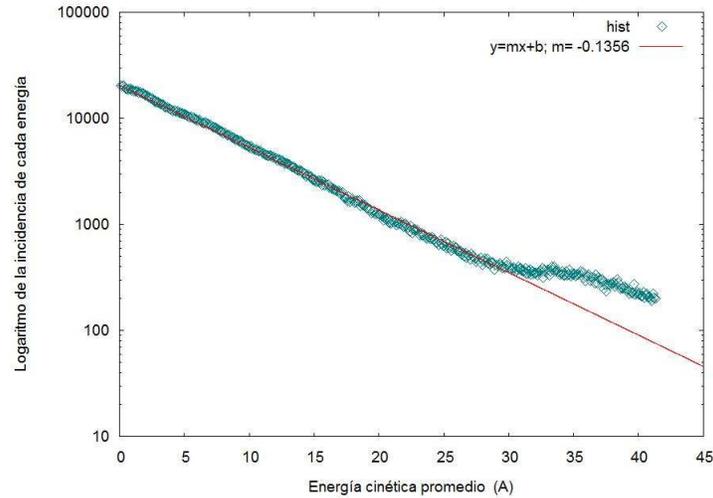


Figura 2.8: Logaritmo del histograma de energías cinéticas del sistema.

A partir de los datos de la figura 2.8 se obtuvo la pendiente de la recta descrita por el histograma y se encontró de esta manera que  $\beta = 0.1356 \pm 0.0039$  y  $k_B T = 7.3746 \pm 0.2121$ . De igual manera se puede observar en 2.8 la grafica de una recta con la pendiente obtenida del histograma  $\beta = 0.1356 \pm 0.0039$ , y cómo se ajusta bien a los datos para energías cinéticas menores a 30.

La similitud del histograma con una recta, permite hacer la consideración teórica de que se tiene una distribución de Maxwell en el sistema. Mientras que el hecho de que los últimos datos del histograma no se ajusten a una recta, puede deberse a que la incidencia de estas energías es mucho menor y no se tomaron suficientes datos como para obtener un buen conteo de las energías mayores a 30.

El valor obtenido para  $k_B T$  a partir de la pendiente de histograma, es muy parecido al de la energía cinética promedio por partícula  $\bar{\epsilon}_c = 7,5115$ . Esto nos permite considerar como una buena aproximación el asociar el valor de la temperatura del sistema con su energía cinética promedio.

Debido a que las unidades de energía del sistema se encuentran definidas respecto al parámetro  $A$ , el valor de la constante de Boltzmann  $k_B$  también lo estará. Sin embargo, no podemos saber en qué unidades se encuentra  $k_B$ , ya que no conocemos las unidades del sistema, por lo que es mejor expresar las unidades de temperatura en términos de  $A$  y  $k_B$ :

$$[T] = \frac{A}{k_B} \quad (2.10)$$

Por lo tanto, para fines prácticos se tratarán, tanto a  $k_B T$  como a la energía cinética promedio por partícula  $\bar{\epsilon}_c$ , como la temperatura  $T$  del sistema. Sabiendo de antemano que las unidades de la temperatura están dadas por (2.10).

El hecho de que para altas temperaturas se pueda considerar una distribución de Maxwell para las velocidades del sistema, nos permite tratarlo como un gas ideal. Es de sumo interés el observar si éste comportamiento se conserva en situaciones donde las interacciones de las partículas comienzan a tener un efecto significativo en el sistema.

Hasta el momento hemos visto las propiedades termodinámicas básicas de este sistema como temperatura y energía, y estudiado indirectamente el comportamiento del volumen y de la presión, a través del radio del cúmulo y de la energía potencial externa sobre las partículas. Sin embargo, aún nos falta observar si existe algún tipo de transición de fase en el sistema. Esto sólo puede ocurrir en el momento en que las interacciones de las partículas empiecen a jugar un papel importante en la dinámica del sistema, ya que el comportamiento en el caso opuesto sería cualitativamente igual a lo observado hasta el momento.

## 2.2. Transición de fase en un sistema pequeño confinado

Para buscar la transición de fase en el sistema se le llevó gradualmente, de las mismas condiciones iniciales, a una configuración en donde las interacciones

jugaran un papel más importante. Es decir, se le quitó energía al sistema para hacer que las interacciones entre las partículas fueran más probables. Esto ocasiona que el volumen en que está contenido el sistema disminuya, ya que éste depende de la posición de las partículas y en menor medida de sus velocidades, las cuales nos dicen qué tanto pueden alejarse del centro bajo la acción tanto del potencial externo como el de interacción.

En la primera etapa de este proceso se llevó al sistema, desde su configuración inicial con energía total  $U_{inicial} \simeq 225.347$ , hasta una energía total menor  $U_{enf} \simeq 75.498$ . En este sentido, se considera que se trata de un proceso de enfriamiento, ya que se está llevando al sistema a un estado con menor energía. Esto se hizo disminuyendo la velocidad de las partículas en cada paso de integración por un factor de 0.0000001.

A partir de la energía  $U_{enf}$  se enfrió el sistema gradualmente y se observó la variación en el tiempo de la temperatura, el radio y la energía potencial. Parte del proceso se puede ver en la figura 2.9. En el cuadro de la izquierda se puede ver cómo se enfría continuamente el sistema hasta la energía  $U_{enf}$  y cómo a partir de ahí el enfriamiento se hace gradualmente en escalones, como se muestra de cerca en la figura 2.10.

Este enfriamiento en escalones se obtiene al llevar al sistema de un estado con energía total  $U_k$  a otro con energía un poco menor  $U_j = U_k - \Delta U_{jk}$ , donde  $\Delta U_{jk} \simeq 0.215$ . Luego se le deja evolucionar por un periodo de tiempo suficientemente largo, a fin de que se establezca y sea posible tomar los datos de las propiedades termodinámicas del sistema y los histogramas de energías cinéticas. Si se considera que el cambio entre  $U_k$  y  $U_j$  es pequeño entonces, la diferencia entre las variables termodinámicas de un estado y otro será pequeña y podremos ver la evolución de las mismas a través del proceso de enfriamiento.

En la figura 2.11 se puede ver cómo a medida que se enfría el sistema y que las interacciones entre las partículas empiezan a jugar un papel importante, la similitud entre la temperatura del sistema y la temperatura obtenida del teorema del virial, que vimos en la figura 2.7, se va perdiendo hasta llegar al punto en que están completamente separadas. Es a partir de este punto donde se comenzó a observar con mayor detalle, el comportamiento de la temperatura, el volumen y la presión del sistema a lo largo del proceso de enfriamiento, a fin de encontrar indicios de una transición de fase.

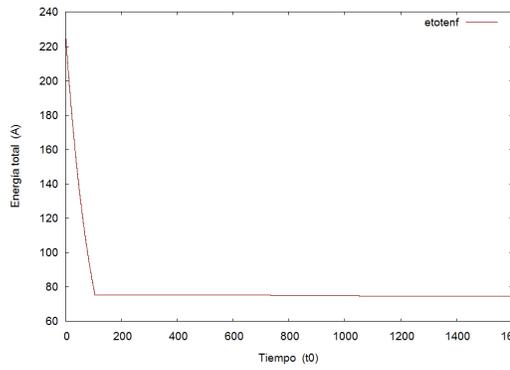


Figura 2.9: Energía total del sistema durante parte del proceso de enfriamiento.

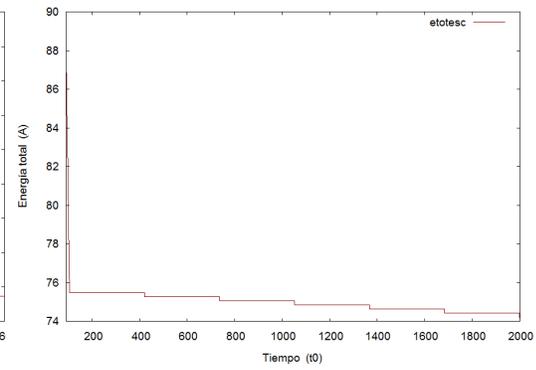


Figura 2.10: Enfriamiento gradual del sistema.

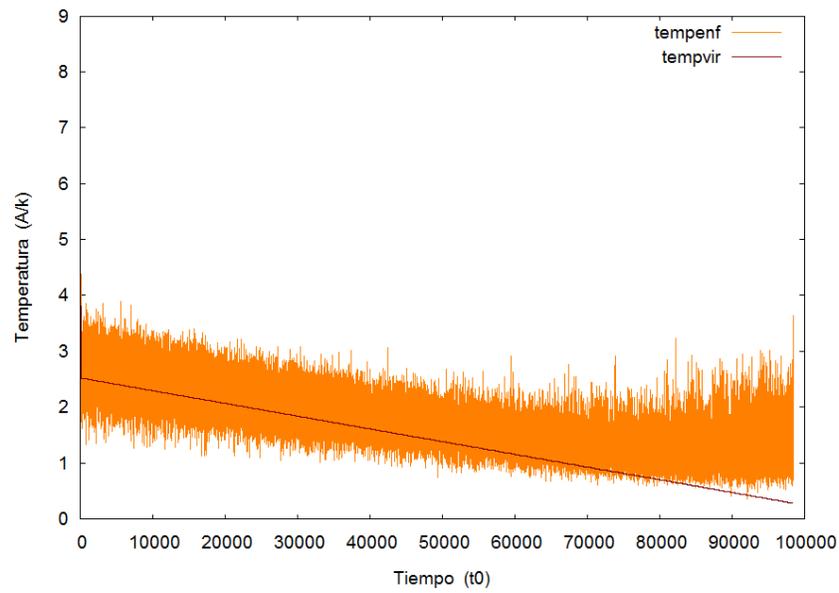


Figura 2.11: Comparación entre la temperatura del virial y la temperatura del sistema durante el enfriamiento.

Como ya se dijo, a lo largo del proceso, la energía total del sistema va disminuyendo gradualmente, mientras que la temperatura del sistema disminuye durante parte del proceso hasta el punto en el que se mantiene constante y comienza a subir. Esto se puede ver en la figura 2.12 en donde se muestra la temperatura promedio del sistema a lo largo del proceso de enfriamiento.

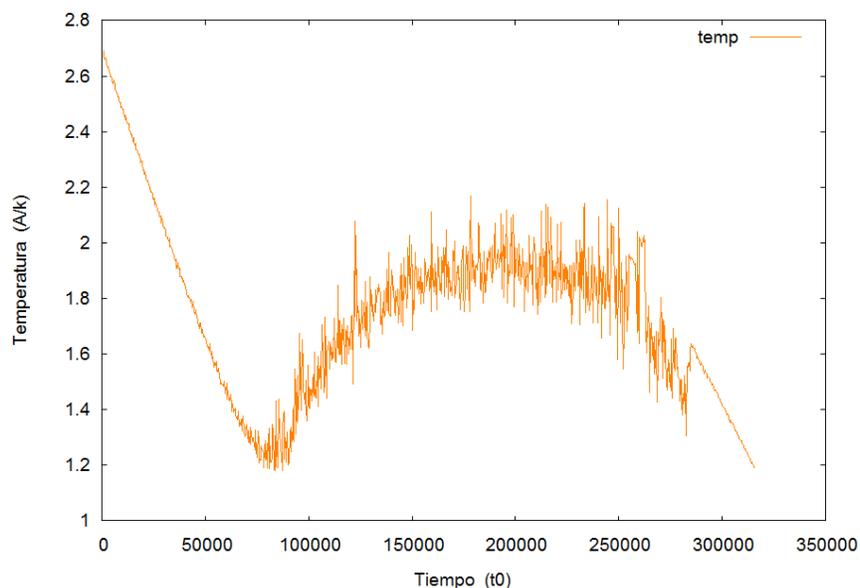


Figura 2.12: Temperatura promedio del sistema a lo largo del proceso.

Este cambio abrupto en el comportamiento de la temperatura del sistema nos indica que las interacciones entre las partículas se volvieron más intensas, lo cual ocasionó que las velocidades de las partículas comenzaran a aumentar debido a las interacciones entre las mismas. De la figura 2.12 se puede ver que el proceso por el que está pasando el sistema no es precisamente un enfriamiento, ya que en algún momento, la temperatura del sistema deja de disminuir y por el contrario aumenta. Por lo tanto, cuando nos referimos al proceso de enfriamiento del sistema, estaremos hablando en particular, del proceso en el que le quitamos energía al sistema.

En la figura 2.13 se puede ver la energía potencial durante el proceso y cómo disminuye más lentamente al final del mismo, mientras que en la figura 2.14 se observa cómo el radio del cúmulo disminuye a través de todo el proceso.

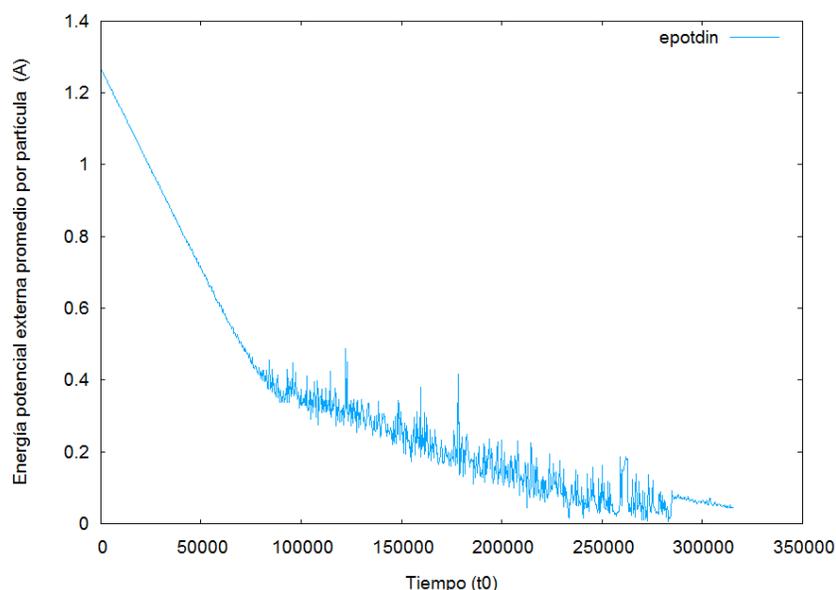


Figura 2.13: Energía potencial por partícula promedio durante el proceso.

En ambas gráficas y en la figura 2.12 podemos ver cómo el punto de inflexión de la gráfica 2.14, el punto en que el decrecimiento de 2.13 se vuelve más lento y el punto en que la temperatura del sistema deja de bajar, suceden en tiempos muy parecidos.

Como se ve en la figura 2.14, el radio promedio del cúmulo de partículas disminuyó a lo largo del proceso de enfriamiento, a pesar de que éste no afecta directamente las variables de posición de las partículas. Sin embargo, el disminuir la energía total del sistema afecta directamente la energía potencial que éste puede alcanzar y esta energía depende directamente de la posición de las partículas. Por lo que la disminución en el radio del cúmulo puede atribuirse en parte a la disminución de la energía potencial del sistema.

En la figura 2.14 se puede ver cómo el radio promedio del cúmulo decreció en todo momento, mientras que la temperatura del sistema aumentó en una parte del proceso. Esto nos indica que la energía cinética del sistema no es importante, al menos para bajas energías, en la determinación del tamaño del cúmulo, ya que al aumentar la temperatura, se esperaría que las partículas se pudieran alejar más del centro. Este comportamiento del radio puede deberse

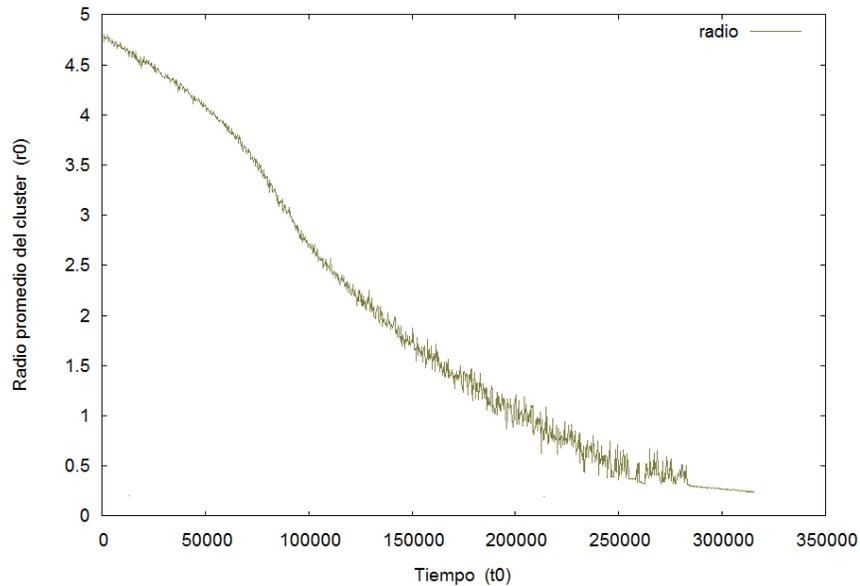


Figura 2.14: Radio del cúmulo durante el proceso

a que, al disminuir la energía total, disminuyó el volumen accesible para las partículas, que está determinado por la energía potencial externa y de interacción de las partículas, y en menor medida por su energía cinética.

También puede apreciarse que cuando el radio promedio se encuentra alrededor del valor  $3r_0$  se tiene un punto de inflexión, que coincide con el momento en el que la temperatura del sistema empieza a subir. En un cúmulo de este tamaño, las 20 partículas se encuentran casi en todo momento bajo la acción del potencial de interacción de alguna de las otras partículas. Esto ocasiona que las partículas se encuentren ligadas por el potencial atractivo de interacción y que no puedan alejarse del centro de masa. Por lo que en esta etapa del proceso, la contribución del potencial de interacción a la energía total del sistema se vuelve más importante y el carácter atractivo de este potencial puede contribuir a la disminución del radio del cúmulo.

En la figura 2.15 podemos ver una comparación del comportamiento del promedio de la energía cinética por partícula (temperatura) y la energía potencial externa promedio por partícula, en función de la energía total a lo largo del proceso. En esta gráfica se pueden apreciar los momentos críticos

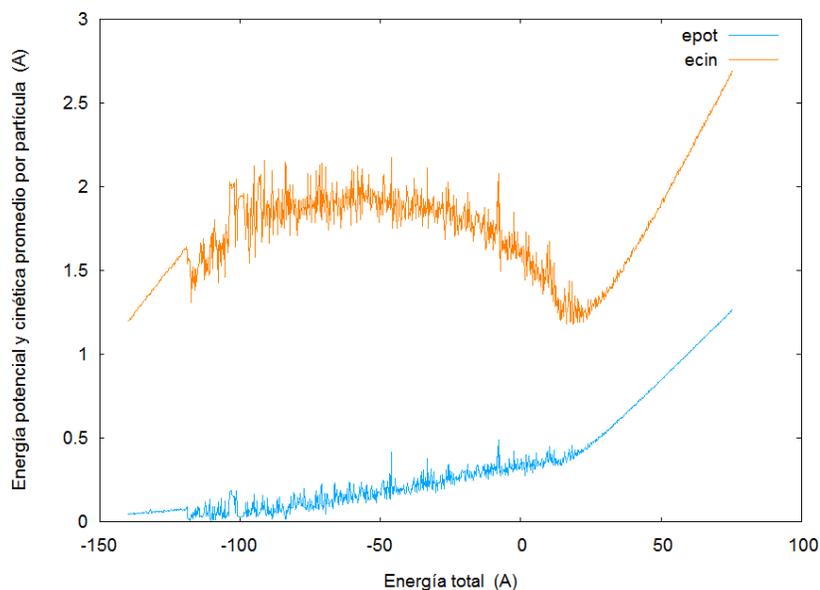


Figura 2.15: Comparación de la energía cinética y potencial promedio por partícula en función de la energía total del sistema

en que el sistema comienza a tener un comportamiento irregular y la energía total a la que éstos ocurren. También se puede apreciar que los cambios en la energía cinética fueron más grandes que en la energía potencial durante el proceso.

### 2.2.1. Análisis de histogramas de energías cinéticas

Debido a que nos acercamos a zonas en que las interacciones de las partículas comienzan a jugar un papel importante en el desarrollo del sistema, es necesario verificar los histogramas de energías cinéticas. Éstos permitirán observar si a lo largo del proceso la distribución de velocidades sigue siendo la de Maxwell, o si en lugar de tener una recta con una pendiente bien definida como en la figura 2.8, se tiene una curva distinta. En caso de encontrar alguna variación significativa en el comportamiento lineal de estos histogramas, será de suma importancia buscar la existencia de dos pendientes distintas en

las curvas que nos puedan indicar la existencia de dos temperaturas coexistiendo en el sistema.

Si se encuentran estas dos temperaturas coexistiendo en el sistema, esto indicará que el mismo no se encuentra en equilibrio termodinámico. De igual manera, es posible que la temperatura del sistema ya no esté descrita por la pendiente de estas curvas, ya que no se tendrá una distribución de Maxwell y podría no ser correcto identificar la pendiente de estas rectas con la temperatura del sistema. Sin embargo, el hecho de que se tengan dos pendientes en el sistema indicaría la existencia de dos grupos de partículas con energías cinéticas distintas, que pueden interpretarse como grupos de partículas en fases distintas.

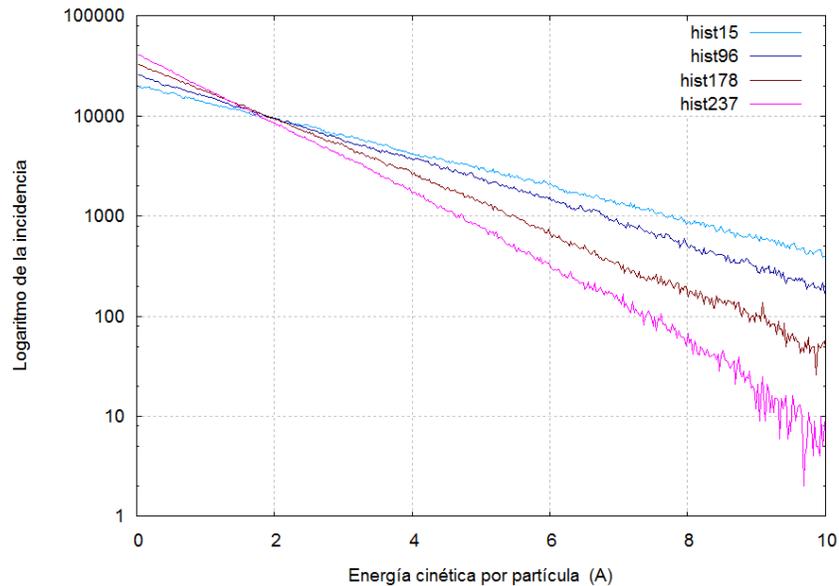


Figura 2.16: Logaritmo de algunos histogramas de energías cinéticas durante el proceso de enfriamiento.

En la figura 2.16 se puede ver el logaritmo de algunos de los histogramas de energías cinéticas en la parte del proceso en que la temperatura del sistema disminuye. Esto se ve con claridad en el histograma *hist15* que corresponde a la etapa del proceso en que la energía total tiene un valor  $U \simeq 72.261$ , cuya pendiente es menor, y por lo tanto su temperatura es mayor, que la del histograma *hist237* que corresponde a una energía total  $U \simeq 24.347$ .

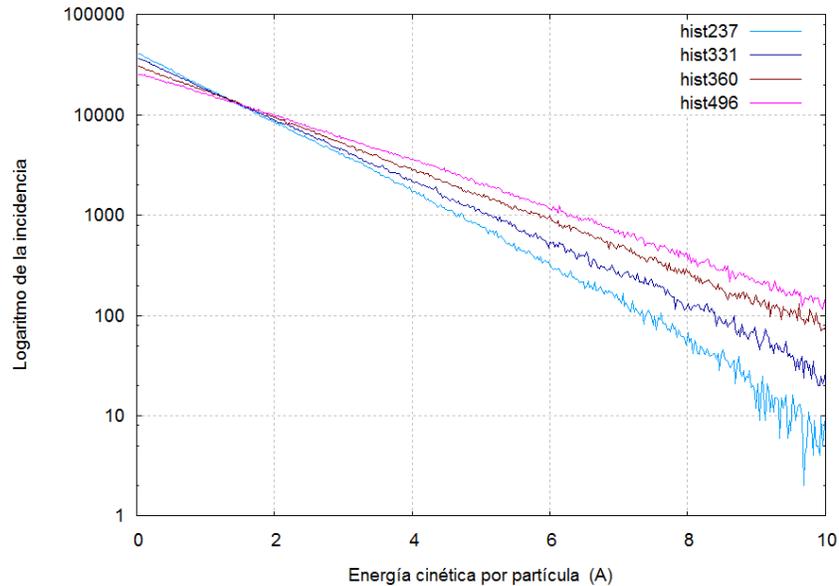


Figura 2.17: Logaritmo de algunos histogramas de energías cinéticas durante el proceso de enfriamiento.

En la figura 2.17 se observa el logaritmo de histogramas en donde la temperatura del sistema va aumentando. Se puede ver cómo los histogramas con energías totales menores a la del histograma *hist237*, con energía  $U \simeq 24.347$ , tienen pendientes menores que este y por lo tanto temperaturas mayores. Estas curvas pueden ser aproximadas por rectas cuya pendiente nos da la temperatura del sistema en esa parte del proceso. Y podemos observar cómo en la figura 2.16, al avanzar el proceso, la pendiente de las rectas va aumentando, es decir, la temperatura del sistema disminuye. Mientras que en la figura 2.17 las pendientes disminuyen durante esa parte del proceso, lo que implica que la temperatura del sistema está aumentando.

Del conjunto de todos los histogramas obtenidos a lo largo del proceso se calculó la pendiente de las rectas para obtener la temperatura del sistema a lo largo del proceso. Para esto se utilizaron solamente los datos cuyas energías cinéticas estaban en el intervalo  $[0, 8]$ , ya que las energías más altas son poco probables y su estadística es menor. Por lo tanto se requiere una cantidad de datos mucho mayor para tener una buena muestra y poder considerar estos datos como correctos. En este intervalo de  $[0, 8]$  se observa generalmente que

la oscilación de los datos es menor, es decir, definen una curva o recta más suave que para energías mayores a 8. Esto se puede ver en la figura 2.17 en los histogramas con pendiente de mayor magnitud.

En la figura 2.18 se puede ver una comparación de la temperatura obtenida a través de las pendientes de los histogramas y la obtenida a través de la energía cinética. En esta gráfica se observa que ambas curvas se comportan de manera muy similar, y en algunas partes son prácticamente iguales.

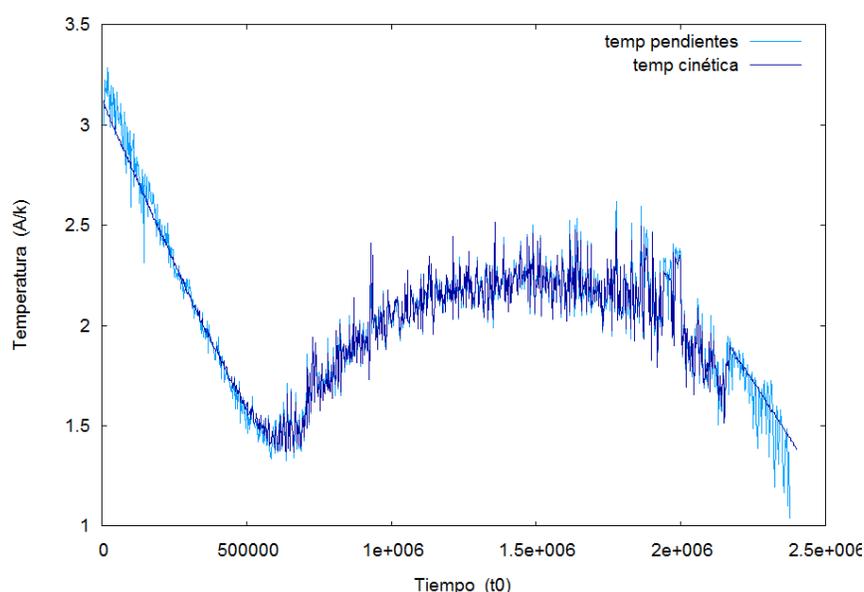


Figura 2.18: Comparación entre la temperatura obtenida de los histogramas durante el proceso y la obtenida con la energía cinética.

Considerando que las inestabilidades en el sistema ocasionan transiciones de fase, es necesario utilizar todos los métodos disponibles para detectar las inhomogeneidades que se puedan tener en él. Una forma de hacer esto es buscar la existencia de dos grupos de partículas a temperaturas distintas, que nos indiquen la coexistencia de dos fases con propiedades diferentes.

Para encontrar la existencia de dos pendientes distintas en los histogramas se calculó el coeficiente de correlación lineal de los datos, el cual nos puede dar una idea de la intensidad de la relación lineal entre los mismos. Éste

coeficiente puede tomar valores desde -1 hasta 1, entre más cercano sea a alguno de estos valores mayor es la relación lineal entre los datos y mientras más cercano sea a cero menor será la relación lineal entre los ellos.

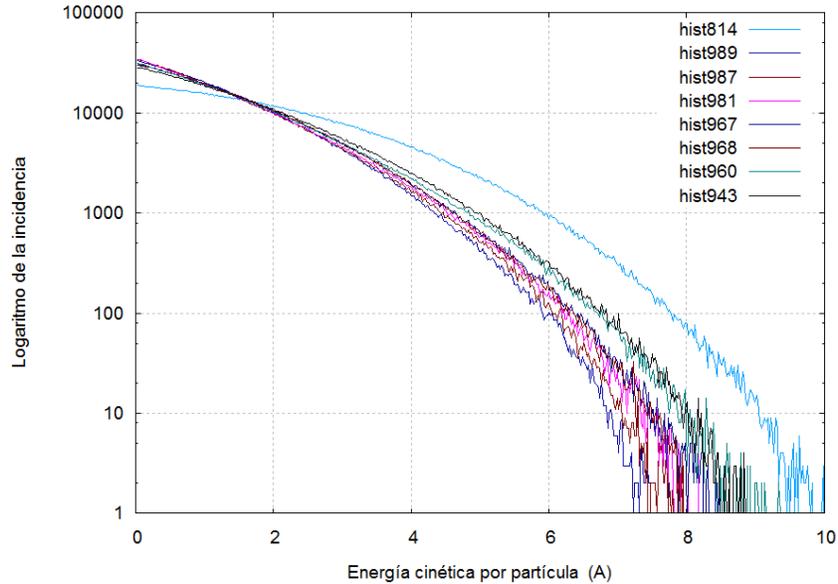


Figura 2.19: Logaritmo de los histogramas con coeficiente de correlación de menor magnitud.

Al calcular los coeficientes de cada uno de los histogramas se obtuvo que todos son de magnitud mayor a 0.99 a excepción de diez de ellos, cuyas magnitudes van desde 0.972 hasta 0.989. Al graficar el logaritmo de estos histogramas (figura 2.19) se observó con claridad que la relación lineal no es muy fuerte en ellos, a diferencia de los demás histogramas graficados, con coeficiente mayor a 0.99, que muestran una relación lineal más clara.

En la figura 2.20 se puede observar el coeficiente de correlación obtenido de los histogramas en función de la energía total del sistema, vemos cómo se mantiene en el intervalo  $[-1 : -0.99]$  para la mayoría de ellos, salvo en algunos casos. Se puede ver cómo los coeficientes de correlación con menor magnitud comienzan a aparecer a energías totales menores a  $U \simeq -100$ . En la siguiente sección se podrá ver en la curva calórica, que estas energías corresponden al momento en que la temperatura del sistema disminuye de nuevo luego de haber permanecido oscilando alrededor de un valor.

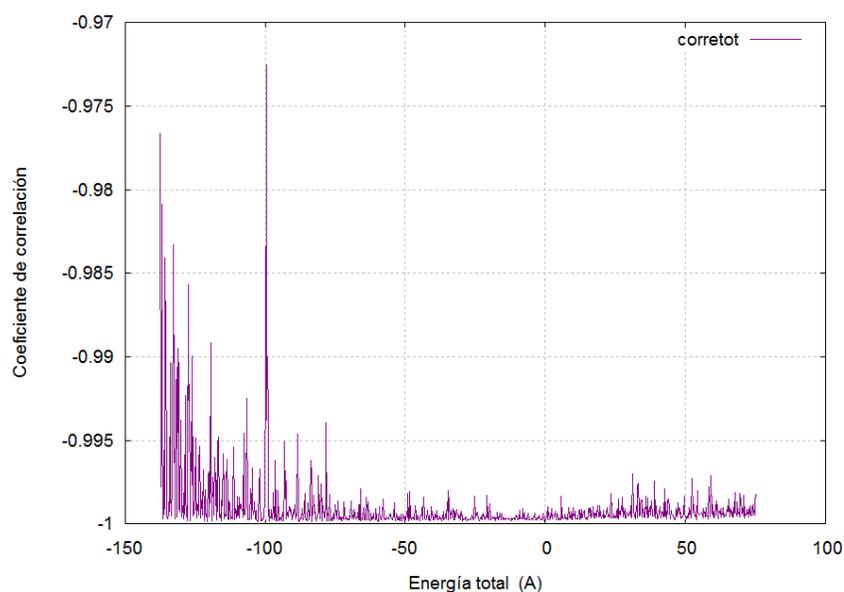


Figura 2.20: Coeficiente de correlación de los histogramas en función de la energía total del sistema.

Para verificar la presencia de dos pendientes en estos histogramas se calculó el coeficiente de correlación y la pendiente en dos intervalos diferentes para ver si se obtienen pendientes diferentes y una buena relación lineal en cada uno de estos intervalos o simplemente se tiene un comportamiento no lineal en los datos.

En el histograma *hist814* con menor coeficiente de correlación se obtuvieron temperaturas de 3.975 y 1.365 y coeficientes de correlación de 0.991 y 0.989 respectivamente, mientras que para los demás histogramas se obtuvieron correlaciones que van de 0.99 a 0.997 y temperaturas desde 0.751 hasta 1.425 respectivamente. Estos coeficientes de correlación nos dicen que la relación lineal en cada uno de estos intervalos no es tan fuerte, ya que en algunos histogramas con coeficientes de magnitud mayor a 0.997 se puede observar un pequeño cambio en la pendiente o una ligera curvatura de la recta. Además de que en la figura 2.19 se ve con cierta claridad que los histogramas no tienen un comportamiento lineal tan marcado en ninguna parte del intervalo.

Por otra parte hay que tomar en cuenta que al calcular la pendiente y el

coeficiente de correlación en dos secciones diferentes de los histogramas, el valor obtenido depende mucho de las secciones que se tomen. Y ya que no se pueden identificar secciones rectas en estos histogramas, no es conveniente considerar estas curvas como rectas. Por lo que a pesar de haber encontrado estos histogramas, con un coeficiente de correlación pequeño en comparación de los demás, no podemos decir que son correctas las temperaturas obtenidas, ya que la relación lineal entre los datos no es muy buena.

Debido a que el análisis del coeficiente de correlación no ayudó a detectar con claridad la existencia de dos secciones rectas, bien definidas y con pendientes distintas, en los histogramas de la figura 2.19, fue necesario graficar y analizar cada uno de los demás histogramas. Se encontró que varios de ellos exhiben la existencia de dos pendientes, que se hace más notoria al compararlos con histogramas en donde se tiene claramente una sola pendiente.

Para poder determinar si se tenía el caso en que dos pendientes coexistieran en los histogramas, se graficó el logaritmo de los mismos y se agruparon de acuerdo a su comportamiento. Así, los que mostraron una pendiente y una ordenada al origen similares se agruparon, para luego comparar los histogramas de cada grupo y observar con más claridad si la pendiente de alguno de ellos cambiaba en alguna parte de la recta.

De esta manera se encontraron varios casos en que se aprecia que la recta se dobla en algún momento y toma una pendiente diferente. A cada uno de estos casos se les calculó el coeficiente de correlación en los dos intervalos de la recta que mostraban pendientes diferentes y la pendiente de cada segmento para poder así determinar la temperatura que representan y qué tan lineal era la relación de las variables.

De todos los histogramas analizados sólo se tomaron en cuenta aquellos casos en que la diferencia de pendientes fuera bastante notoria. Algunos de estos histogramas se muestran en la figura 2.21, en donde se grafica el histograma que corresponde a una energía total  $U \simeq 24.347$ , que muestra una sola pendiente, comparado con histogramas que exhiben la existencia de más de una pendiente. El histograma con energía total  $U \simeq 24.347$  tiene un coeficiente de correlación muy cercano a uno y su pendiente corresponde a una temperatura de  $1.235 \pm 0.002$ .

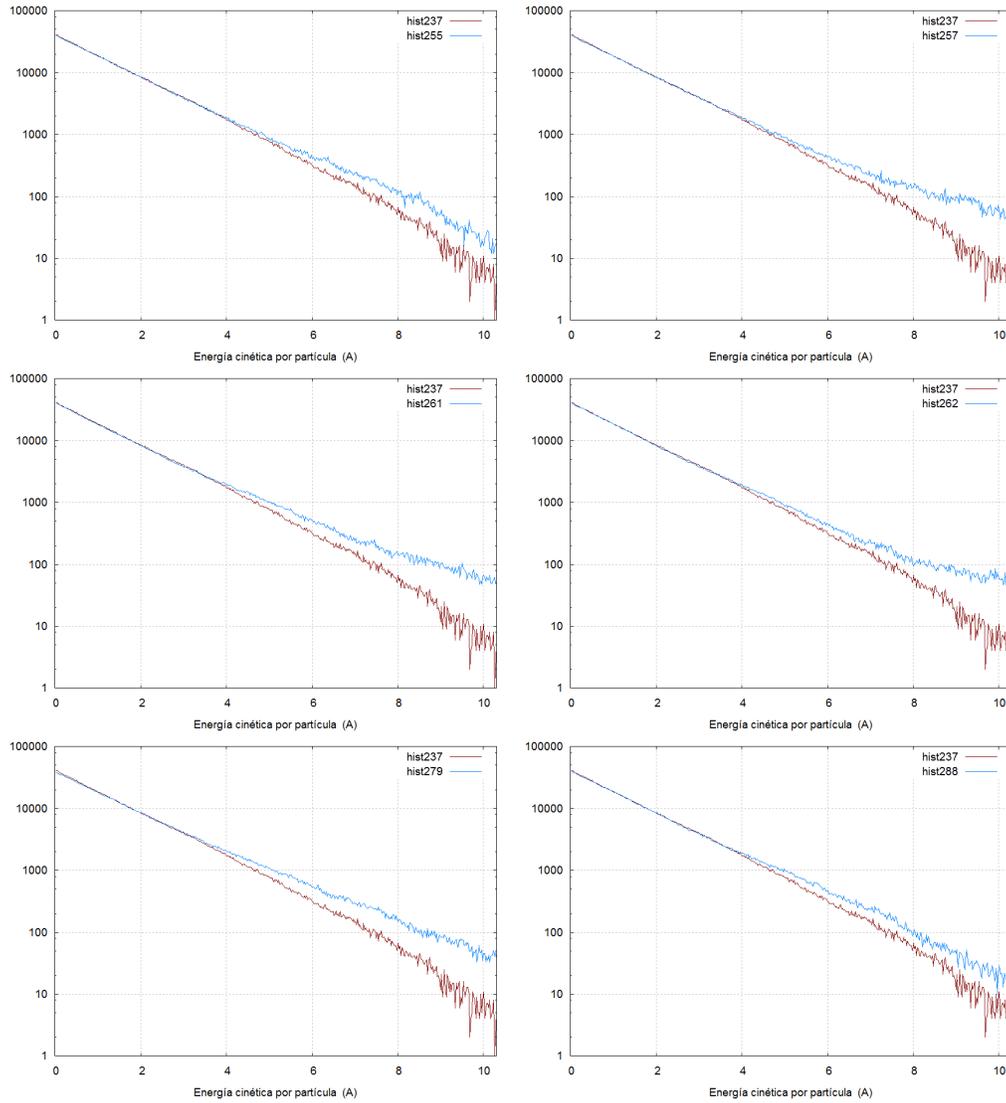


Figura 2.21: La línea con una sola pendiente que se encuentra en todas las gráficas corresponde al histograma 237 con energía total  $U = 24.347$  y las demás líneas corresponden a histogramas que muestran dos pendientes para las energías mostradas en el cuadro 2.1.

$U$	$T_1$	$T_2$	$\Delta T_{24.347} =  T_b - 1,235 $
20.491	$1.280 \pm 0.002$	$1.432 \pm 0.012$	$0.045 \pm 0.004$
20.060	$1.290 \pm 0.002$	$1.402 \pm 0.009$	$0.055 \pm 0.004$
19.412	$1.273 \pm 0.003$	$1.479 \pm 0.011$	$0.038 \pm 0.005$
19.197	$1.263 \pm 0.002$	$1.346 \pm 0.008$	$0.028 \pm 0.004$
15.530	$1.336 \pm 0.002$	$1.541 \pm 0.011$	$0.101 \pm 0.004$
13.588	$1.275 \pm 0.002$	$1.428 \pm 0.011$	$0.040 \pm 0.004$

Cuadro 2.1: Comparación entre las temperaturas de la figura 2.21

Además de poder observar las dos pendientes distintas en estos seis histogramas tomados a lo largo del proceso, se puede ver cómo todos tienen en alguna parte una pendiente muy parecida a la que se tiene para el histograma con  $U \simeq 24.347$  que presenta una sola pendiente. Mientras que en otra región muestran una pendiente diferente y bastante parecida entre todos los histogramas, lo cual indica la posibilidad de que parte del sistema tenga una temperatura igual a  $1.235 \pm 0.002$  y otra parte una temperatura mayor.

En el cuadro 2.1 se pueden ver las dos temperaturas calculadas de cada uno de los histogramas de la figura 2.21, comparadas con la temperatura  $T_b 1.235 \pm 0.002$  obtenida del histograma con una sola pendiente. En cada uno de los histogramas se tiene una temperatura parecida a  $1.235 \pm 0.002$  y otra un tanto mayor. La primera columna muestra la energía total correspondiente a cada histograma. La segunda columna muestra las temperaturas  $T_1$  obtenidas en el primer intervalo. Mientras que la tercera columna contiene las temperaturas  $T_2$  correspondientes al otro intervalo. La cuarta columna indica la diferencia entre la temperatura  $1.235 \pm 0.002$ , con la que se comparan los otros histogramas, y la temperatura menor encontrada en cada uno de estos seis histogramas.

Como se puede ver en la última columna de la tabla, cinco de los seis histogramas muestran una temperatura muy cercana a  $1.235 \pm 0.002$ , con variaciones en la segunda cifra decimal, salvo a la energía  $U \simeq 15.530$  donde la variación es en el primer decimal. Al comparar las temperaturas de mayor magnitud se observa que sólo cuatro de ellas son casi iguales, variando en el segundo decimal, y las demás muestran una variación mayor. Estos datos sugieren la existencia de dos grupos de partículas a temperaturas distintas, que pueden

representar una coexistencia de fases en el sistema durante un proceso de transición de una fase a otra.

Los histogramas analizados hasta el momento se encuentran en la parte del proceso donde comienza a haber inestabilidad termodinámica, es decir, donde la temperatura comienza a aumentar al quitarle energía al sistema. De la figura 2.21 se puede ver que todos los histogramas presentan la misma pendiente que se tiene a  $U = 24.347$  para energías cinéticas menores a 4. Mientras que para valores mayores, comienza a notarse cómo se dobla la recta y toma una pendiente menor y por lo tanto una temperatura mayor. Esto nos indica que aunque es más común que las partículas presenten una temperatura parecida a la que se tiene para  $U = 24.347$ , hay un grupo de partículas que tiene una temperatura mayor a la que se presenta en la mayor parte del sistema.

Se realizó este mismo procedimiento en diferentes etapas del proceso a fin de encontrar más histogramas con dos pendientes. En la figura 2.22 podemos ver otro grupo de histogramas que presentan una pendiente parecida a la de un histograma con una sola pendiente, en este caso con energía  $U \simeq 3.882$  otra pendiente un tanto menor y parecida en cada uno de ellos.

En el cuadro 2.2 se puede ver la comparación entre las temperaturas encontradas para los histogramas de la figura 2.22 y la del histograma con  $U \simeq 3.882$  con temperatura  $T_b = 1.657 \pm 0.003$ . Podemos ver cómo al igual que en el grupo anterior de histogramas, todos ellos presentan una temperatura muy parecida a la de este último, y otra un poco mayor. En la última columna se encuentra la diferencia entre la temperatura más baja encontrada en estos histogramas y  $T_b = 1.657 \pm 0.003$ , y a diferencia del grupo anterior, la magnitud de esta diferencia es en todos los casos, muy cercana o mayor a 0.1.

Al observar la figura 2.22 o el cuadro 2.2 se puede ver cómo sólo en los histogramas con  $U = -32.572$  y  $U = -44.436$ , la pendiente es parecida a  $1.657 \pm 0.003$  para valores de la energía cinética menores a 4. Mientras que los demás histogramas tienen una pendiente similar para valores de la energía cinética mayores a 4, a diferencia del grupo anterior de histogramas, en el que la mayoría de los histogramas tenían una pendiente similar en la primera parte de la recta.

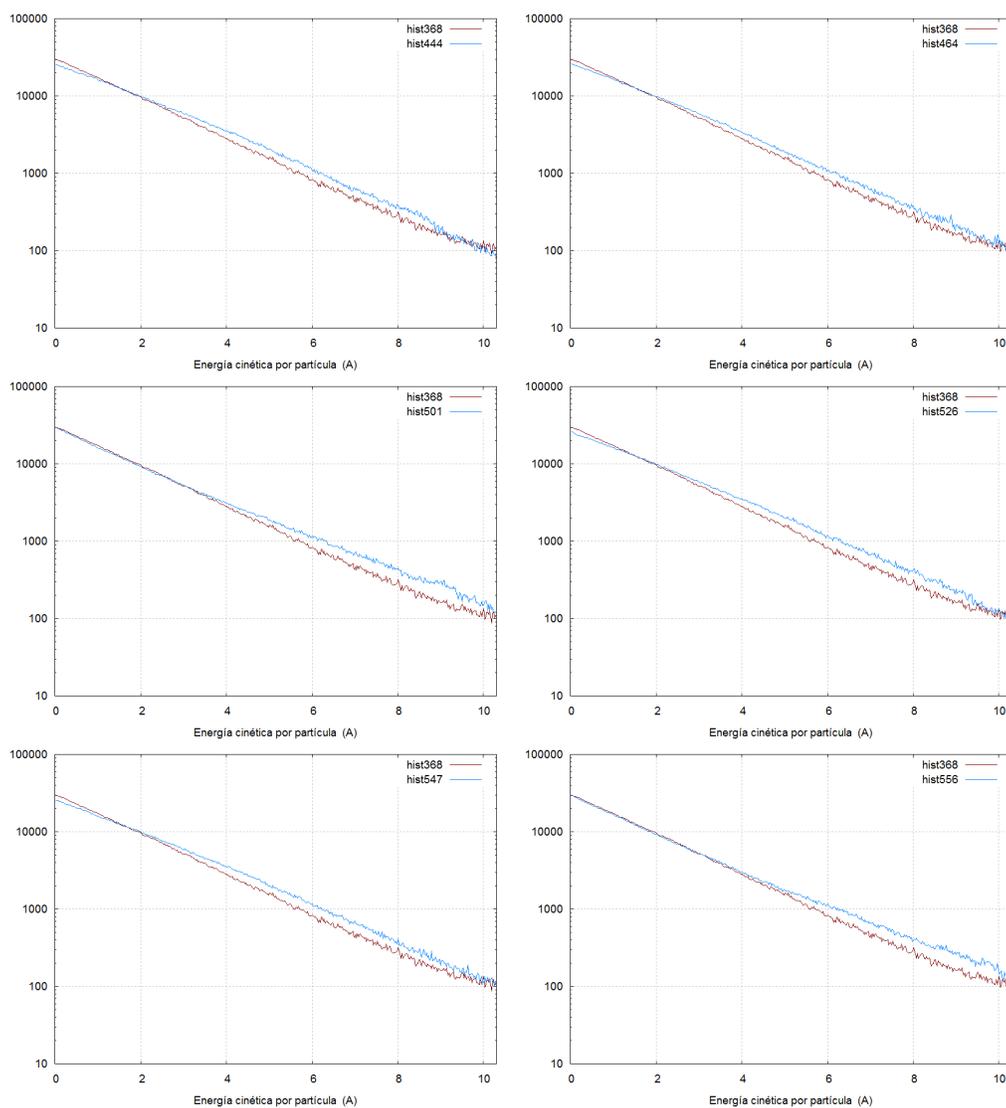


Figura 2.22: La línea con una sola pendiente que se encuentra en todas las gráficas corresponde al histograma 368 con energía total  $U = 3.882$  y las demás líneas corresponden a histogramas que muestran dos pendientes para las energías mostradas en el cuadro 2.2.

$U$	$T_1$	$T_2$	$\Delta T_{3.882} =  T_b - 1,657 $
-20.276	$2.019 \pm 0.007$	$1.723 \pm 0.011$	$0.066 \pm 0.014$
-24.590	$1.983 \pm 0.005$	$1.772 \pm 0.010$	$0.115 \pm 0.013$
-32.572	$1.741 \pm 0.004$	$1.983 \pm 0.012$	$0.084 \pm 0.007$
-37.964	$2.002 \pm 0.007$	$1.836 \pm 0.011$	$0.179 \pm 0.014$
-42.494	$2.023 \pm 0.006$	$1.771 \pm 0.010$	$0.114 \pm 0.013$
-44.436	$1.730 \pm 0.004$	$2.014 \pm 0.014$	$0.073 \pm 0.007$

Cuadro 2.2: Comparación entre las temperaturas de la figura 2.22

Esto nos dice que para los histogramas con  $U = -32.572$  y  $U = -44.436$ , es más común que las partículas presenten una temperatura más baja, mientras que para los demás histogramas de la figura, es más común la temperatura más alta. A diferencia de lo que ocurre con los histogramas de la figura 2.21 en donde se encontraba una preferencia del sistema hacia una temperatura menor.

Esto puede interpretarse como una transición de fase en el sistema, ya que la existencia de dos temperaturas diferentes en la misma parte del proceso y la preferencia del sistema a estar en alguna de estas, indica la posibilidad de que se tengan dos grupos de partículas en estados termodinámicos o fases diferentes, que pasan de un estado más probable a uno más improbable. Convirtiendo así al final del proceso, al estado que era más improbable en el más probable.

### 2.2.2. Criterios de estabilidad

De acuerdo con los criterios de estabilidad de la termodinámica vistos en el capítulo 1, si el sistema se encuentra en equilibrio estable la capacidad calorífica del sistema debe ser positiva. Es decir, al añadir calor al sistema la temperatura del mismo debe aumentar. De igual manera se vio que cuando no se cumplen estos criterios de estabilidad tienen lugar fenómenos como las transiciones de fase.

Por esta razón se graficó el cambio de la temperatura respecto a la energía del sistema a lo largo del proceso de enfriamiento para ver el comportamiento

de esta capacidad calorífica y determinar si se tienen o no inhomogeneidades en el sistema durante el proceso.

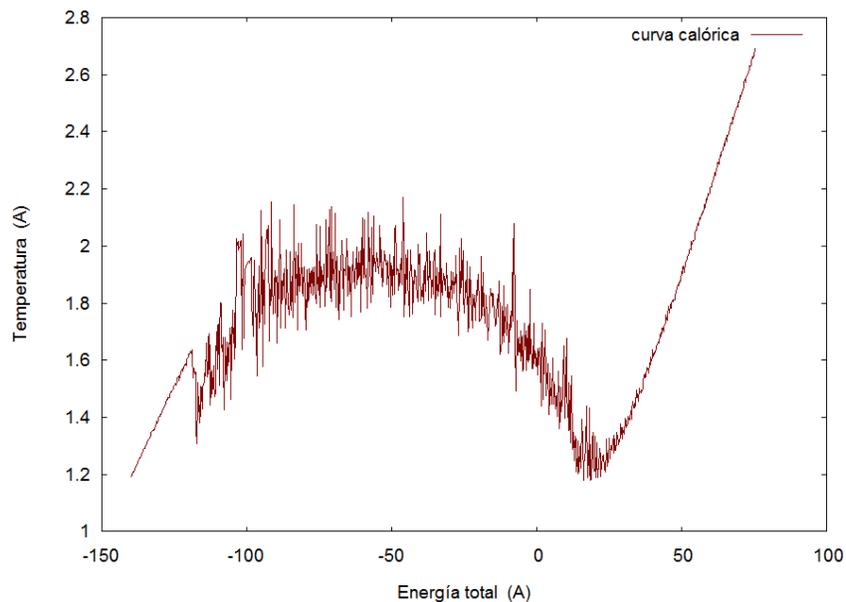


Figura 2.23: Temperatura en función de la energía total del sistema.

En la figura 2.23 se puede ver cómo en el intervalo de  $[-50, 20]$  la temperatura del sistema, a pesar de sus variaciones, disminuye al aumentar su energía, o bien en sentido inverso, al quitarle energía al sistema su temperatura aumenta. Esto indica que la capacidad calorífica del sistema en este intervalo no es positiva y que por lo tanto se tiene una región de inestabilidad para estas energías.

Para comprobar que los resultados obtenidos fueran correctos, se observó la curva calórica del sistema utilizando el método de Montecarlo, en donde se dejó evolucionar aleatoriamente el sistema, acoplado a un baño térmico. Esto se hizo colocando las partículas en una configuración inicial similar a la utilizada en el método dinámico. Tomando la temperatura correspondiente a la energía total  $U_{enf} = 75.498$ , para luego escoger al azar, en cada paso de integración, una de las 20 partículas y moverla aleatoriamente una cierta distancia (pequeña en comparación con el espacio en el que estaban distribuidas las partículas). Posteriormente se evaluó la energía total  $U_f$  de esta

nueva configuración, la cual, en caso de ser menor a  $U_i = U_{enf}$ , se aceptó para luego repetir el proceso para esta nueva configuración. En caso contrario, se determinó una probabilidad de aceptación  $\mathbf{P}(U_f)$  de esta nueva energía total  $U_f$  dada por:

$$\mathbf{P}(U_f) = e^{-\beta\Delta U} \quad (2.11)$$

Esta probabilidad está determinada por la temperatura del sistema  $\beta = \frac{1}{k_b T} \geq 0$  y por el cambio de energía entre las configuraciones  $\Delta U = U_f - U_i \geq 0$ , por lo que siempre se tendrán valores de  $\mathbf{P}(U_f)$  entre 0 y 1. Luego de tener esta probabilidad se escogió un número al azar entre 0 y 1, y en caso de que éste fuera menor que  $\mathbf{P}(U_f)$ , se aceptó esta nueva energía, para luego repetir el proceso de tomar y mover al azar una de las 20 partículas. Este procedimiento se realizó cierto número de veces para distintas temperaturas, que eran cada vez menores, simulando así el proceso de enfriamiento realizado en el modelo dinámico. De esta manera se simuló un baño térmico, en el que es más probable que el sistema adopte una energía determinada por la temperatura del baño.

En la figura 2.24 puede verse cómo la curva calórica obtenida por el método de Montecarlo tiene pendiente positiva en todo momento, lo que indica que la capacidad calorífica es siempre positiva. Mientras que en el proceso de enfriamiento, la pendiente de la curva se vuelve negativa para energías menores a 20, lo cual viola el criterio de estabilidad, indicando la posible existencia de una transición de fase en el sistema.

En la figura 2.25 se puede observar un acercamiento al intervalo de energías entre  $U = -20$  y  $U = 100$ , en donde puede verse que, a pesar de que ambas gráficas muestran una pendiente muy parecida, la temperatura obtenida en el proceso de enfriamiento es mayor a la obtenida con el método de Montecarlo. Esto puede deberse a efectos de tamaño finito, es decir, a que en nuestro sistema tenemos una cantidad finita y pequeña de partículas.

Como se vió en el capítulo 1, en esta simulación de Montecarlo no es posible tener una capacidad calorífica negativa en el sistema, ya que se trata de una simulación canónica. Y cómo se ve en la ecuación 1.21,  $c_v$  es la varianza de la energía total, y por lo tanto es forzosamente positiva.

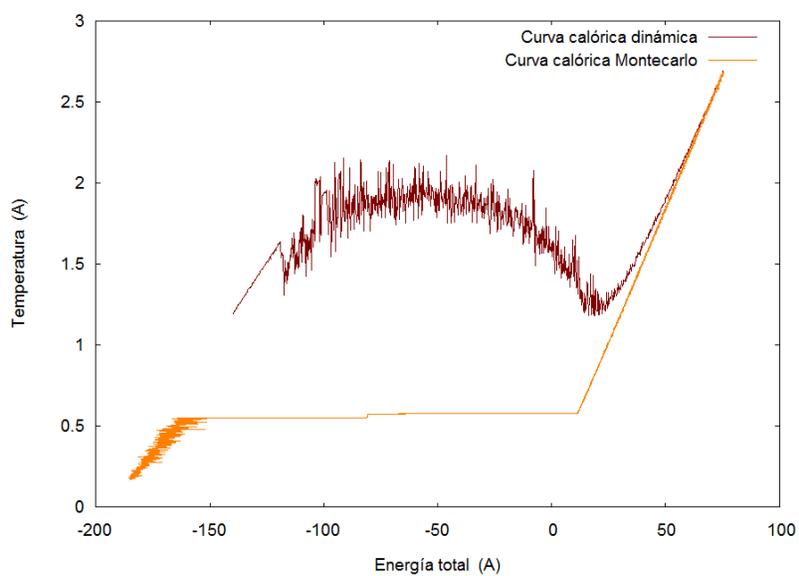


Figura 2.24: Curvas calóricas del sistema mediante el método Montecarlo y la solución de las ecuaciones de movimiento de las partículas (utilizado en el enfriamiento).

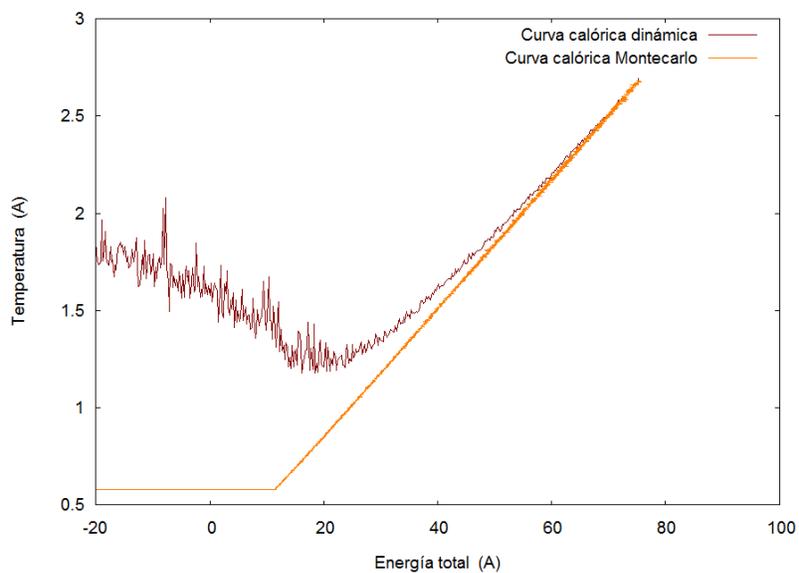


Figura 2.25: Curva calórica del sistema mediante Montecarlo y la solución de las ecuaciones de movimiento de las partículas, para energías totales de  $[-20,100]$ .

En la figura 2.24 podemos ver que en la curva calórica de Montecarlo la temperatura permanece casi constante a partir del momento en que el sistema llega a una energía total  $U_1 \simeq 18$ . Después de esta energía crítica, si se enfría más el sistema, la energía total más probable que el sistema puede tomar se encuentra muy por debajo de la energía anterior ( $U_2 \simeq -150$ ).

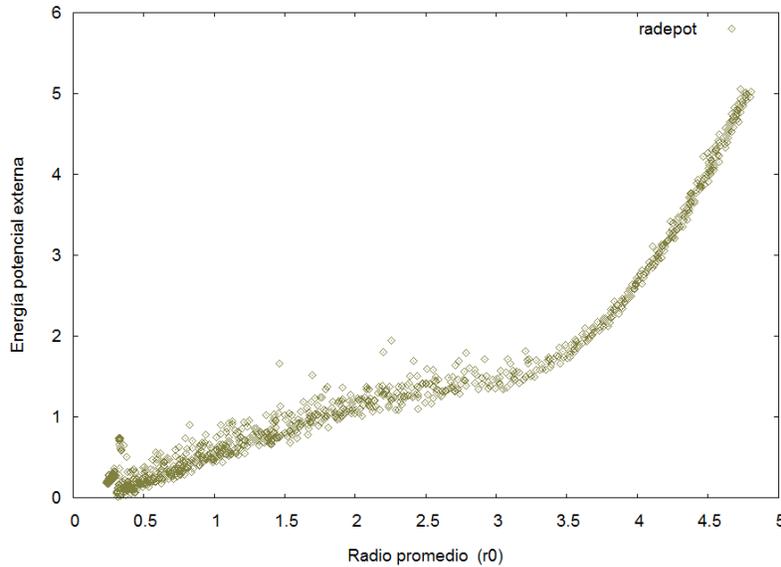


Figura 2.26: Diagrama de la energía potencial externa vs el radio promedio del cúmulo de partículas.

Esta comparación muestra que en ambos métodos se obtiene algo parecido en el sentido de que el sistema alcanza una especie de límite a partir del cual no se puede bajar más su temperatura al quitarle energía. También puede observarse que la energía total a partir de la cual la temperatura del sistema no disminuye es muy parecida en ambos modelos.

Como vimos en el capítulo 1 una prueba contundente de la existencia de una transición de fase podría surgir al graficar el diagrama  $P - V$  de nuestro proceso. Pero debido a que no podemos conocer ni el volumen exacto  $V$  ni la presión  $P$  del sistema, lo único equivalente que nos puede dar información de estas dos cantidades es un diagrama de la energía potencial externa  $U_{ext}$  contra el radio del cúmulo de partículas, que como ya vimos nos dan una idea del comportamiento de la presión y el volumen respectivamente.

En la figura 2.26 se puede ver el comportamiento de la energía potencial externa promedio por partícula, en función del radio del cúmulo de partículas. Se observa cómo la energía potencial externa disminuye más lentamente durante parte del proceso para después disminuir otra vez con mayor rapidez. Esto indica que tanto la fuerza promedio sobre las partículas como la presión, pudieron tener un comportamiento similar. Sin embargo, esta gráfica no representa un diagrama  $P - V$  ya que no conocemos el comportamiento real de  $P$  y  $V$ , además, no se realizó a temperatura constante. En caso de que ésta gráfica representara un diagrama  $P - V$ , no se observa el comportamiento esperado para una transición de fase de primer orden, mostrado en la última figura del capítulo 1. Por lo tanto no podemos hacer uso de la gráfica 2.26 como prueba de una transición de fase de primer orden, por lo que habrá que buscar más pruebas de la existencia de una transición de fase.

### 2.2.3. Análisis de Fourier de las velocidades

Si se toma en cuenta que durante el proceso de enfriamiento el radio promedio del cúmulo de partículas disminuyó considerablemente, esto implica que la distancia entre ellas también decreció, haciendo más frecuentes las interacciones entre las mismas. Esto sugiere que el hacer una aproximación del potencial de interacción podría arrojar información útil sobre el comportamiento del sistema a bajas temperaturas y posiblemente la existencia de una transición de fase.

Tomando en cuenta que el hecho de que el potencial externo sea atractivo ocasiona que el movimiento de las partículas se desarrolle alrededor del origen en el plano cartesiano, podemos decir que si el radio del cúmulo de partículas disminuye, disminuye no sólo la distancia entre ellas, sino también la distancia de cada una al origen o centro del potencial externo. Esto nos permite hacer una aproximación a segundo orden del Hamiltoniano del sistema (2.20), considerando que  $x_i \ll 1$  y  $y_i \ll 1$  y por lo tanto  $(x_i - x_j) \ll 1$  y  $(y_i - y_j) \ll 1$ .

Haciendo la aproximación tenemos que:

$$\mathcal{H} \approx \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{\substack{i=1 \\ k>i}}^N A [1 - B ((x_i - x_k)^2 + (y_i - y_k)^2)] \quad (2.12)$$

$$= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{N(N-1)A}{2} - AB \sum_{\substack{i=1 \\ k>i}}^N ((x_i - x_k)^2 + (y_i - y_k)^2) \quad (2.13)$$

Ahora, si nos fijamos en el término de interacción;

$$\mathcal{H}_{int} = -AB \sum_{\substack{i=1 \\ k>i}}^N ((x_i - x_k)^2 + (y_i - y_k)^2) \quad (2.14)$$

Se tiene que el término

$$\sum_{\substack{i=1 \\ k>i}}^N (x_i - x_k)^2 = (N-1) \sum_{i=1}^N x_i^2 - 2 \sum_{\substack{i=1 \\ k>i}}^N x_i x_k$$

se puede escribir como:

$$\begin{pmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & \dots & x_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N-1 & -1 & -1 & \dots & -1 \\ -1 & N-1 & -1 & \ddots & -1 \\ -1 & -1 & N-1 & \ddots & -1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ -1 & -1 & -1 & \dots & N-1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ x_N \end{pmatrix}$$

De igual manera se puede expresar el otro término  $\sum (y_i - y_k)^2$  en forma matricial intercambiando  $x$  con  $y$ . De 2.14 podemos ver que éste término se podría asociar al de  $N$  osciladores armónicos en dos dimensiones si no se

tuvieran los términos cruzados. Sin embargo, la eliminación de estos términos puede hacerse mediante una rotación adecuada de los vectores  $\mathbf{x}_i$  y  $\mathbf{y}_i$  que forman el espacio de configuraciones en que se mueve nuestro sistema.

Para esto se utilizó el término  $\sum(x_i - x_k)^2$  de 2.14 en forma matricial para encontrar la matriz de transformación  $\mathcal{T}$  y su inversa  $\mathcal{T}^{-1}$  que aplicadas a ésta matriz  $\mathcal{H}_{intx}$  nos devuelvan la matriz diagonal  $\mathcal{H}_{diagx}$ , es decir,  $\mathcal{T}\mathcal{H}_{intx}\mathcal{T}^{-1} = \mathcal{H}_{diagx}$ .

Una vez hecho esto, se encontró que la matriz  $\mathcal{H}_{intx}$  tiene dos tipos de eigenvectores ortogonales que forman la matriz de transformación  $\mathcal{T}$  y dos eigenvalores distintos. Uno es el vector unitario  $(1, 1, \dots, 1)$  cuyo eigenvalor es  $\lambda_1 = 0$  y otro conjunto de  $N-1$  vectores con la forma  $(1, 1, \dots, -i, 0, \dots, 0)$  es decir, con 1 en las primeras  $i$  entradas,  $-i$  en la entrada  $i+1$  y ceros en las entradas siguientes, cuyo eigenvalor es  $\lambda_2 = N$  e  $i = 1, 2, \dots, N-1$ .

Una vez que se normalizan estos vectores y que se encuentran la matriz de transformación  $\mathcal{T}$  y su inversa  $\mathcal{T}^{-1}$ , se puede obtener la transformación de las coordenadas  $x_i$  en las nuevas coordenadas  $q_{xi}$  y la matriz diagonal  $\mathcal{H}_{diagx}$  de  $N \times N$ :

$$\begin{pmatrix} q_{x1} \\ q_{x2} \\ q_{x3} \\ \vdots \\ \vdots \\ q_{xN} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{N}} & \frac{1}{\sqrt{N}} & \frac{1}{\sqrt{N}} & \cdots & \frac{1}{\sqrt{N}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \cdots & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{2}{\sqrt{6}} & \ddots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{\sqrt{N(N-1)}} & \frac{1}{\sqrt{N(N-1)}} & \frac{1}{\sqrt{N(N-1)}} & \cdots & \frac{-(N-1)}{\sqrt{N(N-1)}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ x_N \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{H}_{diag} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & N & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & N & \ddots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & N \end{pmatrix}$$

De aquí podemos ver que la coordenada  $q_{x1}$  que corresponde al eigenvector  $(1, 1, \dots, 1)$  con eigenvalor  $\lambda_1 = 0$  representa de alguna manera el movimiento del centro de masa multiplicado por el factor de normalización  $\sqrt{N}$ . Mientras que las otras coordenadas  $q_{xi}$  correspondientes a los eigenvectores con eigenvalor  $\lambda_2 = N$  representan de alguna manera el movimiento entre dos o más partículas:

$$q_{xi} = \sum_{j=1}^{i-1} \left[ \frac{x_j}{\sqrt{i(i-1)}} \right] - \frac{(i-1)x_i}{\sqrt{i(i-1)}}$$

Haciendo el mismo proceso con el término  $\sum (y_i - y_k)^2$  de (2.14) se llega a la misma matriz diagonal y a las mismas transformaciones de coordenadas.

De esta manera se encontró una rotación que nos expresa el nuevo Hamiltoniano de interacción  $\mathcal{H}'_{int}$  como la suma de  $N - 1$  osciladores armónicos en dos dimensiones con frecuencia de oscilación  $\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{m}}$ , es decir:

$$\mathcal{H}'_{int} = - \sum_{i=1}^N AB (\lambda_i q_{xi}^2 + \lambda_i q_{yi}^2) \quad (2.15)$$

$$= - \sum_{i=2}^N (ABN q_{xi}^2 + ABN q_{yi}^2) \quad (2.16)$$

$$= - \sum_{i=2}^N \kappa (q_{xi}^2 + q_{yi}^2) \quad (2.17)$$

Donde  $\kappa = ABN$ , las  $q_{xi}$ 's y las  $q_{yi}$ 's son las nuevas coordenadas obtenidas a partir de la rotación y las  $\lambda_i$ 's son los eigenvalores que se encuentran en la matriz diagonal  $\mathcal{H}_{diagx}$  donde  $\lambda_1 = 0$  y  $\lambda_i = N$  para  $i \neq 1$ .

Esto nos dice que a bajas temperaturas se tiene un movimiento oscilatorio de las partículas a lo largo de ciertas direcciones determinadas por el potencial de interacción del sistema y con frecuencia  $\omega$  que está determinada por los parámetros  $A$ ,  $B$ ,  $N$  y  $m$ .

Al sustituir el valor de estos parámetros encontramos que la frecuencia de oscilación en la aproximación a segundo orden es de  $\omega_t = 24.072526$ .

Esperando obtener el mismo resultado, se realizaron transformadas de Fourier a las velocidades de cada una de las partículas en diferentes etapas del proceso. A fin de obtener información de su movimiento en el espacio de posiciones que nos indique la existencia de un movimiento periódico y en consecuencia de una frecuencia de oscilación de las partículas que podría interpretarse como una fase sólida en el sistema.

En la figura 2.27 se pueden observar las transformadas de Fourier en la última parte del proceso, donde tanto el radio promedio del cúmulo como la distancia entre las partículas debe ser pequeña. En las primeras seis gráficas de 2.27 se puede observar, con mayor o menor precisión, la existencia de una frecuencia de oscilación cercana al valor encontrado teóricamente  $\omega_t$ , que puede ser asociada a una frecuencia de oscilación o vibración de un sistema en fase sólida, sin embargo también se puede observar la existencia de otra frecuencia cuyo valor es muy cercano al doble de ésta frecuencia  $\omega_t$ . En las últimas dos gráficas se observa con claridad una frecuencia mucho menor que se encuentra ocasionalmente en algunas transformadas obtenidas en esta parte del proceso.

Estas frecuencias pueden ser observadas con relativa claridad en la mayoría de las gráficas en la parte final del proceso, en donde la temperatura del sistema permanece oscilando alrededor de un valor constante, como se ve en la figura 2.18 a partir del escalón 500.

Si se observan las transformadas en etapas más tempranas del proceso, se observa un comportamiento bastante diferente. Como el observado en las últimas 2 gráficas de la figura 2.27, en el que se tiene una sola frecuencia de oscilación bastante menor a  $\omega_t$ . Esta frecuencia puede observarse desde el comienzo del proceso, aún antes de que se entre a la parte crítica del proceso de enfriamiento, es decir, antes de que la temperatura del sistema comience a aumentar al disminuir la energía total.

En la figura 2.28 podemos ver algunas transformadas que muestran la existencia de esta frecuencia menor que la obtenida teóricamente, la cual es común en la mayoría de las transformadas realizadas en la parte del proceso en que la temperatura del sistema aumenta. En las últimas 4 gráficas correspondientes a una parte un poco más avanzada del proceso, se puede ver cómo a

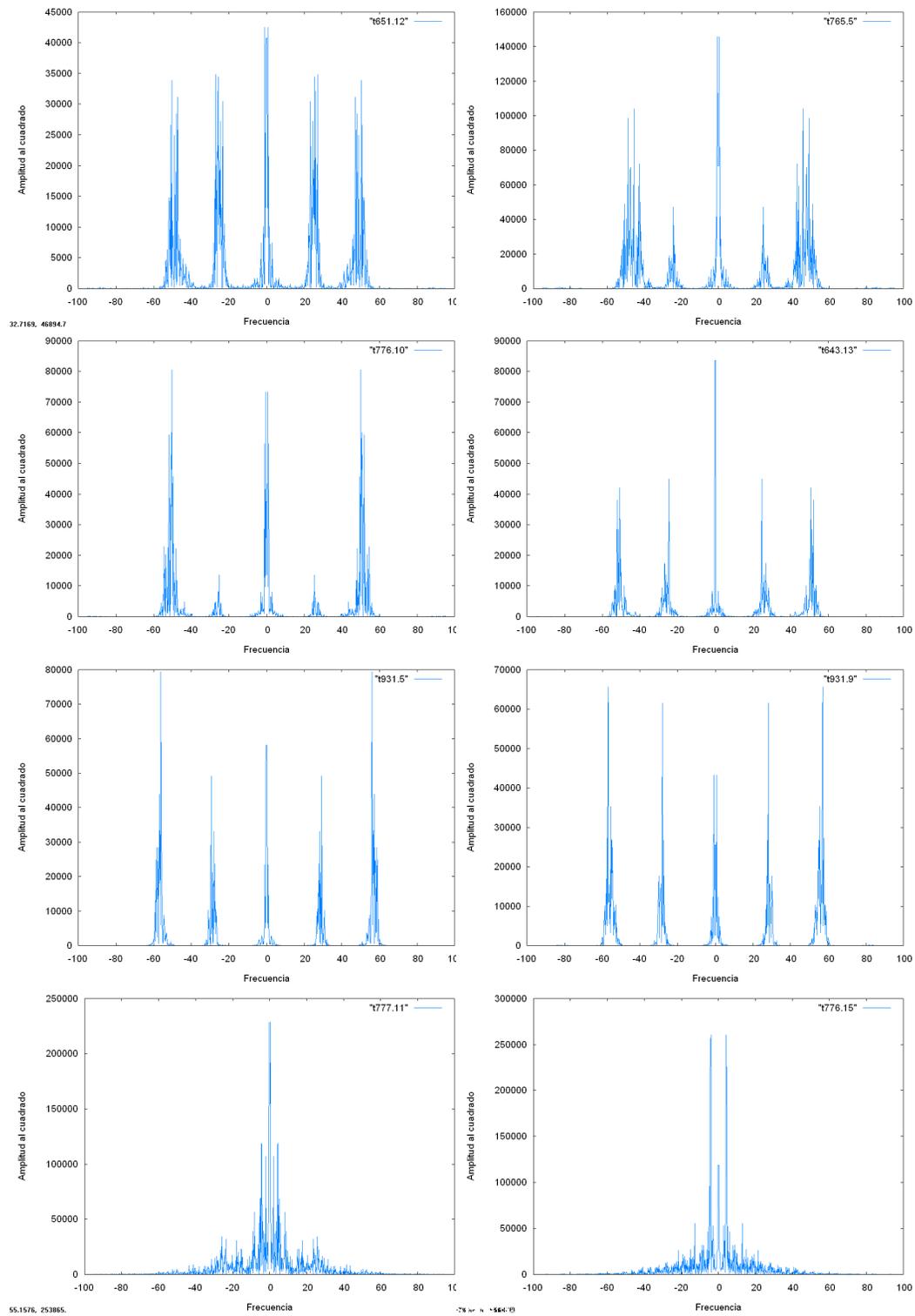


Figura 2.27: Transformadas de Fourier de las velocidades de algunas partículas.

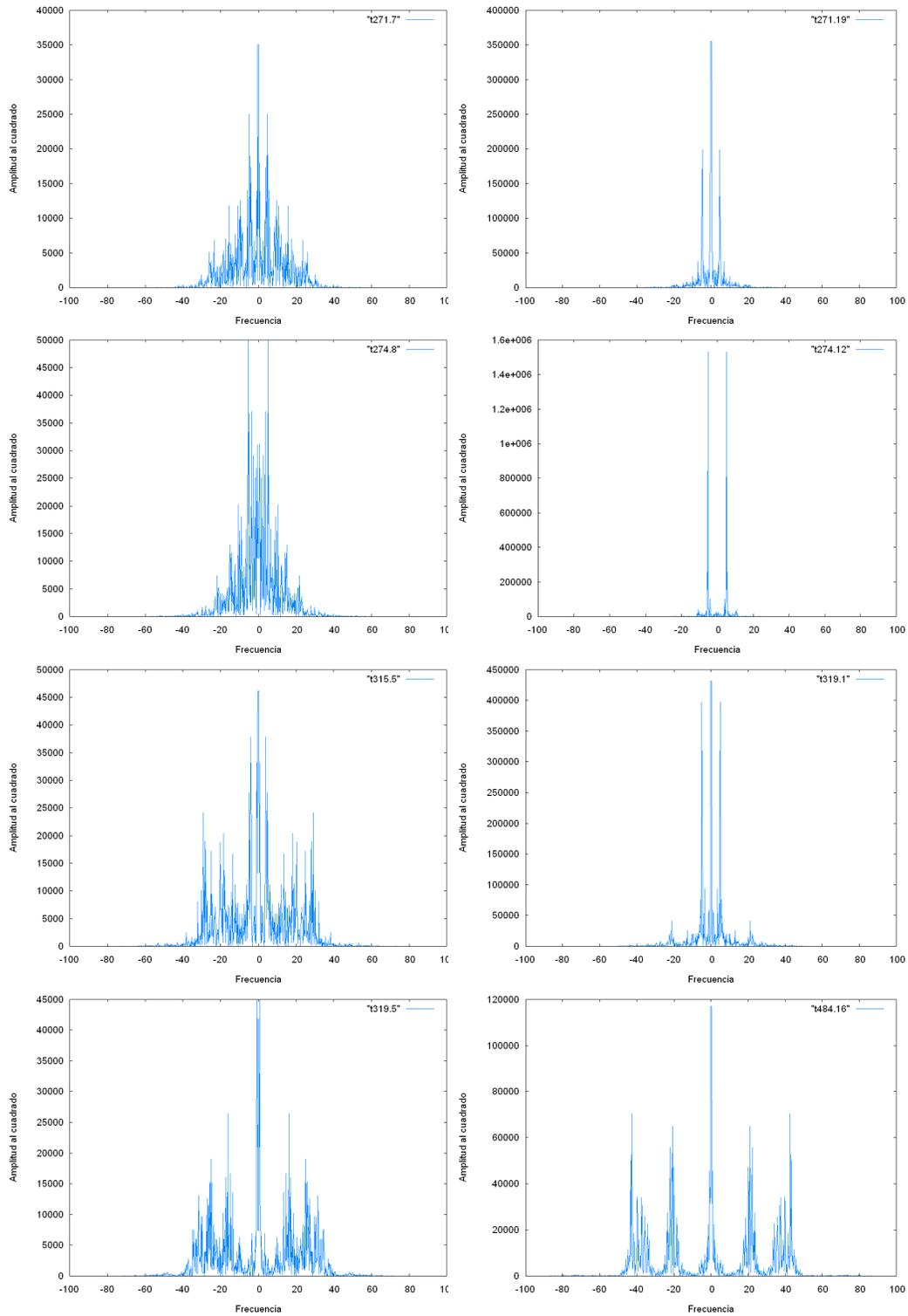


Figura 2.28: Transformadas de Fourier de las velocidades de algunas partículas.

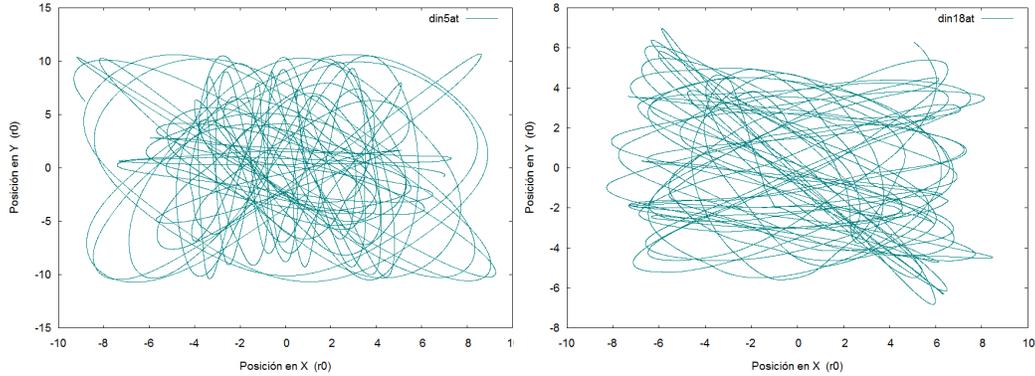


Figura 2.29: Dinámica de las partículas 5 y 18 antes del proceso de enfriamiento  $U \simeq 261.171$ .

medida que avanza el proceso y se enfría el sistema, comienzan a apreciarse una frecuencia con un valor más cercano a  $\omega_t$  y otra con el doble de este valor.

Esta frecuencia menor observada en etapas tempranas del proceso puede deberse al potencial externo, que juega un papel importante cuando la energía total del sistema y la distancia entre las partículas es mayor. Si se observa la dinámica individual de éstas (figura 2.29), se puede ver que siguen una trayectoria abierta alrededor del origen. También puede apreciarse cierta periodicidad en el movimiento si tomamos en cuenta el tiempo que tarda la partícula en ir de un extremo a otro del volumen delimitado por el potencial externo  $V_{i,ext} = x_i^4 + y_i^4$  y su energía cinética  $\epsilon_c = \frac{1}{2}mv_i^2$ .

A medida que se enfría el sistema, la influencia del potencial externo  $V_{ext}$  disminuye y este movimiento cuasi-periódico se ve afectado por la interacción entre las partículas que se vuelve cada vez más común.

En la figura 2.30 podemos ver cómo en etapas más avanzadas del proceso de enfriamiento, la dinámica de las partículas describe en menor medida trayectorias parecidas a las que se tenían en la figura 2.29 y se aprecia que estas trayectorias son alteradas por las interacciones entre las partículas, causando desviaciones y cambios bruscos en la velocidad de éstas.

La existencia de una de estas frecuencias observadas en 2.27 se explica con la aproximación del oscilador armónico, sin embargo la otra frecuencia con

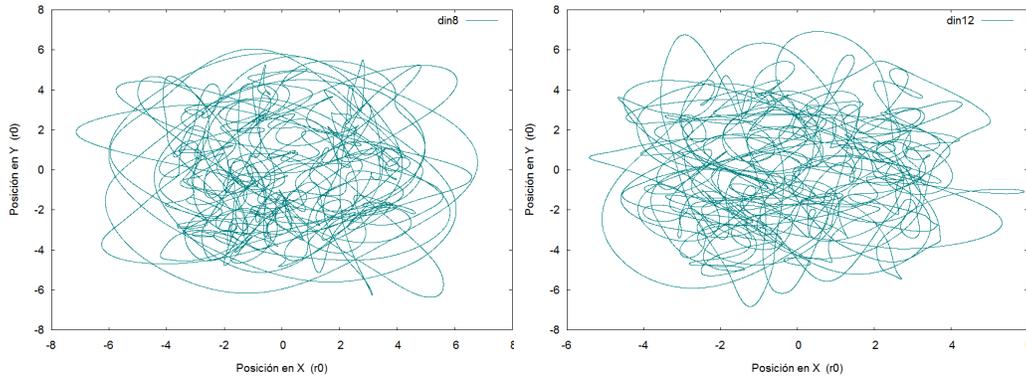


Figura 2.30: Dinámica de las partículas 8 y 12 con frecuencia de oscilación observada en la figura 2.28 en el escalón 274 con  $U \simeq 18.999$ .

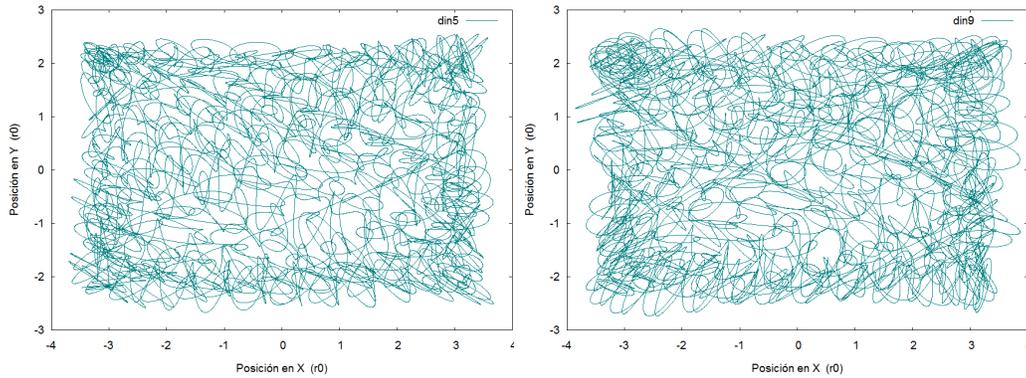


Figura 2.31: Dinámica de las partículas 5 y 9 con frecuencia de oscilación observada en la figura 2.27 en el escalón 931 con  $U \simeq -145.250$ .

magnitud mayor no se predice con esta aproximación, sin embargo ésta segunda frecuencia es muy probablemente el segundo armónico de la frecuencia principal.

La presencia de este armónico puede deberse a que la señal no se comporta de manera exacta como un seno o coseno, y por lo tanto produce armónicos, en particular un segundo armónico mayor o cuando menos comparable a la frecuencia base. El hecho de que este armónico sea tan grande puede deberse a una asimetría en el movimiento de las partículas, por lo cual se observó la dinámica de las partículas 5 y 9 en el escalón 931 cuya frecuencia de oscilación se observa en la figura 2.27.

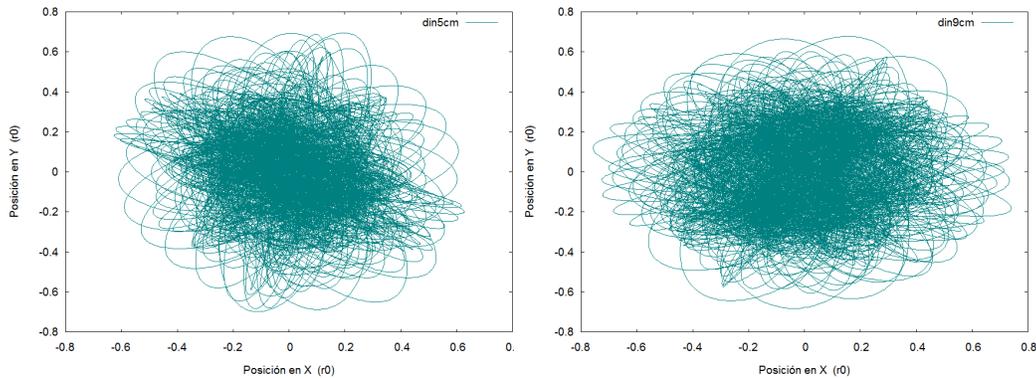


Figura 2.32: Dinámica respecto al centro de masa de las partículas 5 y 9 para  $U \simeq -145.250$ .

Si se observa con detenimiento la dinámica de estas 2 partículas (figura 2.31) se ve que además de seguir el movimiento debido al potencial externo, describen un movimiento oscilatorio cuya frecuencia puede ser la que se predice con la aproximación a segundo orden del Hamiltoniano del sistema, y que se observa en la figura 2.27. Sin embargo no se aprecia ninguna asimetría muy marcada en el movimiento de estas dos partículas al compararlo con el de las demás partículas. Por lo tanto, el hecho de que el segundo armónico sea de orden mayor o igual a la frecuencia base no parece deberse a una asimetría en el movimiento de las partículas.

El movimiento oscilatorio de estas dos partículas se puede apreciar mejor si se observa el movimiento de éstas respecto al centro de masa. Esto se puede ver en la figura 2.32, en donde se observa cómo ambas partículas oscilan alrededor del centro de masa en un espacio del tamaño de casi el doble de la longitud característica de las partículas. Este espacio es bastante reducido comparado con el que se tiene en la figura 2.31, y la frecuencia de oscilación que presentan aquí estas partículas debe ser la encontrada en 2.27.

# Conclusiones

Como se pudo observar a lo largo de este trabajo, la determinación algunas de las principales propiedades termodinámicas del sistema en cuestión, tales como el volumen  $V$  y la presión  $P$ , no pudo realizarse de manera correcta al utilizar un potencial externo como medio para confinar el sistema. La dificultad que esto acarrea en la determinación del volumen en que se encuentra el sistema, se transmite de igual manera al cálculo de la presión del mismo, ocasionando que sólo tengamos una vaga idea de cómo se comportan estas dos propiedades por medio del análisis del radio promedio del cúmulo y la energía potencial externa respectivamente. Sin embargo, es posible determinar un volumen y una presión generalizados  $\mathcal{V}$  y  $\mathcal{P}$  que dependen directamente del potencial externo  $V_{ext}$  que confina al sistema [3], [4].

En el caso de altas temperaturas, en donde se mantiene al sistema evolucionando libremente, se comprobó que la temperatura  $T$  del sistema está relacionada con la energía cinética promedio por partícula  $\bar{\epsilon}_i$  de acuerdo al teorema de equipartición de energía de Boltzmann. De igual manera se encontró, como era de esperarse, que la energía total del sistema  $U$  se conservaba y que para altas temperaturas la energía total y la temperatura del sistema estaban relacionadas por medio del teorema del virial.

En general a altas temperaturas, se logró determinar la temperatura  $T$  del sistema y su energía total o interna  $U$ . De igual manera se puede decir que tanto el volumen  $V$  del sistema y la presión  $P$  se mantuvieron constantes, considerando que tanto el radio promedio del cúmulo como la energía potencial externa oscilan alrededor de una valor promedio durante el tiempo de evolución.

Durante el proceso de enfriamiento, se encontró que a pesar de las frecuentes interacciones entre las partículas, la distribución de energías cinéticas seguía siendo, en buena medida, una distribución de Maxwell. Por lo que se pudo asociar a la energía cinética promedio por partícula con la temperatura del sistema durante todo el proceso.

En la búsqueda de una transición de fase en el sistema se encontraron indicios tales como la presencia de dos temperaturas distintas en las distribuciones de energías cinéticas a lo largo del proceso, la capacidad calorífica negativa y las frecuencias de oscilación en la aproximación a segundo orden, que sugieren la existencia de un cambio de fase.

La existencia de estas dos temperaturas y su comportamiento sugiere el paso del sistema de un estado más probable a uno más improbable, convirtiendo así al final del proceso, al estado que era más improbable en el más probable, lo cual es indicio de una transición de fase de primer orden. Por otra parte, la capacidad calorífica negativa da una clara prueba de que existe una inhomogeneidad en el sistema, que debe ser erradicada por algún proceso en el sistema según el principio de *Le Chatelier* y en particular este proceso puede ser una transición de fase.

Se obtuvo, mediante la aproximación a segundo orden del Hamiltoniano, la frecuencia de oscilación observada numéricamente. Sin embargo, la presencia de un segundo armónico, característico de sólidos que no son cristales, no pudo ser del todo explicada. Además, no es claro que se tenga una fase sólida en el sistema, ya que el movimiento de las partículas sigue siendo afectado en cierta medida por el potencial externo.

A grandes rasgos se puede decir que se determinaron correctamente las principales propiedades termodinámicas del sistema, salvo el volumen  $V$  y la presión  $P$ , que no pudieron ser determinadas con precisión en este trabajo. Sin embargo se pudo observar una transición de fase en el sistema que se puede describir hasta cierto punto como una fase sólida en la que las partículas oscilan con una frecuencia  $\omega_t$  alrededor del centro de masa.

# Apéndice

En trabajos como el de Romero [3] se muestra cómo puede explicarse la termodinámica y las transiciones de fase para un sistema confinado por un potencial externo. En ese caso se obtienen variables termodinámicas como el *volumen armónico*  $\mathcal{V}_{ar}$  y la *presión armónica*  $\mathcal{P}_{ar}$ , que dependen del potencial externo  $V_{ext}$  que confina al sistema.

En el caso del sistema utilizado en este trabajo, también pueden definirse un *volumen generalizado*  $\mathcal{V}$  y una *presión generalizada*  $\mathcal{P}$ , que se obtienen a partir del potencial externo que confina al sistema. Para esto es necesario calcular la Energía Libre de Helmholtz  $F$  a partir de:

$$F = -k_B T \ln Z \quad (2.18)$$

Donde  $Z$  es la función de partición, que en el caso de un sistema de  $N$  partículas idénticas en dos dimensiones, está dada por:

$$Z = \frac{1}{N! h^{2N}} \int e^{-\beta \mathcal{H}} d\Gamma \quad (2.19)$$

En la cual  $d\Gamma$  representa un elemento de volumen del espacio fase formado por los momentos y posiciones de las partículas, y  $\mathcal{H}$  es el Hamiltoniano del sistema. Ambos están dados por:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{\substack{i=1 \\ k>i}}^N A e^{-B\mathbf{r}_{ij}^2} + \sum_{i=1}^N (\alpha_x x_i^4 + \alpha_y y_i^4) \quad d\Gamma = \prod_i^N dp_{xi} dp_{yi} dx_i dy_i \quad (2.20)$$

A fin de demostrar que se pueden obtener estas variables termodinámicas  $\mathcal{V}$  y  $\mathcal{P}$  para nuestro sistema, para fines prácticos, se realizó el cálculo considerando que la interacción entre las partículas no es importante, es decir, que el potencial de interacción  $V_{int}$  era prácticamente cero. Esto simplifica los cálculos y arroja el mismo resultado que se tendría considerando el potencial de interacción.

Una vez eliminado el potencial de interacción, tenemos que la Energía libre de Helmholtz  $F$  está dada por:

$$F = -k_B T \ln \frac{1}{N! h^{2N}} \int \exp \left[ -\beta \sum_i^N \left( \frac{p_{xi}^2}{2m} + \frac{p_{yi}^2}{2m} + \alpha_x x_i^4 + \alpha_y y_i^4 \right) \right] d\Gamma \quad (2.21)$$

Por otra parte, el término exponencial que se encuentra dentro de la integral (2.21) puede escribirse como:

$$\prod_i^N \left[ \exp \left( \frac{-\beta}{2m} (p_{xi}^2 + p_{yi}^2) \right) \exp (-\beta(\alpha_x x_i^4 + \alpha_y y_i^4)) \right] \quad (2.22)$$

Combinando esto con la definición de  $d\Gamma$  vista en (2.20) tenemos que:

$$F = -k_B T \ln \frac{1}{N! h^{2N}} \int \prod_i^N \left[ e^{\frac{-\beta}{2m}(p_{xi}^2 + p_{yi}^2)} e^{-\beta(\alpha_x x_i^4 + \alpha_y y_i^4)} dp_{xi} dp_{yi} dx_i dy_i \right] \quad (2.23)$$

$$F = -k_B T \ln \frac{1}{N! h^{2N}} \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_y^2}{2m}} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \alpha_x x^4} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \alpha_y y^4} dy \right)^N$$

$$F = -k_B T \ln \frac{1}{N! h^{2N}} \left( \left[ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp \right]^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \alpha_x x^4} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \alpha_y y^4} dy \right)^N$$

Haciendo los siguientes cambios de variable:

$$\begin{aligned} u^2 &= \frac{\beta}{2m} p^2 & dp &= \sqrt{\frac{2m}{\beta}} du \\ v^4 &= \beta \alpha_x x^4 & dx &= \left( \frac{1}{\beta \alpha_x} \right)^{1/4} dv \\ w^4 &= \beta \alpha_y y^4 & dy &= \left( \frac{1}{\beta \alpha_y} \right)^{1/4} dw \end{aligned}$$

Podemos escribir  $F$  como:

$$F = -k_B T \ln \left( \frac{2m}{\beta h^2} \frac{1}{N! \beta^{1/2} (\alpha_x \alpha_y)^{1/4}} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du \right]^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-v^4} dv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-w^4} dw \right)^N$$

$$F = -k_B T \ln \left[ \frac{1}{N!} \left( \sqrt{\frac{2m}{\beta h^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du \right)^{2N} \left( \frac{1}{\beta^{1/2} (\alpha_x \alpha_y)^{1/4}} \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-v^4} dv \right)^2 \right)^N \right]$$

Resolviendo la integral gaussiana  $\int e^{-u^2} du = \sqrt{\pi}$  y definiendo  $\lambda = \sqrt{\frac{\beta h^2}{2m\pi}}$  y la integral sin unidades  $I_{ext} = \int e^{-v^4} dv$ , tenemos que:

$$F = -k_B T \ln \left( \frac{1}{N! \lambda^{2N}} \left( \frac{I_{ext}^2}{\beta^{1/2} (\alpha_x \alpha_y)^{1/4}} \right)^N \right) \quad (2.24)$$

$$F = -k_B T \left( N \ln \left( \frac{I_{ext}^2}{\lambda^2 \beta^{1/2} (\alpha_x \alpha_y)^{1/4}} \right) - \ln N! \right)$$

Si ahora consideramos que  $N$  es lo suficientemente grande para que se cumpla que  $\ln N! \approx N \ln N - N$  entonces tendremos que:

$$\begin{aligned} F &= -N k_B T \left[ 1 - \ln N + \ln \left( \frac{I_{ext}^2}{\lambda^2 \beta^{1/2} (\alpha_x \alpha_y)^{1/4}} \right) \right] \\ &= -N k_B T \left( 1 - \ln \left( \frac{I_{ext}^2}{N \lambda^2 \beta^{1/2} (\alpha_x \alpha_y)^{1/4}} \right) \right) \\ F &= -N k_B T \ln \left( \frac{I_{ext}^2 e}{N \lambda^2 \beta^{1/2} (\alpha_x \alpha_y)^{1/4}} \right) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Esta solución es exacta sólo en el límite termodinámico  $N \rightarrow \infty$ . Esto viene de la aproximación de Stirling, la cual requiere que  $N$  sea grande. En el caso de  $N$  finito se tienen desviaciones que vienen de los demás términos de la aproximación de Stirling, los cuales son de orden  $\frac{1}{\sqrt{N}}$ .

Por otra parte, si analizamos el término que se encuentra dentro del logaritmo en la ecuación (2.25), podremos ver que el término  $\lambda^2$  tiene unidades de volumen (longitud al cuadrado), mientras que el término  $(\beta^{1/2} (\alpha_x \alpha_y)^{1/4})^{-1}$  tiene unidades de volumen, ya que  $\alpha_x$  y  $\alpha_y$  tienen unidades de [energía/distancia<sup>4</sup>], mientras que  $\beta^{-1}$  tiene unidades de energía.

Si definimos el volumen generalizado  $\mathcal{V} = \frac{1}{(\alpha_x \alpha_y)^{1/4}}$ , veremos que el volumen dado por  $(\beta^{1/2} (\alpha_x \alpha_y)^{1/4})^{-1}$  aumenta si  $\mathcal{V}$  crece, y viceversa. Hay que notar, que para que el potencial externo confine al sistema, debe tener al menos un

mínimo, y cumplir que  $V_{ext} \rightarrow \infty$  para  $|\mathbf{r}_i| \rightarrow \infty$ . Esto nos dice que en el caso del potencial externo utilizado en este sistema, los parámetros  $\alpha_x$  y  $\alpha_y$  deben ser positivos. Por lo tanto  $\mathcal{V}$  es positivo.

Si ahora sustituimos  $\mathcal{V}$ ,  $\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2m\pi k_B T}}$  y  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  en (2.25) y definimos  $\Psi = \frac{I_{ext}^2 2m\pi}{h^2}$ , tendremos que la energía libre de Helmholtz es:

$$F(N, \mathcal{V}, T) = -Nk_B T \left( \ln \left( \frac{(k_B T)^{3/2} \mathcal{V} \Psi}{N} \right) + 1 \right) \quad (2.26)$$

De (2.26) podemos ver un par de cosas, primero, dado que la energía libre por partícula  $F/N$  debe ser finita, en el límite termodinámico  $N \rightarrow \infty$  debe cumplirse también que  $\mathcal{V} \rightarrow \infty$  para que esto se cumpla. Por otra parte, si consideramos que  $\mathcal{V}$  es una variable termodinámica y nos fijamos en un proceso adiabático a  $N$  constante, entonces, al calcular la entropía del sistema y el cambio en ésta:

$$S(N, \mathcal{V}, T) = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}, N} = Nk_B \left[ \ln \left( \frac{(k_B T)^3 \mathcal{V} \Psi}{N} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{\mathcal{V}, T} dN + \left( \frac{\partial S}{\partial \mathcal{V}} \right)_{N, T} d\mathcal{V} + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N, \mathcal{V}} dT = 0$$

Puesto que es un proceso a  $N$  constante, entonces  $\left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{\mathcal{V}, T} = 0$  y por lo tanto se cumple que:

$$dT \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N, \mathcal{V}} = -d\mathcal{V} \left( \frac{\partial S}{\partial \mathcal{V}} \right)_{N, T} \quad (2.27)$$

Esto nos dice que un cambio en el volumen generalizado  $\mathcal{V}$  produce un cambio en la temperatura  $T$ . Si calculamos las parciales de  $S$  respecto a  $\mathcal{V}$  y a  $T$ , veremos que ambas cantidades son siempre positivas:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{N,\mathcal{V}} = \frac{3Nk_B}{T} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{V}}\right)_{N,T} = \frac{3\mathcal{V}}{T}$$

Entonces, si hacemos  $\mathcal{V}$  más grande, la temperatura del sistema disminuirá, y viceversa, tal y como sucede con el volumen en el caso de tener una caja rígida confinando al sistema. El hecho de que un cambio en  $\mathcal{V}$  produzca un cambio en  $T$ , nos dice que  $\mathcal{V}$  es una variable termodinámica. Se puede comprobar también, que  $F = F(N, \mathcal{V}, T)$  es extensiva respecto al volumen generalizado  $\mathcal{V}$  y  $N$ , tal como lo es  $F = F(N, V, T)$  respecto a  $V$  y  $N$ . Para esto tomamos  $\mathcal{V} = \epsilon\mathcal{V}$  y  $N = \epsilon N$  entonces, la energía libre será:

$$\begin{aligned} F(\epsilon N, \epsilon \mathcal{V}, T) &= -\epsilon N k_B T \ln \left( \frac{I_{ext}^2 e \epsilon \mathcal{V}}{\epsilon N \lambda^2 \beta^{1/2}} \right) \\ &= -\epsilon N k_B T \ln \left( \frac{I_{ext}^2 e \mathcal{V}}{N \lambda^2 \beta^{1/2}} \right) \\ &= \epsilon F(N, \mathcal{V}, T) \end{aligned}$$

Por lo tanto  $F(N, \mathcal{V}, T)$  es extensiva respecto a  $\mathcal{V}$  y a  $N$ . Puede demostrarse que para un potencial externo dado, con más de un parámetro, se tiene una sola variable termodinámica extensiva  $\mathcal{V}$ ; el resto de los parámetros dan origen a variables intensivas [3].

A partir del gran potencial, también se puede mostrar que el volumen generalizado  $\mathcal{V}$  es una variable termodinámica extensiva, que juega el papel del volumen  $V$  del sistema. Una vez calculado este potencial podremos obtener tanto la entropía  $S$  del sistema, como el número de partículas  $N$  y la energía interna  $U$ . Para esto tomamos la definición del gran potencial y de la gran función de partición:

$$\Omega = -k_B T \ln \mathcal{Z} \tag{2.28}$$

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z \quad (2.29)$$

Donde  $Z$  es la función de partición (2.19), que ya calculamos y encontramos que es:

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{I_{ext}^2 \mathcal{V}}{\lambda^2 \beta^{1/2}} \right)^N$$

Por lo tanto, el Gran potencial queda como:

$$\begin{aligned} \Omega &= -k_B T \ln \left( \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \frac{1}{N!} \left( \frac{I_{ext}^2 \mathcal{V}}{\lambda^2 \beta^{1/2}} \right)^N \right) \\ &= -k_B T \ln \left( \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left( \frac{I_{ext}^2 \mathcal{V} e^{\beta\mu}}{\lambda^2 \beta^{1/2}} \right)^N \right) \\ &= -k_B T \ln \left( \exp \left( \frac{I_{ext}^2 \mathcal{V} e^{\beta\mu}}{\lambda^2 \beta^{1/2}} \right) \right) \\ &= -k_B T \frac{I_{ext}^2 \mathcal{V} e^{\beta\mu}}{\lambda^2 \beta^{1/2}} \end{aligned}$$

Si ahora sustituimos  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  y  $\Psi = \frac{I_{ext}^2 2m\pi}{h^2}$ , tendremos el gran potencial en función de  $T$ ,  $\mathcal{V}$  y  $\mu$ :

$$\Omega(\mathcal{V}, \mu, T) = -(k_B T)^{5/2} e^{\mu/k_B T} \mathcal{V} \frac{I_{ext}^2 2m\pi}{h^2}$$

$$\Omega(\mathcal{V}, \mu, T) = -(k_B T)^{5/2} e^{\mu/k_B T} \mathcal{V} \Psi \quad (2.30)$$

A partir de (2.30) podemos calcular  $S$  y  $N$  utilizando las siguientes relaciones:

$$S = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}, \mu} \quad N = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{\mathcal{V}, T} \quad (2.31)$$

Por lo que  $S$  y  $N$  quedan como:

$$S = k_B (k_B T)^{3/2} e^{\mu/k_B T} \mathcal{V} \Psi \left( \frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_B T} \right) \quad (2.32)$$

$$N = (k_B T)^{3/2} e^{\mu/k_B T} \mathcal{V} \Psi \quad (2.33)$$

Y dado que  $U = \Omega + \mu N + ST$  entonces tenemos que:

$$U = \frac{3}{2} (k_B T)^{5/2} e^{\mu/k_B T} \mathcal{V} \Psi \quad (2.34)$$

Ahora,  $\Omega$ ,  $S$ ,  $N$  y  $U$  deben ser extensivas, y puesto que  $T$  y  $\mu$  son intensivas, se puede encontrar en (2.32), (2.33) y (2.34) que  $\mathcal{V}$  es el único parámetro extensivo que se puede variar en el sistema. Esto es claro dado que  $\Psi$  depende sólo de la masa de las partículas, la cual no podemos variar. Por lo tanto,  $\mathcal{V}$  es una variable termodinámica extensiva del sistema. Además, para  $T$  y  $\mu$  constantes, duplicar el número de partículas  $N$  debe duplicar la entropía  $S$  y la energía  $U$ . Esto es cierto sí y sólo sí  $\mathcal{V}$  se duplica, ya que las demás cantidades son constantes o intensivas.

A pesar de que el volumen que puede ocupar el sistema, confinado por el potencial de externo, es infinito, el asociar esta variable  $\mathcal{V}$  con el volumen del sistema tiene sentido, ya que las partículas ocuparán, en su mayor parte, un volumen determinado por su temperatura y el volumen generalizado. Entre

mayor sea  $\mathcal{V}$  mayor será el volumen en el que se encuentre el sistema y viceversa.

El formalismo de la física estadística es válido en el límite termodinámico  $N \rightarrow \infty$ . Entre otras consecuencias, ese límite implica que también debe cumplirse que  $V \rightarrow \infty$ , mientras que la densidad de partículas  $N/V$  permanece finita. Esto puede verse con facilidad en el ensemble gran canónico, donde los estados termodinámicos están especificados de manera única por la temperatura  $T$  y el potencial químico  $\mu$ . Así, el volumen  $V$  que el sistema ocupa, por ser una variable extensiva, debe expresarse como  $V = Nv(T, \mu)$ , donde  $v(T, \mu)$  es una función que sólo depende de  $T$  y  $\mu$ ; el límite mencionado sigue. Desde un punto de vista más físico, ese límite nos dice que el volumen debe ser macroscópico para confinar un número macroscópico de partículas. Este resultado se aplica por igual a todos los volúmenes generalizados [4].

Finalmente, si  $\mathcal{V}$  es una variable termodinámica extensiva, entonces debe haber una variable intensiva conjugada a ésta. Esto es:

$$\mathcal{P} = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T, \mu} = - \left( \frac{\partial F}{\partial \mathcal{V}} \right)_{N, T} \quad (2.35)$$

$$\mathcal{P} = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T, \mu} = (k_B T)^{5/2} e^{\mu/k_B T} \Psi \quad (2.36)$$

Usando (2.33) para sustituir  $e^{\mu/k_B T}$  en la ecuación anterior, tenemos que:

$$\mathcal{P} = \frac{N k_B T}{\mathcal{V}} \quad (2.37)$$

Se puede comprobar que se obtiene el mismo resultado utilizando  $F$  en lugar de  $\Omega$ . El resultado de (2.37) nos dice que, para este sistema,  $\mathcal{P}\mathcal{V}$  juega el papel que  $PV$  tiene en un gas ideal contenido por una caja rígida. Esto convierte a estas nuevas variables generalizadas, en sustitutos para las variables  $V$  y  $P$  que no están definidas en este tipo de sistemas confinados por potenciales externos.

De (13) y (19) puede verse que  $\Omega = \mathcal{P}\mathcal{V}$  y por lo tanto, la relación de Euler es  $U = TS - \mathcal{P}\mathcal{V} + \mu N$ . De aquí, que el hecho de que  $\mathcal{P}$  sea una variable termodinámica genuina, nos permite calcular el potencial de Gibbs generalizado  $G = G(T, N, \mathcal{P})$  o la entalpía generalizada  $H = H(S, N, \mathcal{P})$  por medio de las transformadas de Legendre apropiadas. Haciendo uso de  $\mathcal{V}$  y  $\mathcal{P}$  también se puede obtener información sobre las transiciones de fase en un sistema, como se hizo en [3]. En los trabajos de Romero, [3] y [4] puede verse con más detalle, el significado físico de  $\mathcal{P}$  y su interpretación como la variable responsable por el equilibrio mecánico del sistema.

# Bibliografía

- [1] D.H.E. Gross y E. Votyakov *Phase Transitions in Small Systems* arXiv:cond-mat/9911257 v1 17 Nov 1999. Eur. Phys J.B 15 (2000) 115-126.
- [2] D.H.E. Gross *Heat can flow from cold to hot in Microcanonical Thermodynamics of finite systems* arXiv:cond-mat/0409542 v1 21 Sep 2004.
- [3] Victor Romero Rochin *Thermodynamics and Phase transitions in a Fluid Confined by a Harmonic Trap* J. Phys. Chem. B 2005, 109, 21364-21368.
- [4] Nadia Sandoval Figueroa y Victor Romero Rochin *Demonstration that the local density approximation for trapped systems is exact in the thermodynamic limit* Preprint. (Dated July 10, 2007)
- [5] Herbert B. Callen *Thermodynamics and an introduction to thermostatics. Second edition.* (Wiley, 1985).
- [6] H. Goldstein, C. Poole, J, Safko *Classical mechanics. Third edition.* (Addison Wesley, 2002)