



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA A PARTIR  
DE TEORÍA LAGRANGIANA Y SU APLICACIÓN  
EN SISTEMAS NANOMÉTRICOS**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA  
**M. en C. EDUARDO HERNÁNDEZ HUERTA**

TUTOR: **DR. RUBÉN SANTAMARÍA ORTIZ**  
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO  
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM, MÉXICO



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.





**UNAM**  
**POSGRADO**  
Ciencias Químicas



## Agradecimientos

Al **Posgrado en Ciencias Químicas** de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado.

Al **Dr. Rubén Santamaría Ortiz**, por aceptarme en su grupo de investigación, por su apoyo incondicional, enseñanzas y retroalimentaciones que permitieron desarrollar este trabajo de investigación.

A los miembros del comité tutelar, el **Dr. Jesús Hernández Trujillo** y el **Dr. Tomás Rocha Rinza**, quienes durante mi estancia en el posgrado realizaron observaciones y comentarios para enriquecer el trabajo doctoral.

A los miembros del jurado para mi examen de grado, **Dra. María Eugenia Costas Basín**, **Dr. Hernando Quevedo Cubillos**, **Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira**, **Dr. Jesús Hernández Trujillo** y **Dra. Patricia Goldstein Menache**, por su tiempo empleado a la lectura atenta de esta tesis. Sus sugerencias han contribuido al mejoramiento de la tesis.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** (CONACyT) por el apoyo económico otorgado para la realización de mis estudios de posgrado. El apoyo fue a través del programa Becas Nacional para el Estudio de Posgrado con número de beca **37914**. Este trabajo se desarrolló con el financiamiento de **PAPIIT** (Dirección General de Asuntos del Personal Académico) con número de proyecto **IN-111-918**.

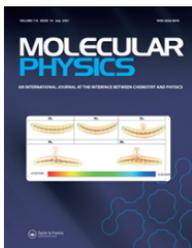
A la **Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación** (DGTIC) por los recursos de supercómputo, así como a **Carlos**

**E. Lopez Nataren** por el soporte computacional otorgado en el Instituto de Física.

A la **Dra. Estrella Ramos Peña** por su apoyo desinteresado en muchos aspectos.

A mis amigos **Jorge Gutiérrez Flores, Tania Rojo Portillo, Victor Duarte Alaniz**, por las discusiones científicas y el acompañamiento en este proceso.

.....



**Molecular Physics,**  
Volume 119, Issue 14 (2021)

El trabajo de investigación se realizó en el **Departamento de Física Teórica** del **Instituto de Física** de la UNAM. A partir de los resultados producidos se publicó el artículo científico:

Eduardo Hernández-Huerta, Ruben Santamaria & Tomás Rocha-Rinza, **Thermodynamics from Lagrangian theory and its applications to nanosize particle systems**, (2021), *Molecular Physics*, 119(14).

.....

*A mis padres:*

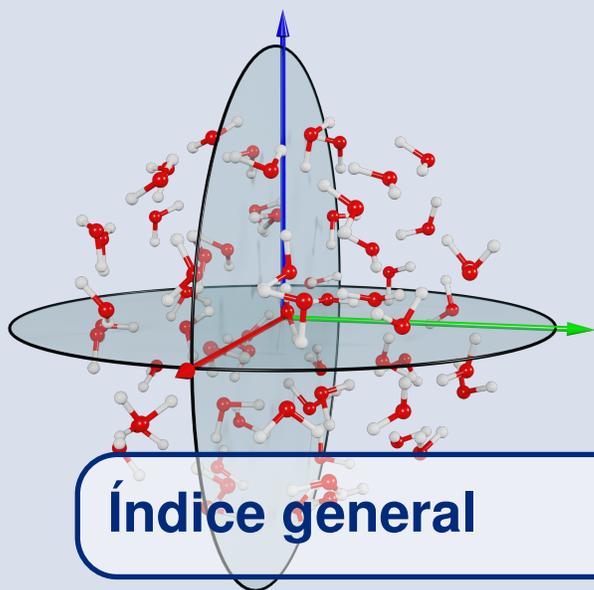
**Martina Huerta Barcenas** y  
**Roberto Hernández Tejas**

*A mis hermanas:*

**Elvia Hernández Huerta** y  
**Diana Hernández Huerta**

*A mi sobrino:*

**Lenin Galván Hernández**



# Índice general

	<b>Agradecimientos</b> .....	I
	<b>Índice general</b> .....	II
<b>1</b>	<b>Introducción</b> .....	1
1.1	<b>Mecánica clásica</b> .....	2
1.2	<b>Surgimiento de la termodinámica</b> .....	3
1.3	<b>Bases microscópicas de la termodinámica</b> .....	4
1.4	<b>Hipótesis</b> .....	6
1.5	<b>Objetivos</b> .....	7
<b>2</b>	<b>Marco teórico</b> .....	9
<b>2.1</b>	<b>Mecánica clásica</b> .....	10
2.1.1	Formulación Newtoniana .....	11
2.1.2	Formulación Lagrangiana .....	14
2.1.3	Formulación Hamiltoniana .....	16
<b>2.2</b>	<b>Prototipo de un sistema termodinámico</b> .....	18
<b>2.3</b>	<b>Mecánica del prototipo</b> .....	19
2.3.1	Construcción de la función Lagrangiana .....	19
2.3.2	Fuerzas conservativas .....	20
2.3.3	Potencial de interacción .....	21
2.3.4	Baño de osciladores .....	23
2.3.5	Lagrangiano modificado .....	24

<b>2.4</b>	<b>Ecuaciones de Euler-Lagrange</b>	<b>26</b>
2.4.1	Contacto estadístico	28
2.4.2	Ecuaciones de movimiento	30
<b>2.5</b>	<b>Integración de las ecuaciones</b>	<b>31</b>
2.5.1	Método de <i>Velocity-Verlet</i>	31
2.5.2	Partículas confinadas	33
2.5.3	Partículas del contenedor	34
<b>2.6</b>	<b>Trayectorias de dinámica</b>	<b>35</b>
<b>3</b>	<b>Métodos y sistemas de estudio</b>	<b>37</b>
<b>3.1</b>	<b>Volumen de confinamiento</b>	<b>38</b>
<b>3.2</b>	<b>Densidad de partículas</b>	<b>38</b>
<b>3.3</b>	<b>Temperatura mecánica</b>	<b>39</b>
<b>3.4</b>	<b>Energía total</b>	<b>41</b>
<b>3.5</b>	<b>Energía de confinamiento</b>	<b>45</b>
3.5.1	Parametrización de la energía	46
<b>3.6</b>	<b>Presión mecánica</b>	<b>48</b>
<b>3.7</b>	<b>Sistema de estudio</b>	<b>49</b>
3.7.1	Sistemas moleculares	49
<b>3.8</b>	<b>Potenciales de interacción</b>	<b>51</b>
3.8.1	Contenedor tipo fullereno	51
3.8.2	Contenedor y partículas confinadas	52
3.8.3	Partículas confinadas	54
3.8.4	Tratamiento cuántico	56
<b>3.9</b>	<b>Simulaciones de dinámica molecular</b>	<b>58</b>
<b>4</b>	<b>Análisis de resultados</b>	<b>61</b>
<b>4.1</b>	<b>Modelos moleculares</b>	<b>62</b>
4.1.1	Proceso de equilibración	63
4.1.2	Propiedades estructurales y de bulto	63
4.1.3	Energía de confinamiento	66
<b>4.2</b>	<b>Coeficientes energéticos</b>	<b>68</b>
4.2.1	Proceso a volumen constante	69
4.2.2	Proceso a presión constante	70

<b>4.3</b>	<b>Coeficientes mecánicos</b> .....	<b>74</b>
4.3.1	Coeficiente de expansión térmica .....	74
4.3.2	Coeficiente de compresibilidad isotérmica .....	75
<b>4.4</b>	<b>Ciclo termodinámico</b> .....	<b>75</b>
4.4.1	Energía interna, entalpía y entropía .....	77
4.4.2	Energías libres .....	78
<b>4.5</b>	<b>Aproximación cuántica</b> .....	<b>79</b>
<b>5</b>	<b>Conclusiones y Apéndices</b> .....	<b>81</b>
<b>5.1</b>	<b>Conclusiones</b> .....	<b>82</b>
<b>5.2</b>	<b>Apéndices</b> .....	<b>83</b>
5.2.1	Estimación del calor a $V$ y $P$ constantes .....	83
5.2.2	Propiedades de tablas termodinámicas .....	84
<b>5.3</b>	<b>Artículo publicado</b> .....	<b>85</b>
<b>6</b>	<b>Bibliografía</b> .....	<b>101</b>
	<b>Artículos</b> .....	<b>102</b>
	<b>Libros</b> .....	<b>104</b>
	<b>Índice alfabético</b> .....	<b>107</b>



# 1

## Introducción

1.1	Mecánica clásica .....	2
1.2	Surgimiento de la termodinámica .....	3
1.3	Bases microscópicas de la termodinámica ..	4
1.4	Hipótesis .....	6
1.5	Objetivos .....	7

La *termodinámica* es una área de la física y de la química que trata de diferentes formas de energía y de sus transformaciones [1]. Por otro lado, la *mecánica* es una disciplina de la física que se interesa en el movimiento de objetos y partículas [2]. Ambos campos emergen de forma independiente y con propósitos diferentes, por lo que se han interpretado como dos teorías para investigar distintos aspectos de la materia. Este capítulo tiene como propósitos: (i) introducir, de forma conceptual, los principales enfoques de la mecánica y el surgimiento de la termodinámica, y (ii) referir las teorías que intentan conectar a estos campos de la física.

## 1.1 Mecánica clásica

El interés de **Galileo Galilei** (1564-1642) por comprender los fenómenos relacionados al movimiento de los cuerpos celestes dieron las bases que, más tarde, **Isaac Newton** (1642-1727) empleó para postular las leyes de la mecánica. Estas leyes describen las causas del movimiento de los cuerpos y dieron origen a uno de los pilares fundamentales de la física: el *principio de conservación de la energía mecánica*. Este principio define a la *energía mecánica (energía total)* de un cuerpo (sistema) como la suma de dos formas de energía: (i) *energía cinética* asociada al movimiento del cuerpo y (ii) *energía potencial* debido a la presencia de campos de fuerza. A través de este principio se comprende la *conversión* de energía cinética a energía potencial y viceversa.

Además de Isaac Newton, **Joseph Luis Lagrange** (1736-1813) y **William Rowan Hamilton** (1805-1865) proponen de manera independiente dos formulaciones de la mecánica clásica: la *formulación Lagrangiana* y la *formulación Hamiltoniana*, respectivamente, para el estudio del movimiento de los cuerpos. Estas teorías son equivalentes y recuperan los mismos resultados que se obtienen con la formulación propuesta por Newton. En conjunto, estas dos formulaciones forman la base de la *mecánica analítica*, la cual es una teoría poderosa que busca proporcionar una descripción precisa y coherente del comportamiento dinámico de un sistema macroscópico [3]. Dicha descripción se realiza a través de ecuaciones de movimiento derivadas de propiedades escalares que caracterizan al sistema completo, éstas ecuaciones contienen como cantidades básicas a la *posición* generalizada, la *velocidad* generalizada y/o al *momento* generalizado, a partir de las cuales se pueden obtener cantidades mecánicas tales como las *fuerzas* que actúan sobre el sistema, la *energía mecánica* y el *trabajo mecánico*.

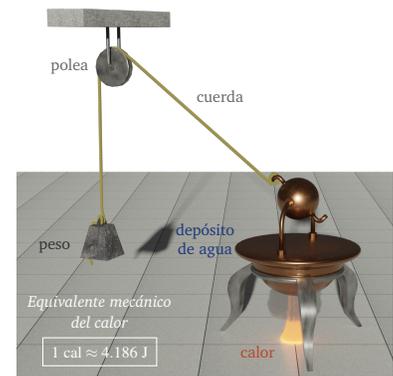
## 1.2 Surgimiento de la termodinámica

Con el descubrimiento de otras formas de energía, referidas a ellas como *energías no mecánicas*, como, por ejemplo, la energía *térmica*, la energía *química* y la energía *eléctrica*, se reconoce que el principio de conservación de energía mecánica no es general. Este principio no considera estos términos en su estructura. Además, el desconocimiento de la estructura interna de la materia en los tiempos en los que estas formas de energía tomaron importancia, no permitió establecer la forma de obtener tales términos a partir de las cantidades dinámicas antes mencionadas.

El desafío de la sociedad del siglo XVIII de cubrir actividades económicas, orilló a la comunidad científica a investigar la relación entre las formas de energías no mecánicas y el trabajo mecánico que se podía producir. En esta época ya se reconocía el mecanismo (*máquinas de vapor*) que permitía aprovechar el calor para generar trabajo mecánico, siendo el experimento de **James Prescott Joule** (1818-1889) el que logró establecer la relación cuantitativa entre dichas cantidades físicas. A esta relación se le conoce como *equivalente mecánico del calor* [4]. El aprovechamiento de dichas investigaciones trajo consigo no sólo la revolución industrial, sino el nacimiento de una nueva área de la ciencia, la *Termodinámica*. En sus inicios, la termodinámica fue considerada como una disciplina que estudiaba la energía y su interconversión de una forma a otra. Sin embargo, con el tiempo ésta se ha consolidado en una teoría que describe los diferentes estados de equilibrio de la materia y sus transformaciones.

Además de James Prescott Joule, otras figuras importantes en el desarrollo de la termodinámica son **Sadi Carnot** (1796-1832), **Rudolf Clausius** (1822-1888), **William Thomson Lord Kelvin** (1824-1907) y **Max Planck** (1858-1947) [5]. Los pilares fundamentales de la termodinámica son tres leyes, las cuales son generalizaciones de observaciones experimentales en sistemas macroscópicos, de ahí su carácter empírico, y rigen la conversión de la energía.

Estas leyes postulan la existencia de propiedades que todo sistema físico posea, tales como la *temperatura* (ley cero), la *energía interna* (primera ley o ley de la conservación de la energía) y la *entropía* (segunda ley). Estas propiedades son susceptibles a cambios, y a través de las cuales se pueden imponer condiciones sobre un proceso y agentes externos, por ejemplo, el calor y el trabajo mecánico [6]. El enfoque experimental sobre el cual se fundamenta la termodinámica no permite obtener información acerca del



**Figura 1.1:** La eolípila (de Herón de Alejandría) acoplada a un sistema de cuerda y polea. En esta figura se representa la conexión entre aspectos mecánicos, por ejemplo el trabajo requerido para elevar la masa (peso), y aspectos termodinámicos, representados por el calor que produce el vapor al calentar el depósito de agua.

### Nota:

El desarrollo de la termodinámica se debe a aportaciones de diferentes personajes, motivo por el cual se suelen solo citar algunos de ellos. Por otro lado, la mecánica a diferencia de la termodinámica, se desarrolla con base en formulaciones propuestas por un número limitado de personajes bien conocidos.

origen o la interpretación microscópica de las variables termodinámicas.

### 1.3 Bases microscópicas de la termodinámica

Se puede decir que la búsqueda del origen microscópico de la termodinámica comienza cuando se reconoce que la materia está compuesta por una gran cantidad de partículas en movimiento que interactúan entre sí. En principio, debe ser posible establecer y resolver simultáneamente las ecuaciones de movimiento para cada partícula que forman al sistema y, de ese modo, describir la evolución del sistema macroscópico de partículas hacia el equilibrio [7]. Con esta información se puede determinar el efecto del movimiento individual de las partículas sobre las propiedades macroscópicas observadas. No obstante, un sistema macroscópico, sobre el cuál se definen las propiedades termodinámicas, está constituido por un número muy grande de partículas (átomos o moléculas), del orden de  $10^{23}$  o más. Luego, la resolución de las ecuaciones de movimiento para estas partículas resulta impráctica por el número de ecuaciones que se deben resolver, aún sin considerar el comportamiento cuántico de las partículas individuales [8]. Claramente, se requieren enfoques alternativos para resolver dicho problema.

Existen principalmente dos disciplinas que intentan conectar aspectos dinámicos del régimen microscópico con propiedades termodinámicas de la materia. La primera disciplina, conocida como *mecánica estadística*, trata al sistema de partículas en un estado de equilibrio [9]. Esta condición hace que se excluya al tiempo y, por lo tanto, no se pueda extender a situaciones fuera del equilibrio, producidas por campos externos o gradientes de temperatura. Entre las teorías que destacan en esta disciplina se encuentran la *teoría cinética* de los gases y la *teoría* de Boltzmann [10]. La primera emplea funciones de distribución y la segunda hace uso de la teoría de ensambles [11]. Ambas teorías son poderosas para entender a la termodinámica en el equilibrio, y han dado resultados valiosos relacionados con la predicción de propiedades físicas. La principal limitante es que estas teorías sólo operan para sistemas modelo, esto es, para sistemas no interactuantes o débilmente interactuantes, los cuales se describen con potenciales que permiten resolver de forma analítica las expresiones de promedios sobre ensambles.

El advenimiento e incorporación de herramientas computacionales proporcionó una motivación para plantear una segunda alternativa, conocida como *simulación de dinámica molecular* (MDS, por sus siglas en inglés). Este enfoque parte de las formulaciones de la mecánica analítica para establecer las

ecuaciones de movimiento del conjunto de partículas interactuantes. Estas ecuaciones acopladas se resuelven numéricamente para propagar al sistema en el tiempo. Puesto que el tiempo está contemplado en su formulación, este marco teórico permite investigar sistemas con mucho más detalle de lo que fue posible con la mecánica estadística, ya que considera sistemas en estados fuera del equilibrio y su evolución hasta alcanzar un estado estacionario, al cual se le suele llamar como estado estacionario de no equilibrio (NSS, por sus siglas en inglés) por las variaciones de las propiedades mecánicas que el sistema tiene en el tiempo.

En los métodos de simulación de dinámica molecular no están definidas las variables termodinámicas, ya que parten de los principios de la mecánica. Por lo tanto, se han sugerido principalmente dos estrategias que permiten introducir los efectos de las variables termodinámicas sobre las propiedades mecánicas de las partículas.

La primera estrategia considera grados de libertad adicionales en la formulación Lagrangina o Hamiltoniana, a los que estrictamente se requieren para describir el sistema de partículas [12]. Estos grados de libertad extras representan *partículas ficticias*, a las cuales se les asocian ecuaciones de movimiento tipo newtoniano, acopladas a las ecuaciones de movimiento de las partículas del sistema. Este acoplamiento hace posible introducir efectos de temperatura y presión al sistema de partículas [13, 14]. Estas partículas ficticias se conocen como *termostátos*, para efectos de temperatura, y como *barostátos*, para efectos de presión [15, 16]. Esta aproximación preserva la naturaleza determinista de las ecuaciones de movimiento tipo newtonianas, y es una herramienta ampliamente aceptada por la facilidad con la cual introducen los efectos del entorno al sistema de partículas. No obstante, esta simplificación acarrea algunos problemas: (i) la falta de conocimiento de las masas de las partículas ficticias; (ii) la ergodicidad es limitada (no se cubre todo el espacio fase) y la trayectoria generada no corresponde a la trayectoria real debido a la existencia de fuerzas ficticias; y (iii) con estos enfoques no se puede formalizar una interpretación microscópica de aspectos termodinámicos tales como el calor y el trabajo, ya que no consideran fronteras en su formulación, puesto que hace uso del esquema de condiciones periódicas.

La segunda estrategia usa la *ecuación de Langevin* para describir la dinámica de las partículas que conforman al sistema. Esta ecuación considera a las partículas en contacto directo con un baño térmico y combina términos de *fricción* y *fuerzas estocásticas* para introducir, principalmente, los efectos de

temperatura. Bajo este esquema, se logra producir una relación entre la dinámica estocástica de una partícula con conceptos termodinámicos, tales como el calor y el trabajo [17, 18]. Este enfoque es el paradigma de un campo emergente de investigación, conocido como *termodinámica estocástica*, el cual emplea variables estocásticas para comprender sistemas dinámicos fuera del equilibrio [19]. Las principales aportaciones se atribuyen a **Ken Sekimoto**, **Udo Seifert** y **Christopher Jarzynski**. Aunque apesar de las importantes contribuciones realizadas en el campo, y del contacto que hacen con el origen microscópico de la termodinámica, esta teoría no consigue dar una descripción determinista de las variables termodinámicas.

Hasta la fecha se considera a la termodinámica como un área de la ciencia culminada. Sus principios son generales al no depender de una interpretación microscópica, y permiten comprender procesos en distintas escalas de la materia. Sin embargo, su origen microscópico carece de un desarrollo formal y las suposiciones de las que parten las actuales metodologías son bastante burdas. Las aproximaciones que se han propuesto tienen origen en el nivel macroscópico e intentan conducir su enfoque al nivel microscópico. Además, la mayoría de metodologías considera, como una condición necesaria, el trabajar sobre sistemas en el límite termodinámico superior, ya que de no ser así, la formulación clásica de la termodinámica debe ser modificada, tal como lo sugiere **Terrell Hill** [20, 21].

Por tal motivo, se deben buscar nuevos enfoques que establezcan una conexión formal entre aspectos mecánicos deterministas del régimen microscópico, con variables termodinámicas emergentes en el régimen macroscópico. Esto debe ser posible ya que la mecánica, una ciencia fundamental, sostiene que toda la energía en la naturaleza es finalmente reducible a la suma de las energías cinética y potencial de todas las partículas que constituyen al sistema. Estos enfoques deben combinar no sólo aspectos teóricos formales, sino también utilizar los recursos computacionales de alto rendimiento que permitan incorporar una descripción precisa del sistema.

## 1.4 Hipótesis

La mecánica Lagrangiana aplicada a un sistema físico constituido de partículas permite conectar aspectos dinámicos de las partículas con variables termodinámicas. El modelo resultante puede funcionar como prototipo de un sistema termodinámico, sobre el cual se pueden: definir observables físicos que caracterizan el estado del sistema, y evaluar las propiedades de

respuesta termodinámicas de sistemas finitos, sin la necesidad de modificar la formulación clásica de la termodinámica.

## 1.5 Objetivos

- Presentar un enfoque para establecer y derivar, las propiedades macroscópicas de un sistema, a partir de una descripción mecánica del régimen microscópico, usando la teoría Lagrangiana.  
Las propiedades macroscópicas emergentes (volumen, temperatura, presión, energía interna, entre otras) son esencialmente determinadas por la interacción entre varias partículas, y éstas no existen para una partícula aislada.
- Evaluar las propiedades de respuesta termodinámicas de un sistema finito de partículas de tamaño nanométrico, simulando los procedimientos que se realizarían en el laboratorio.
- Con el conocimiento de las propiedades de respuesta, calcular cambios de funciones termodinámicas.



# 2

## Marco teórico

<b>2.1</b>	<b>Mecánica clásica</b> .....	10
2.1.1	Formulación Newtoniana .....	11
2.1.2	Formulación Lagrangiana .....	14
2.1.3	Formulación Hamiltoniana .....	16
<b>2.2</b>	<b>Prototipo de un sistema termodinámico</b> ...	18
<b>2.3</b>	<b>Mecánica del prototipo</b> .....	19
2.3.1	Construcción de la función Lagrangiana .....	19
2.3.2	Fuerzas conservativas .....	20
2.3.3	Potencial de interacción .....	21
2.3.4	Baño de osciladores .....	23
2.3.5	Lagrangiano modificado .....	24
<b>2.4</b>	<b>Ecuaciones de Euler-Lagrange</b> .....	26
2.4.1	Contacto estadístico .....	28
2.4.2	Ecuaciones de movimiento .....	30
<b>2.5</b>	<b>Integración de las ecuaciones</b> .....	31
2.5.1	Método de <i>Velocity</i> -Verlet .....	31
2.5.2	Partículas confinadas .....	33
2.5.3	Partículas del contenedor .....	34
<b>2.6</b>	<b>Trayectorias de dinámica</b> .....	35

Este capítulo tiene como propósito establecer la mecánica de un sistema de partículas que funcione como un prototipo de un sistema termodinámico. Para esto, se investigan los principales enfoques de la mecánica, en los cuáles se introducen las cantidades físicas usadas para describir la dinámica del sistema, además de las expresiones fundamentales (tanto de la formulación Lagrangiana como la Hamiltoniana) que permiten derivar las ecuaciones de movimiento de las partículas de un sistema. Luego se emplea la formulación Lagrangiana al sistema de partículas que forman al prototipo termodinámico, lo que resulta en ecuaciones de tipo newtoniano (ecuaciones de la forma  $F = ma$ ), deterministas y reversibles en el tiempo. Para hacer matemáticamente más accesible la solución del sistema de ecuaciones de movimiento acopladas, se introducen aproximaciones y modelos, teniendo como consecuencia la pérdida de reversibilidad temporal de las ecuaciones de movimiento. Finalmente, se expone el método numérico usado para propagar en el tiempo al sistema de partículas. Este capítulo no sólo se ocupa de aspectos de la *mecánica*, sino también de la *mecánica estadística* y de la *mecánica estocástica*. No se pretende dar un desarrollo exhaustivo, ya que estas disciplinas de la física están bien documentadas en libros de texto que son citados durante el desarrollo del capítulo.

**Nota:**

En el presente trabajo se usan las coordenadas cartesianas, en la formulación Lagrangiana, como coordenadas generalizadas, por lo que, las ecuaciones de movimiento que resultan son equivalentes a las que podrían derivarse usando la expresión de la segunda ley de Newton.

## 2.1 Mecánica clásica

Toda la materia se reduce a un conjunto de partículas entre las cuales se establecen relaciones e interacciones. Estas partículas se pueden tratar como objetos puntuales, cuyas únicas propiedades físicas son: estar sujetas al transcurrir del *tiempo* ( $t$ ), ocupar (en cada instante de ese tiempo) un *lugar* preciso y medible en el espacio físico, y poseer una *masa* ( $m$ ). La *mecánica* trata del estudio del *movimiento* en el espacio y el tiempo de objetos y partículas. Existen dos teorías físicas de la mecánica: la primera es la formulación o dinámica vectorial, que aplica de forma directa las *leyes de Newton*, y la segunda es la *mecánica analítica*, la cual introduce dos funciones escalares, la función *Lagrangiana* y la función *Hamiltoniana*, que se definen con base en cantidades que caracterizan al sistema total de partículas.

A continuación, se presentan las teorías de la mecánica y la forma de operar para establecer las *ecuaciones de movimiento* de un sistema de partículas. Estas ecuaciones determinan la *dinámica* del sistema, por lo que permiten propagarlo en el espacio y el tiempo. Las formulaciones emplean ciertas cantidades físicas como *variables independientes*, éstas definen el espacio fase donde se representan los estados que el sistema recorre (explora) durante la

**Nota:**

Cuando las variables independientes son las coordenadas  $x$ ,  $y$  y  $z$  del sistema cartesiano o coordenadas internas que definan al sistema, el espacio fase se conoce como *espacio de configuraciones*. Si se usan como variables las posiciones  $q$  y velocidades  $\dot{q}$  generalizadas, se habla de un *espacio fase de velocidades*, mientras que si las variables se reemplazan por posiciones  $q$  y momentos  $p$  generalizados, se le denomina un *espacio fase de momento*.

dinámica. La curva que conecta dichos estados se conoce como *trayectoria* y se denota como  $\gamma(t)$ . Las formulaciones de la mecánica convergen en las mismas ecuaciones de movimiento; no obstante, algunos enfoques presentan ciertas ventajas para la solución de problemas específicos.

### 2.1.1 Formulación Newtoniana

La mecánica newtoniana está gobernada por tres leyes: (i) la *ley de la inercia*, (ii) la *ecuación fundamental de dinámica* y (iii) la *ley de interacción* (acción y reacción). Esta formulación es de carácter vectorial, donde el espacio se contempla como un espacio vectorial de tres dimensiones (espacio de configuraciones), el tiempo como un parámetro real, la masa de los objetos como un escalar y las fuerzas sobre los objetos como vectores [22].

En un sistema físico (mecánico) constituido de  $N$  partículas, cada partícula  $i$  experimenta una *fuerza total* o *fuerza neta* ( $\vec{F}_i$ ) que corresponde a la suma vectorial de *fuerzas internas* ( $\vec{F}_{ji}$ ) y *fuerzas externas* ( $\vec{F}_i^{(e)}$ ). Las primeras están asociadas a la interacción entre las partículas, mientras que las segundas a la interacción con objetos o campos externos. Por lo tanto, la mecánica (dinámica) de dichas partículas está dada por la expresión dinámica de la segunda ley de Newton, la cual establece que:

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i, \quad \text{o} \quad \sum_j \vec{F}_{ji} + \vec{F}_i^{(e)} = m_i \vec{a}_i, \quad (2-1)$$

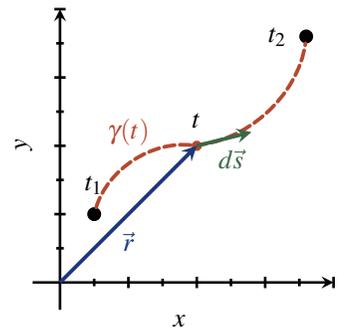
donde  $\vec{a}_i$  es el *vector aceleración* de la partícula  $i$  definido por:

$$\vec{a}_i = \frac{d\vec{v}_i}{dt}, \quad \text{o} \quad \vec{a}_i = \frac{d\vec{r}_i^2}{dt^2}. \quad (2-2)$$

Los vectores  $\vec{v}_i$  y  $\vec{r}_i$  son el *vector velocidad* y el *vector posición* de la  $i$ -ésima partícula, respectivamente (Figura 2.2). Con base en las definiciones anteriores, la ecuación de movimiento que describe la mecánica de la  $i$ -ésima partícula en el sistema de  $N$  partículas puede escribirse como:

$$\sum_j \vec{F}_{ji} + \vec{F}_i^{(e)} = m_i \frac{d\vec{r}_i^2}{dt^2}; \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (2-3)$$

la cual corresponde a una *ecuación diferencial de segundo orden*. El número de éstas es igual al número de partículas que conforman al sistema, y se deben resolver de forma simultánea ya que se encuentran *acopladas* a través del término de la fuerza total. La solución del sistema de ecuaciones diferenciales da como resultado las trayectorias que establecen cómo cambia la posición en función del tiempo y simbólicamente se pueden representar como:



**Figura 2.1:** Trayectoria de un sistema en el **espacio de configuraciones** bidimensional, donde se muestra que en un instante de tiempo cada punto sobre la trayectoria se define por el *vector posición*  $\vec{r}$  y el *vector velocidad*  $\vec{v}$ . Este último se expresa en términos del *vector desplazamiento*  $d\vec{s}$ , como  $\vec{v} = d\vec{s}/dt$ .

$$\vec{r}_1 = \vec{r}_1(t), \vec{r}_2 = \vec{r}_2(t), \dots, \vec{r}_N = \vec{r}_N(t).$$

La fuerza que experimenta cada partícula del sistema realiza un *trabajo mecánico* sobre éstas, conduciendo al sistema desde una configuración 1 hasta una configuración 2. El *trabajo neto* ( $W_{12}$ ) es la suma de los trabajos individuales sobre cada partícula, denotados por  $W_{12,i}$  y se expresa como:

$$W_{12} = \sum_i W_{12,i}, \quad \text{o} \quad W_{12} = \sum_i \int_1^2 \vec{F}_i \cdot d\vec{s}_i. \quad (2-4)$$

Insertando las ecuaciones (2-1, 2-2) y  $d\vec{s}_i = \vec{v}_i dt$  en la expresión anterior, además de utilizar la identidad  $d(\vec{v}_i \cdot \vec{v}_i)/dt = 2\vec{v}_i \cdot (d\vec{v}_i/dt)$ , se obtiene:

$$W_{12} = \sum_i \int_1^2 m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} \cdot d\vec{s}_i = \sum_i \int_1^2 m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} \cdot \vec{v}_i dt = \sum_i \frac{1}{2} m_i \int_1^2 d(\vec{v}_i \cdot \vec{v}_i), \quad (2-5)$$

es decir,

$$W_{12} = \sum_i \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i \cdot \vec{v}_i \Big|_1^2, \quad \text{o} \quad W_{12} = \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 \Big|_1^2. \quad (2-6)$$

A la cantidad escalar  $(1/2)m_i \vec{v}_i \cdot \vec{v}_i \equiv (1/2)m_i v_i^2$  se le conoce como *energía cinética* ( $T_i$ ) de la partícula  $i$ . La suma de dichas cantidades, para cada partícula, representa la energía cinética del sistema total de partículas en una configuración o estado particular:

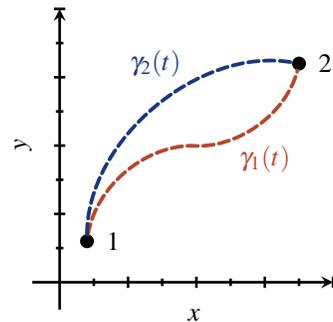
$$T = \sum_i T_i, \quad \text{o} \quad T = \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2. \quad (2-7)$$

La ecuación (2-6) significa que el trabajo producido por la fuerza neta sobre cada partícula equivale al cambio de energía cinética de dicha partícula. En este sentido, el *mecanismo* que permite modificar la energía cinética de las partículas es vía interacciones entre partículas, o bien, mediante la acción de un *agente externo*.

Ahora, considerando las componentes de la fuerza neta que experimenta cada partícula en el sistema, la ecuación (2-4) se puede reescribir como:

$$W_{12} = \sum_{i,j \neq i} \int_1^2 \vec{F}_{ji} \cdot d\vec{s}_i + \sum_i \int_1^2 \vec{F}_i^{(e)} \cdot d\vec{s}_i \quad (2-8)$$

Si las fuerzas  $\vec{F}_{ji}$  y  $\vec{F}_i^{(e)}$  son tales que el trabajo  $W_{12}$  que se realiza sobre cualquier trayectoria posible (que conecte las configuraciones 1 y 2) sea el mismo, entonces se dice que dichas fuerzas son *fuerzas conservativas*. Por lo tanto, las fuerzas se pueden derivar de funciones escalares, llamadas



**Figura 2.2:** El trabajo mecánico, que conduce a un sistema desde una configuración inicial (estado 1) hasta una configuración final (estado 2), será el mismo sobre cualquier trayectoria,  $\gamma_1(t)$  y  $\gamma_2(t)$ , que conecte dichos estados, si las fuerzas responsables son fuerzas conservativas.

potenciales, que dependen sólo de las posiciones de las partículas, esto es:

$$\vec{F}_{ji} = -\nabla_{ij} U_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|); \quad \vec{F}_i^{(e)} = -\nabla_i U_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N). \quad (2-9)$$

Aquí suponemos que el potencial  $U_{ij}$  depende únicamente de la distancia entre las partículas ( $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ ), e implícitamente, de la posición de cada partícula ( $\vec{r}_i$  y  $\vec{r}_j$ ). Por otro lado,  $U_i$  se encuentra en términos de las posiciones de las partículas. Insertando estas expresiones en la ecuación (2-8), se tiene que:

$$W_{12} = -\sum_{i,j \neq i}^N \int_1^2 \nabla_{ij} U_{ij} \cdot d\vec{s}_i - \sum_i^N \int_1^2 \nabla_i U_i \cdot d\vec{s}_i \quad (2-10)$$

por lo que el trabajo total  $W_{12}$  es la suma de un *trabajo interno* dado por:

$$W_{12}^{(i)} = -\sum_{i,j \neq i}^N \int_1^2 \nabla_{ij} U_{ij} \cdot d\vec{s}_i, \quad \text{o} \quad W_{12}^{(i)} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i}^N U_{ij} \Big|_1^2, \quad (2-11)$$

y de un *trabajo externo*:

$$W_{12}^{(e)} = -\sum_i^N \int_1^2 \nabla_i U_i \cdot d\vec{s}_i, \quad \text{o} \quad W_{12}^{(e)} = -\sum_i^N U_i \Big|_1^2. \quad (2-12)$$

El factor 1/2 de la ecuación (2-11) aparece porque, en la suma, la interacción por pares, el par  $i$  y  $j$ , se incluye dos veces. Entonces, de las consideraciones anteriores, es posible definir para una configuración o estado específico una *energía potencial total* ( $U$ ) del sistema, la cual se expresa como:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i}^N U_{ij} + \sum_i^N U_i. \quad (2-13)$$

Puesto que la suma de  $W_{12}^{(i)}$ , ecuación (2-11), y  $W_{12}^{(e)}$ , ecuación (2-12), representa el mismo trabajo mecánico expresado en la ecuación (2-6), resulta la igualdad:

$$T_2 - T_1 = -[U_2 - U_1], \quad \text{o bien} \quad T_1 + U_1 = T_2 + U_2, \quad (2-14)$$

la cual expresa el principio fundamental de *conservación* de la *energía* para el sistema mecánico de partículas bajo la acción de fuerzas conservativas. Este resultado es válido para sistemas donde las fuerzas no se derivan de funciones escalares que dependan explícitamente del tiempo. Tales sistemas reciben el nombre de *sistemas conservativos*.

La formulación de Newton no solo representa una teoría para el estudio dinámico de un sistema físico, sino, además, introduce cantidades físicas que permiten caracterizar el estado del sistema. Sin embargo, la visión de Newton tiene algunas limitantes como, por ejemplo, este enfoque demanda del conocimiento de las diversas fuerzas que operan sobre cada partícula en

#### Nota:

El **gradiente** se representa con el operador diferencial nabla  $\nabla$  seguido de la función  $f$ , esto es  $\nabla f$ . En coordenadas cartesianas  $\nabla$  se escribe como:

$$\nabla = \hat{i} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial}{\partial z}.$$

En las definiciones (2-9),  $\nabla_{ij}$  representa el gradiente con respecto a la distancia entre partículas  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ , esto es  $\nabla_{ij} = \partial/\partial r_{ij}$ , mientras que  $\nabla_i$  es el gradiente con respecto a la componente  $\vec{r}_i$ , es decir,  $\nabla_i = \partial/\partial \vec{r}_i$ .

#### Nota:

La imposición de *constricciones*, en un sistema, es un método simple para establecer que hay fuerzas presentes en el problema que no se pueden especificar directamente, pero que es bien conocido su efecto en el movimiento del sistema.

el sistema. Además, las ecuaciones de movimiento se derivan para un sistema de coordenadas específico, por lo que dichas ecuaciones en otro sistema se verán afectadas. Por otro lado, esta formulación tiene complicaciones para problemas que requieren del uso de *constricciones* que limiten el movimiento de las partículas del sistema. En este sentido, es importante contar con otras formulaciones que cubran los aspectos anteriores.

### 2.1.2 Formulación Lagrangiana

La *formulación Lagrangiana* es un cambio total y una reformulación del enfoque newtoniano. Sus orígenes se fundamentan en dos metodologías: (i) el *principio de D'Alembert* (o principio diferencial) y (ii) en el *principio de Hamilton* (o principio de acción estacionaria). Esta formulación elimina la especificación de vectores y fuerzas, reemplazándolos por *coordenadas generalizadas* denotadas como  $q_1, q_2, \dots, q_n$ , para especificar las configuraciones del sistema, y una *función escalar*, la función *lagrangiana* ( $L$ ), que depende de las coordenadas generalizadas  $q_i$ , de las derivadas temporales de las coordenadas generalizadas, es decir, velocidades generalizadas  $\dot{q}_i$ , y del tiempo  $t$ , esto es  $L = L(q_i, \dot{q}_i, t)$  [23].

El Lagrangiano de un sistema se define como la diferencia entre la energía cinética ( $T$ ), debida al movimiento de las partículas, y la energía potencial, ( $U$ ) asociada a la interacción entre las partículas y a la presencia de fuerzas externas debido a la presencia de campos externos, esto es:

$$L(q_i, \dot{q}_i, t) = T(\dot{q}_i) - U(q_i; t) \quad (2-15)$$

Esta función escalar contiene toda la información mecánica del sistema y permite derivar las ecuaciones de movimiento a través de la expresión:

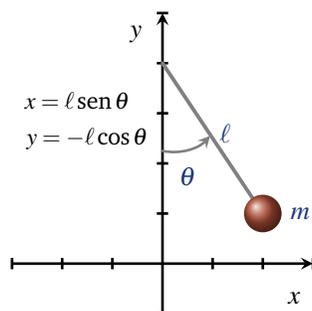
$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) = 0; \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (2-16)$$

La ecuación (2-16) es la *ecuación de movimiento de Euler-Lagrange* o *ecuación de Lagrange*, representa un conjunto de  $n$  ecuaciones diferenciales de segundo orden en el tiempo. Para cada coordenada generalizada  $q_i$  hay una ecuación de movimiento correspondiente (Figura 2.3). Puesto que la ecuación de Euler-Lagrange es de segundo orden, se pueden hacer dos elecciones independientes de las condiciones iniciales para determinar el movimiento del sistema.

El Lagrangiano que describe a un *sistema aislado* generalmente es una función de las coordenadas generalizadas  $q_i$  y de las velocidades generalizadas  $\dot{q}_i$ , y

#### Nota:

Un sistema de  $N$  partículas contiene  $3N$  grados de libertad. Estos grados de libertad pueden estar relacionados en  $k$  expresiones matemáticas que representan constricciones en el movimiento del sistema. Lo anterior permite definir  $n = 3N - k$  *coordenadas generalizadas* las cuales definen el espacio de configuraciones del sistema. Si  $k = 0$  entonces  $n = 3N$ .



**Figura 2.3:** La *mecánica del péndulo simple* se puede establecer en términos de las coordenadas cartesianas  $x$  y  $y$ . O bien, empleando a  $\theta$  como coordenada generalizada. En la formulación lagrangiana existe una ecuación de movimiento para  $\theta$ . La variable  $\ell$  no es coordenada generalizada ya que es una constante. Las expresiones que se muestran son las *ecuaciones de transformación*, que relacionan las coordenadas cartesianas con las coordenadas generalizadas.

puede no depender explícitamente del tiempo  $t$ . La derivada temporal total de la función lagrangiana es:

$$\frac{dL}{dt} = \sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} \dot{q}_i + \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial t} \quad (2-17)$$

usando la ecuación de Lagrange,  $\partial L / \partial q_i = d/dt(\partial L / \partial \dot{q}_i)$ , la ecuación (2-17) se puede reescribir como:

$$\frac{dL}{dt} = \sum_i \dot{q}_i \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) + \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial t}, \quad \text{o} \quad \frac{dL}{dt} = \sum_i \frac{d}{dt} \left( \dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) + \frac{\partial L}{\partial t},$$

resultando:

$$\frac{d}{dt} \left( L - \sum_i \dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) = \frac{\partial L}{\partial t} \quad (2-18)$$

Al negativo de la cantidad entre paréntesis se le suele llamar *función de energía*, denotada como  $H$ :

$$-H = L - \sum_i \dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}. \quad (2-19)$$

Con esta nueva notación la ecuación (2-18) resulta en:

$$-\frac{dH}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t}. \quad (2-20)$$

Si el Lagrangiano no depende explícitamente de  $t$ , entonces  $\partial L / \partial t = 0$ , lo que indica que la función de energía se conserva en el tiempo. Para expresar esta función de energía en términos de cantidades conocidas, tales como la energía cinética y la energía potencial del sistema de partículas, la ecuación (2-15) se inserta en la ecuación (2-19), con lo que resulta:

$$-H = (T - U) - \sum_i \dot{q}_i \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial U}{\partial \dot{q}_i} \right). \quad (2-22)$$

Dado que  $U = U(q_i; t)$ , entonces  $\partial U / \partial \dot{q}_i = 0$ , y usando la ecuación (2-21) se obtiene:

$$-H = T - U - 2T, \quad \text{o} \quad H = T + U = E. \quad (2-23)$$

La función de energía  $H$  es la suma de la energía cinética y la energía potencial. Esta función es constante en el tiempo para sistemas mecánicos aislados donde sólo operan fuerzas conservativas. Esto demuestra una vez más la conservación de la energía.

#### Nota:

La energía cinética ( $T$ ) se escribe como:

$$T = \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2$$

Cuando se expresa la velocidad  $v_i$  en términos de las coordenadas generalizadas, vía la ecuación de transformación  $\vec{r}_i = \vec{r}_i(q_j)$ , y si la energía cinética es una función homogénea de orden 2 de las velocidades generalizadas, se muestra que:

$$\sum_i \dot{q}_i \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = 2T \quad (2-21)$$

La ecuación (2-21) se deriva con detalle en la referencia [24].

### 2.1.3 Formulación Hamiltoniana

La *formulación Hamiltoniana* si bien, no adiciona nuevos principios o propiedades físicas a las ya mostradas en las ecuaciones de Lagrange o en las leyes de Newton, si representa otro método poderoso para extender el entendimiento de la mecánica de un sistema de partículas. Este formalismo se fundamenta en la descripción del movimiento de las partículas en términos de *ecuaciones diferenciales de primer orden*. Para esto, las velocidades generalizadas ( $\dot{q}_i$ ) del Lagrangiano se remplazan por *momentos generalizados* o *momentos conjugados* ( $p_i$ ):

$$p_i = \frac{\partial L(q_j, \dot{q}_j, t)}{\partial \dot{q}_i}, \quad (2-24)$$

para producir la función conocida como *función Hamiltoniana* ( $H$ ) [24]. Por lo que se realiza la transformación:

$$L(q_i, \dot{q}_i, t) \implies H\left(q_i, \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}, t\right) = H(q_i, p_i, t). \quad (2-26)$$

La transición de la formulación Lagrangiana a la Hamiltoniana se puede tratar estrictamente como una *transformación de Legendre*, en la cual se construye la función Hamiltoniana, resultando en:

$$-H = -\sum_i p_i \dot{q}_i + L, \quad \text{o} \quad H(q_i, p_i, t) = \sum_i p_i \dot{q}_i - L(q, \dot{q}, t). \quad (2-27)$$

La función Hamiltoniana describe la mecánica del sistema de partículas, en una representación diferente a la del Lagrangiano. En la formulación Hamiltoniana, los estados del sistema se representan en un espacio fase de posiciones generalizadas y momentos generalizados ( $q_i, p_i$ ), mientras que en la formulación Lagrangiana los estados se representan en un espacio de coordenadas generalizadas y de velocidades generalizadas ( $q_i, \dot{q}_i$ ).

Para determinar las ecuaciones de movimiento, se expresa la diferencial del Hamiltoniano dado por la ecuación (2-27):

$$\begin{aligned} dH &= d\left(\sum_i p_i \dot{q}_i\right) - dL(q, \dot{q}, t) \\ &= \sum_i \left(\dot{q}_i dp_i + p_i d\dot{q}_i - \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i\right) - \frac{\partial L}{\partial t} dt \end{aligned}$$

Insertando  $p_i = \partial L / \partial \dot{q}_i$ , ecuación (2-24), y  $\partial L / \partial q_i = \dot{p}_i$ , ecuación (2-25), la expresión anterior se reescribe como:

#### Nota:

Es posible expresar la ecuación de Euler-Lagrange en términos del momento conjugado:

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) &= 0 \\ \frac{\partial L}{\partial q_i} &= \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \\ &= \frac{d}{dt} p_i \\ &= \dot{p}_i \quad (2-25) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 dH &= \sum_i (\dot{q}_i dp_i - \dot{p}_i dq_i) - \frac{\partial L}{\partial t} dt \\
 &= \sum_i \left( \frac{\partial H}{\partial q_i} dq_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} dp_i \right) + \frac{\partial H}{\partial t} dt
 \end{aligned}
 \tag{2-28}$$

donde se ha igualado al diferencial total del Hamiltoniano como función  $H = H(q_i, p_i, t)$ . Al comparar los coeficientes de las diferenciales  $dq_i$ ,  $dp_i$  y  $dt$  en la ecuación (2-28), resultan las siguientes expresiones:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \tag{2-29}$$

$$-\dot{p}_i = \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

$$-\frac{\partial L}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial t} \tag{2-30}$$

Las ecuaciones (2-29) son las ecuaciones fundamentales de *movimiento de Hamilton* y, por la simetría que presentan, se les suele referir como *ecuaciones canónicas de movimiento*. La función Hamiltoniana juega un papel central, similar a la función Lagrangiana en la formulación Lagrangiana, por lo que para establecer la dinámica de un sistema se debe construir la función Hamiltoniana de acuerdo a la ecuación (2-27) y, con base en las ecuaciones (2-29), derivar las ecuaciones de movimiento. A la dinámica resultante se suele llamar *dinámica Hamiltoniana*.

El significado o interpretación física del Hamiltoniano está dado por la ecuación (2-23), la cual expresa que el Hamiltoniano representa la energía total del sistema y se escribe como:

$$H(q_i, p_i, t) = T(q_i, p_i) + U(q_i, t). \tag{2-31}$$

Es decir, la función Hamiltoniana es la energía cinética de las partículas expresada en términos de los momentos generalizados y coordenadas generalizadas más la energía potencial expresada en términos de las coordenadas generalizadas.

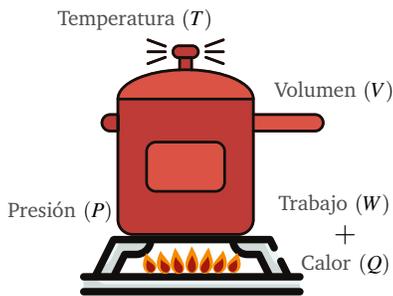
Nótese que las ecuaciones de movimiento de Hamilton consisten en un conjunto de  $2n$  ecuaciones diferenciales de primer orden, las cuales remplazan al conjunto de  $n$  ecuaciones diferenciales de segundo orden de la formulación Lagrangiana. Siendo esto una de las principales diferencias entre ambas formulaciones.

Una vez que ya se cuenta con la información referente a las formulaciones de la mecánica, a continuación se presenta un desarrollo formal para conec-

tar aspectos dinámicos del *régimen microscópico* de un sistema físico, con propiedades emergentes en el *régimen macroscópico*. Para este propósito, se propone un sistema termodinámico descrito a nivel fundamental, es decir, constituido de partículas. La mecánica de dicho sistema se establece empleando la formulación Lagrangiana, a partir de la cual se derivan las ecuaciones de movimiento de Euler-Lagrange.

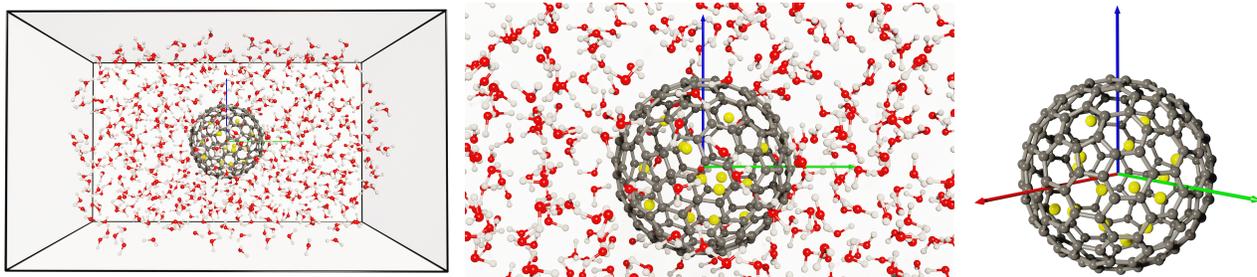
## 2.2 Prototipo de un sistema termodinámico

La termodinámica trata de *sistemas* confinados en contacto con un *entorno* (universo), dicho contacto tiene lugar a través de *fronteras*. Una olla de presión es una buena representación física de un sistema (Figura 2.4), donde se pueden reconocer los elementos básicos que definen a un sistema termodinámico. Por ejemplo, el contenido dentro de la olla podría representar al sistema físico de interés, este se caracteriza con base en propiedades (variables) físicas medibles experimentalmente, tales como: la masa, el volumen, la temperatura y la presión. Las paredes de la olla son el contenedor y establecen las fronteras del sistema de interés; además, dependiendo de sus propiedades físicas, determinan el modo de interacción con el universo. Finalmente, el universo es todo lo que rodea a la olla de presión, y a través del cual, se puede influenciar el estado del sistema de interés.



**Figura 2.4:** Sistema termodinámico compuesto por: (i) el sistema de interés (contenido de la olla), (ii) un contenedor (paredes de la olla), y (iii) el universo (todo lo que rodea a la olla). La temperatura, el volumen y la presión son cantidades físicas que definen el estado del sistema contenido en la olla. Es a través de mecanismos tales como calor y trabajo mecánico, que se pueden provocar cambios en las propiedades físicas del sistema.

A nivel fundamental, el sistema termodinámico está constituido de partículas y consiste en un contenedor inmerso en un baño térmico (universo). El contenedor encierra a su vez al sistema termodinámico de interés. Todo el conjunto de partículas, esto es: partículas del *baño térmico*, partículas del *contenedor* y partículas *confinadas*, forman un *sistema aislado* (Figura 2.5). El número de partículas que integran cada subsistema puede ser pequeño definiéndose así un sistema microscópico, o grande de manera que se alcance el régimen



**Figura 2.5:** Sistema aislado de partículas que consta de tres subsistemas: (i) partículas que conforman al *baño térmico* (moléculas de agua), (ii) partículas que constituyen al contenedor (estructura tipo fullereno) y (iii) partículas que forman al *sistema de interés* (partículas color amarillo). El número de partículas empleado son: quince partículas confinadas, 180 partículas que forman al contenedor y 614 moléculas de agua que rodean al contenedor.

macroscópico. En la **Figura 2.5** se usó un número finito de partículas con fines de representar la naturaleza microscópica de un sistema termodinámico; no obstante, el enfoque que a continuación se desarrolla no se limita a este número de partículas.

El sistema presentado es un sistema aislado, en el cual operan únicamente fuerzas conservativas. Por lo tanto, los resultados presentados en la **sección 2.1** son válidos. Así, mediante éstos y siguiendo el trabajo de Santamaria et al. [25], se establece la mecánica del sistema.

## 2.3 Mecánica del prototipo

En el modelo de partículas propuesto como sistema termodinámico se reconocen tres tipos de partículas: (i) las que conforman al baño térmico, (ii) las que constituyen al contenedor y (iii) las partículas confinadas. En este orden, las masas de las partículas son  $m_{ij}$ <sup>1</sup>,  $m_i$  y  $m_k$ , mientras que la nomenclatura empleada para distinguirlas es  $q$ ,  $x$  y  $s$ , respectivamente. La *configuración* o arreglo espacial que adopta el conjunto de partículas, en un momento dado, se describe completamente por las *coordenadas generalizadas* de cada partícula:

$$q_{ij,\alpha} = q_{ij,\alpha}(t) \quad ; \quad x_{i,\alpha} = x_{i,\alpha}(t) \quad ; \quad s_{k,\alpha} = s_{k,\alpha}(t) \quad (2-32)$$

donde  $i$ ,  $j$  y  $k$  son los índices que distinguen a las partícula de cada subsistema. Puesto que las coordenadas generalizadas empleadas son las *coordenadas cartesianas*, existen tres de ellas por cada partícula, esto es  $\alpha = 1, 2, 3$ . Con el propósito de simplificar la notación de las coordenadas generalizadas, se omite el subíndice  $\alpha$ , quedando como  $q_{ij}$ ,  $x_i$  y  $s_k$ . El número de coordenadas generalizadas define el *número de grados de libertad* del sistema, y éste dependerá del número de partículas que integren cada subsistema y de las interacciones.

### 2.3.1 Construcción de la función Lagrangiana

En la formulación Lagrangiana, el punto de partida para derivar las ecuaciones de movimiento, de cada partícula que integra al sistema, es establecer la función Lagrangiana. Esta función se define como  $L = T - U$ , **ecuación (2-15)**, donde  $T$  es la energía cinética debido al movimiento de todas las partículas y  $U$  es la energía potencial asociada a la interacción entre éstas. La

<sup>1</sup>El doble subíndice se emplea para identificar a la partícula  $j$  del baño térmico que interactúa con la partícula  $i$  del contenedor. Esta notación es exclusiva para las partículas del baño térmico, ya que al hacer dicha distinción, esto es, especificar que partículas del baño térmico interactúan con la partícula  $i$  del contenedor, permite más adelante desacoplar las ecuaciones de movimiento de las partícula del contenedor.

#### Nota:

El **número de grados de libertad** de un sistema de partículas es el número mínimo de parámetros que se requieren para especificar al sistema. Reconocer los grados de libertad es importante, ya que permiten comprender como se dispersa (distribuye) la energía en el sistema de partículas. Asumiendo que los efectos electrónicos son despreciables, para un sistema de  $n$  partículas se requieren  $3n$  coordenadas (3 coordenadas cartesianas por cada partícula). Entonces, se dice que el sistema tiene  $3n$  grados de libertad.

función Lagrangiana es una función escalar que depende de las coordenadas generalizadas, de las derivadas temporales de las coordenadas generalizadas e implícitamente del tiempo [23].

Usando la nomenclatura establecida para distinguir los tipos de partículas, el Lagrangiano del sistema tiene la forma:

$$L(q_{ij}, x_i, s_k, \dot{q}_{ij}, \dot{x}_i, \dot{s}_k, t) = \sum_j \sum_i \frac{1}{2} m_{ij} \dot{q}_{ij}^2 + \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2 + \sum_k \frac{1}{2} m_k \dot{s}_k^2 - U(\{q_{ij}, x_i, s_k\}; t) \quad (2-33)$$

Los tres primeros términos del lado derecho del Lagrangiano son, en el orden en el que aparecen, la energía cinética de las partículas del baño térmico, la energía cinética de las partículas del contenedor y la energía cinética de las partículas confinadas. El último término es la energía potencial  $U(\{q_{ij}, x_i, s_k\}; t)$ , y esta energía depende únicamente de las posiciones instantáneas de las partículas, por lo que es un *potencial conservativo*.

### 2.3.2 Fuerzas conservativas

La dinámica que resulta de aplicar la ecuación (2-33) es de carácter clásico, y el movimiento de las partículas está gobernado por las *fuerzas conservativas* que actúan sobre ellas. Estas fuerzas se calculan con el gradiente de la energía potencial:

$$F_{q_{ij}} = -\nabla U(\{q_{ij}, x_i, s_k\}; t) \quad ; \quad F_{x_i} = -\nabla U(\{q_{ij}, x_i, s_k\}; t) \quad (2-34)$$

$$F_{s_k} = -\nabla U(\{q_{ij}, x_i, s_k\}; t)$$

Si la energía potencial se define en el marco de la mecánica clásica, usando potenciales modelo, entonces la dinámica es totalmente *clásica*. También es posible establecer dicho potencial empleando la mecánica cuántica, bajo la *aproximación* de *Born-Oppenheimer*. Esta aproximación considera a los núcleos de forma clásica y a los electrones de forma cuántica a través de la *ecuación* de *Schrödinger* independiente del tiempo. En este caso, la dinámica será de tipo *clásica-cuántica*.

Establecido el Lagrangiano, el siguiente paso es derivar las ecuaciones de movimiento de Euler-Lagrange, empleando los conceptos descritos en la sección 2.1.2. El resultado es un conjunto de ecuaciones de movimiento tipo newtoniano (por ser de la forma  $F = ma$ ) y el número de éstas corresponde a  $3N$ , donde  $N$  es el número total de partículas. Las ecuaciones resultantes generarían una *dinámica determinista* en las que se tiene la información básica sobre cada partícula. Por ejemplo, se podrían obtener las fuerzas

individuales que actúan sobre cada partícula. Lo anterior permitiría evaluar las fuerzas que ejercen las partículas del baño térmico sobre las partículas del contenedor, las cuales representan los efectos del baño térmico sobre el contenedor, además de las fuerzas que ejercen las partículas del contenedor sobre las partículas confinadas. Todo este conjunto de fuerzas se traduce a trabajos mecánicos y representaría información valiosa para comprender la transferencia de energía entre los tres subsistemas.

No obstante, este nivel de detalle es impráctico debido al costo en tiempo de cómputo y de capacidad de almacenamiento, que implicaría calcular las fuerzas individuales, ya que el número de fuerzas por calcular supera el orden de  $10^{23}$  y, además, el cálculo de éstas dependerá del enfoque empleado (clásico o cuántico) para definir el potencial  $U$ . Este hecho conduce a la necesidad de simplificar el Lagrangiano propuesto vía el término de energía potencial.

### 2.3.3 Potencial de interacción

La energía potencial  $U(q_{ij}, x_i, s_k; t)$  establece la forma de interacción entre las partículas. Para simplificar el problema planteado en la sección anterior, se propone un esquema en el cual la energía potencial se expresa como la suma de tres contribuciones. Estas contribuciones se proponen con base en los tres subsistemas que conforman al sistema de partículas y se escribe como:

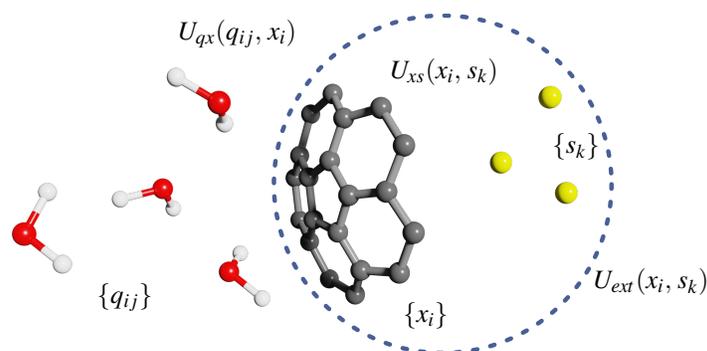
$$U(q_{ij}, x_i, s_k; t) = U_{qx}(q_{ij}, x_i) + U_{xs}(x_i, s_k) + U_{ext}(x_i, s_k), \quad (2-35)$$

donde  $U_{qx}(q_{ij}, x_i)$  considera la interacción entre las partículas del baño térmico  $q \leftrightarrow q$ , y la interacción entre éstas con las partículas del contenedor  $q \leftrightarrow x$ . El término  $U_{xs}(x_i, s_k)$  comprende la interacción entre las partículas del contenedor  $x \leftrightarrow x$ , entre las partículas confinadas  $s \leftrightarrow s$ , y la interacción de las partículas del contenedor con las partículas confinadas  $x \leftrightarrow s$ . Además, se introduce el término  $U_{ext}(x_i, s_k)$  con el propósito de contemplar el efecto de un campo externo que aplique una fuerza externa en el sistema, el cual se limita a actuar sobre la configuración de las partículas del contenedor y las partículas confinadas (Figura 2.6). Un ejemplo de campo externo es el que introduce fuerzas que actúan sobre las partículas del contenedor para producir cambios en su volumen y por consiguiente en el volumen del sistema confinado.

Los puntos importantes del esquema propuesto, ecuación (2-35), son que:

- permite establecer diferentes niveles de teoría para cada subsistema, dependiendo de la precisión que se requiera;

**Figura 2.6:** Componentes del término de energía potencial, donde se representan los tres subsistemas y el término que establece la forma de interacción entre las partículas. El campo externo se representa con una curva discontinua.



- se expresa de forma separada la *influencia* del *baño térmico* sobre las partículas del contenedor, en el término  $U_{qx}$ , y
- se consideran los *efectos de borde o frontera*, en el término  $U_{xs}$ , que tienen lugar debido a la interacción entre las partículas del contenedor y las partículas confinadas. Los efectos de borde son importantes en sistemas finitos y son los responsables de comunicar los efectos del baño térmico a las partículas confinadas.

Hasta este punto, el formalismo propuesto no se restringió respecto al número de partículas que constituyen a cada subsistema, puesto que se busca una formulación general en este aspecto, siendo la única limitante la tecnológica (hardware y software). Sin embargo, antes de derivar las ecuaciones de movimiento, es importante hacer un par de observaciones al respecto. El número de partículas que forman al sistema bajo estudio, partículas confinadas, y al contenedor puede en principio contener un número arbitrario de partículas. Sin embargo, el número de partículas que constituyen al baño térmico debe ser muy grande, del orden de  $10^{23}$ , para evitar que sus propiedades se vean afectadas por los efectos transferidos al contenedor o los que provengan de él. Este hecho conlleva a que el número de ecuaciones de movimiento resultantes sea muy grande y, por lo tanto, la formulación seguirá siendo impráctica. Dado que las partículas del baño térmico tienen un papel secundario en las propiedades de las partículas de interés (partículas confinadas), es conveniente introducir aproximaciones en el tratamiento de las partículas del baño térmico. La estrategia es simplificar el término  $U_{qx}(q_{ij}, x_i)$  de la *ecuación (2-35)*, el cual no depende de las partículas confinadas, por lo que se tendrá un efecto mínimo sobre sus propiedades. Posteriormente, se dará un tratamiento estadístico a las partículas del baño térmico. Dicho enfoque es posible ya que el número de partículas es del orden del régimen macroscópico.

### 2.3.4 Baño de osciladores

Consideremos que el baño térmico y el contenedor forman un sistema conservativo, y que cada partícula del contenedor  $x_i$  tiene interacción con un conjunto único de partículas del baño térmico  $q_{ij}$  (Figura 2.7), esto es:

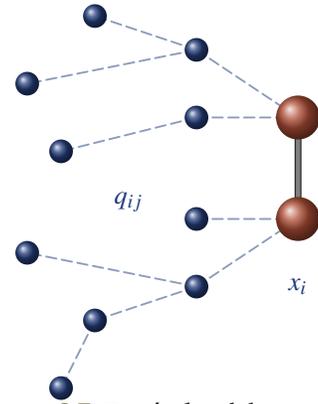
$$\begin{aligned} x_1 &\Rightarrow \{q_{11}, q_{21}, \dots, q_{N1}\} \\ x_2 &\Rightarrow \{q_{12}, q_{22}, \dots, q_{N2}\} \\ &\vdots \\ x_M &\Rightarrow \{q_{1M}, q_{2M}, \dots, q_{NM}\} \end{aligned}$$

donde el símbolo  $\Rightarrow$  representa que la  $i$ -ésima partícula del contenedor, esto es  $x_i$ , interactúa con un número  $N$  de partículas del baño térmico, y  $M$  es el número de partículas del contenedor. Matemáticamente esta forma de agrupar las partículas permite desacoplar las ecuaciones de movimiento de las diferentes partículas que constituyen al contenedor en interacción con las partículas del baño térmico y, como se verá más adelante, encontrar una solución analítica.

Para introducir el modelo que simplifique al término  $U_{qx}$ , se emplea el conjunto de coordenadas generalizadas  $\alpha_i$ , donde  $\alpha_i = \{q_{ij}, x_i\}$ , las cuales describen la configuración del sistema conservativo de partículas. Suponiendo que la configuración inicial del sistema de partículas es una *configuración de equilibrio* o de *mínima energía*, entonces una pequeña variación de dicha configuración produce un movimiento en las partículas, el cual corresponde a pequeñas oscilaciones respecto a sus posiciones de equilibrio  $\alpha_i^0$ . En este sentido, la energía potencial  $U_{qx}(\alpha_i)$  se puede expresar como una expansión en una *serie de Taylor* respecto a la configuración de equilibrio:

$$\begin{aligned} U_{qx}(\alpha_i) &= U_{qx}(\alpha_i^0) + \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial \alpha_i} \right)_{\alpha_i^0} \alpha_i + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \right)_{\alpha_i^0} \alpha_i \alpha_j \\ &+ \frac{1}{3!} \sum_i \sum_j \sum_k \left( \frac{\partial^3 U}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j \partial \alpha_k} \right)_{\alpha_i^0} \alpha_i \alpha_j \alpha_k + \dots \end{aligned} \quad (2-36)$$

Sin pérdida de generalidad se pueden medir los cambios de la energía potencial, de manera que  $U_{qx}(\alpha_i^0) = 0$ . Por otro lado, las primeras derivadas evaluadas en la configuración de equilibrio valen cero, ya que esta configuración corresponde a un extremo de la función de energía potencial, lo que hace que el segundo término de la serie desaparezca. Puesto que el movimiento de las partículas se restringe a pequeñas oscilaciones respecto a sus posiciones de equilibrio, *oscilaciones armónicas*, los términos de orden



**Figura 2.7:** Partículas del contenedor  $x_i$  en interacción con las partículas del baño térmico  $q_{ij}$ , donde se muestra que cada partícula del contenedor interactúa con un conjunto único de partículas del baño térmico, las cuales, a su vez, interactúan entre sí formando una red.

**Nota:**

**Serie de Taylor:** es una aproximación de funciones diferenciables  $f(x)$ , respecto a un punto dado  $a$ , mediante una suma de polinomios del tipo  $(x-a)^n$ , esto es:

$$f(x) \approx f(a) + \frac{f'(a)}{1!}(x-a) + \dots$$

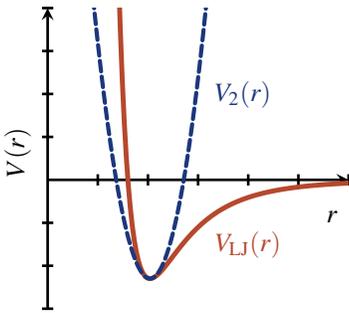
$$\approx \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!}(x-a)^n$$

donde  $f^{(n)}(a)$  es la  $n$ -ésima derivada de  $f(x)$  evaluada para  $x = a$  y  $n!$  denota el factorial de  $n$ . Considere el *potencial de Lennard-Jones*:

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

donde  $\epsilon$  y  $\sigma$  son dos parámetros del potencial. Su representación como serie de Taylor, respecto al punto  $r_{\min}$ , truncada en el término de segundo orden es:

$$V_2(r) \approx -\epsilon + \frac{18 \cdot 2^{2/3} \epsilon}{\sigma^2} (r - 2^{1/6} \sigma)^2$$



mayor a dos son despreciables. Estos términos representan *contribuciones anarmónicas*, las cuales no son contempladas en el presente desarrollo. De este modo, la energía potencial se expresa como:

$$U_{qx}(\alpha_i) = \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \right)_{\alpha_i^0} \alpha_i \alpha_j. \quad (2-37)$$

Como el conjunto de coordenadas  $\alpha_i$  consta dos tipos de coordenadas  $q_{ij}$  y  $x_i$ , expresando las segundas derivadas con respecto a estas coordenadas, y puesto que las derivadas cruzadas son iguales, es decir,  $\partial^2 U / \partial q_{ij} \partial x_i = \partial^2 U / \partial x_i \partial q_{ij}$ , tenemos:

$$U_{qx}(q_{ij}, x_i) = \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j \left[ \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_{ij}^2} \right)_0 q_{ij}^2 + 2 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_{ij} \partial x_i} \right)_0 q_{ij} x_i + \left( \frac{\partial^2 U}{\partial x_i^2} \right)_0 x_i^2 \right], \quad (2-38)$$

donde:

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_{ij}^2} \right)_0 = m_{ij} \omega_{ij}^2; \quad \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_{ij} \partial x_i} \right)_0 = -c_{ij}; \quad \left( \frac{\partial^2 U}{\partial x_i^2} \right)_0 = \frac{c_{ij}^2}{m_{ij} \omega_{ij}^2}. \quad (2-39)$$

Insertando las segundas derivadas, ecuaciones (2-39), en la ecuación (2-38), se obtiene la expresión final del término de energía potencial  $U_{qx}(q_{ij}, x_i)$  en la aproximación armónica [26, 27]:

$$U_{qx}(q_{ij}, x_i) = \sum_i \sum_j \left[ \frac{m_{ij} \omega_{ij}^2}{2} q_{ij}^2 - c_{ij} q_{ij} x_i + \frac{c_{ij}^2}{2 m_{ij} \omega_{ij}^2} x_i^2 \right]. \quad (2-40)$$

Este potencial armónico considera a la partícula  $i$  del contenedor acoplada a partículas del baño térmico. Las contribuciones de este potencial son *términos cuadráticos* que dependen de las coordenadas  $q_{ij}$  y  $x_i$ , además de un *término bilíneal*  $q_{ij} x_i$ , el cual da cuenta del acoplamiento entre las partículas del contenedor y las partículas del baño térmico, con una intensidad de acoplamiento definida por el factor  $c_{ij}$  [28]. La cantidad  $\omega_{ij}$  representa la *frecuencia de vibración* de las partículas del baño térmico.

### 2.3.5 Lagrangiano modificado

A partir del esquema propuesto para el término de energía potencial, ecuación (2-35), y la aproximación armónica para las partículas del baño térmico en interacción con el contenedor, ecuación (2-40), la forma final de la función Lagrangiana es:

$$\begin{aligned}
L(q_{ij}, x_i, s_k, \dot{q}_{ij}, \dot{x}_i, \dot{s}_k, t) = & \sum_j \sum_i \frac{1}{2} m_{ij} \dot{q}_{ij}^2 + \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2 + \sum_k \frac{1}{2} m_k \dot{s}_k^2 \\
& - \sum_i \sum_j \left[ \frac{m_{ij} \omega_{ij}^2}{2} q_{ij}^2 - c_{ij} q_{ij} x_i + \frac{c_{ij}^2}{2 m_{ij} \omega_{ij}^2} x_i^2 \right] \quad (2-41) \\
& - U_{xs}(x_i, s_k) - U_{ext}(x_i, s_k)
\end{aligned}$$

Esta función Lagrangiana contiene toda la información mecánica del sistema de partículas (Figura 2.5). En este nivel ya no se pueden introducir más aproximaciones a la función. Por ello, esta función Lagrangiana se usa para derivar las ecuaciones de movimiento de cada una de las partículas del sistema.

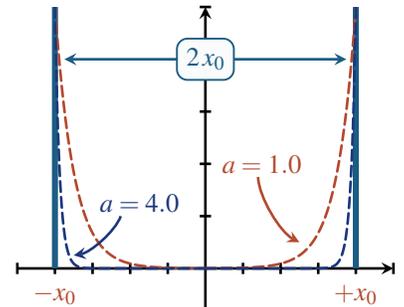
Hasta el momento, no se ha explicado la forma de los términos de energía potencial  $U_{xs}$  y  $U_{ext}$ . El término de energía potencial  $U_{xs}$  se trata con detalle en la sección 3.8, ya que su forma depende de la aproximación utilizada (cuántica o clásica). Por otro lado, el término de energía potencial  $U_{ext}$ , representa un campo externo que actúa sobre las partículas, sus propósitos pueden ser diversos. Algunos ejemplos son:

- actuar como un campo para conservar una geometría específica (esférica, cúbica, cilíndrica, etc.),
- realizar la función de una fuerza de gravedad que provoque el desplazamiento de ciertas partículas (simulando la caída de un objeto), o bien,
- actuar sobre un conjunto de partículas para acelerar su disociación o interacción.

En todos los casos, la forma de este campo se puede simular con funciones exponenciales de la forma:

$$U_{ext}(x_i, s_k) = \frac{1}{e^{a_x x_0}} \sum_i e^{a_x x_i} + \frac{1}{e^{a_s s_0}} \sum_k e^{a_s s_k} \quad (2-42)$$

donde  $x_0$  y  $s_0$  son los límites del campo externo (donde la fuerza que este potencial ejerce es máxima) y,  $a_x$  y  $a_s$  son constantes que determinan la rapidez de crecimiento del potencial, esto es, la rapidez de crecimiento de la fuerza que experimentan las partículas a medida que éstas se aproximan al límite del campo (Figura 2.8). Los coeficientes de las sumatorias son factores de normalización que aseguran un valor de energía potencial de 1.0 u.a. en los límites.



**Figura 2.8:** Curvas del potencial externo  $U_{ext}(x_i, s_k)$  sobre la coordenada  $x$ . Los límites del campo externo ( $\pm x_0$ ) se representan con líneas verticales de color azul. Las curvas punteadas muestran el incremento de la energía potencial, y por consiguiente, de la fuerza que las partículas experimentan debido a la presencia del campo externo. Nótese que la magnitud del factor  $a$ ,  $a_x$  y  $a_s$  en la ecuación (2-42), determina el crecimiento de la energía potencial en los límites del campo. La elección adecuada del factor  $a$  asegura un nulo efecto del campo en el centro del potencial.

## 2.4 Ecuaciones de Euler-Lagrange

Las ecuaciones de movimiento de Euler-Lagrange resultan al derivar la función Lagrangiana, **ecuación (2-41)**, con respecto a cada grado de libertad. Puesto que se distinguen tres subsistemas, el resultado son tres subconjuntos de ecuaciones:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_{ij}} \right) = \frac{\partial L}{\partial q_{ij}} \quad ; \quad j = 1, 2, \dots, \infty \quad (2-43a)$$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} \right) = \frac{\partial L}{\partial x_i} \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (2-43b)$$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{s}_k} \right) = \frac{\partial L}{\partial s_k} \quad ; \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (2-43c)$$

Insertando la **función (2-41)** en las **expresiones (2-43)**, las ecuaciones de movimiento que resultan son ecuaciones diferenciales de segundo orden acopladas. El número total de ecuaciones será igual al número de grados de libertad de todo el sistema, es decir, depende de la cantidad de partículas que conforman cada subsistema.

$$m_{ij} \ddot{q}_{ij} = c_{ij} x_i - m_{ij} \omega_{ij}^2 q_{ij}, \quad (2-44a)$$

$$m_i \ddot{x}_i = \sum_j c_{ij} \left( q_{ij} - \frac{c_{ij}}{m_{ij} \omega_{ij}^2} x_i \right) - \frac{\partial U_{xs}(x_i, s_k)}{\partial x_i} - \frac{\partial U_{ext}(x_i, s_k)}{\partial x_i}, \quad (2-44b)$$

$$m_k \ddot{s}_k = - \frac{\partial U_{xs}(x_i, s_k)}{\partial s_k} - \frac{\partial U_{ext}(x_i, s_k)}{\partial s_k}. \quad (2-44c)$$

Las **ecuaciones (2-44)** describen el movimiento del sistema de partículas y son ecuaciones de tipo newtonianas, de la forma  $F = ma$ , donde la fuerza corresponde a los términos que aparecen del lado derecho de las expresiones. Estas ecuaciones, conservan el carácter determinista y son reversibles en el tiempo. De los tres conjuntos de ecuaciones, solamente las **ecuaciones (2-44a)** tienen solución analítica, esto como consecuencia del tratamiento considerado para las partículas del baño térmico en interacción con las partículas del contenedor. Se emplea el método de *variación de parámetros* para encontrar la solución de las **ecuaciones (2-44a)** [29, 30], lo que resulta en:

$$q_{ij}(t) - \frac{c_{ij}}{m_{ij} \omega_{ij}^2} x_i(t) = \frac{k_{ij}}{m_{ij} \omega_{ij}} \text{sen } \omega_{ij} t + \left[ q_{ij}(0) - \frac{c_{ij}}{m_{ij} \omega_{ij}^2} x_i(0) \right] \cos \omega_{ij} t - \frac{c_{ij}}{m_{ij} \omega_{ij}^2} \int_0^t \cos [\omega_{ij}(t-t')] \dot{x}_i(t') dt' \quad (2-45)$$

Esta solución analítica se substituye en las ecuaciones (2-44b) para desacoplar la dependencia de las ecuaciones de movimiento de las partículas del contenedor  $x_i$  de la variable  $q_{ij}(t)$ . Este proceder conduce a dos conjuntos de ecuaciones de movimiento:

$$m_i \ddot{x}_i = \sum_j \left\{ \frac{k_{ij} c_{ij}}{m_{ij} \omega_{ij}} \text{sen } \omega_{ij} t + \left[ c_{ij} q_{ij}(0) - \frac{c_{ij}^2}{m_{ij} \omega_{ij}^2} x_i(0) \right] \cos \omega_{ij} t \right\} \\ - \sum_j \left\{ \frac{c_{ij}^2}{m_{ij} \omega_{ij}^2} \int_0^t \cos [\omega_{ij}(t-t')] \dot{x}_i(t') dt' \right\} \\ - \frac{\partial U_{xs}(x_i, s_k)}{\partial x_i} - \frac{\partial U_{ext}(x_i, s_k)}{\partial x_i}, \quad (2-46a)$$

$$m_k \ddot{s}_k = - \frac{\partial U_{xs}(x_i, s_k)}{\partial s_k} - \frac{\partial U_{ext}(x_i, s_k)}{\partial s_k} \quad (2-46b)$$

Se observa que las ecuaciones (2-46a) dependen de las variables  $x_i$ , de sus derivadas  $\dot{x}_i$  y  $\ddot{x}_i$ , además de las condiciones iniciales de las partículas del contenedor  $x_i(0)$  y de las partículas del baño térmico  $q_{ij}(0)$ . Para simplificar las ecuaciones (2-46a), los términos que representan la influencia del baño térmico sobre las partículas del contenedor son englobados en dos términos:

$$G_i(t) = \sum_j c_{ij} \left\{ \frac{k_{ij}}{m_{ij} \omega_{ij}} \text{sen } \omega_{ij} t + \left[ q_{ij}(0) - \frac{c_{ij}}{m_{ij} \omega_{ij}^2} x_i(0) \right] \cos \omega_{ij} t \right\} \quad (2-47)$$

$$K_i(t-t') = \frac{1}{m_i} \sum_j \frac{c_{ij}^2}{m_{ij} \omega_{ij}^2} \cos [\omega_{ij}(t-t')] \quad (2-48)$$

El término  $G_i(t)$  depende de las condiciones iniciales tanto de las partículas del baño térmico, como de las partículas del contenedor. Este término se expresa en unidades de fuerza, y representa las fuerzas que las  $j$  partículas del baño térmico ejercen sobre la partícula  $i$  del contenedor. Esta fuerza fluctúa con el tiempo, lo que le da un carácter de *fuerza aleatoria*. Por otro lado, el término  $K_i(t-t')$  es el núcleo o kernel de la integral con respecto al tiempo en las ecuaciones (2-46a). Este factor depende de una diferencia temporal  $t-t'$ , por lo que correlaciona el estado del sistema de partículas en el tiempo pasado  $t'$  con el estado de las partículas en un tiempo  $t$ . La interpretación física de  $K_i$  se da en la siguiente sección. La substitución de las ecuaciones (2-47, 2-48) en las expresiones (2-46a), da como resultado:

$$m_i \ddot{x}_i = -\frac{\partial U_{xs}}{\partial x_i} - \frac{\partial U_{ext}}{\partial x_i} - m_i \int_0^t \dot{x}_i(t') K_i(t-t') dt' + G_i(t) \quad (2-49a)$$

$$m_k \ddot{s}_k = -\frac{\partial U_{xs}}{\partial s_k} - \frac{\partial U_{ext}}{\partial s_k} \quad (2-49b)$$

Las ecuaciones (2-49) aún conservan el carácter determinista y reversible, ya que, sus términos están definidos por expresiones analíticas que dependen explícitamente o paramétricamente del tiempo. Estas describen la dinámica de las partículas del contenedor y las partículas confinadas. A pesar de no tener explícitamente ecuaciones de movimiento para las partículas del baño térmico, su influencia sobre las partículas del contenedor se encuentra presente de forma implícita en los términos  $\int K_i(t-t') \dot{x}_i dt'$  y  $G_i(t)$  de las ecuaciones de movimiento de las partículas del contenedor, ecuaciones (2-49a). Aunque las ecuaciones de movimiento de las partículas confinadas no contienen términos de las partículas del baño térmico, los efectos de estas últimas son transferidos a las partículas confinadas debido a la interacción existente entre las partículas del contenedor y las partículas confinadas.

La solución de las ecuaciones (2-49) se obtiene a partir de *integración numérica*. Sin embargo, la forma matemática del factor  $K_i(t-t')$  y del término  $G_i(t)$ , por el número de partículas que constituyen al baño térmico, hacen que la solución numérica aún sea impráctica. Este hecho justifica el uso de un tratamiento diferente de estos términos, en el cual los efectos del baño térmico sobre las partículas del contenedor sean promediados en el marco de la *mecánica estadística*. Es importante resaltar que este tratamiento sólo se introduce debido a cuestiones tecnológicas.

### 2.4.1 Contacto estadístico

En esta sección se da un tratamiento estadístico al término que contiene la integral de  $K_i(t-t')$  y que representa uno de los efectos de las partículas del baño térmico sobre las partículas del contenedor. En el curso de la derivación, se elimina la dinámica detallada de las partículas del baño térmico, esto es, el detalle atomístico, resultando en una ecuación de movimiento para las partículas del contenedor que es estocástica y que se conoce como *ecuación de Langevin*.

Este tratamiento permite establecer el significado físico del kernel  $K_i(t-t')$ , el cual corresponde a la sumatoria dada en la definición (2-48):

$$K_i(t - t') = \frac{1}{m_i} \sum_j \frac{c_{ij}^2}{m_{ij} \omega_{ij}^2} \cos[\omega_{ij}(t - t')].$$

Es importante recordar que la formulación presentada considera a cada partícula del contenedor acoplada a un número grande de partículas del baño térmico, las cuales a su vez se encuentran acopladas, formando una red de osciladores. Dicho acoplamiento se caracteriza por una frecuencia  $\omega_{ij}$  y por una constante de acoplamiento  $c_{ij}$ . Sin embargo, se desconoce cuál es el valor de ambas cantidades. El acoplamiento entre las partículas del baño térmico produce que  $\omega_{ij}$  pueda adoptar una gran variedad de magnitudes, por lo que una forma de simplificar el problema es emplear un *tratamiento estadístico*, usando una *función de distribución de frecuencias*  $g(\omega)$ . Por el número de partículas del baño térmico, la suma discreta en la ecuación (2-48) se puede convertir en una suma continua o integral y, por consiguiente, la variable discreta  $\omega_{ij}$  pasa a ser una variable continua  $\omega$ :

$$K_i(t - t') = \frac{c^2}{m_i m} \int_0^\infty \frac{g(\omega)}{\omega^2} \cos[\omega_{ij}(t - t')] d\omega \quad (2-52)$$

Se ha considerado que las constantes de acoplamiento  $c_{ij}$  y las masas  $m_{ij}$  son iguales para todos los osciladores y su valor es aproximadamente igual al valor promedio  $c$  y  $m$ . La función  $g(\omega)$  se considera como una *función de distribución de Debye*, ecuación (2-51) [31], la cual introduce una frecuencia umbral  $\omega_{max}$ , haciendo posible la convergencia de la integral. Tras insertar la función (2-51) en la ecuación (2-52) se obtiene:

$$\begin{aligned} K_i(t - t') &= \frac{c^2}{m_i m} \frac{9N}{\omega_{max}^3} \int_0^{\omega_{max}} \cos[\omega_{ij}(t - t')] d\omega \\ &= \alpha \frac{9N}{\omega_{max}^3} \frac{\text{sen}(\omega_{max} \delta t)}{\delta t} \end{aligned} \quad (2-53)$$

donde  $\alpha = c^2/m_i m$  y  $\delta t = t - t'$ . El cociente  $\text{sen}(\omega_{max} \delta t)/\delta t$  corresponde a la *función sinc* o *seno cardinal*, la cual se aproxima a una función *delta* de Dirac bajo ciertas condiciones (Figura 2.9). Si se considera que  $\omega_{max}$  es muy grande, lo que físicamente significa que la colisión resultante se asemeja a un impulso sobre la partícula  $i$  del contenedor, la función sinc de la ecuación (2-53) se puede expresar como una función delta de Dirac  $\delta(t - t')$ , resultando:

$$K_i(t - t') = \frac{9N\pi\alpha}{2\omega_{max}^3} \delta(t - t'). \quad (2-54)$$

El factor  $\pi/2$  es el factor de normalización. Tras insertar la ecuación (2-54) en la integral de las ecuaciones (2-49a), se obtiene:

**Nota:**

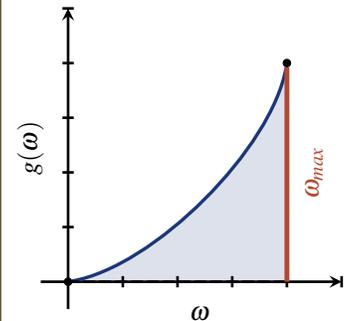
**Modelo de Debye:** para un sólido con  $N$  partículas existen  $3N$  modos de vibración  $\omega$ , capaces de almacenar energía. El acomplamiento de las  $N$  partículas produce una *distribución de frecuencias* que se puede describir vía una función  $g(\omega)$ , que satisface la ecuación:

$$\int g(\omega) d\omega = 3N. \quad (2-50)$$

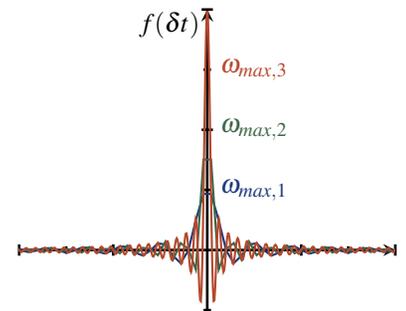
Debye sugiere que las frecuencias en un sólido son posibles hasta un valor umbral o máximo  $\omega_{max}$ , y establece que  $g(\omega)$  tiene la forma:

$$g(\omega) = \frac{9N \omega^2}{\omega_{max}^3}, \quad \omega \in [0, \omega_{max}] \quad (2-51)$$

Gráficamente  $g(\omega)$  corresponde a:



$$\lim_{\omega_{max} \rightarrow \infty} \frac{\text{sen}(\omega_{max} \delta t)}{\delta t} \rightarrow \delta(t - t')$$



**Figura 2.9:** Función sinc evaluada para diferentes valores de  $\omega_{max}$ . Se observa que cuando se incrementa el valor de  $\omega_{max}$  la función sinc se aproxima a una función delta de Dirac.

**Nota:**

Propiedades de la función **delta** de Dirac:

(i)

$$\delta(t-t') = \begin{cases} \infty, & t = t' \\ 0, & t \neq t', \end{cases}$$

(ii)

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(t-t') dt' = 1$$

(iii)

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t') \delta(t-t') dt' = f(t).$$

$$\int_0^t \dot{x}_i(t') K_i(t-t') dt' = \frac{9N\pi\alpha}{2\omega_{max}^3} \int_0^t \dot{x}_i(t') \delta(t-t') dt' \quad (2-55)$$

Una función delta de Dirac se caracteriza por su efecto en otras funciones. En este sentido, el resultado de la integral de la **ecuación (2-55)** es la respuesta de la función  $\dot{x}_i(t')$  ante el estímulo producido por la función  $\delta(t-t')$  proveniente de  $K_i(t-t')$ . Mediante las propiedades de la función delta de Dirac, y escribiendo  $\xi_i = (9N\pi\alpha)/(2\omega_{max}^3)$ , la **ecuación (2-55)** se reescribe como:

$$\int_0^t \dot{x}_i(t') K_i(t-t') dt' = \xi_i \dot{x}_i(t) \quad (2-56)$$

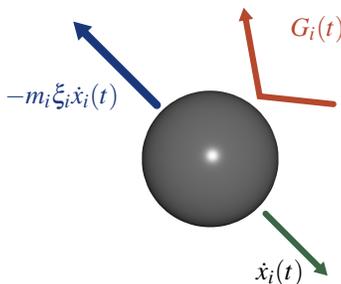
Con este resultado, se puede establecer el significado físico del término que contiene la integral en las ecuaciones de movimiento de las partículas del contenedor, **ecuaciones (2-49a)**. Este término es una fuerza proporcional, en un factor  $\xi_i$ , a la velocidad instantánea  $\dot{x}_i(t)$  de la partícula  $i$  del contenedor, pero en sentido opuesto a  $\dot{x}_i(t)$ , provocando una oposición por parte de esta fuerza al movimiento de la partícula  $i$ . En este sentido, a este término se le reconoce como una *fuerza de arrastre*, nombrada *fuerza de fricción*, siendo  $\xi_i$  el coeficiente de fricción.

### 2.4.2 Ecuaciones de movimiento

Usando el tratamiento estadístico del factor  $K(t-t')$  en las **ecuaciones (2-49a)** de movimiento, se llega a las siguientes expresiones:

$$m_i \ddot{x}_i = -\frac{\partial U_{xs}}{\partial x_i} - \frac{\partial U_{ext}}{\partial x_i} - m_i \xi_i \dot{x}_i(t) + G_i(t), \quad (2-57a)$$

$$m_k \ddot{s}_k = -\frac{\partial U_{xs}}{\partial s_k} - \frac{\partial U_{ext}}{\partial s_k}. \quad (2-57b)$$



**Figura 2.10:** Una **partícula langeviana** en movimiento, a una velocidad  $\dot{x}_i(t)$ , experimenta dos fuerzas debido al contacto inmediato que estas tienen con el baño térmico. La primera es una fuerza que se opone a la dirección movimiento,  $-m_i \xi_i \dot{x}_i(t)$ , y la segunda es un golpeo aleatorio que depende del tiempo,  $G_i(t)$ .

Estas ecuaciones de movimiento describen la mecánica del sistema compuesto por las partículas del contenedor, **ecuaciones (2-57a)**, y las partículas confinadas, **ecuaciones (2-57b)**. A las **ecuaciones (2-57a)** se les reconoce como ecuaciones de tipo *Langevian*, y describen la dinámica de las partículas del contenedor que experimentan la influencia del baño térmico, el cual se caracteriza por estar en equilibrio a una temperatura  $T$  y poseer un coeficiente de fricción  $\xi_i$ . Esta influencia es a través de un *término de fricción*  $m_i \xi_i \dot{x}_i(t)$ , el cual se opone al desplazamiento de la partícula, y un *término estocástico*  $G_i(t)$  cuyos valores asignados deben satisfacer una *función de distribución de probabilidad bivariada* [32], que depende de la temperatura  $T$ , temperatura estadística, y del coeficiente de fricción  $\xi$  del baño térmico (**Figura 2.10**). Esta ecuación es de carácter estocástico y representa el contacto entre aspec-

tos mecánicos del régimen microscópico y propiedades de bulto ( $T$  y  $\xi$ ) del régimen macroscópico. Por otro lado, las ecuaciones (2-57b) son *ecuaciones lagrangianas* de movimiento (tipo newtoniano), por lo que son deterministas y, en principio, reversibles en el tiempo. En este sentido, el acoplamiento de ambas expresiones, de diferente naturaleza, representa el contacto entre propiedades de bulto y propiedades mecánicas deterministas de un sistema de partículas.

Es importante resaltar que este modelo es el único que introduce el acoplamiento entre ecuaciones de Langevin y ecuaciones de Newton. Este acoplamiento permite investigar las propiedades de un sistema de interés, sin incluir fuerzas extrañas que contaminen el comportamiento real del sistema. Además, este modelo contempla las fronteras del sistema y, en consecuencia, las ecuaciones que conforman al modelo permiten derivar la expresión de la primera ley de la termodinámica y con ello establecer una interpretación mecánica del calor. Finalmente, las ecuaciones (2-57) no tienen solución analítica. Por lo tanto, para propagar al sistema en el tiempo se emplean métodos de integración numérica.

## 2.5 Integración de las ecuaciones

Para determinar las posiciones y velocidades de cada partícula del contenedor, y cada partícula confinada, las ecuaciones (2-57) de movimiento se integran de forma numérica. El método de integración usado es el de *Velocity-Verlet* para las ecuaciones newtonianas de las partículas confinadas, y un *Velocity-Verlet ajustado* para las ecuaciones langevinianas de las partículas del contenedor. En las siguientes secciones se describe el método de integración simple para resolver una ecuación diferencial newtoniana. Posteriormente, se introducen las expresiones resultantes de aplicar el método de integración numérica a las ecuaciones de movimiento del modelo desarrollado.

### 2.5.1 Método de *Velocity-Verlet*

Considere la ecuación de movimiento newtoniana [33]:

$$\vec{F}(t) = m \frac{d\vec{v}(t)}{dt} = m \frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2}, \quad (2-58)$$

donde  $\vec{F}(t)$  representa la fuerza conservativa que actúa sobre la partícula de masa  $m$ ,  $\vec{v}(t)$  y  $\vec{r}(t)$  son la velocidad y la posición instantánea de la partícula, respectivamente. Las ecuaciones de *Velocity-Verlet* para la velocidad y la posición resultan de integrar la ecuación (2-58). Para esto, la fuerza se

expresa como un *desarrollo* de Taylor alrededor de un tiempo  $t = t_n$ , sin considerar términos mayores a segundo orden  $\vec{O}[t - t_n^2]$ :

$$\vec{F}(t) = \vec{F}(t_n) + \vec{F}'(t_n)(t - t_n) + \vec{O}([t - t_n]^2). \quad (2-59)$$

La ecuación de Velocity-Verlet para la *velocidad* se obtiene integrando la ecuación (2-58) en un intervalo de  $t \in [t_n, t_n + \delta t]$  para la fuerza  $\vec{F}(\vec{r}(t))$  y de  $\vec{v} \in [\vec{v}(t_n), \vec{v}(t_n + \delta t)]$  para la velocidad:

$$\int_{t_n}^{t_n + \delta t} [\vec{F}(t_n) + \vec{F}'(t_n)(t - t_n) + \vec{O}([t - t_n]^2)] dt = m \int_{\vec{v}(t_n)}^{\vec{v}(t_n + \delta t)} d\vec{v}. \quad (2-60)$$

Resolviendo las integrales, se tiene:

$$\vec{F}(t_n)\delta t + \frac{1}{2}\vec{F}'(t_n)\delta t^2 + \vec{O}(\delta t^3) = m [\vec{v}(t_n + \delta t) - \vec{v}(t_n)], \quad (2-61)$$

la primer derivada de la fuerza se expresa en términos de diferencias finitas:

$$\vec{F}'(t_n) = \frac{\vec{F}(t_n + \delta t) - \vec{F}(t_n)}{\delta t}. \quad (2-62)$$

Tras substituir la expresión (2-62) en la ecuación (2-61), se obtiene la función de Velocity-Verlet para la velocidad:

$$\vec{v}(t_n + \delta t) = \vec{v}(t_n) + \frac{1}{2m} [\vec{F}(t_n + \delta t) + \vec{F}(t_n)] \delta t + \vec{O}(\delta t^3). \quad (2-63)$$

La expresión Velocity-Verlet para la *posición* requiere de dos pasos de integración. El primero consiste en reescribir la ecuación (2-58) como  $\vec{F}(t) = m d/dt (d\vec{r}(t)/dt)$  e integrar en los límites  $t \in [t_0, t]$ . A partir del desarrollo de Taylor para la fuerza, la ecuación (2-59), se obtiene como:

$$\int_{t_n}^t [F(t_n) + F'(t_n)(t - t_n) + O([t - t_n]^2)] dt = m \int_{t_n}^t d\left(\frac{dr(t)}{dt}\right) \quad (2-64)$$

Resultando en:

$$\frac{d\vec{r}(t)}{dt} = v(t_n) + \frac{1}{m}\vec{F}(t_n)(t - t_n) + \frac{1}{2m}\vec{F}'(t_n)(t - t_n)^2 + \vec{O}[(t - t_n)^3], \quad (2-65)$$

donde  $\vec{v}(t_n) = d\vec{r}(t_n)/dt$ . Ahora, integrando para un intervalo de tiempo  $t \in [t_n, t_n + \delta t]$  y de posición  $\vec{r} \in [\vec{r}(t_n), \vec{r}(t_n + \delta t)]$ , se tiene:

$$\int_{\vec{r}(t_n)}^{\vec{r}(t_n+\delta t)} d\vec{r}(t) = \int_{t_n}^{t_n+\delta t} \left[ \vec{v}(t_n) + \frac{1}{m}\vec{F}(t_n)(t-t_n) + \frac{1}{2m}\vec{F}(t_n)(t-t_n)^2 + \vec{O}[(t-t_n)^3] \right] dt \quad (2-66)$$

Resolviendo las integrales y ordenando términos, se tiene:

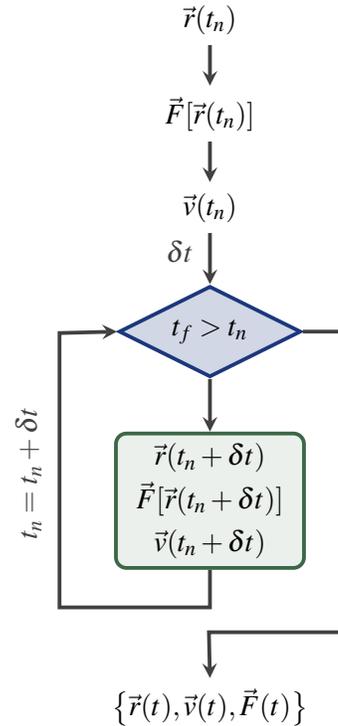
$$r(t_n + \Delta t) = r(t_n) + v(t_n)\Delta t + \frac{1}{2m}F(t_n)\Delta t^2 + \frac{1}{6m}\dot{F}(t_n)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2-67)$$

La expresión para la velocidad, **ecuación (2-63)**, se trunca para términos superiores a primer orden, mientras que para la posición, **ecuación (2-67)**, se trunca para términos superiores a segundo orden, resultando en las siguientes expresiones:

$$\vec{r}(t_n + \delta t) = \vec{r}(t_n) + \vec{v}(t_n)\delta t + \frac{1}{2m}\vec{F}(t_n)\delta t^2, \quad (2-68a)$$

$$\vec{v}(t_n + \delta t) = \vec{v}(t_n) + \frac{1}{2m}[\vec{F}(t_n + \delta t) + \vec{F}(t_n)]\delta t. \quad (2-68b)$$

El diagrama de flujo del algoritmo de solución numérica se muestra en la **Figura 2.11**. La secuencia de pasos es: (i) establecer la *configuración inicial*  $\vec{r}(t_n)$  del sistema de partículas; (ii) asignar *velocidades iniciales*  $\vec{v}(t_n)$  vía una distribución de Maxwell-Boltzmann; (iii) calcular las fuerzas para la configuración inicial  $\vec{F}[\vec{r}(t_n)]$ ; (iv) establecer un incremento del tiempo  $\delta t$ , también referido como *paso de integración*; (v) con la **ecuación (2-68a)** calcular las nuevas posiciones  $\vec{r}(t_n + \delta t)$ ; (vi) calcular las fuerzas para la nueva configuración  $\vec{F}[\vec{r}(t_n + \delta t)]$ ; (vii) calcular con la **ecuación (2-68a)** las nuevas velocidades  $\vec{v}(t_n + \delta t)$ ; (viii) actualizar el tiempo  $t = t_n + \delta t$  y, finalmente, regresar al paso (v). Este procedimiento se repite hasta completar el tiempo establecido.



**Figura 2.11:** Algoritmo de **integración numérica** de la ecuación de movimiento, **ecuación (2-58)**. Su implementación permite determinar la dinámica del sistema y producir la trayectoria, la cuál consiste en posiciones, velocidades y fuerzas en cada instante de tiempo, desde un tiempo inicial  $t_n$  hasta un tiempo final  $t_f$ .

### 2.5.2 Partículas confinadas

Las ecuaciones de movimiento de las partículas confinadas  $s_k$ , **ecuación (2-57b)**, son ecuaciones newtonianas:

$$m_k \ddot{s}_k = F_{s_k} \implies F_{s_k} = -\frac{\partial U_{xs}}{\partial s_k} - \frac{\partial U_{ext}}{\partial s_k} \quad (2-69)$$

donde  $F_{s_k}$  es la fuerza conservativa que experimenta la partícula confinada  $k$ . En este caso, se usa el método de *Velocity-Verlet* estándar, **sección 2.5.1**, lo que da lugar a expresiones similares a las **ecuaciones (2-68)**:

$$s_k(t_n + \delta t) = s_k(t_n) + \dot{s}_k(t_n)\delta t + \frac{1}{2m}F_{s_k}(t_n)\delta t^2 \quad (2-70a)$$

$$\dot{s}_k(t_n + \delta t) = \dot{s}_k(t_0) + \frac{1}{2m} \left[ F_{s_k}(t_n + \delta t) + F_{s_k}(t_0) \right] \delta t. \quad (2-70b)$$

Las fuerzas que experimentan las partículas confinadas se calculan sobre la marcha de la trayectoria y la forma de calcularlas depende de la aproximación empleada (cuántica o clásica) para definir la interacción entre las partículas.

### 2.5.3 Partículas del contenedor

Las ecuaciones que rigen la dinámica de las partículas del contenedor son de tipo langevianas:

$$m_i \ddot{x}_i = F_{x_i} - m_i \xi_i \dot{x}_i(t) + G_i(t), \quad \text{en las que} \quad F_{x_i} = -\frac{\partial U_{xs}}{\partial x_i} - \frac{\partial U_{ext}}{\partial x_i}, \quad (2-71)$$

donde  $F_{x_i}$  es una fuerza conservativa sobre la partícula  $x_i$ . Para determinar la evolución temporal de las posiciones y las velocidades, se usa una variación del método de *Velocity-Verlet*, descrito en las referencias [34, 35], con el cual se obtienen las expresiones:

$$x_i(t_n + \delta t) = x_i(t_n) + c_1 \dot{x}_i(t_n)\delta t + c_2 \frac{1}{m_i} F_{x_i}(t_n)\delta t^2 + X_{x_i}(\delta t), \quad (2-72a)$$

$$\begin{aligned} \dot{x}_i(t_n + \delta t) = & c_0 \dot{x}_i(t_0) + (c_1 - c_2) \frac{1}{m_i} F_{x_i}(t_n)\delta t \\ & + c_2 \frac{1}{m_i} F_{x_i}(t_n + \delta t)\delta t + V_{x_i}(\delta t). \end{aligned} \quad (2-72b)$$

La fuerza conservativa  $F_{x_i}$  se evalúa sobre cada instante de tiempo y, una vez más, depende del enfoque empleado para describir la interacción entre partículas. Los valores que se asignan a los términos  $X_{x_i}$  y  $V_{x_i}$  resultan de usar una función de distribución bivariada. Estos términos, de naturaleza estocástica, introducen efectos de *fluctuación* y *disipación*, y satisfacen los principios que rigen dichos procesos. Los coeficientes  $c_0$ ,  $c_1$  y  $c_2$  dependen tanto del paso de integración  $\delta t$ , como del coeficiente de fricción promedio  $\xi$  del baño térmico, y están dados por las siguientes expresiones:

$$c_0 = e^{-\xi \delta t}, \quad c_1 = (\xi \delta t)^{-1}(1 - c_0), \quad c_2 = (\xi \delta t)^{-1}(1 - c_1). \quad (2-73)$$

#### Nota:

**Términos estocásticos:** de acuerdo a Chandrasekhar, los términos  $X_i$  y  $V_i$  están determinados por una *función de distribución bivariada*, la cual queda completamente determinada por las *varianzas*  $\sigma_x$  y  $\sigma_v$ , y por la *covarianza*  $C_{xv}$ . Sus valores están dados por las ecuaciones derivadas por Paterlini y Ferguson [34]:

$$X_i = \sqrt{\sigma_x^2} \eta_1,$$

$$V_i = \sqrt{\sigma_v^2} \left( C_{xv} \eta_1 + \sqrt{1 - C_{xv}^2} \right) \eta_2.$$

donde  $\eta_1$  y  $\eta_2$  son dos *números aleatorios* independientes con una distribución tipo Gaussiana de promedio cero y varianza unitaria. Las varianzas y la covarianza se expresan en función de la temperatura  $T$  y del coeficiente de fricción  $\xi$  del fluido del baño térmico, así como del paso de integración  $\delta t$ .

El coeficiente de fricción promedio  $\xi$  es constante en el tiempo, puesto que se considera que el baño térmico es suficientemente grande como para que sus propiedades no se vean afectadas por la presencia del sistema, compuesto por las partículas del contenedor y las partículas confinadas. Además, el valor de  $\xi$  de las ecuaciones (2-73) es el mismo que aparece en las expresiones (2-57b) de movimiento de las partículas del contenedor. Este hecho alivia el desacoplamiento realizado para resolver analíticamente las ecuaciones de movimiento de las partículas del baño térmico.

## 2.6 Trayectorias de dinámica

Las ecuaciones de movimiento del sistema de partículas, ecuaciones (2-57b), en conjunto con el método de integración descrito en la sección 2.5, permiten generar trayectorias que describen cómo las variables dinámicas cambian con el tiempo. En este proceso, se suponen fuerzas constantes en intervalos de tiempo dados por  $\delta t$ . Cada punto sobre la trayectoria representa un *estado microscópico* que el sistema explora y éste se caracteriza por las posiciones, las velocidades y las fuerzas sobre cada partícula. Con esta información, se puede investigar la evolución del sistema desde un estado que presenta *amplias fluctuaciones* en las propiedades mecánicas de las partículas, hasta un estado donde se *minimizan* dichas *fluctuaciones*. Al primer estado se le refiere como un *estado fuera del equilibrio*, en el cual, por la gran variación de las propiedades mecánicas, los promedios temporales no tienen sentido físico, mientras que el segundo estado se conoce como un *estado estacionario* o de *equilibrio*.

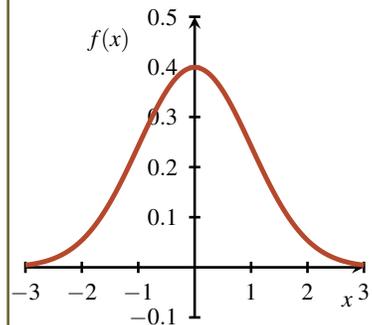
Ahora que se cuenta con la información para producir las trayectorias, el siguiente paso es establecer las expresiones que permitan definir los observables macroscópicos que la termodinámica emplea para caracterizar, estudiar y derivar propiedades de un sistema físico de interés.

### Nota:

**Distribución Gaussiana:** es una distribución de *probabilidad continua* para una variable aleatoria de valor real. Su forma general es:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\bar{x}}{\sigma}\right)^2}.$$

Los parámetros  $\bar{x}$  y  $\sigma$  son el *promedio* y la *desviación estándar* ( $\sigma^2$  es la *varianza*), respectivamente. Para  $\bar{x} = 0$  y  $\sigma = 1$ , la forma de la distribución es:





# 3

## Métodos y sistemas de estudio

<b>3.1</b>	<b>Volumen de confinamiento</b> .....	38
<b>3.2</b>	<b>Densidad de partículas</b> .....	38
<b>3.3</b>	<b>Temperatura mecánica</b> .....	39
<b>3.4</b>	<b>Energía total</b> .....	41
<b>3.5</b>	<b>Energía de confinamiento</b> .....	45
3.5.1	Parametrización de la energía .....	46
<b>3.6</b>	<b>Presión mecánica</b> .....	48
<b>3.7</b>	<b>Sistema de estudio</b> .....	49
3.7.1	Sistemas moleculares .....	49
<b>3.8</b>	<b>Potenciales de interacción</b> .....	51
3.8.1	Contenedor tipo fullereno .....	51
3.8.2	Contenedor y partículas confinadas .....	52
3.8.3	Partículas confinadas .....	54
3.8.4	Tratamiento cuántico .....	56
<b>3.9</b>	<b>Simulaciones de dinámica molecular</b> .....	58

En la termodinámica se definen un conjunto de observables (que son medibles en un experimento real) para definir el estado de un sistema físico, tales como el número de partículas ( $N$ ), el volumen ( $V$ ), la temperatura ( $T$ ) y la presión ( $P$ ). En este capítulo se introducen expresiones para el cálculo de dichos observables, usando la información dinámica generada (que se puede medir) en las simulaciones de las partículas. Estas expresiones representan la conexión entre propiedades dinámicas microscópicas y propiedades macroscópicas del sistema. Además, se presenta un tratamiento de las ecuaciones de movimiento, [ecuación \(2-57\)](#), el cual permite obtener no sólo la expresión de la energía total del sistema de partículas, sino una expresión cuyos términos se pueden asociar a aquellos que aparecen en la expresión de la primera ley de la termodinámica.

### 3.1 Volumen de confinamiento

El contenedor constituido por partículas permite definir el volumen de las partículas confinadas, referido a él como *volumen de confinamiento*. El volumen se calcula a partir de la forma geométrica que adoptan las partículas del contenedor. El contenedor que se usa en el presente trabajo es de simetría esférica, por lo que el volumen se estima como:

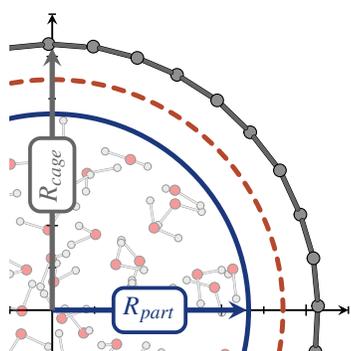
$$V_{conf} = \frac{4}{3}\pi R_{conf}^3, \quad \text{donde} \quad R_{conf} = R_{part} + \frac{1}{2}(R_{cage} - R_{part}). \quad (3-1)$$

El *radio de confinamiento*  $R_{conf}$  se encuentra dado en términos de los radios  $R_{part}$  y  $R_{cage}$ , donde  $R_{part}$  es el radio promedio de las partículas más externas en confinamiento, y  $R_{cage}$  es el radio promedio de las partículas del contenedor ([Figura 3.1](#)). La cantidad  $(R_{cage} - R_{part})/2$  es un factor de corrección que considera el volumen ocupado por la nube de electrones de las partículas confinadas más externas. Cuando el número de partículas confinadas es suficientemente grande, el término de corrección se vuelve despreciable.

### 3.2 Densidad de partículas

La *densidad* de las partículas confinadas se obtiene cuando el número de las partículas confinadas  $N$  y el volumen confinado  $V_{conf}$  se especifican. La densidad se define como  $\rho = N/V_{conf}$  en unidades de partículas/ $\text{\AA}^3$ . Para comparar esta densidad con la densidad de un sistema en bulto, se usan los factores unitarios necesarios para expresar  $\rho$  en g/mL:

$$\rho = \frac{N \mathcal{M}}{N_A V_{conf}} \times 10^{24} [\text{g/mL}], \quad (3-2)$$



**Figura 3.1:** Radio de confinamiento  $R_{conf}$  (línea discontinua) donde se representan las distancias radiales de las partículas del contenedor  $R_{cage}$  y las distancias radiales de las partículas confinadas  $R_{part}$ .

donde  $\mathcal{M}$  es la masa en gramos de un mol de partículas,  $N_A$  es el número de Avogadro y  $V_{conf}$  es el volumen de confinamiento en  $\text{Å}^3$ . Con la información de las posiciones instantáneas de las partículas sobre la trayectoria,  $V_{conf}$  y  $\rho$  se evalúan en cada punto de la trayectoria de la dinámica.

### 3.3 Temperatura mecánica

La teoría Lagrangiana de la cual parte el modelo de partículas no introduce la temperatura en su formulación como variable para caracterizar el estado del sistema. Esta teoría proporciona toda la información mecánica del sistema de partículas. No obstante, para hacer contacto con aspectos termodinámicos, se debe establecer una definición de temperatura con base en propiedades mecánicas atomísticas.

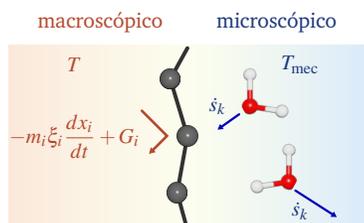
En el modelo de partículas propuesto, el tratamiento estadístico sobre las partículas del baño térmico (de dimensiones macroscópicas) permitió introducir la variable temperatura, *temperatura estadística* ( $T$ ), y el coeficiente de fricción ( $\xi$ ) del baño térmico, en las ecuaciones de movimiento de las partículas del contenedor. Esta temperatura estadística aparece en los términos estocásticos de las ecuaciones Langevinas, las cuales rigen el comportamiento dinámico de las partículas del contenedor. Lo anterior conlleva a que el movimiento, y en consecuencia la energía cinética, de las partículas del contenedor estará influenciado por la temperatura impuesta en el baño térmico, satisfaciéndose una función de distribución bivariada.

La influencia del baño térmico sobre las partículas del contenedor se transfiere y se distribuye de forma uniforme sobre las partículas confinadas, de modo que éstas adoptan cierta energía cinética promedio. Por consiguiente, se puede establecer una relación que permita *estimar* una temperatura, *temperatura mecánica* ( $T_{mec}$ ), de las partículas confinadas con base en la energía cinética promedio adquirida (propiedades mecánicas) debido a su interacción con partículas, partículas del contenedor, que se encuentran en contacto con un baño térmico.

Se sabe que:

1. existe una relación *linealmente proporcional* entre la *energía de movimiento* (energía cinética) promedio de las partículas confinadas y una temperatura mecánica responsable de dicho movimiento, es decir:

$$T_{mec} \propto \sum_k^N \frac{1}{2} m_k s_k^2, \quad (3-3)$$



**Figura 3.2:** Proceso que conduce al estado de equilibrio. Los efectos del baño térmico se transfieren vía las partículas del contenedor a las partículas confinadas, de tal forma que se cumpla  $T \approx T_{mec}$ .

- los efectos que el baño térmico transfiere al sistema de partículas confinadas, o bien, recibe de éste, permiten alcanzar un estado tal que:

$$T = T_{mec} \quad (3-4)$$

esto es, que la temperatura impuesta en el baño térmico (de naturaleza estadística) es igual a la temperatura mecánica calculada con base en la energía cinética promedio que las partículas confinadas adquieren debido a los efectos transferidos con el baño térmico (Figura 3.2). A éste estado se le refiere como estado de *equilibrio térmico*, satisfaciendo así la *ley cero* de la *termodinámica*. Al proceso que conduce al estado de equilibrio se le conoce como proceso de *relajación* o *termalización* en una simulación de dinámica molecular.

- para un sistema *interactuante*, *débilmente interactuante* o *no interactuante*, la *relación (3-3)* se satisface. Esto es, el promedio de la energía cinética en los tres casos debe ser en esencia el mismo para una temperatura mecánica deseada. La única diferencia es la energía requerida para alcanzar el movimiento que produzca la energía cinética promedio requerida.
- la condición de que la temperatura estadística del baño térmico sea igual a la temperatura mecánica de las partículas confinadas, *expresión (3-4)*, asegura la ergodicidad de la dinámica de las partículas. Cuando el sistema de partículas cumple con la condición de ergodicidad, entonces los *promedios temporales*  $\bar{A}$ , de las propiedades mecánicas del sistema, son iguales a los *promedios estadísticos*  $\langle A \rangle$  sobre los ensambles

$$\bar{A} = \langle A \rangle \quad (3-5)$$

Con base en las observaciones anteriores, se puede definir operativamente una *temperatura mecánica* en términos de la *energía cinética* promedio de las partículas confinadas. Para eliminar el signo de proporcionalidad en la *expresión (3-3)* se introduce un factor de proporcionalidad  $2/[(3N - 6)k_B]$ , que contempla el número de grados de libertad  $3N - 6$  y la constante de Boltzmann  $k_B$  [33], resultando

$$T_{mec} = \frac{2}{(3N - 6)k_B} \sum_k^N \frac{1}{2} m_k \dot{s}_k^2. \quad (3-6)$$

Por consiguiente, se puede estimar una temperatura mecánica instantánea sobre la trayectoria, calculado el promedio de la energía cinética de las partículas confinadas, para lo cual se usan las velocidades instantáneas  $\dot{s}_k(t)$  sobre la trayectoria. Esto muestra que, el mecanismo para imponer una tem-

**Nota:**

**Temperatura estocástica:** si el cálculo de la temperatura considera la energía cinética de las partículas del contenedor, se puede referir a ésta como una *temperatura estocástica*,  $T_{st}$ , ya que las propiedades mecánicas de las partículas del contenedor están influenciadas por términos estocásticos.

peratura en las partículas confinadas consiste en modular sus velocidades vía la interacción con las partículas del contenedor, las cuales se encuentran influenciadas por la temperatura del baño térmico.

### 3.4 Energía total

La formulación Lagrangiana considera a la energía cinética  $T$  y a la energía potencial  $U$  del sistema completo de partículas. Si el sistema se encuentra aislado, entonces la energía total es la suma de la energía cinética más la energía potencial, esto es  $E_{tot} = T + U$  (ver ecuación (2-23) de la sección 2.1.2). A  $E_{tot}$  se le reconoce como la *energía mecánica* del sistema de partículas. En estos términos, la energía mecánica total del sistema de partículas aislado, introducido en el capítulo 2, esta dada por

$$E_{tot}(t) = \sum_j \sum_i \frac{1}{2} m_{ij} \dot{q}_{ij}^2 + \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2 + \sum_k \frac{1}{2} m_k \dot{s}_k^2 + U(q_{ij}, x_i, s_k; t) \quad (3-7)$$

la cual se conserva en el tiempo. La expresión anterior es válida en la formulación Lagrangiana para un sistema mecánico conservativo, determinista y aislado. Sin embargo, en el modelo de partículas resultante se considera al baño térmico con un enfoque estadístico, lo que introduce términos estocásticos y disipativos en las ecuaciones de movimiento de las partículas. Por lo tanto, la energía total no corresponde a la dada por la ecuación (3-7). El punto de partida para obtener la expresión de la energía total del sistema de partículas, en contacto con un baño térmico, son las ecuaciones de movimiento características del sistema, ecuación (2-57), y los procedimientos descritos en la referencia [36].

En un intervalo de tiempo  $dt$ , las partículas del contenedor y las confinadas experimentan un desplazamiento  $dx$  y  $ds$ , respectivamente, debido a la interacción entre ellas. Los términos de las ecuaciones de movimiento son fuerzas, por lo que dichas ecuaciones se transforman en ecuaciones de energía al multiplicarlas por los desplazamientos experimentados en el intervalo de tiempo:

$$m_i \ddot{x}_i \cdot dx_i = - \frac{\partial U_{xs}}{\partial x_i} \cdot dx_i - \frac{\partial U_{ext}}{\partial x_i} \cdot dx_i - m_i \xi_i \frac{dx_i(t)}{dt} \cdot dx_i + G_i(t) \cdot dx_i \quad (3-8a)$$

$$m_k \ddot{s}_k \cdot ds_k = - \frac{\partial U_{xs}}{\partial s_k} \cdot ds_k - \frac{\partial U_{ext}}{\partial s_k} \cdot ds_k \quad (3-8b)$$

En este punto es conveniente clasificar las fuerzas como *fuerzas internas* y *fuerzas externas*. Las fuerzas internas son las que actúan sobre las partículas

del contenedor  $f_{x_i}^{int}$ , y sobre las partículas confinadas  $f_{s_k}^{int}$ , y estas ocurren debido a la interacción entre las partículas del sistema. Por otro lado, las fuerzas externas están asociadas a la acción de un campo externo sobre las partículas del contenedor  $f_{x_i}^{ext}$  y sobre las partículas confinadas  $f_{s_k}^{ext}$ . Todas estas fuerzas se derivan de potenciales que dependen sólo de las posiciones de las partículas, potenciales conservativos, por lo que son **fuerzas conservativas**:

$$f_{x_i}^{int} = -\frac{\partial U_{xs}}{\partial x_i}, \quad f_{s_k}^{int} = -\frac{\partial U_{xs}}{\partial s_k}, \quad f_{x_i}^{ext} = -\frac{\partial U_{ext}}{\partial x_i}, \quad f_{s_k}^{ext} = -\frac{\partial U_{ext}}{\partial s_k}. \quad (3-9)$$

Los términos restantes,  $-m_i \xi_i dx_i(t)/dt$  y  $G_i(t)$ , son fuerzas con carácter estadístico e implican la interacción entre las partículas del contenedor con el baño térmico. Estas fuerzas no se derivan de un potencial conservativo, por lo que son clasificadas como **fuerzas no conservativas**, descritas por:

$$g_{x_i} = -m_i \xi_i \frac{dx_i(t)}{dt} + G_i(t). \quad (3-10)$$

Las **ecuaciones (3-8)** son expresiones de energía y existe una ecuación por partícula. Por lo tanto, para obtener la energía total de las partículas confinadas en interacción, con las partículas del contenedor, se deben sumar las ecuaciones sobre el número total de partículas. Tras este proceder y mediante las identidades  $\ddot{x} \cdot dx_i = \dot{x}_i \cdot d\dot{x}_i$  y  $\ddot{s} \cdot ds_k = \dot{s}_k \cdot d\dot{s}_k$ , **ecuación (3-11)**, se obtiene:

$$\sum_i m_i \dot{x}_i \cdot d\dot{x}_i = \sum_i f_{x_i}^{int} \cdot dx_i + \sum_i f_{x_i}^{ext} \cdot dx_i + \sum_i g_{x_i} \cdot dx_i \quad (3-12a)$$

$$\sum_k m_k \dot{s}_k \cdot d\dot{s}_k = \sum_k f_{s_k}^{int} \cdot ds_k + \sum_k f_{s_k}^{ext} \cdot ds_k \quad (3-12b)$$

Sumando las dos expresiones anteriores, e integrando la ecuación resultante desde un estado inicial hasta un estado final, se obtiene:

$$\begin{aligned} \sum_i \int_{\dot{x}_i^{(0)}}^{\dot{x}_i} m_i \dot{x}_i \cdot d\dot{x}_i + \sum_k \int_{\dot{s}_k^{(0)}}^{\dot{s}_k} m_k \dot{s}_k \cdot d\dot{s}_k &= \sum_i \int_{x_i^{(0)}}^{x_i} f_{x_i}^{int} \cdot dx_i + \sum_i \int_{s_k^{(0)}}^{s_k} f_{s_k}^{int} \cdot ds_k \\ &+ \sum_i \int_{x_i^{(0)}}^{x_i} f_{x_i}^{ext} \cdot dx_i + \sum_i \int_{s_k^{(0)}}^{s_k} f_{s_k}^{ext} \cdot ds_k \quad (3-13) \\ &+ \sum_i \int_{x_i^{(0)}}^{x_i} g_{x_i} \cdot dx_i \end{aligned}$$

Las integrales que involucran fuerzas conservativas se pueden interpretar como **trabajos ordenados**,  $W$ . Por los tipos de fuerza, se tienen dos tipos de trabajo: **trabajos internos** y **trabajos externos**. Los primeros se asocian a las fuerzas internas y a los desplazamientos que éstas producen debido a la interacción interna entre las partículas:

**Nota:**

Puesto que  $d\dot{x}_i/dt = \ddot{x}_i$  y  $dx_i/dt = \dot{x}_i$  se tiene que:

$$\begin{aligned} \ddot{x}_i \cdot dx_i &= \left( \frac{d\dot{x}_i}{dt} \right) \cdot dx_i \\ &= d\dot{x}_i \cdot \left( \frac{dx_i}{dt} \right) \quad (3-11) \\ &= d\dot{x}_i \cdot \dot{x}_i \\ &= \dot{x}_i \cdot d\dot{x}_i. \end{aligned}$$

El mismo procedimiento aplica para demostrar la identidad:

$$\ddot{s}_k \cdot ds_k = \dot{s}_k \cdot d\dot{s}_k.$$

$$W_x^{int} = \sum_i \int_{x_i^{(0)}}^{x_i} f_{x_i}^{int} \cdot dx_i; \quad W_s^{int} = \sum_k \int_{s_k^{(0)}}^{s_k} f_{s_k}^{int} \cdot ds_k. \quad (3-14)$$

Los trabajos externos se deben al campo conservativo externo que actúa sobre las partículas del contenedor y las partículas confinadas:

$$W_x^{ext} = \sum_i \int_{x_i^{(0)}}^{x_i} f_{x_i}^{ext} \cdot dx_i; \quad W_s^{ext} = \sum_k \int_{s_k^{(0)}}^{s_k} f_{s_k}^{ext} \cdot ds_k. \quad (3-15)$$

Por otro lado, las fuerzas de fricción y los golpeteos estocásticos en las partículas del contenedor se deben al contacto con el baño térmico y, en contraposición a las fuerzas conservativas, éstas son fuerzas individuales y no tienen una acción coordinada sobre las partículas del contenedor. Estas fuerzas tienden a distorsionar o, incluso, a romper el arreglo geométrico de las partículas del contenedor. En este sentido, las integrales que involucran las fuerzas de fricción y las fuerzas estocásticas se pueden interpretar como un *trabajo desordenado* que actúa sobre el contenedor. Se le refiere como desordenado, ya que se debe a procesos caóticos debido a las múltiples interacciones con las partículas del baño térmico.

Este trabajo desordenado es una *energía en transición*, dado que es una forma de energía que el baño térmico intercambia con el sistema de partículas a través de los bordes, esto es, a través de las partículas del contenedor. En termodinámica, el *calor* se interpreta como una forma de energía que se intercambia de forma caótica entre un entorno (baño térmico) y el sistema, el cual no se puede derivar de fuerzas conservativas como, por ejemplo, el trabajo mecánico. Dado que el término de energía que involucra las integrales de las fuerzas no conservativas es consistente con el concepto de calor en termodinámica, a este término de energía se le puede nombrar como calor y se denota por el símbolo  $Q$ :

$$Q = \sum_i \int_{x_i^{(0)}}^{x_i} g_{x_i} \cdot dx_i = \sum_i \int_{x_i^{(0)}}^{x_i} \left[ -m_i \xi_i \frac{dx_i(t)}{dt} + G_i(t) \right] \cdot dx_i. \quad (3-17)$$

Con la expresión anterior, se reconoce que el calor es una energía en transición, ya que ocurre en las fronteras del sistema confinado y resulta ser diferente al concepto de temperatura, la cual es considerada como una forma de energía de movimiento, energía cinética, que se esparce sobre todas las partículas del sistema sin estar limitada a los bordes del mismo. Además, dicha expresión demuestra la naturaleza mecánica del calor, el cual se puede calcular usando la información sobre la trayectoria de las propiedades dinámicas de las partículas del contenedor.

**Nota:**

**Calor:** en termodinámica el calor  $Q$  es un término que aparece en la expresión de la *primera ley*:

$$dU = dW + dQ \quad (3-16)$$

este sólo se inserta para satisfacer la condición de conservación de la energía pero no se establece ningún desarrollo formal que permita derivarlo.

Resolviendo las integrales del lado izquierdo de la **ecuación (3-13)**, e insertando las **ecuaciones (3-14, 3-17)** en ella se tiene:

$$\sum_i \left\{ \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2 - \frac{1}{2} m_i [\dot{x}_i^{(0)}]^2 \right\} + \sum_k \left\{ \frac{1}{2} m_k \dot{s}_k^2 - \frac{1}{2} m_k [\dot{s}_k^{(0)}]^2 \right\} = \quad (3-18)$$

$$W_x^{int} + W_s^{int} + W_x^{ext} + W_s^{ext} + Q.$$

Puesto que los trabajos internos se deben a fuerzas conservativas, **ecuación (3-14)**, el negativo de estos trabajos corresponde al cambio de energía potencial  $E_p - E_p^{(0)}$  debido al cambio de configuración que experimentan las partículas en el intervalo de tiempo  $dt$ , esto es:

$$W_x^{int} = E_{p,x}^{(0)} - E_{p,x}, \quad W_s^{int} = E_{p,s}^{(0)} - E_{p,s}. \quad (3-19)$$

Usando estas diferencias de energía en la **ecuación (3-18)**, se tiene:

$$\sum_i \left\{ \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2 - \frac{1}{2} m_i [\dot{x}_i^{(0)}]^2 \right\} + \sum_k \left\{ \frac{1}{2} m_k \dot{s}_k^2 - \frac{1}{2} m_k [\dot{s}_k^{(0)}]^2 \right\} = \quad (3-20)$$

$$\left[ E_{p,x}^{(0)} - E_{p,x} \right] + \left[ E_{p,s}^{(0)} - E_{p,s} \right] + W_x^{ext} + W_s^{ext} + Q.$$

La suma de la energía potencial de las partículas del contenedor y la energía potencial de las partículas confinadas  $E_{p,x} + E_{p,s}$  es equivalente al término  $U_{xs}(x_i, s_k)$ . Por lo tanto, la suma se puede reemplazar por dicho término evaluado en la configuración inicial y final de las partículas en el intervalo  $dt$ . Tomando en cuenta estas consideraciones, la **ecuación (3-20)** se reescribe como:

$$\sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2 + \sum_k \frac{1}{2} m_k \dot{s}_k^2 + U_{xs}(x_i, s_k) - \left\{ \sum_i \frac{1}{2} m_i [\dot{x}_i^{(0)}]^2 + \sum_k \frac{1}{2} m_k [\dot{s}_k^{(0)}]^2 - U_{xs}(x_i^{(0)}, s_k^{(0)}) \right\} = W_x^{ext} + W_s^{ext} + Q. \quad (3-21)$$

En la **expresión (3-21)** se reconoce el término de **energía total interna** ( $E_{int}$ ) del sistema de partículas,

$$E_{int} = \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2 + \sum_k \frac{1}{2} m_k \dot{s}_k^2 + U_{xs}(x_i, s_k). \quad (3-22)$$

Usando esta nomenclatura, la relación final de la energía del sistema de partículas es:

$$\Delta E_{int} = E_{int} - E_{int}^{(0)} = W_x^{ext} + W_s^{ext} + Q. \quad (3-23)$$

La **ecuación (3-23)** es una expresión de *balance de energía*, la cual establece la posibilidad de producir un cambio en la energía del sistema de partículas a través de agentes externos. Tales agentes externos se manifiestan como: (i) trabajo ordenado realizado sobre el sistema debido a la acción de un campo  $W^{ext}$ , y (ii) trabajo desordenado  $Q$  como consecuencia de la interacción del sistema de partículas con un baño térmico, el cual puede recibir o transferir energía al sistema. A la **ecuación (3-16)** se le reconoce como la *primera Ley de la termodinámica*.

Sekimoto realizó un análisis semejante considerando una sola partícula langeviana, obteniendo una expresión de balance de energía como primera ley [37, 38]. Este trabajo es importante porque da evidencia del vínculo entre la termodinámica y la dinámica estocástica. En el sistema de partículas propuesto, se observa la misma conexión para las partículas del contenedor, puesto que éstas son partículas langevianas. No obstante, a diferencia del trabajo de Sekimoto, en este enfoque se obtienen términos asociados a las partículas confinadas, cuya dinámica no considera términos estocásticos y es sobre las cuales se deben definir las variables termodinámicas. En este sentido, este enfoque establece la conexión no sólo de aspectos termodinámicos con dinámica estocástica sino, también, la conexión entre la dinámica estocástica y la dinámica determinista.

### 3.5 Energía de confinamiento

La energía de las partículas del contenedor y las partículas confinadas está dada por la **ecuación (3-22)**. Sin embargo, para caracterizar al sistema confinado, el cual representa el sistema de interés, se debe calcular exclusivamente la energía de las partículas confinadas. Tal energía corresponde a lo que en termodinámica se conoce como *energía interna* ( $U$ ). Para obtenerla, se resta a la energía  $E_{int}$  la energía asociada a las partículas del contenedor:

$$U = E_{int} - \left[ \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2 + U_x(x_i) \right]. \quad (3-24)$$

Los términos entre corchetes son la energía cinética y la energía potencial de las partículas del contenedor, y la suma representa la energía interna del contenedor. Tras substituir la **expresión (3-22)** en la **ecuación (3-24)**, se obtiene únicamente la energía de las partículas confinadas,

$$U = \sum_k \frac{1}{2} m_k \dot{s}_k^2 + \left[ U_{xs}(x_i, s_k) - U_x(x_i) \right], \quad (3-25)$$

también referida como *energía de confinamiento* ( $U$ ). Dicha energía tiene

dos contribuciones: la energía cinética  $E_k$  de las partículas confinadas (que depende de las velocidades instantáneas  $\dot{s}_k(t)$  de las partículas) y la energía potencial  $E_p$  debido a la interacción entre ellas y con las partículas del contenedor (se calcula con base en las posiciones instantáneas  $x_i(t)$  y  $s_k(t)$  de las partículas), y se escribe como:

$$U = E_k + E_p, \quad \text{donde} \quad E_k = \sum_k \frac{1}{2} m_k \dot{s}_k^2, \quad E_p = U_{xs}(x_i, s_k) - U_x(x_i). \quad (3-26)$$

**Nota:**

Los **efectos de borde** se consideran los responsables de no poder usar la termodinámica clásica en sistemas microscópicos. No obstante, la limitante es la carencia de un modelo que considere dichos efectos en la energía interna del sistema de interés.

El término de energía potencial considera la energía debido a la interacción entre las partículas confinadas y las del contenedor. Esta energía representa los **efectos de borde**, por lo que la energía de confinamiento contempla la contribución de los bordes del sistema de partículas confinadas. Los efectos de borde son los responsables de que la energía de confinamiento no se conserve constante en el tiempo, sino que muestre fluctuaciones. Dichas fluctuaciones provienen de la influencia del baño térmico sobre las partículas del contenedor. Las fluctuaciones de la energía de confinamiento se entienden como las desviaciones instantáneas con respecto al comportamiento promedio en el estado de equilibrio termodinámico. Éstas son significantes en el régimen microscópico y se vuelven menos importantes en el régimen macroscópico [39].

Establecido lo anterior, se reconoce que la presencia de un contenedor constituido por partículas es importante, ya que permite no solo definir al calor en función de propiedades dinámicas, sino, además, permite el cálculo de una energía asociada a las fronteras. Estas características no se observan en metodologías que usan condiciones periódicas, de ahí sus limitantes para definir las propiedades termodinámicas en sistemas finitos [40].

*Variables mecánicas*

$$U = U(x_i, s_k, \dot{s}_k) \quad \mathbf{3.5.1 \text{ Parametrización de la energía}}$$

⇓

*Variables termodinámicas*

$$U = U(N, V_{conf}, T_{mec})$$

*Energía cinética*

$$\sum_k^N \frac{1}{2} m_k \dot{s}_k^2 = \frac{(3N-6)k_B}{2} T_{mec}$$

$$E_k = \frac{(3N-6)k_B}{2} T_{mec}$$

La energía de confinamiento, **ecuación (3-26)**, se define a partir de cantidades dinámicas (posiciones y velocidades), que son evaluadas sobre la trayectoria de simulación. Para poder usar las relaciones generales de la termodinámica, y evaluar las propiedades del sistema confinado, es necesario contar con una expresión analítica de la energía de confinamiento en términos de observables termodinámicos. Por ejemplo, el número de partículas ( $N$ ), el volumen de confinamiento ( $V_{conf}$ ) y la temperatura mecánica ( $T_{mec}$ ), las cuales definen el estado del sistema confinado.

La contribución de la energía cinética a la energía interna se puede reescribir en términos de la temperatura mecánica de las partículas confinadas según

la ecuación (3-6), siendo el término de energía potencial al que se debe prestar mayor atención. Parametrizar la energía potencial es un trabajo más elaborado, ya que se requiere simular un proceso de compresión isotérmica para evaluar la respuesta de la  $E_p$  a cambios en el  $V_{conf}$  y de este modo establecer la relación funcional entre ambas variables, y por consiguiente de la temperatura. Para tal propósito, se realizan una serie de simulaciones usando diferentes volúmenes de confinamiento y manteniendo la temperatura del baño térmico constante. Específicamente, el volumen de confinamiento se fija a  $V_1$  y el sistema se termaliza imponiendo la temperatura de equilibrio  $T_1$  al baño térmico. El promedio de la energía potencial de las partículas confinadas en el estado de equilibrio es  $E_p^{(1)}$ . La simulación bajo estas condiciones representa un estado de equilibrio de las partículas confinadas, caracterizado por  $(E_p^{(1)}, V_1, T_1)$ . Este procedimiento se repite usando diferentes volúmenes de confinamiento ( $V_{conf} = \{V_1, V_2, \dots, V_n\}$ ) y conservando la temperatura del baño térmico constante. El resultado de esta serie de simulaciones consiste en un conjunto de estados de equilibrio descritos por:

$$(E_p^{(1)}, V_1, T_1) \quad (E_p^{(2)}, V_2, T_1) \quad \dots \quad (E_p^{(n)}, V_n, T_1)$$

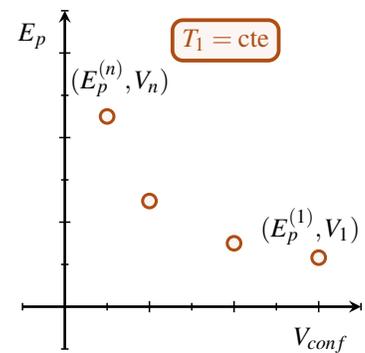
Cuando los puntos de equilibrio se grafican en la forma  $E_p^{(i)}$  vs.  $V_i$ , donde  $i = 1, 2, 3, \dots, n$ , resulta una isoterma característica del sistema de partículas, **Figura 3.3**. El procedimiento descrito anteriormente se repite para diferentes temperaturas  $T_1, T_2, \dots, T_n$ , produciendo así diferentes isotermas constituidas por estados de equilibrio a diferentes condiciones  $VT$ . Simbólicamente se representan como:

<b>Isoterma 1:</b>	$E_p(V_i, T_1)$			
$(E_p^{(1)}, V_1, T_1)$	$(E_p^{(2)}, V_2, T_1)$	$\dots$	$(E_p^{(n)}, V_n, T_1)$	
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	
<b>Isoterma n:</b>	$E_p(V_i, T_n)$			
$(E_p^{(1)}, V_1, T_n)$	$(E_p^{(2)}, V_2, T_n)$	$\dots$	$(E_p^{(n)}, V_n, T_n)$	

Una vez que se obtiene la información anterior, se propone una curva analítica con parámetros ajustables que reproduzca los puntos de las isotermas. Algunas curvas se han diseñado para estos propósitos [41], siendo la curva de Vinet,

$$E_p(V, T) = a(T) + b(T)e^{\gamma(T)V^{1/3}} + c(T)V^{1/3}e^{\gamma(T)V^{1/3}}, \quad (3-27)$$

la que reproduce mejor los resultados de la energía potencial como función del volumen del sistema de partículas [42]. De acuerdo a Vinet, la forma



**Figura 3.3: Compresión isotérmica.** Los puntos representan los estados de equilibrio de las partículas confinadas. El incremento de  $E_p$  se debe al trabajo sobre el sistema para reducir  $V_{conf}$ .

**Nota:**

**Presión:** a temperaturas finitas la presión se escribe como:

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (3-28)$$

donde  $F$  es la *energía libre* de Helmholtz, la cual se define como:

$$F = U - TS. \quad (3-29)$$

Puesto que  $U = E_p + E_k$ , entonces la *ecuación (3-29)* se reescribe como:

$$F = E_p + E_k - TS. \quad (3-30)$$

Tras insertar la *función (3-30)* en la *ecuación (3-28)*, resulta:

$$P = - \left( \frac{\partial E_p}{\partial V} \right)_T - \left( \frac{\partial E_k}{\partial V} \right)_T + P^*(T, V). \quad (3-31)$$

Puesto que  $E_k$  no depende explícitamente de  $V$ , *ecuación (3-26)*, entonces  $\partial E_k / \partial V = 0$ . Además, al término  $P^*(T, V) = (\partial(TS) / \partial V)_T$  se le define como presión térmica [45]. Con base en lo anterior, la presión del sistema se expresa como:

$$P = - \left( \frac{\partial E_p}{\partial V} \right)_T + P^*(T, V) \quad (3-32)$$

presentada en la *ecuación (3-27)* es una expresión universal que reproduce la energía. Este carácter universal se debe al hecho de que las contribuciones de corto y largo alcance a la energía de interacción son similares en el estado de equilibrio, y las variaciones rápidas de las fuerzas repulsivas son todas similares en la compresión de diferentes sistemas moleculares. La forma funcional se ha probado con éxito en diferentes sistemas moleculares [43, 44].

Esquemáticamente la forma de las curvas isotérmicas es:

<b>Isoterma 1:</b>		$E_p(V_i, T_1)$	
$a = a(T_1)$	$b = b(T_1)$	$c = c(T_1)$	$\gamma = \gamma(T_1)$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
<b>Isoterma n:</b>		$E_p(V_i, T_n)$	
$a = a(T_n)$	$b = b(T_n)$	$c = c(T_n)$	$\gamma = \gamma(T_n)$

Los parámetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $\gamma$  son *parámetros ajustables*, *ecuación (3-27)*, y se obtienen después de ajustar la curva de Vinet a los datos isotérmicos  $E_p(V_i, T = \text{cte})$ , obtenidos con la serie de simulaciones [46]. Concluido dicho proceso, se tiene una expresión analítica en función de  $N$ ,  $V$  y  $T$  para la energía interna de las partículas confinadas:

$$U(N, V, T) = \frac{1}{2}(3N - 6)k_B T_{mec} + E_p(V, T). \quad (3-33)$$

Esta expresión es una *ecuación de estado*, que se escribe en términos de observables macroscópicos, pero implícitamente depende de las interacciones entre las partículas. Además, se puede usar para determinar las propiedades termodinámicas del sistema que la origine. Si todas las curvas isotérmicas muestran el mismo comportamiento de  $E_p$  vs.  $V_{conf}$ , entonces se puede emplear la misma relación funcional.

### 3.6 Presión mecánica

La presión registrada en las partículas confinadas es la *presión mecánica* ( $P_{mec}$ ). Tal presión tiene una contribución *estática* ( $P_s$ ) y una contribución *dinámica* o *térmica*  $P_d$ , *ecuación (3-32)*. La presión estática ocurre debido al cambio en la energía potencial  $E_p$  atribuida al cambio en el volumen de confinamiento, esto es  $P_s = -\partial E_p / \partial V_{conf}$ . La presión dinámica se debe al movimiento de las partículas y sólo depende de la temperatura mecánica y del volumen de confinamiento  $P_d = Nk_B T_{mec} / V_{conf}$ . Entonces, la presión mecánica se escribe como:

$$P_{mec} = P_s + P_d = -\frac{\partial E_p}{\partial V_{conf}} + \frac{Nk_B T_{mec}}{V_{conf}}. \quad (3-34)$$

Empleando la expresión de la energía potencial  $E_p(V, T)$ , ecuación (3-27), se evalúa la derivada de la ecuación (3-34), resultando la forma analítica de la presión mecánica de las partículas confinadas:

$$P_{mec}(N, V, T) = \frac{Nk_B T_{mec}}{V_{conf}} - \left( \frac{\gamma b}{3V_{conf}^{2/3}} + \frac{\gamma c}{3V_{conf}^{1/3}} + \frac{c}{3V_{conf}^{2/3}} \right) e^{\gamma V_{conf}^{1/3}}. \quad (3-35)$$

La forma en la que se define  $P_{mec}$  considera un término diferencial,  $\partial E_p / \partial V_{conf}$ . Por lo tanto, la presión del sistema de partículas confinado debe contemplar una *presión de referencia*  $P_{ref}$  (Figura 3.4); resultado así, una presión del sistema confinado comparable con valores experimentales:

$$P = P_{mec} - P_0, \quad (3-36)$$

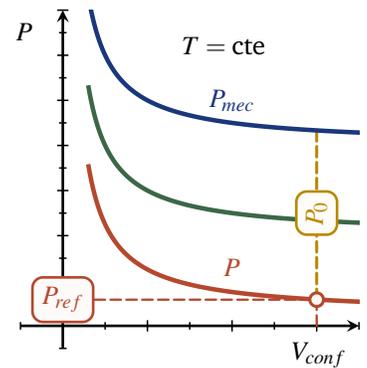
donde  $P_0$  es el valor que se debe restar a la presión mecánica  $P_{mec}$  para que resulte el valor de la presión de referencia  $P_{ref}$  (Figura 3.4).

### 3.7 Sistema de estudio

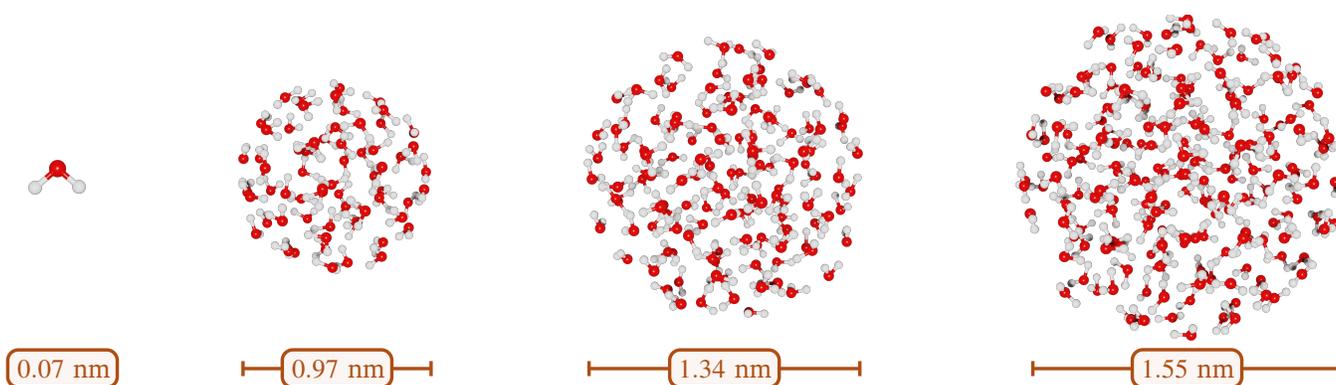
Para establecer la validez y precisión del enfoque propuesto, se investigará la termodinámica de un sistema físico. El sistema físico de interés es el *agua líquida*. Se optó por este sistema debido a que se cuenta con información suficiente de un número de propiedades termodinámicas para comparar los datos calculados con resultados experimentales. En esta sección se describe la composición y las características geométricas de los sistema moleculares que serán empleados, y se exponen los modelos teóricos (clásicos y cuánticos) que permiten describir las interacciones entre las partículas del sistema. Posteriormente, se indican los cálculos computacionales requeridos para efectuar las simulaciones de la dinámica de las partículas.

#### 3.7.1 Sistemas moleculares

Un tamaño usual del sistema es del orden de  $10^{23}$  moléculas de agua ( $H_2O$ ), confinadas en un contenedor constituido por un número de partículas del mismo orden. Sin embargo, el tratamiento computacional de este número de partículas es inviable. Por tal motivo, los modelos moleculares usados para simular el agua líquida consisten en cúmulos moleculares compuestos de  $N = \{64, 128, 192\}$  moléculas de  $H_2O$  (Figura 3.5). Los cúmulos no se crearon de forma manual, sino que se usó una configuración de moléculas



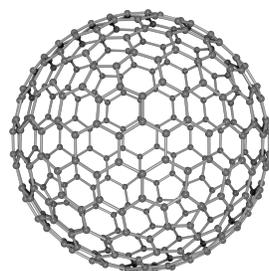
**Figura 3.4:** Curvas  $PV$ . Las tres curvas son representación de  $P_{mec}$  dada por la ecuación (3-35) a una temperatura  $T$ . El desplazamiento de las curvas es consecuencia del término diferencial en la definición de  $P_{mec}$ . Por lo que para comparar los resultados de la simulación con los experimentales, se debe emplear un estado de referencia que permita calcular  $P_0$  y, con ello, la  $P$  del sistema.



**Figura 3.5:** Modelos moleculares para simular agua líquida. La unidad fundamental del sistema físico es la molécula de agua. Se consideran tres cúmulos:  $64\text{H}_2\text{O}$ ,  $128\text{H}_2\text{O}$  y  $192\text{H}_2\text{O}$ . Los tamaños de dichos cúmulos se encuentran en la transición del régimen microscópico al régimen nanométrico, y éstos se calculan con base a las distancias radiales más grandes.

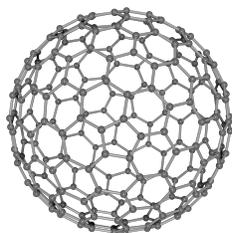
de agua, a partir de la cual, empleando una distancia radial, se extrajo el número de moléculas indicado.

Para confinar los cúmulos de moléculas de agua,  $N\text{H}_2\text{O}$ , se consideran contenedores constituidos por partículas de un tipo determinado, las cuales se arreglan de modo que adopten una geometría específica. En este trabajo se usan contenedores de simetría esférica, por lo que el arreglo de las partículas es de tipo fullereno. Se emplean contenedores constituidos por  $M = \{180, 240, 320\}$  partículas. Las geometrías de los contenedores se definen con base en las configuraciones de equilibrio reportadas en la literatura (Figura 3.6)<sup>1</sup>. Para modificar el volumen del contenedor, se ajustan las distancias entre las partículas de las geometrías reportadas. El tipo de partículas  $X$ , que constituyen al contenedor, pueden ser átomos de helio (He), átomos de carbono (C), y/o átomos metálicos. En el presente trabajo se emplean átomos de C (en la aproximación clásica) y átomos de He (en el enfoque cuántico) para construir el contenedor. La estabilidad del contenedor se consigue usando potenciales conservativos (de tipo armónico), los cuales son los responsables de mantener unidas a las partículas del contenedor.



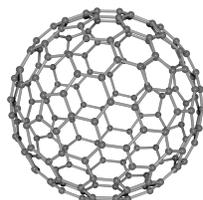
$$R_{C320} = 0.798 \text{ nm}$$

$$d_{C-C} = 1.33 \text{ \AA}$$



$$R_{C240} = 0.691 \text{ nm}$$

$$d_{C-C} = 1.34 \text{ \AA}$$



$$R_{C180} = 0.598 \text{ nm}$$

$$d_{C-C} = 1.35 \text{ \AA}$$

**Figura 3.6:** Geometrías de fullerenos constituidos por diferentes números de partículas. Los parámetros geométricos corresponden a los reportados en la literatura para las estructuras de equilibrio.

Al sistema compuesto por las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , confinadas en un contenedor constituido de partículas  $X = \{\text{C}, \text{He}\}$ , se le representa simbólicamente como  $N\text{H}_2\text{O}@XM$ . La configuración inicial en las series de simulaciones que se realizan es tal que la densidad de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  sea de aproximadamente  $1.0 \text{ g/mL}$ . Lo anterior debido a que el estado del agua líquida, a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$  y una presión de  $1.0 \text{ atm}$ , se emplea como estado de referencia.

<sup>1</sup>The Nanotube Site: <https://nanotube.msu.edu/fullerene/>

### 3.8 Potenciales de interacción

Una vez definidas las características de los modelos moleculares, se introducen las aproximaciones que permiten definir el potencial de interacción  $U_{xs}(x_i, s_k)$ , **ecuación (2-35)**, el cual establece la forma de interacción entre las partículas y, por lo tanto, el cálculo de las fuerzas. Existen dos enfoques, el primero corresponde a la *aproximación clásica*, donde se utilizan potenciales modelo que operan entre pares de partículas, por ejemplo, el *potencial armónico* ( $U^{str}$ ), el *potencial de Coulomb* ( $U^{el}$ ) y el *potencial de Lennard-Jones* ( $U^{vdw}$ ). En esta aproximación, el término de energía potencial  $U_{xs}$  se escribe como:

$$U_{xs}(x_i, s_k) = U_x^{str}(x_i) + U_{xs}^{vdw}(x_i, s_k) + U_s^{str}(s_k) + U_s^{el}(s_k) + U_s^{vdw}(s_k) \quad (3-37)$$

Por otro lado, el segundo enfoque es la *aproximación cuántica*, donde se aplica la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (esta aproximación se discute con más detalle en la **sección 3.8.4**). A continuación se exponen brevemente los fundamentos de ambos enfoques.

#### Nota:

Las posiciones de las partículas se denotan como  $x_i$ , las cuales representan a las tres coordenadas  $x_{i,1}$ ,  $x_{i,2}$  y  $x_{i,3}$  correspondientes a las *coordenadas cartesianas*  $x$ ,  $y$  y  $z$ , respectivamente.

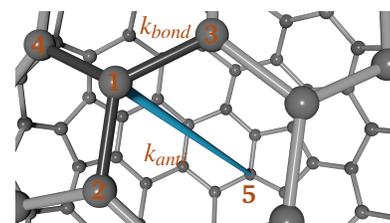
#### 3.8.1 Contenedor tipo fullereno

La interacción entre las partículas que constituyen a este contenedor es de tipo *armónico*, donde los parámetros del modelo corresponden a: *distancias de equilibrio*, las cuáles determinan el tamaño del contenedor, y *constantes de fuerza*, las cuales establecen la rigidez del contenedor. Estos parámetros definen la estructura de equilibrio de referencia para un volumen deseado.

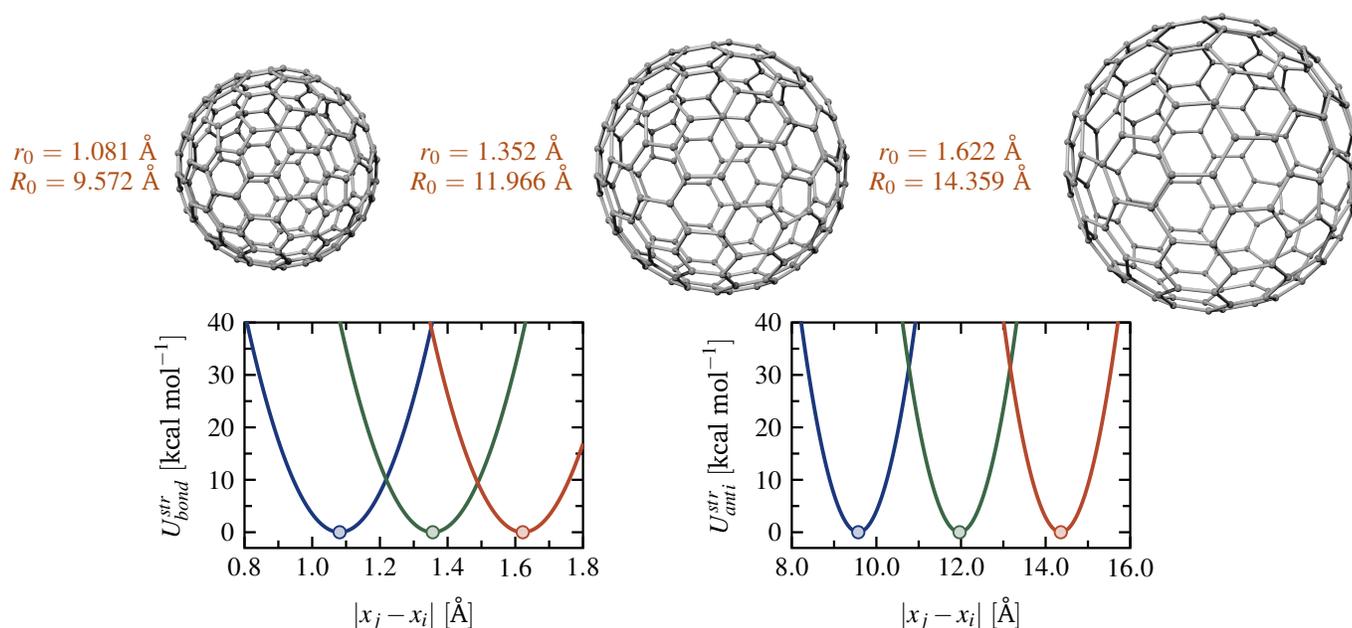
Con el propósito de describir la energía potencial del contenedor, se considera a la partícula 1 cuya posición es  $x_1$ . Esta partícula se encuentra *enlazada* a las partículas 2, 3 y 4, con posiciones  $x_2$ ,  $x_3$  y  $x_4$ . Además, el modelo contempla la partícula *antípoda* de la partícula 1, la cual para fines de descripción se denota como partícula 5, cuya posición es  $x_5$  (**Figura 3.7**). La energía potencial de la partícula 1 en interacción con las partículas 2, 3, 4 y 5 está dada por:

$$U^{str}(x_1) = \frac{1}{2}k_{bond} \left[ (|x_2 - x_1| - r_0)^2 + (|x_3 - x_1| - r_0)^2 + (|x_4 - x_1| - r_0)^2 \right] + \frac{1}{2}k_{anti} (|x_5 - x_1| - R_0)^2. \quad (3-38)$$

donde  $k_{bond}$  y  $k_{anti}$  son las constantes de fuerza entre las partículas enlazadas y las partículas antípodas y cuyas magnitudes, en el mismo orden, son  $1066.767 \text{ kcal}/(\text{mol } \text{Å}^2)$  y  $43.926 \text{ kcal}/(\text{mol } \text{Å}^2)$ . Los términos  $r_0$  y  $R_0$  representan a las distancias de equilibrio entre las partículas enlazadas y entre las partículas antípodas, respectivamente. Sus magnitudes se definen en función



**Figura 3.7:** Partículas enlazantes 2, 3, 4, y partícula antípoda 5, consideradas para definir la energía potencial de la partícula 1 del contenedor.

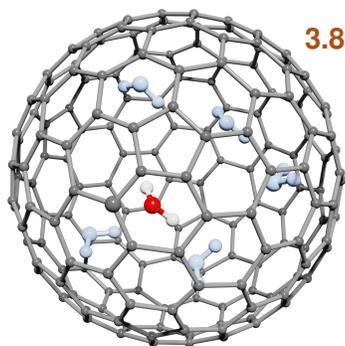


**Figura 3.8:** Curvas de energía potencial de la interacción entre partículas enlazadas y partículas antípoda. Cuando las partículas se alejan de sus respectivas posiciones de equilibrio, dadas por  $r_0$  y  $R_0$ , la energía potencial aumenta. Además, se ilustra que el incremento en las longitudes de equilibrio  $r_0$  y  $R_0$ , lo que se traduce a un aumento en el tamaño del contenedor (como se muestra con los fullerenos  $C_{180}$  en la parte superior), sólo implica un desplazamiento de las curvas de energía potencial.

del tamaño del contenedor requerido (Figura 3.8). Si  $U^{str}(x_1)$  es la energía de la partícula 1, entonces la **energía potencial total** del contenedor  $U^{str}(x)$ , también referida como **energía interna** del contenedor, está dada por la suma de las energías potenciales, del tipo de la ecuación (3-38), correspondiente a las  $M$  partículas que lo constituyen:

$$U_x^{str} = U^{str}(x_1) + U^{str}(x_2) + \dots + U^{str}(x_M) \quad (3-39)$$

Esta energía potencial corresponde al término  $U_x(x_i)$  de la ecuación (3-26).



**Figura 3.9:** Moléculas de  $H_2O$  confinadas en un contenedor tipo fullereno  $C_{180}$ . Cada partícula del contenedor interactúa con cada una de las partículas que forman a las moléculas de agua.

### 3.8.2 Contenedor y partículas confinadas

La interacción entre las partículas del contenedor y las confinadas es del tipo *van der Waals* (vdw) y se simula usando un potencial de Lennard-Jones (LJ). Esta interacción considera el tipo de partículas que constituyen al contenedor y al sistema confinado. Con el propósito de ilustrar la interacción vdW, considere moléculas de agua confinadas en un contenedor tipo fullereno formado por 180 átomos de carbono (Figura 3.9). Tomando como referencia a la partícula 1 del contenedor con posición  $x_1$ , y sean O, H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub> las partículas que constituyen a una molécula confinada específica, cuyas posiciones son  $s_1$ ,  $s_2$  y  $s_3$ , respectivamente, entonces la energía de interacción entre la partícula

1 del contenedor y las partículas de la molécula de referencia confinada se expresa como:

$$\begin{aligned}
 U^{vdw}(x_1, s_1, s_2, s_3) = & 4\epsilon_{CO} \left[ \left( \frac{\sigma_{CO}}{|x_1 - s_1|} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{CO}}{|x_1 - s_1|} \right)^6 \right] \\
 & + 4\epsilon_{CH} \left[ \left( \frac{\sigma_{CH}}{|x_1 - s_2|} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{CH}}{|x_1 - s_2|} \right)^6 \right] \\
 & + 4\epsilon_{CH} \left[ \left( \frac{\sigma_{CH}}{|x_1 - s_3|} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{CH}}{|x_1 - s_3|} \right)^6 \right]
 \end{aligned} \quad (3-40)$$

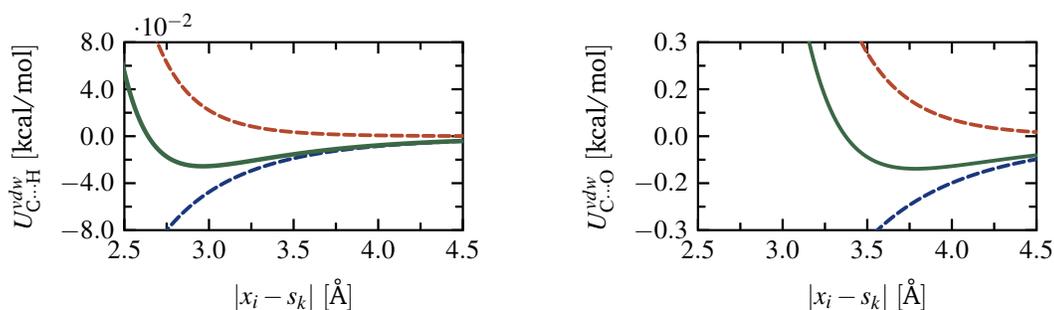
El potencial de LJ es un potencial por pares y contiene dos parámetros por par de partículas,  $\epsilon$  y  $\sigma$ , los cuales dependen del tipo de átomos que interactúan. Por ejemplo, para la interacción  $C \cdots O$ , la magnitud de los parámetros son  $\epsilon_{CO} = 0.1039$  kcal/mol y  $\sigma_{CO} = 3.372$  Å, mientras que, para la interacción  $C \cdots H$  los valores son  $\epsilon_{CH} = 0.0256$  kcal/mol y  $\sigma_{CH} = 2.640$  Å (Figura 3.10) [47].

Si aumenta el número de moléculas confinadas, entonces la interacción entre la partícula 1 del contenedor y las moléculas confinadas se obtiene sumando los potenciales de la ecuación (3-40), resultando en:

$$U^{vdw}(x_1, s_k) = 4\epsilon \sum_k \left[ \left( \frac{\sigma}{|x_1 - s_k|} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{|x_1 - s_k|} \right)^6 \right]. \quad (3-41)$$

La energía total de interacción entre las partículas del contenedor y las partículas confinadas se obtiene sumando la energía de interacción, dadas en la ecuación (3-41), sobre todas las partículas del contenedor:

$$U_{xs}^{vdw} = U^{vdw}(x_1, s_k) + U^{vdw}(x_2, s_k) + \cdots + U^{vdw}(x_M, s_k). \quad (3-42)$$



**Figura 3.10:** Curvas de energía potencial tipo Lennard-Jones para la interacción van der Waals entre partículas de carbono y partículas de hidrógeno y oxígeno. Las curvas en rojo representan la contribución repulsiva de la interacción  $(\sigma/|x_i - s_k|)^{12}$ , la azul es la parte atractiva del potencial  $(\sigma/|x_i - s_k|)^6$ , mientras que la verde es la suma de ambas contribuciones.

La energía  $U_{xs}^{vdw}$  incluye la interacción de las partículas confinadas con las partículas del contenedor, por lo que introduce los *efectos de borde* en la descripción de las partículas confinadas (sección 3.5). Para un sistema macroscópico, la magnitud de  $U_{xs}^{vdw}$  es despreciable comparada con la energía debido a la interacción entre las partículas confinadas. Esto se debe a que el número de partículas confinadas en la superficie es despreciable comparado con el número de partículas en el bulto. Sin embargo, para sistemas microscópicos (nanométricos) es importante contemplar la energía  $U_{xs}^{vdw}$  en la energía de las partículas confinadas.

### 3.8.3 Partículas confinadas

La energía potencial de las partículas confinadas tiene dos contribuciones: la primera es la energía de *interacción intramolecular*, la cual se debe a los átomos unidos por enlaces covalentes (*partículas enlazadas*), y la segunda es la energía de *interacción intermolecular*, debido a la interacción entre partículas confinadas *no enlazadas*. A continuación se describen los potenciales empleados para simular dichas interacciones, considerando el sistema compuesto por moléculas de agua.

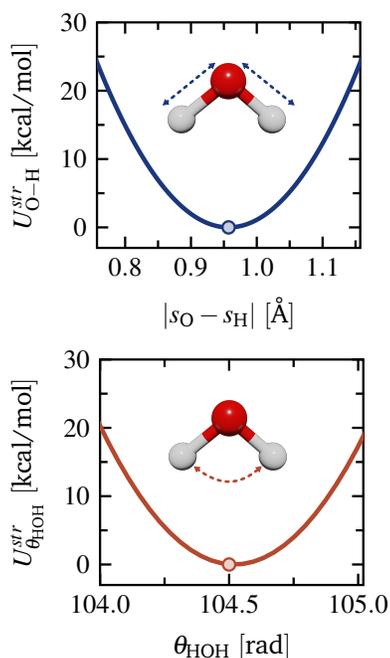
#### Energía potencial intramolecular

La interacción entre partículas enlazadas se simula por un potencial armónico. Considere a una molécula de agua, constituida por las partículas O, H<sub>1</sub> y H<sub>2</sub>, cuyas posiciones son  $s_1$ ,  $s_2$  y  $s_3$ , respectivamente. La energía intramolecular de dicha molécula se expresa como:

$$U^{str}(s_1, s_2, s_3) = \frac{1}{2}k_{OH} \left( |s_1 - s_2| - r_{OH_1} \right)^2 + \frac{1}{2}k_{OH} \left( |s_1 - s_3| - r_{OH_2} \right)^2 + \frac{1}{2}k_{HOH} \left[ \theta(s_1, s_2, s_3) - \theta_{HOH} \right]^2 \quad (3-43)$$

Los dos primeros términos se asocian al *estiramiento armónico* de los *enlaces* OH<sub>1</sub> y OH<sub>2</sub>, y el último término describe la *flexión* del *ángulo* formado por las partículas H<sub>1</sub>OH<sub>2</sub> (Figura 3.11). Los parámetros del potencial armónico son las distancias de equilibrio  $r_{OH_1}$  y  $r_{OH_2}$ , con  $r_{OH_1} = r_{OH_2}$ , y el ángulo de equilibrio es  $\theta_{HOH}$ , cuyas magnitudes son  $r_{OH_1} = r_{OH_2} = 0.9572 \text{ \AA}$  y  $\theta_{HOH} = 104.52$  grados. Además las constantes de fuerza respectivas son  $k_{OH_1}$  y  $k_{OH_2}$ , con  $k_{OH_1} = k_{OH_2}$ , y  $k_{HOH}$ , con valores de  $k_{OH} = 1\,207.0720 \text{ kcal}/(\text{mol } \text{\AA}^2)$  y  $k_{HOH} = 150.0998 \text{ kcal}/(\text{mol rad}^2)$ . Las magnitudes de estos parámetros corresponden al modelo de agua TIP3P [48].

La ecuación (3-43) representa a la energía interna de la molécula de agua de referencia. Para un sistema confinado constituido de  $N/3$  moléculas de



**Figura 3.11:** Curvas de energía potencial tipo armónico para una molécula de agua. La energía interna de la molécula incrementa cuando se aleja de su posición de equilibrio, lo cual se debe al *estiramiento* y *compresión* de los enlaces OH, o la *flexión* del ángulo formado por las partículas HOH.

agua, se deben sumar  $N/3$  energías potenciales de interacción del tipo dado en la ecuación (3-43) ( $N$  es el número total de partículas confinadas, esto es partículas de hidrógeno y partículas de oxígeno), resultando en:

$$U_s^{str} = U^{str}(s_1, s_2, s_3) + U^{str}(s_4, s_5, s_6) + \dots \quad (3-44)$$

La energía  $U_s^{str}$  es la energía interna intramolecular de las partículas confinadas.

### Energía potencial intermolecular

La energía potencial intermolecular tiene dos componentes: un *término electrostático* y una contribución de *van der Waals*. La *interacción electrostática* se debe a las partículas no enlazadas con carga, y se simula con un potencial coulombico:

$$U_s^{el} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j k_c \frac{q_i q_j}{|s_i - s_j|}; \quad i \neq j. \quad (3-45)$$

Los índices  $i$  y  $j$  toman valores para partículas de diferentes moléculas de agua. Los parámetros del potencial coulombico son las cargas  $q_i$  y  $q_j$  de las partículas interactuantes y la constante  $k_c$ . Los valores de estos parámetros para la interacción entre moléculas de agua son  $q_H = +0.417e$ ,  $q_O = -0.834e$  y  $k_c = 332.0595$  (kcal Å)/(mol  $e^2$ ). Estos valores corresponden al modelo de agua TIP3P (Figura 3.12).

La segunda contribución a la energía de interacción intermolecular se debe a la interacción de los *dipolos eléctricos* de las moléculas de agua. Dicha contribución se simula como interacciones tipo van der Waals utilizando un potencial de LJ:

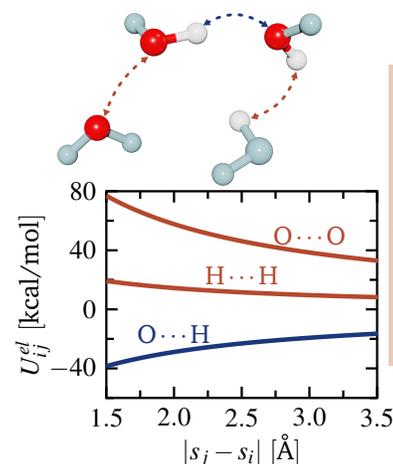
$$U_s^{vdw} = 4\epsilon_{OO} \sum_i \sum_j \left[ \left( \frac{\sigma_{OO}}{|s_i - s_j|} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{OO}}{|s_i - s_j|} \right)^6 \right] \quad (3-46)$$

En este potencial, la interacción entre los dipolos de las moléculas de agua se calcula usando las posiciones de las partículas de O de cada molécula de agua (Figura 3.13). Los parámetros del potencial de LJ para el agua son  $\epsilon_{OO} = 0.1521$  kcal/mol y  $\sigma_{OO} = 3.1507$  Å. Nuevamente estos valores corresponden al modelo de agua TIP3P.

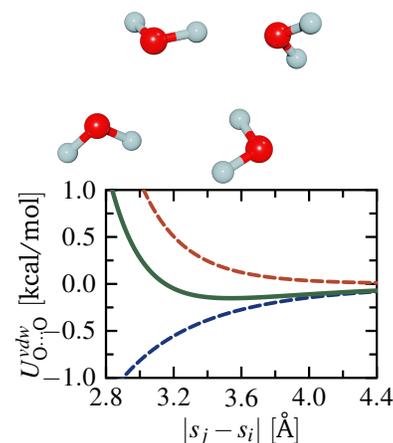
Con las expresiones introducidas en esta sección se puede definir la contribución de la energía potencial  $E_p$ , a la energía de confinamiento ecuación (3-26), como la suma de cuatro términos:

$$E_p = U_s^{str} + U_s^{el} + U_s^{vdw} + U_{xs}^{vdw} \quad (3-47)$$

El tratamiento clásico de las interacciones entre partículas permite evaluar de forma individual las energías asociadas a cada subsistema del sistema de



**Figura 3.12:** Curvas de energía potencial, tipo coulombico, de la interacción entre moléculas de agua. Se considera la interacción entre partículas no enlazadas del tipo hidrógeno (H) y oxígeno (O).



**Figura 3.13:** Curvas de energía potencial, tipo Lennard-Jones, de la interacción de van der Waals entre dipolos de las moléculas de agua. El modelo TIP3P considera que el dipolo de cada molécula se ubica en la posición de las partículas de oxígeno.

partículas. Además, en la ecuación (3-47) se resalta el término  $U_{xs}^{vdw}$ , ya que éste introduce los efectos de borde (en términos de energía) a la energía potencial de las partículas confinadas.

Por otro lado, el enfoque clásico es práctico en términos computacionales, pues permite realizar series de simulaciones, como las requeridas en el presente trabajo, en tiempos de cómputo razonables. Por tal motivo, este tratamiento será la principal herramienta para probar el enfoque propuesto en la determinación de propiedades termodinámicas sobre sistemas microscópicos.

### 3.8.4 Tratamiento cuántico

Para generar simulaciones predictivas, el uso de aproximaciones más precisas en los potenciales de interacción (para el cálculo de fuerzas y energías) es importante. En el modelo de partículas propuesto es posible incluir una descripción cuántica de la interacción entre partículas, siguiendo el enfoque de *Born-Oppenheimer*. Este enfoque provee una ecuación para el movimiento de los electrones y otra para el nuclear. A pesar de separar dichas ecuaciones, se mantiene un grado de acoplamiento paramétrico. Para las condiciones de temperatura y presión consideradas en este trabajo, los núcleos se pueden describir en el marco de la mecánica clásica, conservando la naturaleza cuántica de los electrones. A este respecto, las ecuaciones de movimiento derivadas del Lagrangiano, ecuación (2-57), se resuelven acopladas a la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el}, \quad \text{donde} \quad \psi_{el} = \psi_{el}(q_j; x_i, s_k), \quad (3-48)$$

para los electrones de las partículas confinadas en interacción con las partículas del contenedor [49]. En la ecuación (3-48),  $\hat{H}_{el}$  es el *hamiltoniano electrónico*,  $\psi_{el}$  la *función de onda electrónica*,  $E_{el}$  es la energía netamente electrónica,  $q_i$  las coordenadas de los electrones. Por otro lado,  $x_i$  y  $s_k$  representan al conjunto de posiciones de los núcleos de las partículas del contenedor y de las partículas confinadas, respectivamente, las cuales se evolucionan en el tiempo con las ecuaciones de movimiento, ecuación (2-57).

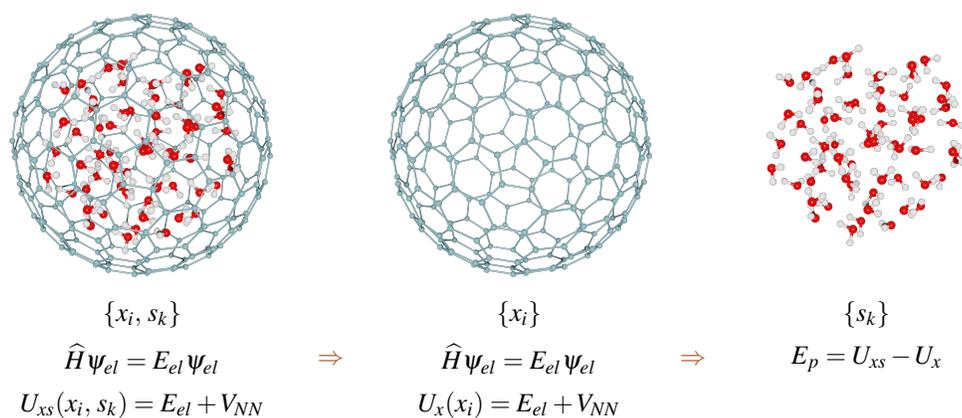
En el enfoque cuántico, la energía total  $E_{tot}$  del sistema de partículas corresponde a la suma de la energía puramente electrónica  $E_{el}$  y la energía de repulsión nuclear  $V_{NN}$ :

$$E_{tot} = E_{el} + V_{NN} \quad \implies \quad V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} k_c \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|q_{\beta} - q_{\alpha}|} \quad (3-49)$$

donde  $Z = \{x_i, s_k\}$ . Esta energía total corresponde a la contribución de la energía potencial  $U_{xs}(x_i, s_k)$  a la energía de confinamiento. Por consiguiente,

	masa (kg)	$m/m_e$
e	$9.1091 \times 10^{-31}$	1
H	$1.6725 \times 10^{-27}$	1 836
C	$1.0035 \times 10^{-26}$	11 010
O	$1.3380 \times 10^{-26}$	14 680

**Tabla 3.1:** Aproximación *Born-Oppenheimer*. Ésta toma en cuenta el hecho de que los núcleos atómicos son mucho más masivos que los electrones.



**Figura 3.14:** Cálculos cuánticos para obtener la energía potencial cuántica ( $E_p$ ) de las partículas confinadas (64 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ ) en un contenedor con estructura tipo fullereno, constituido con 240 átomos de He.

esta energía incluye la energía potencial de las partículas del contenedor  $U_x(x_i)$ . Para eliminar la contribución de  $U_x$  en  $U_{xs}$ , se debe realizar un cálculo mecano-cuántico usando únicamente las partículas del contenedor, y de este modo obtener el resultado cuántico para la energía  $U_x(x_i)$ . Con esta información se obtiene el cálculo cuántico de la energía potencial  $E_p = U_{xs}(x_i, s_k) - U_x(x_i)$  de las partículas confinadas (Figura 3.14).

Haciendo uso de la teoría de estructura electrónica, las energías y fuerzas se calculan sobre la marcha para las configuraciones moleculares en cada paso de tiempo, generando predicciones muy precisas, pero computacionalmente muy costosas. Existe un incremento substancial en el costo computacional en la aproximación de estructura electrónica, conforme el número de partículas aumenta, por lo tanto, el sistema de partículas está condicionado a la infraestructura computacional disponible para realizar las simulaciones de dinámica de las partículas. A diferencia de los modelos moleculares en el enfoque clásico, en la aproximación cuántica el contenedor es una estructura tipo fullereno constituida por átomos de He. Al reemplazar los átomos de carbono por los átomos de He, se reduce el costo computacional y se minimiza la reactividad de las partículas del contenedor con las partículas confinadas, ya que el helio es un elemento de capa cerrada y tendrá interacciones débiles (debido a su baja polarizabilidad) con las partículas bajo confinamiento. Además, para evitar la dispersión espacial de los átomos de He, se introducen interacciones armónicas entre las partículas para mantener la forma del contenedor, tal como se mencionó en la sección 3.8.1. Finalmente, la forma del contenedor diferente a la forma esférica se puede construir con base en potenciales armónicos y con átomos diferentes a los de He.

En la práctica, las simulaciones de dinámicas cuánticas o *ab-initio* (AIMD) utilizan la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés)

para aproximar la solución de la ecuación de Schrödinger para un sistema electrónico, **ecuación (3-48)**. Esta metodología de solución introduce un funcional que da cuenta de los efectos de intercambio y correlación. Desafortunadamente, en algunos casos, diferentes funcionales de correlación y de intercambio producen resultados contrastantes para las propiedades moleculares, y no está claro cómo mejorar su desempeño [50]. Alternativamente, los métodos basados en la función de onda, que tienen en cuenta la correlación de electrones (por ejemplo, los métodos posteriores a Hartree-Fock) ofrecen un marco mejorable sistemáticamente, pero rara vez se utilizan en las simulaciones AIMD debido al significativo aumento de los recursos computacionales necesarios. Por ejemplo, una simulación AIMD, de 1 ns de duración, para una sola molécula de etanol utilizando el método CCSD(T), requerirá aproximadamente un millón de años de CPU en hardware moderno [51]. En este sentido, la aproximación cuántica dependerá del tamaño del sistema de partículas, así como del recurso tecnológico que se disponga.

### 3.9 Simulaciones de dinámica molecular

Las simulaciones de dinámica molecular se realizan usando el código implementado en FORTRAN 90 por el grupo de investigación. Este código contiene los potenciales del modelo TIP3P, introducidos en la **sección 3.8** para la aproximación clásica. Mientras que para el tratamiento cuántico tiene acoplado el programa *TeraChem* [52, 53], el cual se ejecuta en tarjetas multi-GPU. La información requerida para las simulaciones son: (i) una **configuración inicial** del sistema molecular; (ii) establecer la **temperatura** de equilibrio  $T$  y el **coeficiente de fricción**  $\xi$  del fluido del baño térmico; y (iii) el **paso de integración**  $\delta t$  de las ecuaciones de movimiento. En las simulaciones se emplearán diferentes configuraciones, así como diferentes temperaturas del baño térmico. El coeficiente de fricción y el paso de integración se fijan a un valor de  $5.0 \text{ ps}^{-1}$  y  $1.0 \text{ fs}$ , respectivamente. Las simulaciones de dinámica demandan un tiempo de simulación de 200 ps para alcanzar el estado de equilibrio termodinámico. Cuando el sistema se encuentra en dicho estado, las cantidades dinámicas se evalúan durante un intervalo de 50 ps, para realizar los promedios temporales que son utilizados en la determinación de las propiedades termodinámicas de interés.

Los cálculos cuánticos se realizan en el marco de DFT, usando el funcional B3 para la **energía de intercambio** [54], y el funcional LYP para la **energía de correlación** [55], junto con el conjunto de bases atómicas gaussianas 6-31G\*. Aunque este conjunto de bases es pequeño, se ha demostrado que con la DFT

se obtienen resultados aceptables. Además, se consideró una corrección a la *energía de dispersión* descrita por *Grimme* (del tipo D3) [56]. La convergencia de la energía en los cálculos fue de  $1 \times 10^{-5}$  u.a.



# 4

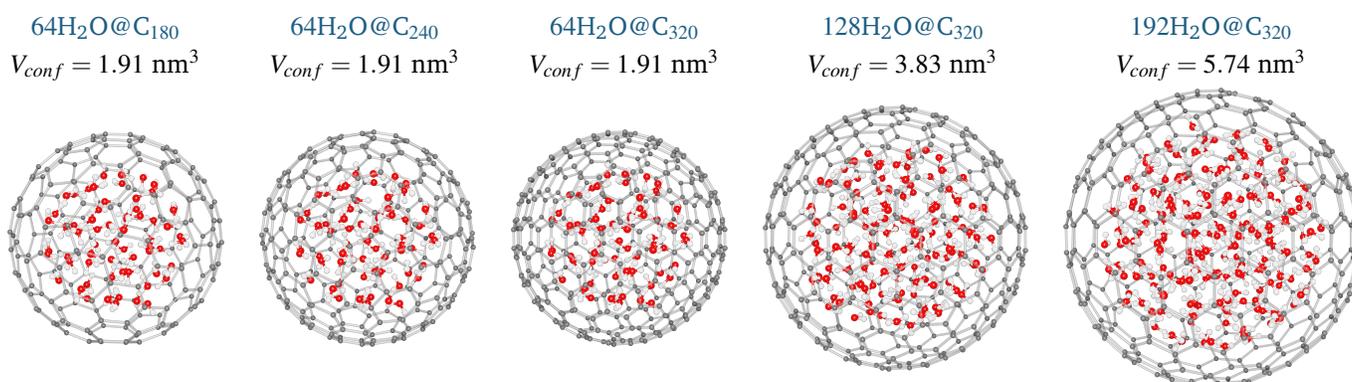
## Análisis de resultados

<b>4.1</b>	<b>Modelos moleculares</b> .....	62
4.1.1	Proceso de equilibración .....	63
4.1.2	Propiedades estructurales y de bulto .....	63
4.1.3	Energía de confinamiento .....	66
<b>4.2</b>	<b>Coefficientes energéticos</b> .....	68
4.2.1	Proceso a volumen constante .....	69
4.2.2	Proceso a presión constante .....	70
<b>4.3</b>	<b>Coefficientes mecánicos</b> .....	74
4.3.1	Coefficiente de expansión térmica .....	74
4.3.2	Coefficiente de compresibilidad isotérmica . . . .	75
<b>4.4</b>	<b>Ciclo termodinámico</b> .....	75
4.4.1	Energía interna, entalpía y entropía .....	77
4.4.2	Energías libres .....	78
<b>4.5</b>	<b>Aproximación cuántica</b> .....	79

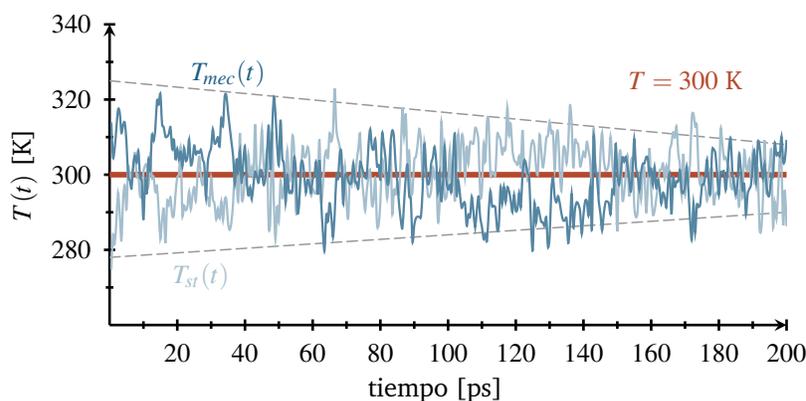
En este capítulo se discuten y analizan los resultados obtenidos a partir de las simulaciones realizadas. La primera sección trata de sistemas con números diferentes de partículas y el efecto que tiene éste sobre la energía de confinamiento. Posteriormente, se exponen los procedimientos computacionales para determinar los *coeficientes de respuesta* (*energéticos* y *mecánicos*) de las partículas confinadas (moléculas de H<sub>2</sub>O). Se hace énfasis en la similitud que estos procedimientos computacionales tienen con los experimentales, ya que las características del enfoque propuesto lo permiten. Una vez calculados los coeficientes de respuesta, se evalúan los cambios de funciones termodinámicas sobre las etapas de un *ciclo termodinámico* propuesto. Se presentan y examinan los resultados conseguidos con la aproximación cuántica.

#### 4.1 Modelos moleculares

El punto de partida para determinar los coeficientes de respuesta, de las moléculas de H<sub>2</sub>O confinadas, es la energía de confinamiento  $U$ . Esta energía depende explícitamente del número  $N$  de partículas (moléculas) confinadas, de la temperatura mecánica  $T_{mec}$  y del volumen de confinamiento  $V_{conf}$ , esto es  $U = U(N, T_{mec}, V_{conf})$ , [ecuación \(3-33\)](#). Debido a los efectos de borde,  $U$  depende implícitamente del número de partículas que constituyen al contenedor  $M$ . En esta sección se investiga el efecto que tiene el número de moléculas confinadas  $N = \{64\text{H}_2\text{O}, 128\text{H}_2\text{O}, 192\text{H}_2\text{O}\}$ , y el número de partículas del contenedor (átomos de carbono)  $M = \{180, 240, 320\}$ , en la energía de confinamiento. Para este propósito, se construyen diferentes modelos moleculares para simular el agua líquida a una temperatura de 300 K y una presión de 1.0 atm ([Figura 4.1](#)). Por lo tanto, los volúmenes de los



**Figura 4.1:** Sistemas moleculares para simular el agua líquida con una densidad de 1.0 g/mL. Los volúmenes de confinamiento  $V_{conf}$  resultan al resolver la [ecuación \(3-2\)](#) para el volumen. Estos datos son aproximadamente igual a los generados en las simulaciones.



**Figura 4.2:** Temperatura mecánica sobre la trayectoria de simulación de dinámica molecular. Las variaciones corresponden al sistema  $64\text{H}_2\text{O}@C_{240}$ ; no obstante, el comportamiento observado para la temperatura como función del tiempo en los demás sistemas es el mismo.

contenedores deben ser tales que la densidad de las moléculas confinadas sea aproximadamente  $1.0 \text{ g/mL}$ .

#### 4.1.1 Proceso de equilibración

Empleando simulaciones de dinámica molecular en la aproximación clásica, las configuraciones iniciales para cada sistema molecular (Figura 4.1) evolucionan hasta alcanzar el estado estacionario, también llamado *estado de equilibrio termodinámico*. En este estado de equilibrio, los valores de la temperatura mecánica ( $T_{mec}$ ), registrada en las partículas confinadas, es en promedio aproximadamente igual a la temperatura impuesta en el baño térmico ( $T$ ), es decir,  $T \approx T_{mec}$ . En la Figura 4.2 se muestran las variaciones de la temperatura mecánica sobre la trayectoria de dinámica. Se observan dos temperaturas mecánicas: (i)  $T_{mec}$ , referida a ella como *temperatura Verlet*, ya que sólo considera la energía cinética de las partículas confinadas y, (ii)  $T_{st}$ , la cual toma en cuenta, no sólo la energía cinética de las partículas confinadas, sino, también la energía cinética de las partículas del contenedor. Al inicio de la simulación, las variaciones respecto a la temperatura estadística del baño térmico son grandes comparadas con las observadas en los 200 ps. A partir de este tiempo, se registran las propiedades dinámicas sobre una trayectoria de 50 ps, las cuales son utilizadas para generar los promedios temporales y caracterizar el sistema de partículas.

#### 4.1.2 Propiedades estructurales y de bulto

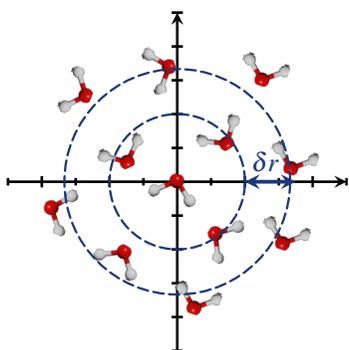
La simulación de agua líquida para el cálculo de propiedades demanda que los sistemas moleculares sean *homogéneos* e *isotrópicos*. La isotropía existe de forma natural para sistemas en el régimen macroscópico. No obstante, ésta se puede perder en sistemas microscópicos confinados o en un *cúmulo* de *partículas*, donde el sistema tiene más partículas en la superficie que en

#### Nota:

Las simulaciones se realizan a una temperatura  $T$ , la cual se debe especificar. Esta temperatura caracteriza al baño térmico y define una función de distribución bivariada, la cual determina los efectos promedio del baño térmico en el movimiento de las partículas del contenedor.

**Nota:**

**Función de Distribución Radial,**  $g_{OO}(r)$ : el cálculo toma en cuenta la posición del átomo de oxígeno de una molécula de agua, a partir de la cual se consideran distancias radiales con incrementos  $\delta r$ . Para cada distancia radial se cuentan los  $n$  átomos de oxígeno localizados.



Este procedimiento se repite para cada molécula de agua, y se suman el número de oxígenos localizados para cada distancia radial. Con esta información, la función de pares se define como la razón del número de oxígenos localizados y el volumen del elemento radial, esto es:

$$g_{OO}(r) = \frac{n}{4\pi r^2 \delta r} \quad (4-1)$$

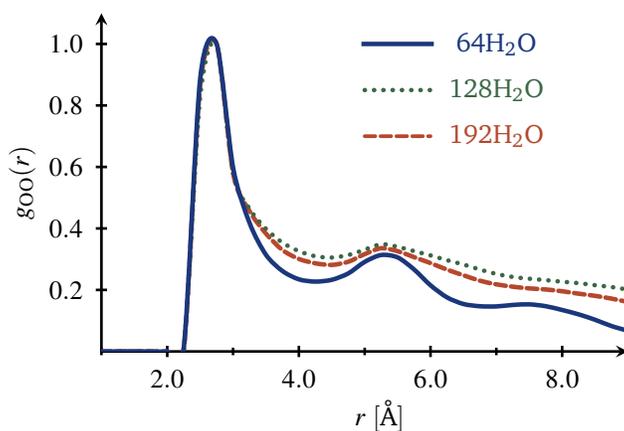
**Figura 4.3:** Función de distribución radial normalizada para pares de átomos de oxígeno  $O \cdots O$ . Las configuraciones usadas corresponden a las de la trayectoria de equilibrio en un intervalo de 50 ps.

el bulto. Para estos sistemas las partículas en la superficie determinan la isotropía. Suponga que la superficie que confina al cúmulo de partículas tiene simetría limitada, tal como un contenedor de forma cúbica. La isotropía en este caso se pierde, puesto que las partículas cercanas a las superficies planas tienen efectos de confinamiento diferentes a aquellas partículas cercanas a los vértices. En contraste, al utilizar un contenedor esférico es posible recuperar gran parte de la isotropía, ya que los efectos de confinamiento son los mismos para todas las partículas en la superficie. Por la simetría del contenedor utilizado en este trabajo, se espera que se conserve la isotropía y homogeneidad en el sistema confinado.

Para caracterizar los cúmulos de moléculas de  $H_2O$  confinadas, se calculan dos propiedades: (i) una *estructural* y (ii) una de *bulto*, usando las configuraciones instantáneas de las partículas sobre las trayectorias de equilibrio.

A nivel estructural se determina la *función de distribución radial* (FDR) intermolecular, o *función de correlación de pares*. En este trabajo, se calculó la correlación entre átomos de oxígeno  $O \cdots O$ . Las curvas para los sistemas con 64, 128 y 192 moléculas de  $H_2O$  se muestran en la **Figura 4.3**. Estos resultados exhiben que los cúmulos moleculares conservan el mismo patrón observado para el agua líquida en un sistema de bulto, donde los picos principales se identifican a 2.8 Å, 4.5 Å y 5.5 Å. El primero y el segundo pico caracterizan a la primera y a la segunda capa de solvatación, respectivamente [57, 58]. En las curvas generadas los picos prominentes se localizan en  $\sim 2.75$  Å y  $\sim 5.25$  Å.

Por otro lado, la propiedad de bulto que los sistemas deben satisfacer es que, la densidad de las moléculas de  $H_2O$  confinadas en el equilibrio sea aproximadamente 1.0 g/mL. Para comprobar lo anterior, se determina la

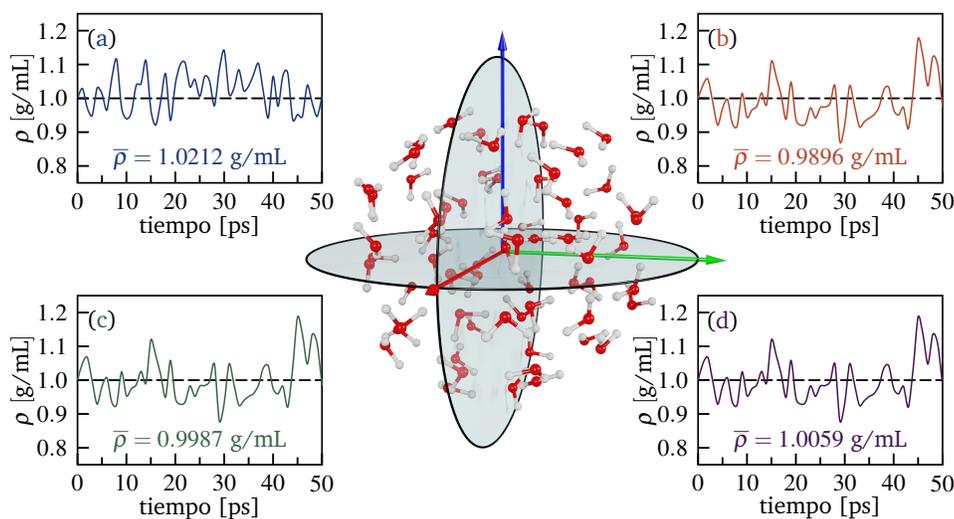


Sistema	$\bar{R}_{cage}$ [Å]	$\bar{R}_{part}$ [Å]	$\bar{V}_{conf}$ [nm <sup>3</sup> ]	$\bar{\rho}$ [g/mL]
64H <sub>2</sub> O@C <sub>180</sub>	8.870	6.590	1.935	<b>0.989</b>
64H <sub>2</sub> O@C <sub>240</sub>	8.871	6.514	1.907	<b>1.003</b>
64H <sub>2</sub> O@C <sub>320</sub>	8.873	6.460	1.887	<b>1.014</b>
128H <sub>2</sub> O@C <sub>320</sub>	10.875	8.601	3.868	<b>0.989</b>
192H <sub>2</sub> O@C <sub>320</sub>	12.279	10.137	5.898	<b>0.973</b>

**Tabla 4.1:** Densidad de las moléculas confinadas. Los promedios de las distancias radiales y del volumen de confinamiento se obtienen sobre una trayectoria de equilibrio de 50 ps.

densidad instantánea  $\rho(t)$  sobre la trayectoria de equilibrio, lo cual demanda el cálculo de las distancias radiales  $R_{part}(t)$  y  $R_{cage}(t)$ , y el volumen de confinamiento  $V_{conf}(t)$ , ecuación (3-1), para cada configuración sobre la trayectoria. Los promedios temporales de dichos parámetros geométricos, así como la densidad promedio resultante, se enlistan en la Tabla 4.1. Los valores de la densidad son próximos al valor esperado, y los volúmenes promedio de confinamiento son cercanos a los valores estimados para la construcción de las configuraciones iniciales de los modelos moleculares (ver valores de  $V_{conf}$  en la Figura 4.1).

Además, para corroborar la isotropía y homogeneidad de los sistemas moleculares con 64, 128 y 192 moléculas de H<sub>2</sub>O, se definen cuatro subvolúmenes  $V_{conf,i}$  donde  $i = \{1, 2, 3, 4\}$ , en la esfera de confinamiento. Sobre cada subvolumen se evalúa la densidad instantánea  $\rho_i(t)$  y la densidad promedio  $\bar{\rho}_i$  sobre la trayectoria. Las fluctuaciones de las densidades, en cada subvolumen para el sistema con 64 moléculas de H<sub>2</sub>O, se ilustran en la Figura 4.4. Los valores promedio muestran que la densidad en cada subvolumen es aproximadamente 1.0 g/mL. Este hecho permite asegurar que las propiedades a



**Figura 4.4:** Fluctuaciones de la densidad en cuatro subvolúmenes, definidos en la esfera de confinamiento. Sobre los gráficos se muestran los valores promedio para el sistema con 64 moléculas de H<sub>2</sub>O. Los valores, con unidades de g/mL, de 0.9911, 0.9843, 0.9948 y 0.9865 corresponden al sistema con 128 moléculas, mientras que, para el sistema con 192 moléculas, resultan densidades de 0.9756, 0.9700, 0.9737 y 0.9719.

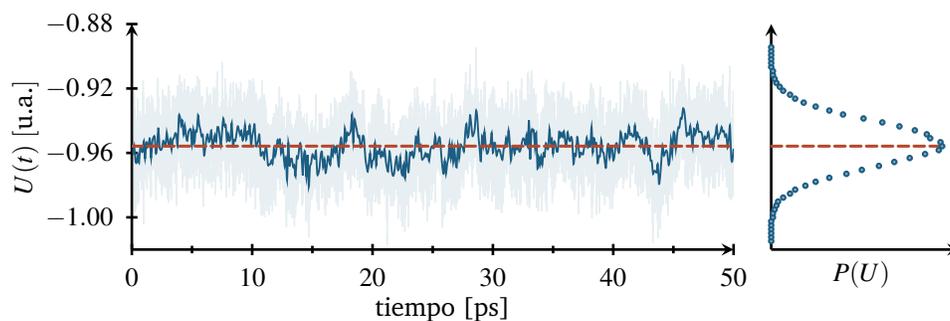
evaluar serán homogéneas en los sistemas moleculares.

A este respecto, los modelos, que utilizan un número finito de moléculas de H<sub>2</sub>O confinadas, son consistentes con las propiedades estructurales y de bulto para el agua en estado líquido. Por lo tanto, pueden ser utilizados para simular agua líquida y determinar sus propiedades. A continuación, se evalúan las contribuciones de energía cinética y de energía potencial a la energía de confinamiento para cada sistema molecular.

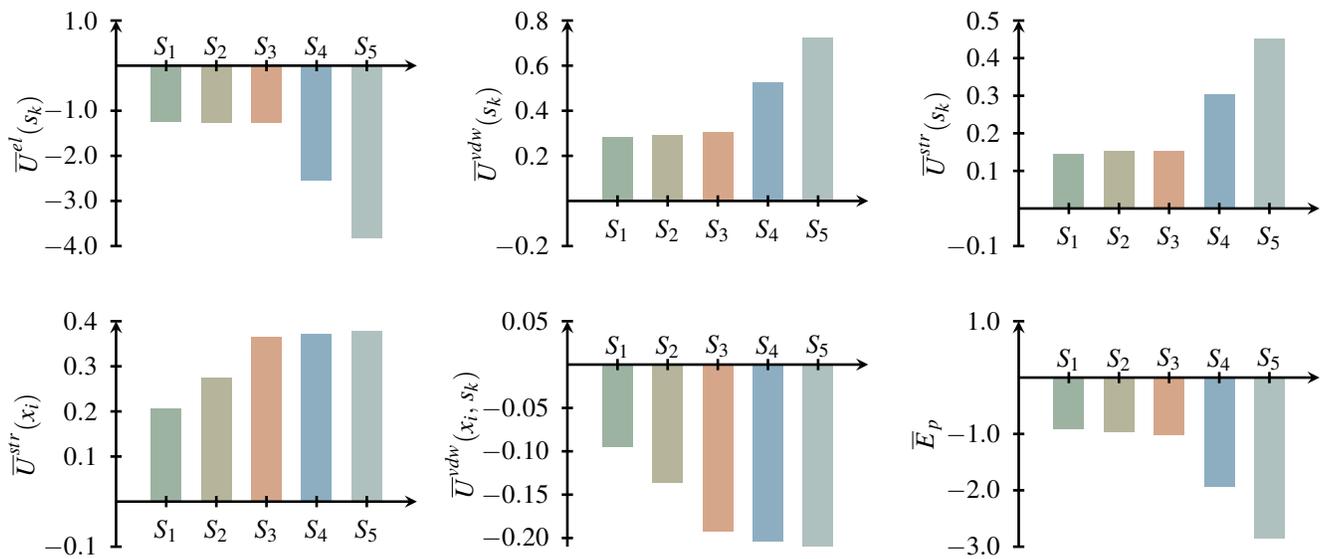
### 4.1.3 Energía de confinamiento

El cálculo de la energía de confinamiento  $U$ , demanda evaluar sobre las trayectorias de equilibrio la energía potencial  $E_p$  y la energía cinética  $E_k$  de los sistemas de partículas. En el estado de equilibrio se cumple que las fluctuaciones instantáneas de la energía de confinamiento reproducen una distribución normal, siendo la media o centro de dicha distribución la energía característica del sistema de partículas confinadas, es decir, corresponde al promedio temporal  $\bar{U}$  de las energías instantáneas  $U(t)$  de confinamiento. Con el propósito de mostrar lo anterior, en la [Figura 4.4](#) se grafican las variaciones instantáneas de la energía de confinamiento para el sistema 64H<sub>2</sub>O@C<sub>240</sub>, así como, la distribución normal resultante.

**Figura 4.5:** Energía de confinamiento instantánea  $U(t)$  sobre la trayectoria de simulación de dinámica molecular para el sistema 64H<sub>2</sub>O@C<sub>240</sub> a una temperatura de 300 K y densidad cerca a 1.0 g/mL. Las energías satisfacen una distribución Gaussiana, puesto que el sistema de partículas se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico.



De las dos contribuciones a la energía de confinamiento (energía cinética y energía potencial), el término de energía potencial  $E_p$  es dependiente del número de partículas que constituyen cada subsistema, esto es, el número de partículas del contenedor y el número de partículas confinadas. En la aproximación clásica, la energía potencial se escribe como la suma de diferentes contribuciones, [ecuación \(3-47\)](#), mismas que se analizan con detalle en la [sección 3.8](#), por lo que es posible determinar los promedios temporales para cada una de sus componentes. En la [Figura 4.5](#), las gráficas de barras muestran los valores promedio resultantes para los diferentes sistemas moleculares.



**Figura 4.6:** Componentes de la energía potencial ( $E_p$ ) para los sistemas moleculares que se muestran en la Figura 4.1. La densidad de las moléculas confinadas es aproximadamente de 1.0 g/mL y la temperatura es de 300 K en todos los sistemas. Los valores de energía (en u.a.) son promedios temporales en trayectorias de equilibrio de 50 ps. Se utilizó la letra  $S$  para denotar a los sistemas, y estos son:  $S_1$  : 64H<sub>2</sub>O@C<sub>180</sub>,  $S_2$  : 64H<sub>2</sub>O@C<sub>240</sub>,  $S_3$  : 64H<sub>2</sub>O@C<sub>320</sub>,  $S_4$  : 128H<sub>2</sub>O@C<sub>320</sub> y  $S_5$  : 192H<sub>2</sub>O@C<sub>320</sub>.

Para las componentes  $U^{el}(s_k)$ ,  $U^{vdw}(s_k)$  y  $U^{str}(s_k)$  de las moléculas confinadas, se observa que su magnitud no presentan influencia alguna debido al número de partículas que constituyen al contenedor, puesto que, entre los sistemas  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$ , el valor de dichas componentes es muy similar. Esto ocurre aún cuando el número de partículas que forman al contenedor es de 180, 240 y 320, respectivamente. El único factor que produce un cambio significativo en su magnitud es el número de moléculas confinadas, como se observa para los sistemas  $S_4$  y  $S_5$ . Este hecho confirma la naturaleza extensiva de la energía. Además, este resultado permite demostrar que el número de partículas que forman al contenedor no influye en la energía intra e intermolecular de las moléculas de H<sub>2</sub>O confinadas.

Por otro lado, los términos de energía potencial  $U^{str}(x_i)$  y  $U^{vdw}(x_i, s_k)$ , al depender de las coordenadas de las partículas del contenedor, se espera que presenten cambios debido al número de partículas que integran al mismo. El primer término es la energía interna del contenedor y el incremento en el número de partículas produce un aumento en la energía potencial. Con relación a la energía potencial  $U^{vdw}(x_i, s_k)$ , la cual da cuenta de los efectos de borde, se observan variaciones en su magnitud cuando el número de partículas del contenedor cambia, para los sistemas  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$ . Mientras que su magnitud es en esencia la misma para sistemas donde se preserva el

**Tabla 4.2: Energía de confinamiento promedio** de los sistemas moleculares, en condiciones de temperatura de 300 K y densidad de aproximadamente 1.0 g/mL. Los valores promedio se obtienen sobre trayectorias en equilibrio de 50 ps. Para convertir unidades atómicas a unidades macroscópicas, esto es u.a.  $\rightarrow$  kcal/mol, se emplea  $U[\text{kcal/mol}] = 627.51U[\text{u.a.}]/N$ .

Sistema	$\bar{E}_p$ [u.a.]	$\bar{E}_k$ [u.a.]	$\bar{U}$ [u.a.]	$\bar{U}$ [kcal/mol]
64H <sub>2</sub> O@C <sub>180</sub>	-0.9172	0.2706	-0.6466	-6.34
64H <sub>2</sub> O@C <sub>240</sub>	-0.9558	0.2702	-0.6856	-6.72
64H <sub>2</sub> O@C <sub>320</sub>	-1.0087	0.2715	-0.7372	-7.23
128H <sub>2</sub> O@C <sub>320</sub>	-1.9351	0.5426	-1.3925	-6.83
192H <sub>2</sub> O@C <sub>320</sub>	-2.8484	0.8102	-2.0382	-6.66

número de partículas del contenedor, pero cambia el número de partículas confinadas (sistemas  $S_3$ ,  $S_4$  y  $S_5$ ).

Con la información anterior se calcula la contribución de energía potencial  $E_p$  a la energía de confinamiento  $U$ , como la suma de los valores promedio de  $U^{el}(s_k)$ ,  $U^{vdw}(s_k)$ ,  $U^{str}(s_k)$  y  $U^{vdw}(x_i, s_k)$ , ecuación (3-47). La Tabla 4.2 enlista, para todos los sistemas investigados, la energía potencial promedio ( $\bar{E}_p$ ) resultante, así como, la energía cinética promedio ( $\bar{E}_k$ ) y la energía de confinamiento promedio ( $\bar{U}$ ). Los resultados muestran que la magnitud de estas tres energías presenta variaciones en función del número de partículas confinadas, y no del número de partículas que forman al contenedor.

Además, cuando los valores de energía de confinamiento se expresan en unidades macroscópicas, por ejemplo kcal/mol, se observa que los valores son aproximadamente iguales para todos los sistemas moleculares, y sus diferencias no superan el valor de 1.0 kcal/mol. Este resultado justifica el uso de cualquier configuración de los sistemas estudiados en esta sección, ya que en todos ellos se reproduce en esencia el mismo valor de energía de confinamiento en unidades macroscópicas, las cuales serán empleadas para comparar los valores calculados con los reportados en la literatura.

En las siguientes secciones se emplea el modelo molecular formado por 64 moléculas de H<sub>2</sub>O confinadas en un contenedor constituido por 240 átomos de carbono, esto es 64H<sub>2</sub>O@C<sub>240</sub>. Para dicho sistema, se mide la la respuesta de la energía de confinamiento a cambios producidos en variables tales como la temperatura mecánica y el volumen de confinamiento. Con esta información se establecen las propiedades de respuesta del sistema confinado, las cuales son comparadas con los valores reportados en la literatura.

## 4.2 Coeficientes energéticos

Los coeficientes energéticos establecen la respuesta que tiene la energía de un sistema físico de interés ante cambios en la temperatura. A estos

coeficientes se les conoce como *capacidades caloríficas* ( $c$ ). Dependiendo de las condiciones de volumen de confinamiento y de presión, en las que se realicen las mediciones, pueden ser de dos tipos: (i) *capacidad calorífica a volumen constante* ( $c_V$ ) o (ii) *capacidad calorífica a presión constante* ( $c_P$ ). Por las características de los modelos de partículas propuesto, el primero es el más inmediato de estimar.

### 4.2.1 Proceso a volumen constante

El cálculo de la capacidad calorífica a volumen constante, ecuación (4-2), requiere de evaluar la derivada  $(\partial U/\partial T)_{N,V}$ . Para lo cual, se realizan varias simulaciones de dinámica, comenzando con una temperatura en el baño térmico de 300 K, manteniendo el número de moléculas confinadas  $N$  y el volumen de confinamiento  $V_{conf}$  constantes.<sup>1</sup> Una vez alcanzado el equilibrio termodinámico, la temperatura del baño térmico se cambia a 315 K, y se permite que el sistema evolucione hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio termodinámico. El proceso se repite para una temperatura del baño térmico de 330 K. Esta secuencia de pasos es una simulación *in-silico* de un *proceso de calentamiento* a volumen constante.

Para cada estado de equilibrio se registran sobre las trayectorias de 50 ps, las variables dinámicas instantáneas, a partir de las cuales se generan los promedios temporales de variables tales como: la temperatura mecánica  $\bar{T}_{mec}$ , el volumen de confinamiento  $\bar{V}_{conf}$ , y la energía interna o energía de confinamiento  $\bar{U}$ , la cual es la suma de los promedios de la energía cinética  $\bar{E}_k$  y la energía potencial  $\bar{E}_p$  (Tabla 4.3). Estos promedios temporales caracterizan los diferentes estados de equilibrio termodinámico que el sistema confinado experimenta durante el proceso de calentamiento. Simbólicamente, se pueden representar como  $\bar{U}_1(N, \bar{V}_{conf}, T_1)$ ,  $\bar{U}_2(N, \bar{V}_{conf}, T_2)$  y  $\bar{U}_3(N, \bar{V}_{conf}, T_3)$ . Cuando estos puntos de equilibrio se grafican en la forma  $\bar{U}$  vs.  $T$  se obtiene la *curva calórica* que representa la respuesta de la energía interna a los cambios de temperatura generados (Figura 4.7).

<sup>1</sup>El sistema de partículas utilizado es  $64\text{H}_2\text{O}@C_{240}$ , de la sección anterior. El volumen del contenedor es tal que la densidad de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  sea de 1.0 g/mL.

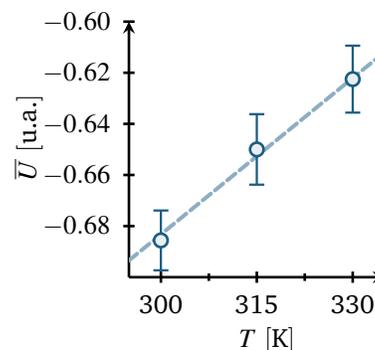
$T$ [K]	$\bar{T}_{mec}$ [K]	$\bar{V}_{conf}$ [nm <sup>3</sup> ]	$\bar{E}_k$ [u.a.]	$\bar{E}_p$ [u.a.]	$\bar{U}$ [u.a.]
300	299.4	1.907	0.2702	-0.9558	-0.6856
315	315.2	1.909	0.2845	-0.9345	-0.6500
330	330.3	1.911	0.2981	-0.9206	-0.6225

#### Nota:

**Capacidad calorífica a volumen constante:** es la respuesta de la energía interna, o de confinamiento, de un sistema ante cambios de temperatura a volumen constante, se expresa como:

$$c_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V}, \quad (4-2)$$

donde  $U$  es la energía de confinamiento,  $T$  la temperatura del sistema,  $N$  y  $V$  es el número de partículas y el volumen del sistema, respectivamente, los cuales se mantienen constantes.



**Figura 4.7:** Curva calórica del sistema a volumen constante. Los datos se reproducen con una función lineal del tipo  $\bar{U} = \alpha T + \beta$ , donde  $\alpha$  es la derivada  $(\partial \bar{U}/\partial T)_{N,V}$ , es decir,  $c_V$ .

**Tabla 4.3:** Promedios temporales de la **energía interna** y sus componentes: energía cinética y energía potencial. Las moléculas confinadas se mantienen a densidad constante ( $\approx 1.0$  g/mL) usando diferentes temperaturas de equilibrio.

**Nota:**

**Factor de Conversión:** para convertir la cantidad  $c$  expresada en u.a./K a J/(g K), ésta se multiplica por un factor de conversión, esto es:

$$c\left(\frac{\text{J}}{\text{g K}}\right) = FC \times c\left(\frac{\text{u.a.}}{\text{K}}\right) \quad (4-3)$$

donde:

$$\begin{aligned} FC &= \frac{4.3597 \times 10^{-18} N_A}{N M_{\text{H}_2\text{O}}} \\ &= 2.2771 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{u.a. g}} \end{aligned}$$

En el rango de temperatura dado en la [Tabla 4.3](#), la energía interna promedio  $\bar{U}$  se relaciona linealmente con la temperatura  $T$ ,  $\bar{U}(T)/\text{u.a.} = 2.03962 \times 10^{-3} T - 1.2951$ . La derivada de esta expresión con respecto a la temperatura  $T$  da la capacidad calorífica a volumen constante  $c_V$ , resultando en un valor de  $2.03962 \times 10^{-3}$  u.a./K. Usando los factores apropiados, esta cantidad en unidades macroscópicas resulta en 4.6485 J/(g K). El valor experimental reportado es de 4.0893 J/(g K), produciendo una diferencia de 0.56 J/(g K). El valor estimado con el enfoque propuesto concuerda con el experimental, y muestra una menor desviación que los valores reportados usando otras metodologías [59, 60].

El incremento en la energía interna que experimentan las moléculas de H<sub>2</sub>O confinadas es consecuencia de la energía en forma de calor que el baño térmico transfiere a las partículas confinadas, vía las partículas del contenedor, debido a la diferencia entre la temperatura del baño térmico y la temperatura mecánica de las partículas confinadas. Esta energía en tránsito, para un proceso a volumen constante, se calcula como  $Q_V = \bar{U}_2 - \bar{U}_1$ , donde  $\bar{U}_2$  y  $\bar{U}_1$  son las energías internas promedio del estado de equilibrio final y el estado de equilibrio inicial, respectivamente. En los cambios de estado 300 K  $\rightarrow$  315 K  $\rightarrow$  330 K, el calor transferido es de 81.06 J/g y 62.62 J/g, respectivamente. Estos valores se aproximan a los calculados usando datos experimentales ([sección 5.2.1](#)), es decir, 62.69 J/g y 62.68 J/g bajo los mismos cambios de temperatura.

**Nota:**

**Entalpía:** es una función de estado que se define como:

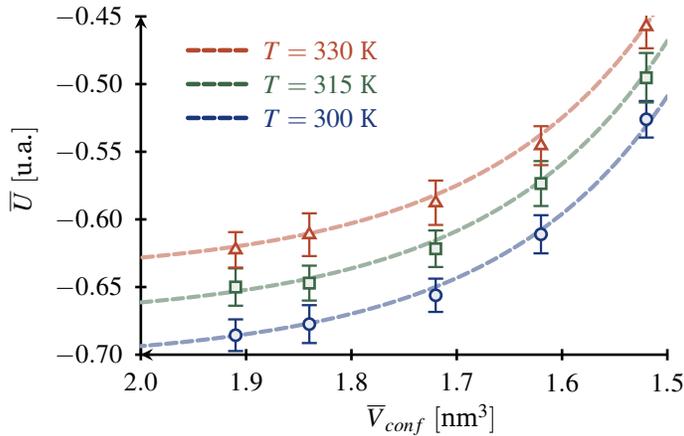
$$H(N, P, T) = U + PV_{\text{conf}} \quad (4-4)$$

donde  $U$  es la energía interna o de confinamiento y  $P$  la presión del sistema para un volumen de confinamiento  $V_{\text{conf}}$ .

Hasta este punto, con el modelo propuesto, se han conseguido valores razonables para la capacidad calorífica a volumen constante  $c_V$  y la energía requerida, en forma de calor  $Q_V$ , para producir cambios en la temperatura de las moléculas de H<sub>2</sub>O confinadas. Las simulaciones se realizaron en un ensamble  $(N, V_{\text{conf}}, T)$ , y no fue necesario el conocimiento de la presión de las moléculas confinadas. En la siguiente sección, por las variables que serán necesarias para el cálculo de otras propiedades, es fundamental evaluar, para diferentes estados de equilibrio termodinámico, la presión que experimentan las partículas confinadas.

## 4.2.2 Proceso a presión constante

El proceso para calcular la capacidad calorífica a presión constante  $c_P$  es más elaborado, ya que introduce la *entalpía*  $H$ , [ecuación \(4-4\)](#). Para estimar la entalpía se requiere del conocimiento de la presión  $P$  en cada estado de equilibrio termodinámico. Con el propósito de evaluar dichas cantidades, se realizan una serie de simulaciones manteniendo la temperatura ( $T$ ) del



**Figura 4.8:** Curvas isotérmicas que muestran el cambio en la energía interna promedio  $\bar{U}$ , en función del volumen de confinamiento promedio  $\bar{V}_{conf}$  y de la temperatura del baño térmico  $T$ . Las líneas punteadas son curvas analíticas, ecuación (3-33), que reproducen los valores generados en las simulaciones.

baño térmico constante, y cambiando el volumen de confinamiento, tal como se discute en la sección 3.5.1. Esta secuencia de pasos representa la simulación de un proceso de *compresión isotérmica*. Para cada volumen de confinamiento, el sistema de partículas se evoluciona hasta el estado de equilibrio termodinámico. Los promedios temporales de la energía interna  $\bar{U}$  y del volumen de confinamiento  $\bar{V}_{conf}$ , para diferentes temperaturas del baño térmico,  $T = \{300 \text{ K}, 315 \text{ K}, 330 \text{ K}\}$ , permiten determinar curvas isotérmicas analíticas del tipo  $U_1 = U(V_{conf}, T_1 = 300 \text{ K})$ ,  $U_2 = U(V_{conf}, T_2 = 315 \text{ K})$  y  $U_3 = U(V_{conf}, T_3 = 330 \text{ K})$  (Figura 4.8). Estas curvas analíticas contienen en su estructura, ecuación (3-33), los parámetros de Vinet  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $\gamma$ , los cuales se obtienen al realizar el ajuste de la ecuación de Vinet a las energías potenciales promedio  $\bar{E}_p$ . Los valores de dichos parámetros se dan en la Tabla 4.4.

Con el conocimiento de las expresiones analíticas para la energía, los parámetros que aparecen en la forma analítica de la presión mecánica  $P_{mec}$  del sistema confinado, ecuación (3-35), quedan definidos. Usando los volúmenes de confinamiento promedio para cada etapa del proceso de compresión, se calcula la presión mecánica en cada estado de equilibrio. Puesto que la forma de obtener la presión mecánica implica un término diferencial, la presión del sistema está dada por  $P = P_{mec} - P_0$ , donde  $P_0$  se obtiene al declarar un estado de referencial del cual se conoce la presión  $P$ . El estado de referencia

$T$ [K]	$a$ [u.a.]	$b$ [u.a.]	$c$ [u.a./nm]	$\gamma$ [1/nm]
300	-0.9787	$6.55 \times 10^{10}$	$6.74 \times 10^9$	-23.2678
315	-0.9605	$6.55 \times 10^{10}$	$6.74 \times 10^9$	-23.2274
330	-0.9412	$6.55 \times 10^{10}$	$6.74 \times 10^9$	-23.2123

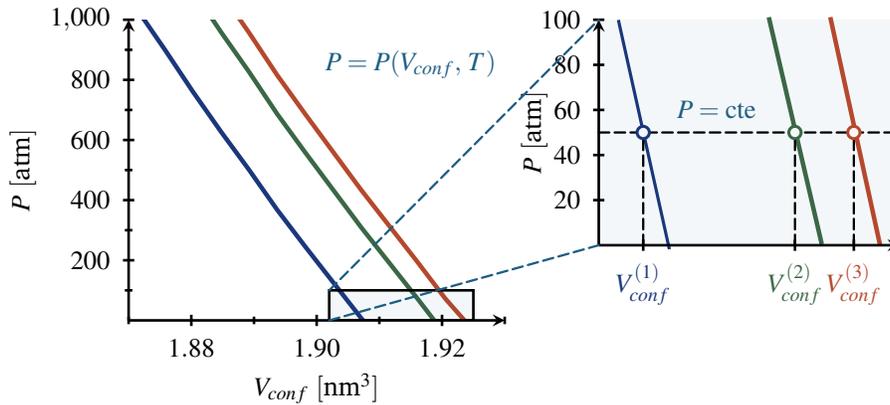
**Tabla 4.4:** Parámetros de la ecuación de Vinet en función de la temperatura del baño térmico  $T$ .

$\bar{V}_{conf}$ [nm <sup>3</sup> ]	$\bar{\rho}$ [g/mL]	T = 300 K			T = 315 K			T = 330 K		
		$\bar{E}_p$	$\bar{U}$	P	$\bar{E}_p$	$\bar{U}$	P	$\bar{E}_p$	$\bar{U}$	P
1.9070	1.00	-0.9558	-0.6856	1.0	-0.9345	-0.6500	302.4	-0.9206	-0.6225	426.9
1.8383	1.04	-0.9498	-0.6774	2,182.4	-0.9324	-0.6471	2,587.5	-0.9100	-0.6113	2,738.1
1.7230	1.11	-0.9285	-0.6561	8,525.2	-0.9069	-0.6217	9,226.2	-0.8868	-0.5877	9,448.2
1.6178	1.18	-0.8829	-0.6110	19,841.2	-0.8574	-0.5735	21,057.6	-0.8429	-0.5455	21,399.5
1.5193	1.26	-0.7970	-0.5260	40,169.0	-0.7797	-0.4953	42,290.2	-0.7554	-0.4575	42,836.1

**Tabla 4.5:** Promedios temporales de las propiedades evaluadas en el equilibrio termodinámico del sistema molecular. Las unidades de la energía potencial  $\bar{E}_p$  y la energía interna  $\bar{U}$  son unidades atómicas (u.a.), la presión  $P$  se encuentra en atm. La energía cinética promedio, evaluada para las diferentes temperaturas, es de  $\bar{E}_k(300\text{ K}) = 0.2716$  u.a.,  $\bar{E}_k(315\text{ K}) = 0.2847$  u.a., y  $\bar{E}_k(330\text{ K}) = 0.2982$  u.a.

usado es agua líquida en condiciones de 300 K y 1 atm, cuya densidad es de aproximadamente 1.0 g/mL. En este sentido, el sistema molecular a 300 K y un volumen de confinamiento promedio de 1.907 nm<sup>3</sup>, cuya densidad es de 1.0 g/mL, corresponde al estado de referencia, por lo que su presión es de 1.0 atm. Usando la presión mecánica, para este estado se calcula  $P_0$ , resultando en un valor de 6 070.3 atm. Con el valor de  $P_0$  se establecen los valores de la presión para el resto de estados de equilibrio. La **Tabla 4.5** se muestran las diferentes temperaturas, los valores de la presión, energía potencial promedio y energía interna promedio resultantes de las simulaciones de dinámica, para los diferentes estados en el proceso de compresión.

Con las expresiones analíticas de la energía de confinamiento  $U$  y la presión  $P$  en el sistema confinado, en función del volumen de confinamiento  $V_{conf}$  y de la temperatura  $T$ , el siguiente paso es fijar el valor de la presión a la cual se pretende calcular  $c_p$ . La presión debe pertenecer al rango de presiones que resultaron en el proceso de compresión isotérmica. Para propósitos de análisis, los valores de presión considerados son de 1 atm, 50 atm y 100 atm. Establecida la presión  $P$ , se encuentra el volumen de confinamiento correspondiente a esa presión usando la expresión analítica, **ecuaciones (3-35, 3-36)**, para la presión a una temperatura, por ejemplo  $T_1 = 300$  K. Con el volumen estimado, y la **ecuación (3-33)**, se evalúa la energía interna  $U_1$  usando la expresión analítica con los parámetros correspondientes a  $T_1$ . Este proceso permite caracterizar un estado de equilibrio del sistema de moléculas confinadas, el cual, simbólicamente se denota como  $(N, V_{conf}^{(1)}, T_1, P)$ . Repitiendo el procedimiento anterior, para el mismo valor de presión  $P$ , pero usando los parámetros correspondiente a las temperaturas  $T_2 = 315$  K y  $T_3 = 330$  K, se caracterizan los estados termodinámicos  $(N, V_{conf}^{(2)}, T_2, P)$  y  $(N, V_{conf}^{(3)}, T_3, P)$  (**Figura 4.9**). Esta información es suficiente para calcular la entalpía, **ecuación**



**Figura 4.9:** Isotermas  $PV_{conf}$  del proceso de compresión para diferentes temperaturas:  $T_1 = 300$  K,  $T_2 = 315$  K y  $T_3 = 330$  K. La expansión corresponde a la región donde se ubican las presiones consideradas, y representa como, a  $P$  constante se puede definir sobre cada isoterma el volumen de confinamiento  $V_{conf}^{(i)}$ , donde  $i = 1, 2, 3$ .

(4-5), de dichos estados de equilibrio, los cuales representan estados de un proceso de calentamiento a presión constante:

$$\begin{aligned}
 (N, V_{conf}^{(1)}, T_1, P) &\Rightarrow H_1(T_1) = U_1 + PV_{conf}^{(1)}, \\
 (N, V_{conf}^{(2)}, T_2, P) &\Rightarrow H_2(T_2) = U_2 + PV_{conf}^{(2)}, \\
 (N, V_{conf}^{(3)}, T_3, P) &\Rightarrow H_3(T_3) = U_3 + PV_{conf}^{(3)}.
 \end{aligned}
 \tag{4-5}$$

Los valores resultantes se muestran en la [Tabla 4.6](#).

La relación de la entalpía  $H$  con la temperatura  $T$  a una presión específica  $P$ , es en esencia lineal  $H(T) = \alpha T + \beta$ , en el rango de temperaturas considerado. Los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  se consiguen ajustando los datos a dicha expresión lineal. Derivando la relación lineal, con respecto a  $T$  se obtiene  $c_p = \alpha$ , [ecuación \(4-6\)](#). Para la presión de 1 atm, 50 atm y 100 atm los valores de  $c_p$  en unidades microscópicas son de  $2.1233 \times 10^{-3}$  u.a./K,  $2.1267 \times 10^{-3}$  u.a./K y  $2.1267 \times 10^{-3}$  u.a./K, respectivamente. En este mismo orden, y usando los factores apropiados para expresar  $c_p$  en unidades macroscópicas, los valores resultantes son 4.83 J/(g K), 4.84 J/(g K) y 4.84 J/(g K). Estas magnitudes se aproximan a los reportados experimentalmente: 4.18 J/(g K) a 1 atm y

**Nota:**

**Capacidad calorífica a presión constante ( $c_p$ ):** representa la respuesta de la entalpía a cambios en la temperatura del sistema. El cálculo de  $c_p$  se consigue con la diferenciación de  $H$  con respecto a  $T$ , esto es:

$$c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{N,P} \tag{4-6}$$

Los cambios producidos en  $T$  se realizan a  $N$  y  $P$  constantes.

$T$ [K]	$V_{conf}$ [nm <sup>3</sup> ]			$U$ [u.a.]			$H$ [u.a.]		
	1 atm	50 atm	100 atm	1 atm	50 atm	100 atm	1 atm	50 atm	100 atm
300	1.90700	1.90512	1.90323	-0.6854	-0.6852	-0.6850	-0.6853	-0.6830	-0.6805
315	1.91843	1.91652	1.91460	-0.6543	-0.6541	-0.6538	-0.6542	-0.6518	-0.6494
330	1.92317	1.92124	1.91928	-0.6216	-0.6214	-0.6212	-0.6216	-0.6192	-0.6167

**Tabla 4.6:** Variables termodinámicas del sistema confinado para diferentes condiciones de temperatura  $T$  y presión  $P$ . Nótese que para el volumen de confinamiento, y la energía interna, ya no se usan los símbolos de promedio, dado que estas cantidades se obtienen de expresiones analíticas.

4.15 J/(g K) a 100 atm.

Para una presión de 1 atm, los coeficientes energéticos determinados son:  $c_V = 4.6485$  J/(g K) y  $c_P = 4.83$  J/(g K). Este resultado es consistente con la relación  $c_P > c_V$  que establece la termodinámica. La precisión lograda en el cálculo de los coeficientes de respuesta basados en la energía muestra que el modelo de partículas propuesto produce la correcta dependencia de las funciones termodinámicas  $U$  y  $H$  en términos de la temperatura. La información generada en esta sección se usará en el análisis de un ciclo termodinámico.

### 4.3 Coeficientes mecánicos

El objetivo de esta sección es obtener los *coeficientes de respuesta mecánicos* para las moléculas de H<sub>2</sub>O confinadas. Estos coeficientes representan la respuesta del volumen de confinamiento  $V_{conf}$  a variaciones en la temperatura del baño térmico  $T$  y la presión  $P$  del sistema, manteniendo el número de moléculas confinadas constante. Se definen dos coeficientes mecánicos: (i) el *coeficiente de expansión térmica*  $\beta = \beta(V_{conf}, T)$  para procesos a presión constante, y (ii) el *coeficiente de compresibilidad isotérmica*  $\kappa = \kappa(V_{conf}, P)$ , esto es para procesos a temperatura constante. El cálculo de estos coeficientes, en principio, implicaría la realización de una serie de simulaciones a diferentes  $T$  y  $P$ . No obstante, las simulaciones efectuadas en la [sección 4.2.2](#) han producido los datos suficientes que, con el tratamiento correcto, permiten calcular estos coeficientes de respuesta.

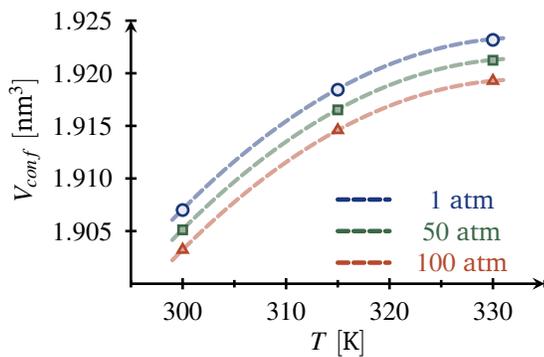
#### 4.3.1 Coeficiente de expansión térmica

El cálculo del coeficiente de expansión térmica  $\beta(V_{conf}, T)$  requiere de conocer una expresión analítica del volumen de confinamiento  $V_{conf}$  en función de la temperatura  $T$ , para un presión  $P$ , y con ella obtener la derivada de la [ecuación \(4-7\)](#). Graficando los datos de  $V_{conf}$  y  $T$  de la [Tabla 4.6](#), para diferentes presiones, se observa que la relación no es lineal ([Figura 4.10](#)). Una expresión cuadrática, del tipo  $V_{conf}(T, P) = aT^2 + bT + c$ , es la que reproduce los datos en el rango de temperaturas considerado. Puesto que  $(\partial V_{conf}/\partial T) = 2aT + b$ , entonces el coeficiente de expansión térmica es  $\beta(V_{conf}, P) = (2aT + b)/V_{conf}$ . Los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $c$  resultan de realizar un ajuste de los datos en la expresión cuadrática. Bajo condiciones termodinámicas de  $P = 1$  atm,  $V_{conf} = 1.9070$  nm<sup>3</sup> y  $T = 300$  K, el valor calculado es  $\beta = 0.5166 \times 10^{-3}$  K<sup>-1</sup>. Este valor es del mismo orden de magnitud que el reportado en la literatura, el cual, para las mismas condiciones, es  $\beta = 0.2728 \times 10^{-3}$  K<sup>-1</sup>. Es importante

#### Nota:

**Coeficiente de expansión térmica**,  $\beta(V_{conf}, T)$ : representa el cambio del volumen de confinamiento  $V_{conf}$ , con respecto a cambios en la temperatura del baño térmico  $T$ , manteniendo constantes el número  $N$  de moléculas y la presión  $P$  del sistema confinado,

$$\beta(V_{conf}, T) = \frac{1}{V_{conf}} \left( \frac{\partial V_{conf}}{\partial T} \right)_{N,P} \quad (4-7)$$



$$V_{conf}(T, P) = a T^2 + b T + c$$

$P$ [atm]	$a$ [ $\text{nm}^3/\text{K}^2$ ]	$b$ [ $\text{nm}^3/\text{K}$ ]	$c$ [ $\text{nm}^3$ ]
1	$-1.4878 \times 10^{-5}$	$9.912 \times 10^{-3}$	0.2724
50	$-1.4853 \times 10^{-5}$	$9.895 \times 10^{-3}$	0.2735
100	$-1.4860 \times 10^{-5}$	$9.897 \times 10^{-3}$	0.2715

**Figura 4.10:** Volumen de confinamiento  $V_{conf}$  en función de la temperatura  $T$ . Los puntos corresponden a los datos que se muestran en la Tabla 4.6, los cuales se ajustan a una función cuadrática para el rango de temperaturas considerado en el análisis.

resaltar que el resultado conseguido se deriva al simular agua líquida con un número finito de moléculas, siendo los resultados comparables con los del sistema en bulto.

### 4.3.2 Coeficiente de compresibilidad isotérmica

Para determinar el coeficiente de compresibilidad isotérmica  $\kappa$ , se usa la expresión analítica de la presión  $P$  en función del volumen de confinamiento  $V_{conf}$ , ecuación (3-35). Con esta expresión, se obtiene la derivada  $(\partial P / \partial V_{conf})_T$ , a partir de la cual empleando la identidad  $(\partial V_{conf} / \partial P)_T = 1 / (\partial P / \partial V_{conf})_T$  [6], se expresa la forma analítica de  $\kappa$  en función de  $V_{conf}$  y de la temperatura  $T$ , vía los parámetros de Vinet  $b$ ,  $c$  y  $\gamma$

$$\kappa(V_{conf}, T) = \left[ e^{\gamma V_{conf}^{1/3}} \left( \frac{b\gamma^2}{9V_{conf}^{1/3}} + \frac{c\gamma^2}{9} - \frac{2b\gamma}{9V_{conf}^{2/3}} - \frac{2c}{9V_{conf}^{2/3}} \right) + \frac{Nk_B T}{V_{conf}} \right]^{-1}, \quad (4-9)$$

donde se utilizan los resultados reportados en la Tabla 4.4. Tras especificar el volumen de confinamiento  $V_{conf}$  y la temperatura  $T$ , el coeficiente  $\kappa$  se calcula usando la ecuación (4-9). Por ejemplo, para  $V_{conf}$  de  $1.9070 \text{ nm}^3$  y una  $T$  igual a  $300 \text{ K}$  (para este volumen y temperatura, la densidad es de  $1.00 \text{ g/mL}$ ), se obtiene un coeficiente  $\kappa$  de magnitud  $0.1993 \text{ GPa}^{-1}$ . Para las mismas condiciones de  $\rho$  y  $T$ , el valor reportado para el agua líquida es de  $0.4511 \text{ GPa}^{-1}$ . Es importante enfatizar que el sistema de trabajo no es el mejor escenario, dado que es suficientemente pequeño, comparado con el tamaño de un sistema en bulto.

## 4.4 Ciclo termodinámico

En la sección anterior se han estimado los coeficientes de respuesta  $c_V$ ,  $c_P$ ,  $\beta$  y  $\kappa$ , para el agua líquida, usando un sistema finito de moléculas de agua.

#### Nota:

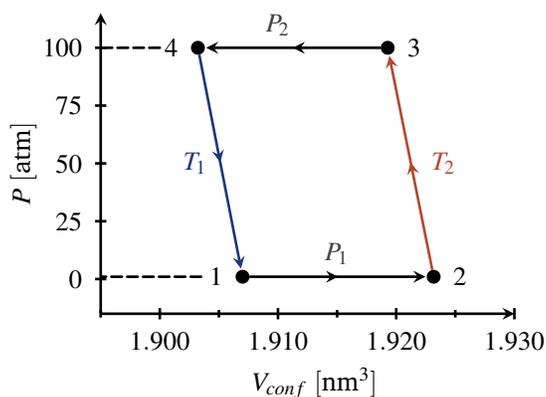
**Coeficiente de compresibilidad isotérmica**,  $\kappa(V_{conf}, P)$ : representa la respuesta del volumen de confinamiento  $V_{conf}$  a cambios en la presión del sistema  $P$ , conservando la temperatura  $T$  y el número de moléculas  $N$  constantes,

$$\kappa(V_{conf}, P) = -\frac{1}{V_{conf}} \left( \frac{\partial V_{conf}}{\partial P} \right)_{N,T} \quad (4-8)$$

Además, para estados de equilibrio a diferentes condiciones de  $V_{conf}$ ,  $T$  y  $P$ , se estimó la energía interna o de confinamiento  $U$  y la entalpía  $H$  del sistema molecular confinado. En esta sección, se consideran los datos generados de las propiedades termodinámicas para el cálculo de cambios en diversas funciones termodinámicas, sobre un *ciclo termodinámico* propuesto. Los resultados se comparan con los calculados usando información de tablas termodinámicas para el agua líquida en las condiciones consideradas en el ciclo.

El ciclo termodinámico consiste en cuatro etapas (Figura 4.11), las cuales involucran cambios en las cantidades físicas:  $V_{conf}$ ,  $T$  y  $P$ . Las etapas son: (1) *expansión* de  $V_{conf}^{(1)}$  a  $V_{conf}^{(2)}$  a presión constante  $P_1 = 1$  atm; (2) *compresión* de  $V_{conf}^{(2)}$  a  $V_{conf}^{(3)}$  a temperatura constante  $T_2 = 300$  K; (3) *compresión* de  $V_{conf}^{(3)}$  a  $V_{conf}^{(4)}$  a presión constante  $P_2 = 100$  atm; y (4) *expansión* de  $V_{conf}^{(4)}$  a  $V_{conf}^{(1)}$  a temperatura constante  $T_1 = 300$  K. Las propiedades termodinámicas, que caracterizan los cuatro estados de equilibrio del ciclo, se muestran en la Tabla 4.7 (esta información se extrajo de la Tabla 4.6).

**Figura 4.11:** Diagrama  $PV_{conf}$  del ciclo termodinámico propuesto. Los círculos representan los cuatro estados de equilibrio. Las flechas indican la dirección en la cual tienen lugar las cuatro etapas del ciclo. Las temperaturas son  $T_1 = 300$  K y  $T_2 = 330$  K. Las presiones consideradas son de  $P_1 = 1$  atm y  $P_2 = 100$  atm.



Las curvas isotérmicas  $T_1$  y  $T_2$  son esencialmente líneas rectas en el diagrama  $PV_{conf}$  para el rango considerado de volumen de confinamiento y de presión. Estas curvas isotérmicas se pueden describir con la expresión analítica de la

**Tabla 4.7:** Cantidades físicas y propiedades termodinámicas de los estados de equilibrio termodinámico en el ciclo propuesto en la Figura 4.11. En congruencia con la información reportada en la Tabla 4.6.

Cantidades físicas	Estados de equilibrio			
	1	2	3	4
$P$ [atm]	1	1	100	100
$T$ [K]	300	330	330	300
$V_{conf}$ [nm <sup>3</sup> ]	1.90700	1.923170	1.919280	1.903225
$E_p$ [u.a.]	-0.95696	-0.91986	-0.91945	-0.95654
$U$ [u.a.]	-0.68538	-0.62161	-0.62120	-0.68496
$H$ [u.a.]	-0.68533	-0.62156	-0.61673	-0.68054

presión del sistema, ecuación (3-35), o, bien, con una ecuación lineal del tipo  $P(V_{conf}, T) = a V_{conf} + b$ , donde los parámetros  $a$  y  $b$  se obtienen ajustando los pares de datos  $(P, V_{conf})$  de la Tabla 4.6 a la expresión lineal.

#### 4.4.1 Energía interna, entalpía y entropía

Se dispone de valores de la energía interna, o de confinamiento,  $U$  y de la entalpía  $H$  para los cuatro estados de equilibrio del ciclo termodinámico. Por tal motivo, los cambios de estas funciones de estado, en los cuatro procesos, se calculan como  $\Delta U = U_f - U_i$  y  $\Delta H = H_f - H_i$ , donde los subíndices  $f$  e  $i$  denotan el *estado final* e *inicial* del proceso. Para las etapas a presión constante, los cambios de entalpía  $\Delta H_{12}$  y  $\Delta H_{34}$  equivalen al calor en tales procesos (si es positivo, es *calor absorbido*  $Q_{P_1}$  en el proceso  $1 \rightarrow 2$ , si es negativo es *calor liberado*  $Q_{P_2}$  en el proceso  $3 \rightarrow 4$ ). Con relación a la *entropía*  $S$ , el enfoque propuesto no permite generar la magnitud sobre un estado de equilibrio particular. No obstante, de acuerdo con la termodinámica clásica, los cambios de esta función de estado  $\Delta S$  se expresan en términos de los coeficientes de respuesta y, por lo tanto, es posible obtener valores para los cambios de entropía que experimenta el sistema en un proceso. Las magnitudes de los cambios de  $U$ ,  $H$  y  $S$ , en los cuatro procesos del ciclo, se muestran en la Tabla 4.8. Para las tres funciones, el cambio total en el ciclo es aproximadamente cero, lo cual es una característica que satisfacen las funciones de estado.

Como se puede observar en los resultados de la Tabla 4.8, las energías pequeñas (por debajo de 1 kJ/mol y que se presentan con un fondo más oscuro) muestran diferencias con respecto al valor calculado, utilizando datos de las tablas del NIST. Estas desviaciones están asociadas principalmente a dos factores:

1. el campo de fuerzas TIP3P del agua líquida tiene limitantes para predecir energías, específicamente, cuando el sistema de partículas se somete

proceso	$\Delta U$ [kJ/mol]		$\Delta H$ [kJ/mol]		$\Delta S$ [J/(mol K)]	
	trabajo	NIST	trabajo	NIST	trabajo	NIST
1 $\rightarrow$ 2	<b>2.616</b>	2.259	<b>2.616</b>	2.259	<b>8.310</b>	7.175
2 $\rightarrow$ 3	<b>0.017</b>	0.335	<b>0.198</b>	0.153	<b>-0.009</b>	-0.092
3 $\rightarrow$ 4	<b>-2.626</b>	-2.248	<b>-2.618</b>	-2.246	<b>-8.314</b>	-7.134
4 $\rightarrow$ 1	<b>-0.017</b>	-0.346	<b>-0.196</b>	-0.166	<b>0.093</b>	0.051
total	<b>0.010</b>	0.000	<b>0.00</b>	0.000	<b>0.080</b>	0.000

#### Nota:

**Cambios de entropía,  $\Delta S$ :** se pueden expresar en términos de los coeficientes de respuesta para diferentes procesos:

$$(V_{conf}^{(1)}, P_1, T) \rightarrow (V_{conf}^{(2)}, P_2, T)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V_{conf}} \right)_{N,T} = \frac{\beta}{\kappa} \quad (4-10)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_{N,T} = -V_{conf} \beta \quad (4-11)$$

$$(V_{conf}, P_1, T_1) \rightarrow (V_{conf}, P_2, T_2)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V_{conf}} = \frac{c_V}{T} \quad (4-12)$$

$$(V_{conf}^{(1)}, P, T_1) \rightarrow (V_{conf}^{(2)}, P, T_2)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,P} = \frac{c_P}{T} \quad (4-13)$$

**Tabla 4.8:** Cambios en las **funciones termodinámicas**  $U$ ,  $H$  y  $S$  de las moléculas confinadas en los procesos del ciclo termodinámico ilustrado en la Figura 4.11. Los valores del NIST se obtienen usando datos de tablas termodinámicas, los cuales para las condiciones del proceso, se muestran en la Tabla 5.3.

a cambios de temperatura [61, 62], y

- en el proceso de ajuste realizado para la energía (con el propósito de determinar una expresión analítica de la energía) se observan pequeñas desviaciones entre el valor que la expresión analítica predice y el valor numérico.

En consecuencia a la acumulación de tales desviaciones, se le puede atribuir las diferencias que se identifican para valores menores a 1 kJ/mol. Nótese que un valor de energía de 1 kJ/mol es mucho menor a la precisión química que se consigue con DFT, la cual tiene una precisión de 8.368 – 12.552 kJ/mol [63]. A este respecto, los valores de los cambios en las funciones termodinámicas que resulten pequeños deben interpretarse con cuidado, y las desviaciones no se deben asociar a la formulación presentada en este trabajo. En efecto, los valores numéricos conseguidos pueden mejorarse considerando potenciales de interacción más precisos, tales como los métodos basados en función de onda.

#### 4.4.2 Energías libres

Para un proceso isotérmico, el cambio en la *energía libre* de *Helmholtz* ( $\Delta F$ ) ésta dado por la *ecuación (4-14)*. Esta definición requiere del conocimiento de la función  $P = P(V_{conf}, T)$ , la cual es lineal para las curvas isotérmicas del ciclo termodinámico:

$$P = a V_{conf} + b, \quad (a < 0) \quad (4-15)$$

Tras substituir dicha función en la *ecuación (4-14)*, se obtiene:

$$\Delta F = \frac{a}{2} [(V_{conf}^{(1)})^2 - (V_{conf}^{(2)})^2] + b [V_{conf}^{(1)} - V_{conf}^{(2)}] \quad (4-16)$$

En el caso de la *energía libre* de *Gibbs*  $G$ , el cálculo del  $\Delta G$ , para los procesos isotérmicos, requiere de la función  $V_{conf} = V_{conf}(P, T)$ , *ecuación (4-17)*. Dicha función se consigue resolviendo, para  $V_{conf}$ , la expresión lineal de  $P = P(V_{conf}, T)$ , con lo que se obtiene:

$$V_{conf} = \frac{1}{a} P - \frac{b}{a}. \quad (4-17)$$

Tras insertar la *función (4-17)* en la *ecuación (4-20)*, e integrar se llega a,

$$\Delta G = \frac{1}{2a} (P_2^2 - P_1^2) - \frac{b}{a} (P_2 - P_1). \quad (4-18)$$

Los resultados que se consiguen con este enfoque para los procesos isotérmicos del ciclo termodinámico se muestran en la *Tabla 4.9*, donde se observa

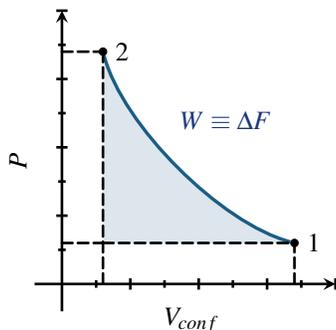
##### Nota:

**Energía de Helmholtz**, ( $F$ ): es una función de estado que depende de  $N$ ,  $V_{conf}$ , y  $T$  y se define como  $F = U - TS$ , *ecuación (3-29)*.

Para un proceso isotérmico con número de partículas constantes, el cambio en la energía de Helmholtz  $\Delta F$  (para un proceso reversible) es igual al *trabajo mecánico* realizado sobre o por el sistema:

$$W = - \int_1^2 P(V_{conf}, T) dV_{conf} \quad (4-14)$$

Gráficamente se tiene:



energías libres	2 → 3	4 → 1
	$T_2 = 330 \text{ K}$	$T_1 = 300 \text{ K}$
$\Delta F$ [kJ/mol]		
NIST	0.3654	-0.3613
ecuación (4-15)	<b>0.1870</b>	<b>-0.1815</b>
$\Delta G$ [kJ/mol]		
NIST	0.1834	-0.1873
ecuación (4-18)	<b>0.1824</b>	<b>-0.1798</b>
$P = a V_{conf} + b$		
$a$ [atm/nm <sup>3</sup> ]	$-2.6225 \times 10^4$	$-2.5450 \times 10^4$
$b$ [atm]	$5.0013 \times 10^4$	$4.8949 \times 10^4$

que los valores calculados se aproximan a los generados con la información de tablas del NIST.<sup>2</sup>

## 4.5 Aproximación cuántica

El enfoque propuesto permite el uso de la mecánica cuántica para establecer la interacción entre las partículas del sistema. Esta aproximación demanda resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en cada paso de la trayectoria de simulación, lo cual representa un incremento en el costo computacional. La forma de aliviar esto es: (i) resolviendo la ecuación de Schrödinger en el marco de DFT y (ii) reemplazando los átomos de carbono del contenedor por átomos de helio (He) (sección 3.8.4).

Con el propósito de mostrar la aplicación de esta aproximación, se realiza el cálculo del  $c_V$  para las 64 moléculas de H<sub>2</sub>O confinadas en un contenedor formado por 240 átomos de He (se emplea la misma configuración inicial que la del sistema 64H<sub>2</sub>O@C<sub>240</sub>). Las series de simulaciones que se requieren para este fin son las mismas que las realizadas en la sección 4.2.1. No obstante, se consideran únicamente dos temperaturas de equilibrio del baño térmico ( $T_1 = 300 \text{ K}$  y  $T_2 = 330 \text{ K}$ ), tomando como referencia la relación lineal observada entre la energía interna y la temperatura.

El volumen de confinamiento promedio  $\bar{V}_{conf}$  y la densidad promedio de las moléculas confinadas  $\bar{\rho}$ , evaluadas sobre las trayectorias de equilibrio, se

<sup>2</sup>Las tablas termodinámicas del NIST, para el agua líquida a diferentes condiciones de  $V$ ,  $T$ ,  $P$ , no proporciona datos sobre  $F$  y  $G$ . Para calcular  $\Delta F$  y  $\Delta G$  se usan las expresiones:  $\Delta F = \Delta U - T \Delta S$  y  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  y los datos reportados en la Tabla 4.8, de acuerdo con información del NIST.

**Tabla 4.9: Cambios en las energías libres,  $\Delta F$  y  $\Delta G$ , para los procesos isotérmicos del ciclo termodinámico ilustrado en la Figura 4.11. Los valores reportados se calculan usando la expresión lineal de  $P = P(V_{conf}, T)$ . Esta relación reproduce las curvas isotérmicas de los procesos 2 → 3 y 4 → 1. Los parámetros  $a$  y  $b$  de dicha relación lineal resultan de un ajuste de los datos  $P$  y  $V_{conf}$  de la Tabla 4.6.**

### Nota:

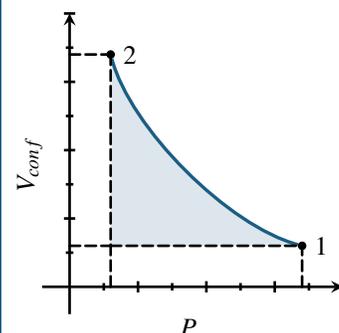
**Energía de Gibbs,  $G$ :** es una función de estado que depende de las cantidades físicas  $N$ ,  $P$ ,  $T$ , donde se conserva el número de partículas, y se define como:

$$G = H - TS. \quad (4-19)$$

En un proceso isotérmico, el cambio en la energía de Gibbs  $\Delta G$  resulta de resolver la integral:

$$\Delta G = \int_1^2 V_{conf}(P, T) dP. \quad (4-20)$$

Su representación gráfica es:



$T$ [K]	300	330
$\bar{R}_{conf}$ [Å]	8.0780	8.0829
$\bar{V}_{conf}$ [nm <sup>3</sup> ]	2.2081	2.2121
$\bar{\rho}$ [g/mL]	0.8662	0.8646

**Tabla 4.10: Propiedades de las moléculas confinadas sobre las trayectorias de equilibrio en la aproximación cuántica.**

**Tabla 4.11:** Promedios temporales de energías cuánticas, y de otras contribuciones de energía, para el cálculo de la energía interna o de confinamiento. El nivel de teoría es B3LYP-D3/6-31G\*.

Propiedad	$T_1 = 300$ K	$T_2 = 330$ K
$\bar{U}_x(x_i)$ [u.a.]	-696.4675	-696.4711
$\bar{U}_{xs}(x_i, s_k)$ [u.a.]	-5588.3685	-5588.3213
$\bar{E}_p$ [u.a.]	-4891.9009	-4891.8502
$\bar{E}_k$ [u.a.]	0.2716	0.2985
$\bar{U}$ [u.a.]	-4891.6293	-4891.5517

muestran en la [Tabla 4.10](#). Como las simulaciones se realizan a volumen de confinamiento constante, el valor de ambas cantidades es esencialmente el mismo para las dos temperaturas. Se identifica que la densidad promedio es inferior al valor esperado de 1.0 g/mL. Este hecho se atribuye al remplazo de los átomos de carbono por átomos de He, los cuales permiten que las moléculas de H<sub>2</sub>O confinadas se expandan en mayor grado dentro del contenedor y, en consecuencia, el radio promedio de confinamiento resulte mayor comparado con el que se obtiene en la aproximación clásica.

La contribución de la energía potencial  $E_p$  a la energía interna se calcula como la diferencia entre la energía cuántica del sistema total de partículas  $U_{xs}(x_i, s_k)$  y la energía cuántica del contenedor  $U_x(x_i)$ . Los valores promedio de estas energías, además de los promedios de la energía cinética y la energía interna, evaluados sobre las trayectorias de equilibrio se muestran en la [Tabla 4.11](#). Usando estos resultados, se evalúa la capacidad calorífica a volumen constante  $c_V$ , la cual resulta en 106.9504 J/(mol K). En el caso clásico, el valor conseguido es de 83.6726 J/(mol K) ([sección 4.2.1](#)), mientras que el valor experimental es 73.6084 J/(mol K).

El mejor acuerdo entre los resultados de simulaciones clásicas con el experimento en comparación con las simulaciones cuánticas, se atribuye a dos factores. El primero al hecho de que, el modelo clásico TIP3P se encuentra parametrizado de tal forma que pueda reproducir propiedades de bulto del agua, y el segundo factor es la densidad de las moléculas confinadas, la cual resultó inferior al valor deseado, teniendo implicaciones principalmente en las energías potenciales cuánticas y, por consiguiente en la energía interna. Como comentario final de esta sección, la formulación propuesta es capaz de considerar el nivel de la mecánica cuántica para describir a las partículas del sistema, con resultados prometedores.

# 5

## Conclusiones y Apéndices

<b>5.1</b>	<b>Conclusiones</b> .....	82
<b>5.2</b>	<b>Apéndices</b> .....	83
5.2.1	Estimación del calor a $V$ y $P$ constantes .....	83
5.2.2	Propiedades de tablas termodinámicas .....	84
<b>5.3</b>	<b>Artículo publicado</b> .....	85

## 5.1 Conclusiones

Las conclusiones principales derivadas del presente proyecto se resumen a continuación:

1. La formulación propuesta establece la mecánica de un sistema termodinámico compuesto de partículas. Este desarrollo conduce a expresiones que combinan la dinámica determinista, de las partículas confinadas de interés en interacción con un contenedor, con la dinámica estocástica, de las partículas del contenedor en interacción con el baño térmico. Este proceso comprende la pérdida de reversibilidad de las ecuaciones que contienen en su estructura elementos correspondientes al régimen macroscópico.
2. Las ecuaciones de movimiento desarrolladas son generales (no se restringen a un tipo y/o número de partículas), incluyen movimientos deterministas y estocásticos acoplados. Tales ecuaciones conducen a una expresión de balance de energía donde la energía total, el trabajo mecánico y el calor son los componentes principales. Cuando se aplica la condición de ausencia de baño térmico, se obtiene una ecuación de conservación de energía mecánica.
3. Dada la descripción microscópica del sistema termodinámico, fue posible establecer el origen mecánico de los términos correspondientes a la primera ley de la termodinámica. Además, se definieron las variables termodinámicas que caracterizan al sistema, con base en propiedades mecánicas de las partículas.
4. Esta formulación es diferente a otros enfoques ya que considera al contenedor constituido de partículas, lo que permite dar cuenta de los efectos de frontera o de borde del sistema de partículas bajo estudio.
5. La formulación propuesta permitió reproducir las propiedades termodinámicas del agua líquida, mediante un cúmulo de moléculas de agua, de tamaño nanométrico. Este hecho demuestra que el detalle del modelo propuesto permite el estudio termodinámico de sistemas, sin la necesidad de simular el régimen macroscópico, ni modificar la formulación clásica de la termodinámica.
6. Esta formulación representa las bases mecánicas de la nanotermodinámica, la cual, por los elementos que la conforman, puede aplicarse no sólo al estudio físico, sino también a procesos químicos en la escala nanométrica.

## 5.2 Apéndices

En esta sección se muestran los datos consultados en el NIST (National Institute of Standards and Technology). Esta información permite calcular las variables termodinámicas que son utilizadas para validar los resultados obtenidos en este trabajo, vía simulación de dinámica molecular. Además, se introducen algunas expresiones útiles para los cálculos necesarios.

### 5.2.1 Estimación del calor a $V$ y $P$ constantes

El objetivo de esta sección es estimar el calor requerido para producir un cambio de temperatura en el agua líquida, bajo condiciones de volumen constante o presión constante. Para ello, se hace uso de datos experimentales (de capacidades caloríficas) reportados por el NIST. Suponiendo una cantidad de sustancia  $n$ , el flujo de calor  $dQ$  necesario para producir un incremento de temperatura  $dT$  queda expresado como:

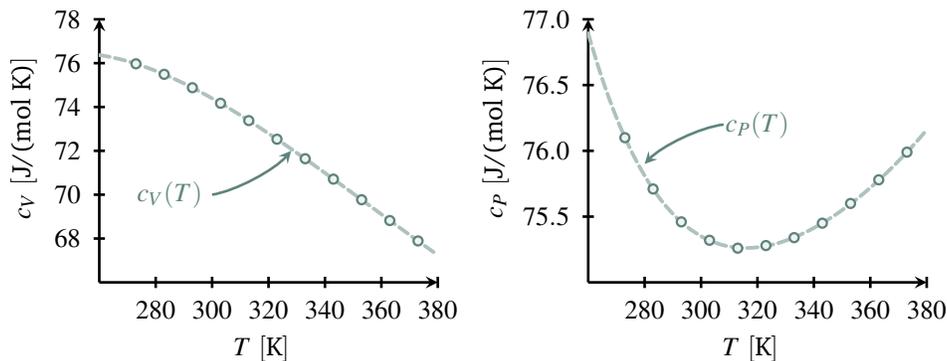
$$dQ = c(T)n dT, \quad (5-1)$$

donde  $n$  representa la cantidad de moles de sustancia y  $c$  es la capacidad calorífica molar. Para un rango de temperatura, el NIST representa al factor  $c$  como una función polinomial de  $T$ :

$$c(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} \quad (5-2)$$

Mediante el uso de datos experimentales para el agua líquida, los coeficientes en la ecuación (5-2) pueden ser conocidos (Figura 5.1). La magnitud de estas constantes depende del tipo de proceso, ya sea a volumen constante o a presión constante, en el que se da la transferencia de calor. En la Tabla 5.1 se reportan las constantes que permiten calcular las capacidades caloríficas molares a volumen constante ( $c_V$ ) y a presión constante ( $c_P$ ).

Con el conocimiento de la capacidad calorífica, es posible establecer la can-



**Figura 5.1:** Capacidad calorífica del agua líquida a volumen y presión constante. Los puntos son datos reportados en tablas por el NIST. Estos datos se reproducen con una función polinomial dada en la ecuación (5-2).

Proceso	$A$ [J/(mol K)]	$B$ [J/(mol K <sup>2</sup> )]	$C$ [J/(mol K <sup>3</sup> )]	$D$ [J/(mol K <sup>4</sup> )]	$E$ [J K <sup>2</sup> /mol]
$V = \text{cte}$	126.580	$28.1356 \times 10^{-3}$	$-795.6780 \times 10^{-6}$	$999.4020 \times 10^{-9}$	$-1.44051 \times 10^6$
$P = \text{cte}$	-203.6060	$1\,523.290 \times 10^{-3}$	$-3\,196.413 \times 10^{-6}$	$2\,474.455 \times 10^{-9}$	$3.85533 \times 10^6$

**Tabla 5.1:** Constantes  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  y  $E$  de la ecuación (5-2) para el agua líquida en un intervalo de temperatura de [298, 500] K y para una presión de 1 atm [64].

tividad de calor necesario para pasar de una temperatura inicial  $T_i$  a una temperatura final  $T_f$ . Para ello, se reemplaza la ecuación (5-2) en la ecuación (5-1):

$$Q = n \int_{T_i}^{T_f} \left( A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} \right) dT \quad (5-3)$$

Tras integrar la expresión anterior, se obtiene la cantidad de calor involucrado en el proceso.

Considerando un mol de agua líquida y los incrementos de temperatura  $300 \text{ K} \rightarrow 315 \text{ K}$  y  $315 \text{ K} \rightarrow 330 \text{ K}$ , al emplear la ecuación (5-3), para un proceso isocórico ( $V = \text{constante}$ ), se obtiene que las cantidades de calor requeridas son 0.3069 kcal/mol y 0.3412 kcal/mol, respectivamente.

## 5.2.2 Propiedades de tablas termodinámicas

Existe información suficiente del agua líquida reportada en forma de *tablas termodinámicas*. Tales tablas contienen, para diferentes condiciones de temperatura  $T$  y presión  $P$ , los valores de propiedades tales como: el *volumen*

$\hat{V}$	0.10 MPa (0.9869 atm)			$T$ [°C]	0.11 MPa (1.0856 atm)			
	$\rho$	$H$	$S$		$\hat{V}$	$\rho$	$H$	$S$
1.00016	999.84	0.06	-0.00015	0	1.00015	999.85	0.07	-0.00015
1.00003	999.97	21.12	0.07625	5	1.00003	999.97	21.13	0.07625
1.00030	999.70	42.12	0.15108	10	1.00029	999.71	42.13	0.15108
1.00090	999.10	63.08	0.22445	15	1.00089	999.11	63.09	0.22445
1.00180	998.21	84.01	0.29646	20	1.00179	998.21	84.02	0.29646
1.00296	997.05	104.92	0.36720	25	1.00296	997.05	104.93	0.36720
1.00437	995.65	125.82	0.43673	30	1.00437	995.65	125.83	0.43672
1.00600	994.03	146.72	0.50510	35	1.00600	994.04	146.73	0.50509
1.00785	992.22	167.62	0.57237	40	1.00784	992.22	167.62	0.57236
1.00988	990.21	188.51	0.63858	45	1.00988	990.22	188.52	0.63857

**Tabla 5.2:** Propiedades termodinámicas del agua líquida. Los datos corresponden a sólo un fragmento de las condiciones de  $T$  y  $P$  reportadas en las tablas del NIST. La información que aquí se muestra es parte de la Tabla 3 de la referencia [65].

específico,  $\hat{V}$  [cm<sup>3</sup>/g]; la densidad,  $\rho$  [kg/cm<sup>3</sup>]; la entalpía,  $H$  [kJ/kg]; y la entropía,  $S$  [kJ/(kg K)]. La **Tabla 5.2** presenta la distribución de los datos en las tablas de propiedades termodinámicas.

### Interpolación lineal

Cuando se requiere un valor de la tablas, a condiciones de  $T$  y  $P$  que se encuentran entre los valores listados, se debe realizar una *interpolación lineal* [66]. Si  $M$ , la propiedad buscada, es función de una única variable independiente  $X$  ( $T$  o  $P$ ), y ésta se encuentra entre los valores  $M_1$  a  $X_1$  y  $M_2$  a  $X_2$ , entonces el valor de  $M$  esta dado por:

$$M = \left( \frac{X_2 - X}{X_2 - X_1} \right) M_1 + \left( \frac{X - X_1}{X_2 - X_1} \right) M_2 \quad (5-4)$$

Por otro lado, si  $M$  es función de dos variables independientes, esto es de  $T$  y  $P$ , se debe realizar una *interpolación lineal doble*. Los datos para calcular la magnitud de  $M$ , a valores de las variables independientes  $X$  y  $Y$ , se obtienen de las tablas termodinámicas, tomando los valores de  $M$  a condiciones adyacentes a  $X$  y  $Y$ . La expresión de interpolación es:

$$M = \left[ \left( \frac{X_2 - X}{X_2 - X_1} \right) M_{1,1} + \left( \frac{X - X_1}{X_2 - X_1} \right) M_{1,2} \right] \frac{Y_2 - Y}{Y_2 - Y_1} + \left[ \left( \frac{X_2 - X}{X_2 - X_1} \right) M_{2,1} + \left( \frac{X - X_1}{X_2 - X_1} \right) M_{2,2} \right] \frac{Y_2 - Y}{Y_2 - Y_1} \quad (5-5)$$

Con el procedimiento de interpolación doble, y con la información derivada de las tablas de propiedades termodinámicas (**Tabla 5.2**), se pueden determinar las propiedades del agua líquida a las condiciones de los cuatro estados de equilibrio, considerados en el ciclo termodinámico propuesto en la **sección 4.4**. Los valores se muestran en la **Tabla 5.3**.

Estado	$T$ [K]	$P$ [atm]	$V$ [cm <sup>3</sup> /g]	$H$ [J/mol]	$S$ [J/(mol K)]
1	300	1	1.00352	2 040.7948	7.1162
2	330	1	1.01555	4 300.2352	14.2913
3	330	100	1.01110	4 452.9466	14.1993
4	300	100	0.99906	2 206.4906	7.0655

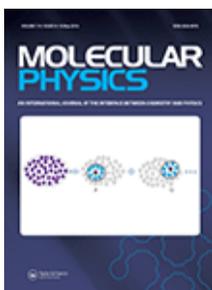
#### Nota:

**Interpolación doble:** Los datos que se requieren para realizar una interpolación doble son los valores de:  $M_{1,1}$  a condiciones  $(X_1, Y_1)$ ,  $M_{1,2}$  a  $(X_2, Y_1)$ ;  $M_{2,1}$  a  $(X_1, Y_2)$ ; y  $M_{2,2}$  a  $(X_2, Y_2)$ .

Esquemáticamente, los datos se representan en la forma:

	$X_1$	$X$	$X_2$
$Y_1$	$M_{1,1}$		$M_{1,2}$
$Y$		$M$	
$Y_2$	$M_{2,1}$		$M_{2,2}$

**Tabla 5.3: Propiedades termodinámicas del agua líquida generada por interpolación doble utilizando datos de tablas del NIST. Las condiciones corresponden a los cuatro estados de equilibrio en el ciclo termodinámico propuesto en la **sección 4.4**.**



## Molecular Physics

An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics

ISSN: (Print) (Online) Journal homepage: <https://www.tandfonline.com/loi/tmph20>



# Thermodynamics from Lagrangian theory and its applications to nanosize particle systems

Eduardo Hernández-Huerta, Ruben Santamaria & Tomás Rocha-Rinza

To cite this article: Eduardo Hernández-Huerta, Ruben Santamaria & Tomás Rocha-Rinza (2021): Thermodynamics from Lagrangian theory and its applications to nanosize particle systems, Molecular Physics, DOI: [10.1080/00268976.2021.1940333](https://doi.org/10.1080/00268976.2021.1940333)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/00268976.2021.1940333>



Published online: 17 Jun 2021.



Submit your article to this journal [↗](#)



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)

## Thermodynamics from Lagrangian theory and its applications to nanosize particle systems

Eduardo Hernández-Huerta<sup>a</sup>, Ruben Santamaria<sup>a</sup> and Tomás Rocha-Rinza<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Física Teórica, Instituto de Física, UNAM, Mexico D.F., México; <sup>b</sup>Departamento de Físicoquímica, Instituto de Química, UNAM, Coyoacan, México

### ABSTRACT

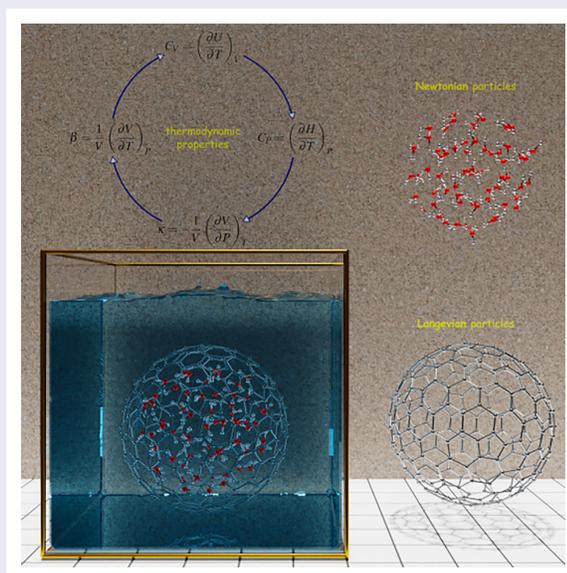
The origins of thermodynamics from the microscopic properties of matter have not been satisfactorily accounted for. This work presents a formulation that connects Lagrangian mechanics to thermodynamics. By using such a formulation and following similar steps to those performed in the laboratory, the heat capacities, energetic and mechanical response coefficients, absorbed and emitted heats, entropy changes, and thermodynamic energies of a prototype water system, employed as an illustrative example, are found to be close to the experimental results on water bulk. The present formulation is realistic. After connecting Lagrangian mechanics to Langevin stochastic dynamics, the first law of thermodynamics is derived. The formulation not only exhibits the transformation of time-reversible equations onto time-irreversible equations, and the molecular origins of heat as well but also reveals new pathways to investigate the thermodynamics of systems of nanometric sizes.

### ARTICLE HISTORY

Received 20 February 2021  
Accepted 31 May 2021

### KEYWORDS

Lagrangian mechanics;  
thermodynamics;  
nanometric systems;  
stochastic dynamics



### 1. Introduction

Thermodynamics is the field of science that deals with the different forms of energy, and their transformations. It is well consolidated and has been extended to include the different states of matter, with broad applications in the industry and technology. Still, it is regarded as a scientific branch with a primordial experimental character. On the

other side, Lagrangian mechanics is the field of science that deals with the mechanical and dynamical aspects of the objects and particles. The modern mechanical formulations lack of providing a rational basis to thermodynamics and, in consequence, the separation between Lagrangian mechanics and thermodynamics remains in our time.

The laws of thermodynamics represent the pillars of thermodynamics. For example, the *Zero Law of Thermodynamics* establishes the heat flux from hot bodies to cold bodies to reach the thermal equilibrium, and the *First Law of thermodynamics* states that every physical system has internal energy that can be changed by the action of external factors, like mechanical work and heat. This law is different to the mechanical law of energy conservation due to the presence of the heat term in the expression of the first law. The thermodynamic laws are the outcome of experimental observations, which give them an empirical character [1]. Yet, we know they have a microscopic origin, and there should be a derivation from a more fundamental theory [2]. The first attempts to link the microscopic theory to the macroscopic theory are attributed to the creators of kinetic theory [3–5]. In fact, they established the foundations of *Statistical Mechanics*, where statistical approaches are combined with (classical and quantum) mechanics to determine the properties of the macroscopic bodies with ensemble averages.

The modern simulation methods propose a Lagrangian with a bigger number of degrees of freedom than those required to describe the particle system alone, because the particle system is in contact with an environment [6]. The additional degrees of freedom may be visualised as fictitious particles capable of interacting with the real particles [7, 8]. It is through the presence of the fictitious particles that temperature and pressure effects are considered in the particle system [9, 10]. The simplifications introduced by the extended Lagrangian approaches brings some issues, and it has not been possible to deduce the first law of thermodynamics from them. A different perspective departs from the Langevin approach, from which it is possible to connect stochastic dynamic variables of the microscopic regime with thermodynamic variables, such as heat. [11–13] An alternative form to establish the connection between microscopic and macroscopic properties employs a kind of modified version of thermodynamics, which goes from the macroscopic to the microscopic behaviours of the particles [14]. In short, we have formulations that in going from the microscopic domain to the macroscopic one, and vice versa, lack of a consistent connection between the microscopic and macroscopic regimes [15].

The goal of this work is to provide an approach different to the ones currently known in the literature [16, 17] to close gaps between Lagrangian mechanics and thermodynamics. To do this, a thermodynamic prototype constituted by particles is proposed, and described using fundamental mechanics in Section 2. The Lagrangian and motion equations are given in Section 3. Mechanical properties such as the temperature, volume, total energy, and more, are presented in Sections 4–8, with

results of the thermodynamic observables shown in Sections 9–14. The conclusions are presented in the last section. Appendix 1 provides details of the model interaction potentials employed in this work.

## 2. Microscopic thermodynamic prototype

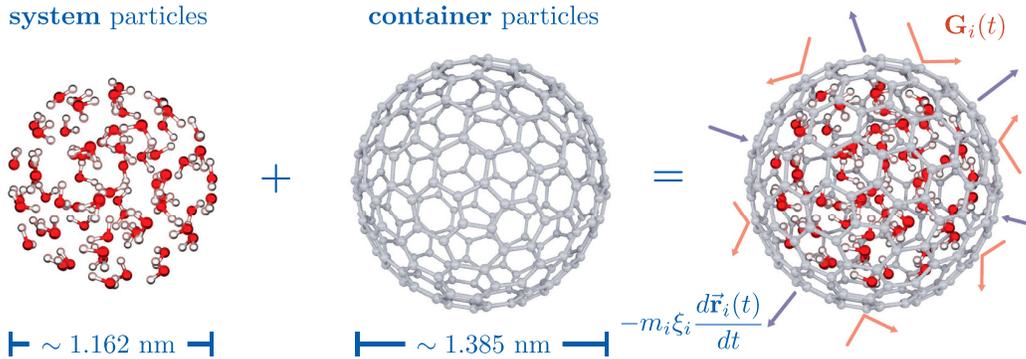
The elements of the microscopic model are characteristic of a general (macroscopic) thermodynamic system. Such elements are: (i) the system of particles (atoms or molecules) in confinement, (ii) the container, whose atomic structure is considered in this approach, and (iii) the thermal reservoir, whose atomic structure is also considered and has interaction with the container. The confined particles integrate the relevant system of particles since we require to establish the thermodynamics of this system. There is no restriction on the container's geometrical shape and size. The thermal reservoir is supposed to have macroscopic dimensions. The molecular system to investigate is water under confinement due to the vast information we have on this system in the literature. The number of water molecules to deal with is 64 under ambient conditions of temperature ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ), pressure ( $\sim 1\text{ atm}$ ), and density ( $1.0\text{ g/mL}$ ). They are confined in a container of fullerene type integrated by 240 carbons, with a radius defined by the water density under ambient conditions. The container is immersed in a thermal reservoir (Figure 1). Although the microscopic model has specific structure, geometrical shape, and size, the equations given below have universal character, as they are not restricted to a given number of atoms, types of atoms, or specific forms of atomic arrangements. The following sections present the theoretical formulation following similar discussion lines to those of Ref. [18]. The final sections provide the numerical results on the thermodynamics observables in a way of proof of principle.

## 3. The Lagrangian proposal

The thermodynamic model involves the confined particles (also referred to as the *system particles*), the particles of the container, and those of the heat reservoir. The Lagrangian is a functional of the individual degrees of freedom of such particles [19]:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(s_k, x_i, q_{ij}, \dot{s}_k, \dot{x}_i, \dot{q}_{ij}, t) \\ = \sum_i \frac{m_i}{2} \dot{x}_i^2 + \sum_{ij} \frac{m_{ij}}{2} \dot{q}_{ij}^2 + \sum_i \frac{m_k}{2} \dot{s}_k^2 \\ - E_{qx}(\{q_{ij}, x_i\}) - E_{xs}(\{x_i, s_k\}) - E_{ext}(\{x_i, s_k\}) \quad (1) \end{aligned}$$

The nomenclature  $s_k = \{s_k | k = 1, 2, \dots, N\}$ ,  $x_i = \{x_i | i = 1, 2, \dots, M\}$  and  $q_{ij} = \{q_{ij} | i = 1, 2, \dots, M \text{ and } j =$



**Figure 1.** The microscopic prototype is characteristic of a macroscopic thermodynamic system. It is integrated by three sub-systems: (i) the relevant set of particles to be confined and investigated, (ii) the particles that build the container, and (iii) the particles of the heat reservoir, which are not depicted. The molecular formulation derived from the microscopic model is realistic, as the equations have universal character, and engulf the main ingredients for the thermodynamic description of the macroscopic systems.

$1, 2, \dots, \infty$ ) corresponds in that order to the confined particles (soup,  $s$ ), container particles ( $x$ ), and heat-bath particles ( $q$ ). Their masses are  $m_k$ ,  $m_i$ , and  $m_{ij}$ , where the indexes refer to individual particles. The mass  $m_{ij}$  carries two indexes as the  $j$ th particle of the thermal bath is in interaction with the  $i$ th particle of the container ( $m_{ij}$  should not be confused with the reduced mass). The potential energy  $E_{qx}$  provides the interactions among the heat-bath particles (of type  $q-q$ ), and of such particles with the container particles (of type  $q-x$ ). The potential energy  $E_{xs}$  gives the interactions among the container particles (of type  $x-x$ ), of such particles with the confined particles (of type  $x-s$ ), and the interactions among the confined particles (of type  $s-s$ ). The potential energy  $E_{ext}$  represents an external field acting on the confined particles and the container particles.

The individual particles of the thermal reservoir play a second role in this investigation because they do not interact directly with the confined system of particles. Therefore, it is convenient to introduce approximations of the energy term  $E_{qx}$ . The first step in this quest is to consider that each particle  $x_i$  has interaction with its own set of  $q$ -particles. This is a mathematically important step because it helps to uncouple the interactions among the container particles in the equations of the heat-bath particles. The separation of the heat-bath particles in sets for the  $x$ -particles is alleviated later. The harmonic approximation is used to describe the interaction of the thermal-reservoir particles with those of the container [20, 21]:

$$E_{qx} = \sum_{i,j} \left[ \frac{m_{ij}\omega_{ij}^2}{2} q_{ij}^2 - c_{ij}q_{ij}x_i + \frac{c_{ij}^2}{2m_{ij}\omega_{ij}^2} x_i^2 \right] \quad (2)$$

The harmonic potential  $E_{qx}$  considers the individual  $q$  and  $x$  vibrational degrees of freedom, including the

coupling terms  $q_{ij}x_i$  with strength  $c_{ij}$ , and the vibrational frequencies  $\omega_{ij}$  [22]. The energy term  $E_{xs}$  is approximated in the framework of molecular-mechanics with a forcefield, but quantum-mechanical calculations can be similarly used to replace the energy components:

$$E_{xs} = U_x^{str} + U_{xs}^{vdw} + U_s^{el} + U_s^{vdw} + U_s^{str} \quad (3)$$

$U_x^{str}$  is a potential of harmonic type for the  $x-x$  bonded interactions of the container particles,  $U_{xs}^{vdw}$  represents the  $x-s$  non-bonded van der Waals ( $vdw$ ) interactions between the container particles and the confined particles,  $U_s^{el}$  and  $U_s^{vdw}$  stand for the  $s-s$  non-bonded Coulomb and  $vdw$  interactions of the confined particles, and  $U_s^{str}$  is a potential of harmonic type for the  $s-s$  bonded interactions of the individual molecules that constitute the confined particles. The details of the different interaction models are found in Appendix 1.

### 3.1. The equations of motion

The Euler-Lagrange method gives the procedure to obtain the motion equations from the Lagrangian. The equations describe the time evolution of the three types of particles:

$$\begin{aligned} m_{ij}\ddot{q}_{ij} &= c_{ij}x_i - m_{ij}\omega_{ij}^2q_{ij} \\ m_i\ddot{x}_i &= \sum_j \left( c_{ij}q_{ij} - \frac{c_{ij}^2}{m_{ij}\omega_{ij}^2} x_i \right) - \frac{\partial E_{xs}}{\partial x_i} - \frac{\partial E_{ext}}{\partial x_i} \quad (4) \\ m_k\ddot{s}_k &= -\frac{\partial E_{xs}}{\partial s_k} - \frac{\partial E_{ext}}{\partial s_k} \end{aligned}$$

It is possible to solve the first expression analytically due to the uncoupling of the  $x_i$  particle from the other particles of type  $x_j$  ( $j \neq i$ ) in the equations of the  $q_{ij}$  particles. The solution is inserted into the second expression

[23, 24]. It can be shown that the container particles are influenced by two main terms: a memory kernel  $K_i$  and a noise source  $G_i$  [18]. In spite of that, the solutions for the container particles are still mathematically complicated to obtain. In order to reach the solutions, the kernel term is simplified by assuming a heat bath of weakly-coupled interacting oscillators, statistically described by the Debye theory. A short-time memory kernel leads to a dissipative force acting on the  $i$ th atom of the container, and the stochastic term  $G_i$  is determined by a Chandrasekhar's bivariate distribution function of the position and velocity of the  $i$ th atom [25]. The distribution function alleviates the initial supposition on the existence of different sets of heat-bath particles for the  $x_i$  atoms of the container, because a single distribution function is applied to all the container atoms. The final expressions now show the coupling of a Newtonian equation with a Langevin equation, this last one including the heat-bath effects in statistical manner:

$$\begin{aligned} \text{Langevin : } m_i \ddot{x}_i &= -\frac{\partial E_{xs}}{\partial x_i} - \frac{\partial E_{ext}}{\partial x_i} \\ &\quad - m_i \xi_i \frac{dx_i(t)}{dt} + G_i(t) \quad (5) \\ \text{Newton : } m_k \ddot{s}_k &= -\frac{\partial E_{xs}}{\partial s_k} - \frac{\partial E_{ext}}{\partial s_k} \end{aligned}$$

The Langevin viscosity  $\xi_i$  and temperature  $T$  are the parameters that characterise the reservoir. The terms  $-m_i \xi_i dx_i/dt$  and  $G_i$  represent accelerating and decelerating terms connected to the fluctuation-dissipation effects of the heat bath, and acting on the container particles. The last expression of Equations (5) describes the dynamics of the confined particles in interaction with the container particles. It keeps the deterministic nature of the Newtonian expression because we are interested on determining the thermodynamic state of the confined particles. It is important to remark that other approaches of the literature include fictitious forces on the confined particles via extended degrees of freedom in the Lagrangian and are combined with periodic boundary conditions. The sampling of the phase space using those approaches is expected to differ from the sampling obtained with the present approach due to the existence of fictitious forces and the use of periodic boundary conditions in the other approaches. The predictions of such approaches are improved when scale factors are applied to the ensemble averages, with the purpose of compensating for the action of the fictitious forces on the real particles. In this work, there are no scale factors as the confined particles are subjected to real forces, this is, every confined particle only interacts with the other confined particles and the particles of the container.

The original Lagrangian equations of motion are time symmetric. Nevertheless, the equations of motion of the container atoms evolved onto stochastic expressions, in turn affecting the dynamics of the confined particles. In this regard, the trajectories of the confined particles in the backwards time direction are not expected to reproduce the trajectories of the confined particles obtained in the forward time direction. This is due to the action of the stochastic forces on the container particles, which interact with the confined particles. The stochastic terms summarise the effects of a macroscopic heat bath, composed by many particles, nonetheless, they bring some issues in the formulation, like the lost of information on the system, which is the cause for no reproducing the particle trajectories discussed previously. Still, this is a general feature of any formulation that introduces simplified terms, in particular, the thermodynamic theory. Finally, the set of Equations (5) may be also used to describe a body with atomic structure moving stochastically. This is, the container with the confined particles may be understood as a *Brownian body*, whether it is microscopic or macroscopic in size, with any geometrical shape. In the limit of reducing the Brownian body to a single particle, it is possible to reproduce the stochastic dynamics of a single particle [26].

#### 4. Mechanical temperature, confinement volume, and particle density

A *mechanical temperature*,  $T_{mec}$ , is defined in terms of the average kinetic energy of the confined particles [27]:

$$T_{mec} = \frac{2}{(3N - 6)k_B} \sum_k \frac{m_k}{2} \dot{s}_k^2 \quad (6)$$

The number of degrees of freedom of the confined particles is  $3N - 6$ , and  $k_B$  is the *Boltzmann constant*. Let us also consider the statistical temperature  $T_{st}$  imposed in the laboratory through the heat bath. The thermal equilibrium is achieved when  $T_{mec} = T_{st}$ . In this regard, the *Zero Law of Thermodynamics* is satisfied. The simulations satisfy the *ergodic hypothesis* when:  $T_{mec} = T_{st}$ , and the particle dynamics covers the entire phase space that the confined particles are entitled to. In our example, the container has spherical shape, and the confined volume is:

$$V_{conf} = \frac{4}{3}\pi R_{conf}^3 \Rightarrow R_{conf} = R_{part} + \frac{1}{2}(R_{cage} - R_{part}) \quad (7)$$

The confining radius  $R_{conf}$  is given in terms of the radii  $R_{part}$  and  $R_{cage}$ , where  $R_{part}$  is the radius of the most external particles in confinement, and  $R_{cage}$  is the average radius of the container particles. The amount  $[R_{cage} -$

$R_{part}/2$  is the correction factor that considers the occupied volume by the electron cloud of the most external confined particles. This last contribution is important in systems of nanometric size, becoming less important in macroscopic systems. The density of the confined system is  $\rho = N/V_{conf}$ , in particle/ $\text{\AA}^3$ . To compare the particle density with the bulk density, we use conversion factors to express  $\rho$  in g/mL:

$$\rho = \frac{NM_w}{N_A V_{conf}} \times 10^{24} \quad [\text{g/mL}] \quad (8)$$

$M_w$  is the mass in grams of a mole of particles,  $N_A$  is the Avogadro's number, and  $V_{conf}$  is the confinement volume in  $\text{\AA}^3$ .

## 5. Total energy

The present approach introduces stochastic terms in the equations of motion of the container atoms, and the total energy should be computed accordingly. To do this, the equations of motion are transformed onto energy Equations [28]:

$$\begin{aligned} m_i \ddot{\mathbf{x}}_i \cdot d\mathbf{x}_i &= -\frac{\partial E_{xs}}{\partial \mathbf{x}_i} \cdot d\mathbf{x}_i - \frac{\partial E_{ext}}{\partial \mathbf{x}_i} \cdot d\mathbf{x}_i \\ &\quad - m_i \xi_i \frac{d\mathbf{x}_i(t)}{dt} \cdot d\mathbf{x}_i + \mathbf{G}_i(t) \cdot d\mathbf{x}_i \quad (9) \\ m_k \ddot{\mathbf{s}}_k \cdot d\mathbf{s}_k &= -\frac{\partial E_{xs}}{\partial \mathbf{s}_k} \cdot d\mathbf{s}_k - \frac{\partial E_{ext}}{\partial \mathbf{s}_k} \cdot d\mathbf{s}_k \end{aligned}$$

It is convenient to separate the *conservative forces* (with nomenclature  $f$ ) from the *non-conservative forces* (with nomenclature  $g$ ):

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_{x_i}^{int} &= -\frac{\partial E_{xs}}{\partial \mathbf{x}_i}; \quad \mathbf{f}_{s_k}^{int} = -\frac{\partial E_{xs}}{\partial \mathbf{s}_k}; \quad \mathbf{f}_{x_i}^{ext} = -\frac{\partial E_{ext}}{\partial \mathbf{x}_i}; \\ \mathbf{f}_{s_k}^{ext} &= -\frac{\partial E_{ext}}{\partial \mathbf{s}_k}; \quad \mathbf{g}_{x_i} = -m_i \xi_i \frac{d\mathbf{x}_i(t)}{dt} + \mathbf{G}_i(t) \end{aligned} \quad (10)$$

When the elements of Equations (9) are added, and integrated, we obtain:

$$\begin{aligned} &\sum_i \int_{\mathbf{x}_i^{(0)}}^{\mathbf{x}_i} m_i \dot{\mathbf{x}}_i \cdot d\dot{\mathbf{x}}_i + \sum_k \int_{\mathbf{s}_k^{(0)}}^{\mathbf{s}_k} m_k \dot{\mathbf{s}}_k \cdot d\dot{\mathbf{s}}_k \\ &= \sum_i \int_{\mathbf{x}_i^{(0)}}^{\mathbf{x}_i} \mathbf{f}_{x_i}^{int} \cdot d\mathbf{x}_i + \sum_k \int_{\mathbf{s}_k^{(0)}}^{\mathbf{s}_k} \mathbf{f}_{s_k}^{int} \cdot d\mathbf{s}_k \\ &\quad + \sum_i \int_{\mathbf{x}_i^{(0)}}^{\mathbf{x}_i} \mathbf{f}_{x_i}^{ext} \cdot d\mathbf{x}_i + \sum_k \int_{\mathbf{s}_k^{(0)}}^{\mathbf{s}_k} \mathbf{f}_{s_k}^{ext} \cdot d\mathbf{s}_k \\ &\quad + \sum_i \int_{\mathbf{x}_i^{(0)}}^{\mathbf{x}_i} \mathbf{g}_{x_i} \cdot d\mathbf{x}_i \end{aligned} \quad (11)$$

The integrals involving the conservative forces are due to an ordered work,  $W$ , while the non-conservative forces

characterise a *disordered work*, which is an energy in transition and is recognised as *heat*,  $Q$ :

$$\begin{aligned} W_x^{int} &= \sum_i \int_{\mathbf{x}_i^{(0)}}^{\mathbf{x}_i} \mathbf{f}_{x_i}^{int} \cdot d\mathbf{x}_i; \quad W_s^{int} = \sum_k \int_{\mathbf{s}_k^{(0)}}^{\mathbf{s}_k} \mathbf{f}_{s_k}^{int} \cdot d\mathbf{s}_k \\ W_x^{ext} &= \sum_i \int_{\mathbf{x}_i^{(0)}}^{\mathbf{x}_i} \mathbf{f}_{x_i}^{ext} \cdot d\mathbf{x}_i; \quad W_s^{ext} = \sum_k \int_{\mathbf{s}_k^{(0)}}^{\mathbf{s}_k} \mathbf{f}_{s_k}^{ext} \cdot d\mathbf{s}_k \\ Q &= \sum_i \int_{\mathbf{x}_i^{(0)}}^{\mathbf{x}_i} \mathbf{g}_i \cdot d\mathbf{x}_i \\ &= \sum_i \int_{\mathbf{x}_i^{(0)}}^{\mathbf{x}_i} \left( -m_i \xi_i \frac{d\mathbf{x}_i(t)}{dt} + \mathbf{G}_i(t) \right) \cdot d\mathbf{x}_i \end{aligned} \quad (12)$$

Solving the integrals on the left side of Equation (11), and inserting expressions (12) in Equation (11), gives:

$$\begin{aligned} &\sum_i \left\{ \frac{m_i}{2} \dot{\mathbf{x}}_i^2 - \frac{m_i}{2} [\dot{\mathbf{x}}_i^{(0)}]^2 \right\} + \sum_k \left\{ \frac{m_k}{2} \dot{\mathbf{s}}_k^2 - \frac{m_k}{2} [\dot{\mathbf{s}}_k^{(0)}]^2 \right\} \\ &= W_x^{int} + W_s^{int} + W_x^{ext} + W_s^{ext} + Q \end{aligned} \quad (13)$$

The internal works of Equation (13) are defined by the difference of a potential energy function evaluated at the initial and final states:

$$W_x^{int} = E_{p,x}^{(0)} - E_{p,x}; \quad W_s^{int} = E_{p,s}^{(0)} - E_{p,s} \quad (14)$$

By using these energy differences in Equation (13), and replacing the quantity  $E_{p,x} + E_{p,s}$  by the function  $E_{xs}$ , we obtain:

$$\begin{aligned} &\sum_i \frac{m_i}{2} \dot{\mathbf{x}}_i^2 + \sum_k \frac{m_k}{2} \dot{\mathbf{s}}_k^2 + E_{xs}(\{\mathbf{x}_i, \mathbf{s}_k\}) - \left\{ \sum_i \frac{m_i}{2} [\dot{\mathbf{x}}_i^{(0)}]^2 \right. \\ &\quad \left. + \sum_k \frac{m_k}{2} [\dot{\mathbf{s}}_k^{(0)}]^2 + E_{xs}(\{\mathbf{x}_i^{(0)}, \mathbf{s}_k^{(0)}\}) \right\} \\ &= W_x^{ext} + W_s^{ext} + Q \end{aligned} \quad (15)$$

The terms that define the *total internal energy*,  $E_{int}$ , of the whole particle system are:

$$E_{int} = \sum_i \frac{m_i}{2} \dot{\mathbf{x}}_i^2 + \sum_k \frac{m_k}{2} \dot{\mathbf{s}}_k^2 + E_{xs} \quad (16)$$

The final expression with the new nomenclature is:

$$\Delta E_{int} = E_{int} - E_{int}^{(0)} = W_x^{ext} + W_s^{ext} + Q \quad (17)$$

Equation (17) is the *First Law of Thermodynamics*. Sekimoto carried out an analysis using a single Langevin particle and obtained a first law-like energy expression [26, 29]. That work is important as it illustrates a link between thermodynamics and stochastic dynamics. In

our work we observe the same type of connection for the particles forming the container. Nevertheless, our analysis additionally includes terms of a confined system whose description is, in fact, fundamental since it includes no stochastic terms and is the system of interest to investigate. In this form, the thermodynamic theory is connected to stochastic dynamics, and this last one to the deterministic Lagrangian dynamics of the confined system of particles.

## 6. Energy of confinement

It is important to obtain the *internal energy*,  $U$ , of the confined particles. Thus, the energy of the container particles is subtracted from  $E_{int}$  presented in Equation (16):

$$U = E_k + E_p; \quad E_k = \sum_k \frac{m_k}{2} \dot{s}_k^2 \quad (18)$$

$$E_p = E_{xs} - U_x^{str} = U_{xs}^{vdw} + U_s^{el} + U_s^{vdw} + U_s^{str}$$

The above internal energy is the *confining energy*. It is not directly obtained from the Lagrangian since the container brings the *thermal fluctuations* onto the confined particles, and the energy is not conserved. The thermal fluctuations are significant at the microscopic level and less significant at the macroscopic one [30].

## 7. Parametrisation of the confining energy

The internal energy  $U$ , or energy of confinement, is one of the important observables in thermodynamics since, for example, it originates the equation of state (relating the pressure, volume, and temperature), and the response coefficients (namely, the specific heats at constant volume and pressure). In this regard, it is important to obtain an analytic expression of the internal energy (through data fitting) in terms of  $N$ ,  $V$ ,  $T$  to carry the analytic integrals and derivatives, thus avoiding numerical dispersion. To do this, we require to carry a number of simulations using different confining volumes and maintaining the temperature fixed:  $(E_p^{(1)}, V_1, T)$ ,  $(E_p^{(2)}, V_2, T)$ ,  $\dots$ ,  $(E_p^{(n)}, V_n, T)$ . Several isotherms are generated by changing the temperature. The Vinet curve is adequate in this context:

$$E_p(V, T) = a(T) + b(T)e^{\gamma(T)V^{1/3}} + c(T)V^{1/3}e^{\gamma(T)V^{1/3}} \quad (19)$$

According to Vinet et al. [31], the functional form presented in Equation (19) is a universal expression to reproduce the energy, and derive the static pressure by differentiation ( $P = -\partial E/\partial V$ ). The universal character of the functional is due to the fact that the rapid variations of the repulsive forces are they all similar in the compression of the molecular systems. The functional form

of Equation (19) has been successfully tested on different systems, like solids and clusters under different pressures. The parameters  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , and  $\gamma$  are obtained after fitting the Vinet curve to the required isotherm [32]. Under such conditions, an analytical internal energy of the confined particles is achieved:

$$U(N, V, T) = \frac{1}{2}(3N - 6)k_B T + E_p(V, T) \quad (20)$$

## 8. Mechanical pressure

The pressure registered on the confined particles is a mechanical pressure,  $P_{mec}$ , with static and dynamic contributions:

$$P_{mec} = P_s + P_d = -\frac{\partial E_p(V, T_{eq})}{\partial V} + \frac{Nk_B T_{eq}}{V} \quad (21)$$

Equation (21) can use the analytic form of  $E_p(V, T)$  given in Equation (19):

$$P_{mec}(N, V, T) = \frac{Nk_B T_{eq}}{V} - \left( \frac{\gamma b}{3V^{2/3}} + \frac{\gamma c}{3V^{1/3}} + \frac{c}{3V^{2/3}} \right) e^{\gamma V^{1/3}} \quad (22)$$

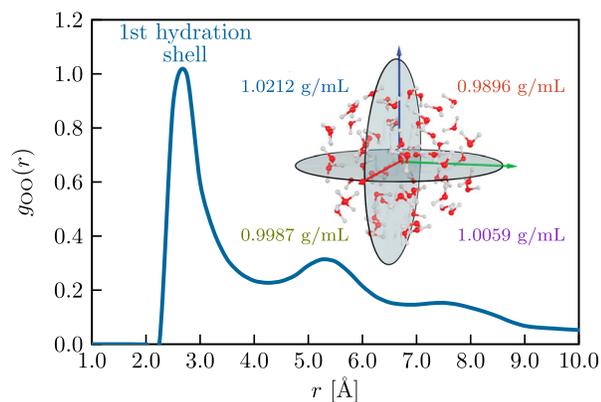
The system pressure may consider a reference pressure  $P = P_{mec} - P_0$ .

## 9. Thermodynamics of a particle system

One of the advantages of the present formulation resides on the fact that we can follow similar steps to those performed in the laboratory for the thermodynamic characterisation of the confined particle system. The challenge is to work in a kind of worst-case scenario, where the system to deal with is composed by a finite number of particles, far from the thermodynamic limit, and the particle interactions are described by effective potentials (Appendix 1). The work on such a system and the realisation of such steps may be also understood as a proof of principle of the present formulation, concurrently showing the lower thermodynamic limit on nano-sized systems.

## 10. Simulation of water in the liquid state

The temperature  $T = 300$  K and viscosity coefficient  $\xi = 5 \text{ ps}^{-1}$  of the heat-bath fluid are defined before starting the simulations. The molecular model with 64 confined water molecules and a spherical container consisting of 240 carbon atoms is employed. The simulations demand average simulation times of 200 ps, with an integration



**Figure 2.** Radial oxygen-oxygen distribution function (RDF). The curve represents the RDF of the water cluster. The inset illustrates the partition of the spherical volume of the container into four subvolumes to evaluate the respective subdensities, and indirectly estimate the homogeneity and isotropic aspects of the confined water clusters.

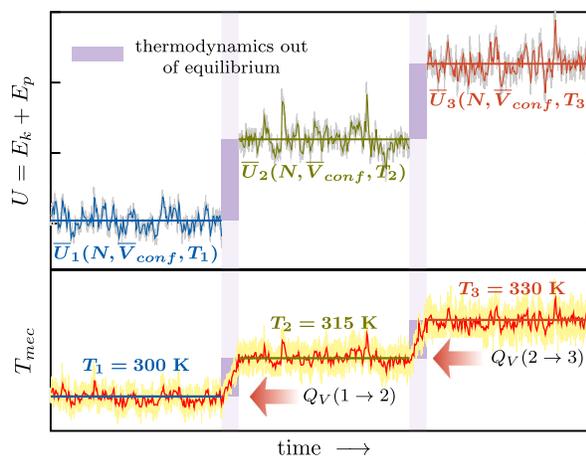
step of 1 fs. The mechanical temperature  $T_{mec}$  (which may play the role of a thermometer temperature) is corroborated with the statistical temperature  $T_{st}$  of the heat bath. The averages of the physical variables are calculated in 50 ps intervals. Some plots of the cluster density for the four subvolumes of the spherical container were obtained to check the isotropic and homogeneity aspects of the molecular system (Figure 2). The average densities turn out to be approximately 1.0 g/mL, thus showing the isotropic and homogeneity features of the molecular system. The RDF, also shown in that figure, shows that the nanometric system preserves the pattern observed in bulk water, where the prominent peak between 2.8–2.9 Å corresponds to the first hydration shell [33, 34]. The model using a finite number of water molecules shows to be similar to the macroscopic water bulk.

In order to assess the thermodynamic limit towards small systems, the effects of the fullerene size on the system internal energy were additionally calculated. In particular, we computed the internal energies of systems with different numbers of confined water molecules (64, 128, 192) in fullerene cages with different sizes (180, 240, 320). The simulations maintain the same thermodynamic state (constant volume and density, 1 g/mL, with a heat-bath temperature of 300 K). The average internal energies are essentially the same in all the investigated situations (with energy differences lower than 1 kcal/mol, which is the chemical precision in computational chemistry). In this respect, the results support the use of different cage sizes to generate the thermodynamic properties of water clusters.

## 11. Constant volume process

The heat capacity at constant volume is calculated with reservoir temperatures of 300, 315 and 330 K, maintaining the number of particles and volume fixed. The fluctuations of the temperature and internal energy are presented in Figure 3. The internal energy  $U$  is given by the addition of the kinetic energy  $E_k$  and potential energy  $E_p$ , Equations (18). The horizontal lines in Figure 3 represent the time averages of the physical variables. The average energies are provided in Table 1. The values are similar to those using different types of methodologies in the literature [35].

The *caloric curve* is obtained from the previous data. According to the temperature range given in Table 1, the energy  $U$  is linearly related to the temperature,  $U(T) = 2.03962 \times 10^{-3} T - 1.29514$  au. The differentiation of this expression with respect to  $T$  gives the heat capacity  $C_V$ . The computed value is  $2.03962 \times 10^{-3}$  au/K. The equivalent specific value is 4.6485 J/(g K). The experimental value is 4.0893 J/(g K). The computed values are in reasonable agreement with the experiment. Other theoretical values of  $C_V$  reported in the literature show larger deviations from the experimental values [36, 37].



**Figure 3.** (i) The instantaneous internal energy and (ii) instantaneous mechanical temperature are shown. The heat-reservoir temperature is 300, 315, and 330 K for the system of 64 confined water molecules under constant volume. The values of the average energies  $\bar{U}_i$  are given in Table 1.

**Table 1.** Time averages of the internal energy and its energy components using different equilibrium temperatures.<sup>a</sup>

$\bar{T}_{mec}$ [K] (Equation (6))	$\bar{E}_p$ [au] (Equation (18))	$\bar{E}_k$ [au] (Equation (18))	$\bar{U}$ [au] $\bar{E}_k + \bar{E}_p$
299.4	-0.9558	0.2702	-0.6856
315.2	-0.9345	0.2845	-0.6500
330.3	-0.9206	0.2981	-0.6225

<sup>a</sup>The particle density is 1 g/mL.

**Table 2.** Time average properties of 64 water molecules confined in a 240 carbon-atom container.<sup>a</sup>

$\bar{V}_{conf}$ [nm <sup>3</sup> ]	$\rho$ [g/mL]	$T = 300$ K			$T = 315$ K			$T = 330$ K		
		$\bar{E}_p$	$\bar{U}$	$P$	$\bar{E}_p$	$\bar{U}$	$P$	$\bar{E}_p$	$\bar{U}$	$P$
1.9070	1.00	-0.9558	-0.6856	1.0	-0.9345	-0.6500	302.4	-0.9206	-0.6225	426.9
1.8383	1.04	-0.9498	-0.6774	2,182.4	-0.9324	-0.6471	2,587.5	-0.9100	-0.6113	2,738.1
1.7230	1.11	-0.9285	-0.6561	8,525.2	-0.9069	-0.6217	9,226.2	-0.8868	-0.5877	9,448.2
1.6178	1.18	-0.8829	-0.6110	19,841.2	-0.8574	-0.5735	21,057.6	-0.8429	-0.5455	21,399.5
1.5193	1.26	-0.7970	-0.5260	40,169.0	-0.7797	-0.4953	42,290.2	-0.7554	-0.4575	42,836.1

<sup>a</sup>The units of the potential energy  $\bar{E}_p$ , Equation (19), and the internal energy  $\bar{U}$ , Equation (20), are au, and of the pressure  $P$ , Equation (22), are atm. The average kinetic energies evaluated at different temperatures are  $E_k(300\text{ K}) = 0.2716$  au,  $E_k(315\text{ K}) = 0.2847$  au, and  $E_k(330\text{ K}) = 0.2982$  au. The average densities,  $\rho$ , and volumes of confinement,  $\bar{V}_{conf}$ , are also reported.

The heat transferred to the confined system of particles to produce the temperature changes given in Table 1 is computed from  $Q_V = \Delta U$ , the *mechanical equivalent of heat*. In the change of states  $300\text{ K} \rightarrow 315\text{ K}$ , and  $315\text{ K} \rightarrow 330\text{ K}$ , the transferred heat is 1.4604 kJ/mol and 1.1281 kJ/mol, respectively, illustrated in Figure 3. Such data is close to the experimental values 1.1294 kJ/mol and 1.1292 kJ/mol under the same temperature changes if we consider that the investigated case is considered a worst-case scenario.

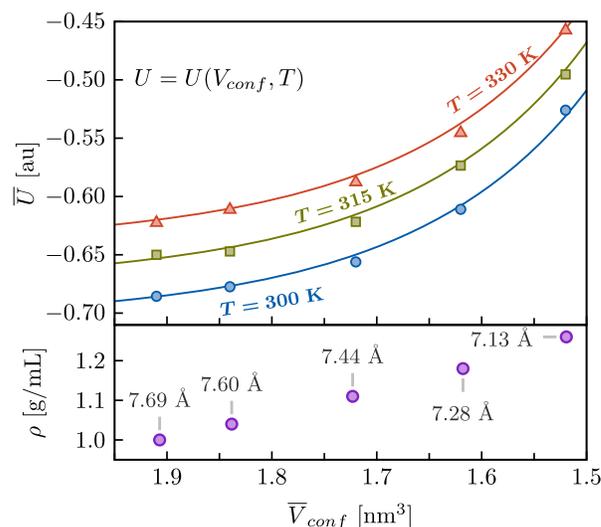
## 12. Constant pressure process

The calculation of the heat capacity at constant pressure,  $C_p$ , is difficult as the enthalpy is required, which in turn demands knowledge of the pressure  $P$  at every equilibrium state. In order to evaluate  $C_p$ , a series of simulations with fixed temperature  $T$ , and changing the volume  $V_{conf}$ , are performed to simulate an *isothermal compression process*. Several isotherms of the type  $E_p = E_p(V, T = \text{constant})$  are determined, Table 2. The use of Equation (19) allows to parametrise  $E_p$  to reproduce the data of Table 2. The values of the parameters  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , and  $\gamma$  of Equation (19) are given in Table 3. After the insertion of Equation (19) in Equation (20), we obtain the analytic expressions of the isotherms  $U_1 = U(V, T_1 = 300\text{ K})$ ,  $U_2 = U(V, T_2 = 315\text{ K})$  and  $U_3 = U(V, T_3 = 330\text{ K})$  (Figure 4).

The mechanical pressure is analytically computed from Equation (22). Firstly, it is necessary to provide a reference pressure. The liquid state of water at 300 K and 1 atm is taken as a reference state and, thus the difference  $P = P_{mec} - P_0$  is calibrated to give 1 atm for the system

**Table 3.** Parameters of the potential energy, Equation (19), in terms of the temperature.

$T$ [K]	$a$ [au]	$b/10^{10}$ [au]	$c/10^9$ [au/nm]	$\gamma$ [1/nm]
300	-0.9787	6.55	6.74	-23.2678
315	-0.9605	6.55	6.74	-23.2274
330	-0.9412	6.55	6.74	-23.2123



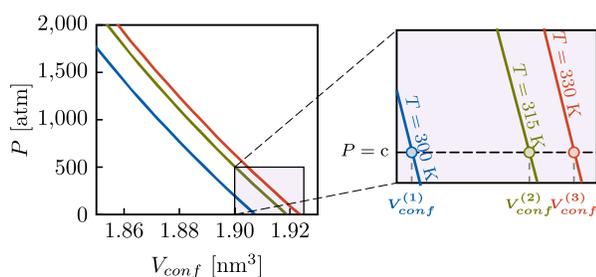
**Figure 4.** The average internal energy, Equation (18), and the confinement volume, Equation (7), are shown along the isotherms 300 K, 315 K, 330 K. The numerical data are represented by points. The curves were generated analytically after: (i) using Equation (19) in Equation (18) for the potential energy  $E_p$ , and (ii) fitting Equation (19) to the  $E_p$  data of Table 2, resulting on the coefficients of Table 3. The density and the confinement radius, Equation (7), of the confined water molecules are also given for the different data points.

with density 1.0 g/mL at 300 K. The pressure values are reported in Table 2, with  $P_0 = 6,070.3$  atm.

The pressure values 1, 50 and 100 atm are in the range resulting from the isothermal compression process. We determine the confining volume and internal energy from the different isotherms to establish the enthalpy values (Figure 5):

$$\begin{aligned}
 H_1(T_1 = 300\text{ K}) &= U_1 + PV_{conf}^{(1)} \\
 H_2(T_2 = 315\text{ K}) &= U_2 + PV_{conf}^{(2)} \\
 H_3(T_3 = 330\text{ K}) &= U_3 + PV_{conf}^{(3)}
 \end{aligned} \quad (23)$$

The enthalpy values are reported in Table 4. The relation of the enthalpy to the temperature at constant pressure is found to be a linear expression,  $H(T) = AT +$



**Figure 5.** The  $P$  vs  $V$  curves are shown for the isotherms 300, 315, 330 K. The inset is a zoom projection of  $P$  and  $V$ . The dashed line illustrates a constant value of the pressure  $P$ .

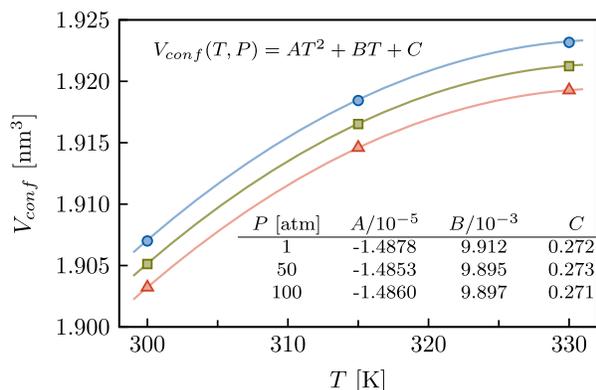
$B$ , in the range of investigated temperatures. The values 20.84, 20.85, and 20.85 in units of cal/(mol K) are obtained for the pressures 1 atm, 50 atm, and 100 atm, respectively. The experimental values are 17.99 cal/(mol K) at 1 atm, and 17.89 cal/(mol K) at 100 atm [38]. There are reported values of  $C_p$  in the literature using different model potentials for the water interactions. The values of those studies show larger deviations from the experimental values [39–41].

With a pressure of 1 atm, we have  $C_V = 4.6485$  J/(g K) and  $C_P = 4.8400$  J/(g K), and  $C_P > C_V$ , which is consistent with the thermodynamics relations.

### 13. $\beta$ and $\kappa$ volumetric response coefficients

The  $\beta$  response factor represents the volume change of the system with respect to the temperature, keeping the pressure constant. Table 4 lists the required observables to determine  $\beta$  with fixed pressure. The data have a non-linear trend (Figure 6). A quadratic expression fits the data in the analysed temperature range. Thereby,  $\partial V_{conf}/\partial T = 2AT + B$ , and the thermal response coefficient is  $\beta(V, T) = (2AT + B)/V_{conf}(T, P = \text{constant})$ . Under the thermodynamic conditions  $(P, V_{conf}, T) = (1 \text{ atm}, 1.9070 \text{ nm}^3, 300 \text{ K})$ , the water value of  $\beta$  is  $0.5166 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . The experimental value is  $0.2728 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , which is of the same order of magnitude for the small water cluster.

In order to determine the isothermal compressibility coefficient  $\kappa$ , Equation (22) is employed to obtain  $(\partial P/\partial V)_T$  analytically. By using the identity



**Figure 6.** The confinement volume  $V_{conf}$  as a function of the temperature  $T$  is shown. The interpolating curves match the numerical data. The fitting coefficients  $A$  [ $\text{nm}^3/\text{K}^2$ ],  $B$  [ $\text{nm}^3/\text{K}$ ], and  $C$  [ $\text{nm}^3$ ] are shown for different pressure values.

$(\partial V/\partial P)_T = 1/(\partial P/\partial V)_T$  [42], and inserting it in the definition of  $\kappa$ , we obtain:

$$\kappa(V, T) = \left[ e^{\gamma V^{1/3}} \left( \frac{b\gamma^2}{9V^{1/3}} + \frac{c\gamma^2}{9} - \frac{2b\gamma}{9V^{2/3}} - \frac{2c}{9V^{2/3}} \right) + \frac{Nk_B T_{eq}}{V} \right]^{-1} \quad (24)$$

The parameters  $b$ ,  $c$ , and  $\gamma$  are known from Table 3. By using  $\kappa$  of Equation (24), and providing values of the temperature and confining volume, the factor  $\kappa$  is evaluated. When  $T = 300 \text{ K}$  and  $V_{conf} = 1.907 \text{ nm}^3$ , we have  $\kappa = 0.1993 \text{ GPa}^{-1}$ . The experimental value is  $0.4511 \text{ GPa}^{-1}$ . We emphasise that the system of this work is a worst-scenario case, because it is sufficiently small with respect to the size of a bulk system.

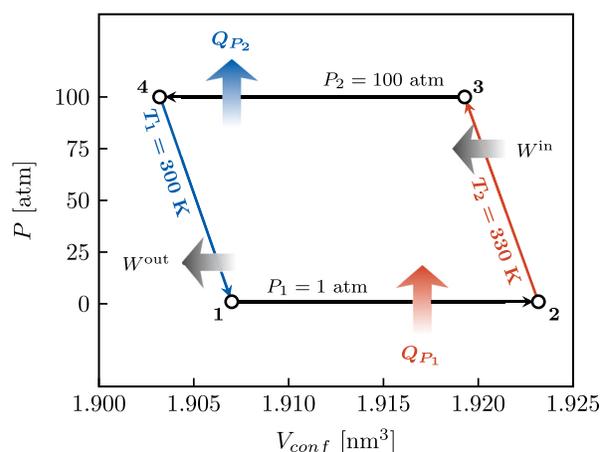
### 14. Entropy and thermodynamic potentials

The following goal is to evaluate the changes of the internal energy  $U$ , enthalpy  $H$ , and entropy  $S$  in a cyclic thermodynamic process, which involves changes of  $P$ ,  $V_{conf}$  and  $T$ . The thermodynamic cycle consists of four stages illustrated in the  $PV$  diagram of Figure 7. The isothermal curves are essentially straight lines and  $P = AV_{conf} + B$ . The values of the independent variables and energy functions are given in Table 5.

**Table 4.** The confinement volume,  $V_{conf}$ , internal energy,  $U$ , and enthalpy,  $H$ , under different conditions of temperature and pressure.<sup>a</sup>

$T_{eq}$ [K]	$V_{conf}$ [ $\text{nm}^3$ ] (Equation (7))			$U$ [au] (Equation (20))			$H$ [au] = $U + PV_{conf}$		
	1 atm	50 atm	100 atm	1 atm	50 atm	100 atm	1 atm	50 atm	100 atm
300	1.907	1.905	1.903	-0.6854	-0.6852	-0.6850	-0.6853	-0.6830	-0.6805
315	1.918	1.917	1.915	-0.6543	-0.6541	-0.6538	-0.6542	-0.6518	-0.6494
330	1.923	1.921	1.919	-0.6216	-0.6214	-0.6212	-0.6216	-0.6192	-0.6167

<sup>a</sup>The pressure is normalised to  $P_0$  (given in the body text). Once the pressure  $P$  and temperature  $T$  are fixed, the confinement volume  $V_{conf}$  is determined, and the internal energy is evaluated using Equation (20). Up to four digits after the decimal point are presented with the purpose of observing differences in the energies.



**Figure 7.** *PV* diagram of a proposed thermodynamic cycle. The arrows indicate the exchange of work and heat of the confined particle system with the heat reservoir.

**Table 5.** Physical observables of the thermodynamic cycle schematised in Figure 7.<sup>a</sup>

Macroscopy property	Thermodynamic states			
	1	2	3	4
<i>P</i> [atm]	1	1	100	100
<i>T</i> [K]	300	330	330	300
<i>V<sub>conf</sub></i> [nm <sup>3</sup> ]	1.907	1.923	1.919	1.903
<i>E<sub>p</sub></i> [au]	-0.9570	-0.9199	-0.9195	-0.9565
<i>U</i> [au]	-0.6854	-0.6216	-0.6212	-0.6850
<i>H</i> [au]	-0.6853	-0.6216	-0.6167	-0.6805

<sup>a</sup>Up to four digits after the decimal point are presented with the purpose of observing differences in the energies.

The values of *U* and *H* are available from the previous calculations, and the changes of *U* and *H* in the thermodynamic cycle are directly computed,  $\Delta U = U_f - U_i$  and  $\Delta H = H_f - H_i$ . For constant pressure processes, the enthalpy changes  $\Delta H_{12}$  and  $\Delta H_{34}$  correspond to the heat  $Q_{P_1}$  absorbed by the system in the process  $1 \rightarrow 2$ , and the heat  $Q_{P_2}$  released by the system in the process  $3 \rightarrow 4$ , respectively. According to classical thermodynamics, it is possible to estimate the entropy changes  $\Delta S$  in terms of the mechanical response factors. Table 6 shows the changes of *U*, *H*, and *S* in the four processes of the cycle. The total change of internal energy in the closed thermodynamic cycle is basically zero, and similarly in the case of  $\Delta H$  and  $\Delta S$ , a characteristic of *state functions* in thermodynamics. The estimates using the NIST information (Appendix 2) are also provided there.

As it can be observed from the results of Table 6, the small energies (below 1 kJ/mol and denoted with a grey background) show differences with the values obtained from the NIST information. Such deviations are associated to two main factors: (i) the TIP3P forcefield of water is known to have a limited prediction of the energies, specially when the particle system is subjected to

**Table 6.** Changes of *U*, *H* and *S* in the thermodynamic cycle of Figure 7.<sup>a</sup>

process	$\Delta U$ [kJ/mol]	$\Delta H$ [kJ/mol]	$\Delta S$ [J/(mol K)]
1 $\rightarrow$ 2	2.616 (2.259)	2.616 (2.259)	8.310 (7.175)
2 $\rightarrow$ 3	0.017 (0.335)	0.198 (0.153)	-0.009 (-0.092)
3 $\rightarrow$ 4	-2.626 (-2.248)	-2.618 (-2.246)	-8.314 (-7.134)
4 $\rightarrow$ 1	-0.017 (-0.346)	-0.196 (-0.166)	0.093 (0.051)
total	0.010 (0.000)	0.00 (0.000)	0.080 (0.000)

<sup>a</sup>The values in parenthesis are deduced from the NIST thermodynamic data, Table A1. From such data, the internal energy change is calculated in the form  $\Delta U = \Delta H - \Delta(PV)$ . For example for the process  $1 \rightarrow 2$ , we have  $U_2 - U_1 = (H_2 - H_1) - (P_2V_2 - P_1V_1)$ . Refer to Sect. 14 for the discussion on the values in a grey background.

**Table 7.** Free energy changes and pressure along the isothermal curves of the thermodynamic cycle of Figure 7.<sup>a</sup>

Free energies [kJ/mol]	2 $\rightarrow$ 3	4 $\rightarrow$ 1
	(330 K)	(300 K)
$\Delta F$	NIST	-0.3613
	$\Delta F = -\int_i^f P dV$	-0.1815
$\Delta G$	NIST	-0.1813
	$\Delta G = \int_i^f V dP$	-0.1798
$P = AV_{conf} + B$	A [atm/nm <sup>3</sup> ]	$-2.6225 \times 10^4$
	B [atm]	$5.0013 \times 10^4$
		$-2.5450 \times 10^4$
		$4.8946 \times 10^4$

<sup>a</sup>The analytic expression of *P* reproduces the pressure in going from state 2 to state 3, and from state 4 to state 1 of the thermodynamic cycle. The values of *A* and *B* are computed from data of Table 4.

different temperatures [43, 44], and (ii) in the process of doing energy fittings (with the purpose of obtaining analytical expressions of certain energies), small deviations between the predicted energies from the analytical expressions and the numerical energies occur. In consequence, the accumulation of such deviations may be the reason to obtain energy differences smaller than 1 kJ/mol. Note that 1 kJ/mol is lower than the chemical accuracy expected, for example, from density functional theory. In this regard, the small energies of Table 6 should be interpreted with care, and the deviations should not be associated to the formulation of this work because the numerical energies may be improved under the use of better forcefields or accurate methods of electronic structure theory.

The changes of free energies  $\Delta F$  and  $\Delta G$  are obtained after integrations of *P* and *V*, respectively. The integration of *P* is performed using the analytic form of the pressure in terms of the volume shown in Table 7. In the case of the Gibbs energy, we require the inverse function  $V = V(P, T)$ , which is generated from the analytic expression of *P*. The values of  $\Delta F$  and  $\Delta G$  for the isothermal processes  $2 \rightarrow 3$  and  $4 \rightarrow 1$  of the thermodynamic cycle are shown in Table 7 and are compared with those values of the NIST data, which were generated from  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ , and  $\Delta S$ .

## 15. Conclusions

The formulation presented in this work combines a Lagrangian description of the confined atoms in interaction with the container atoms, and a Langevin description of the container atoms in interaction with the heat bath. The combination of such levels of theory takes us to a subset of equations where the deterministic character is maintained for the confined atoms, and another subset of equations where the initial expressions have been transformed onto stochastic equations of motion for the atoms forming the container. All the equations of motion are coupled together and have universal character as they are not restricted to a given number of atoms, types of atoms, or specific forms of atomic arrangements. In this quest, the molecular nature of thermodynamics is exhibited, and confirmed by reproducing the known features of heat, the first law of thermodynamics, and allowing to introduce in mechanical form the energetic and mechanical response coefficients, pressure, amount of heat transfer, entropy, and free energies of the system of confined particles. The formulation presented in this work is different to other approaches reported in the literature. The numerical results on a thermodynamic prototype, intentionally designed to be a worst-scenario case due to its small size and the use of moderately-accurate forcefields, with influence of the container borders, are relatively close to the experimental measurements on water bulk, thus showing the lower limit of thermodynamics. The formulation gives the possibility of obtaining thermodynamic properties of systems of nanometric sizes from molecular simulations by simply imitating the ordinary measurement steps performed in the laboratory. The formulation may be also used to investigate systems far from thermodynamic equilibrium due to the general nature of molecular dynamics. Preliminary results on the application of this formulation to fluid dynamics have shown excellent results, confirming the Stokes dragging-force law at the nanoscale regime.

## Acknowledgments

R. S. and E. H. H. acknowledge DGTIC-UNAM for access to the Miztli computer and express gratitude to Carlos E. Lopez Nataren for helping with the computations.

## Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

## References

- [1] F. Mandl, *Statistical Physics*, Chap. 1, 2nd ed. (John Wiley & Sons, 1988), pp. 19–22.
- [2] F.W. Sears and G.L. Salinger, *Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical Thermodynamics*, Chap. 9 (Addison-Wesley Publishing Company, 1982), pp. 250–271.
- [3] G.K. Mikhailov, *Daniel Bernoulli, Hydrodynamica*, Chap. 9 (2005), pp. 131–142.
- [4] J.C. Maxwell, *Phil. Mag.* 19, 19–32 (1860). doi:10.1080/14786446008642818
- [5] A. Ben-Naim, *Discover Entropy and the Second Law of Thermodynamics* (World Scientific Publishing, 2010).
- [6] W.G. Hoover, *Phys. Rev. A* 31, 1695–1697 (1985). doi:10.1103/PhysRevA.31.1695
- [7] H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.* 72 (4), 2384–2393 (1980). doi:10.1063/1.439486
- [8] L. Rondoni, in *Lecture Notes in Physics, Dynamics of Dissipation*, edited by Piotr Garbaczewski and Robert Olkiewicz (Springer, 2002), Vol. 597, Chap. 3, pp. 35–61.
- [9] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* 81 (1), 511–519 (1984). doi:10.1063/1.447334
- [10] S. Nosé, *Mol. Phys.* 52 (2), 255–268 (1984). doi:10.1080/00268978400101201
- [11] K. Sekimoto, *Lecture Notes in Physics, Stochastic Energetics* (Springer, Berlin Heidelberg, 2010).
- [12] M. Yaghoubi, M.E. Foulaadvand, A. Berut and J. Luczka, *J. Stat. Mech.* 2017, 113206 (2017). doi:10.1088/1742-5468/aa9346
- [13] U. Seifert, *Rep. Prog. Phys.* 75 (12), 126001 (2012). doi:10.1088/0034-4885/75/12/126001
- [14] T.L. Hill, *Thermodynamics of Small Systems* (Dover Publications, Inc., New York, 1994).
- [15] W.M. Haddad, *Entropy* 19 (11), 621 (2017). doi:10.3390/e19110621
- [16] T.L. Hill, *Nano Lett.* 1 (5), 273–275 (2001). doi:10.1021/nl010027w
- [17] D. Bedeaux, S. Kjelstrup and S.K. Schnell, *Nanothermodynamics. General Theory*, 1st ed. (PoreLab, Center of Excellence, Noruega, 2020).
- [18] R. Santamaria, A.A. de la Paz, L. Roskop and L. Adamowicz, *J. Stat. Phys.* 164, 1000–1025 (2016). doi:10.1007/s10955-016-1569-x
- [19] H. Goldstein, *Classical Mechanics*, Chap. 2, 2nd ed. (Addison-Wesley Publishing Company, 1981), pp. 35–54.
- [20] A. Caldeira and A. Leggett, *Phys. A.* 121 (3), 587–616 (1983). doi:10.1016/0378-4371(83)90013-4
- [21] F. Haake and R. Reibold, *Phys. Rev. A* 32, 2462 (1984). doi:10.1103/PhysRevA.32.2462
- [22] P. Ullersma, *Physica* 32 (1), 27–55 (1983). doi:10.1016/0031-8914(66)90102-9
- [23] D.G. Zill, *Differential Equations with Boundary-Value Problems*, Chap. 4, 9th ed. (Cengage Learning, 2016), pp. 159–165.
- [24] R. Zwanzig, *Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Chap. 1, 3rd ed. (Oxford University Press, 2016), pp. 21–24.
- [25] S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.* 15 (1), 1–89 (1943). doi:10.1103/RevModPhys.15.1
- [26] K. Sekimoto, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* 130, 17–27 (1998). doi:10.1143/PTPS.130.17
- [27] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Chap. 2, 2nd ed. (Oxford University Press, 2017), pp. 62–66.
- [28] M. Alonso and E.J. Finn, *Fundamental University Physics: Mechanics*, Vol. 1, Chap. 9 (Addison-Wesley Series in Physics, 1967), pp. 247–248.

- [29] K. Sekimoto, J. Phys. Soc. Jpn. 66, 1234–1237 (1997). doi:10.1143/JPSJ.66.1234
- [30] C. Bustamante, J. Liphardt and F. Ritort, Phys. Today 58 (7), 43–48 (2005). doi:10.1063/1.2012462
- [31] P. Vinet, J. Ferrante, J.R. Smith and J.H. Rose, J. Phys. C: Solid State Phys. 19 (20), L467–L473 (1986). doi:10.1088/0022-3719/19/20/001
- [32] R. Santamaria, J.A. Mondragón-Sánchez and X. Bokhimi, J. Phys. Chem. A 116 (14), 3673–3680 (2012). doi:10.1021/jp2095467
- [33] A.K. Soper and M.A. Ricci, Phys. Rev. Lett. 84, 2881–2884 (2000). doi:10.1103/PhysRevLett.84.2881
- [34] L.G.M. Pettersson and A. Nilsson, J. Non-Cryst. Sol. 407, 399–417 (2015). doi:10.1016/j.jnoncrysol.2014.08.026
- [35] E.G. Noya, C. Vega, L.M. Sese and R. Ramirez, J. Chem. Phys. 131, 124518 (2009). doi:10.1063/1.3239471
- [36] F. Paesani, W. Zhang, D.A. Case, T.E. Cheatham III and G.A. Voth, J. Chem. Phys. 125, 184507 (2006). doi:10.1063/1.2386157
- [37] M. Shiga and W. Shinoda, J. Chem. Phys. 123, 134502 (2005). doi:10.1063/1.2035078
- [38] G.S. Kell, J. Chem. Eng. Data 20 (1), 97–105 (1975). doi:10.1021/je60064a005
- [39] Y. Wu, J. Chem. Phys. 124, 024503 (2004). doi:10.1063/1.2136877
- [40] J.L.F. Abascal and C. Vega, J. Chem. Phys. 123, 234505 (2005). doi:10.1063/1.2121687
- [41] M.M.C. C. Vega, C. McBride, J.L.F. Abascal, E.G. Noya, R. Ramirez and L.M. Sese, J. Chem. Phys. 132, 046101 (2010). doi:10.1063/1.3298879
- [42] H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, Chap. 7, 2nd ed. (John Wiley & Sons, 1985), pp. 176–189.
- [43] C. Vega and J.L.F. Abascal, Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 19663–19688 (2011). doi:10.1039/c1cp22168j
- [44] S. Izadi and A.V. Onufriev, J. Chem. Phys. 145 (7), 074501 (2016). doi:10.1063/1.4960175
- [45] Y. Wu and N.R. Aluru, J. Phys. Chem. B 117 (29), 8802–8813 (2013). doi:10.1021/jp402051t
- [46] W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey and M.L. Klein, J. Chem. Phys. 79 (2), 926–935 (1983). doi:10.1063/1.445869
- [47] J.M.W. Chase, J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph 9, 1–1951 (1998).

## Appendices

### Appendix 1. Model interaction potentials

The model potentials that simulate the interactions of the confined particles and the container particles are described in this section. The model potentials are contributions to the energy  $E_{xs}$ , Equation (3).

#### A.1 Potential energy of the container atoms

The interactions among the atoms forming the container are considered of harmonic type. Consider atom 1, whose bonded neighbours are atoms 2, 3, and 4, with positions  $\mathbf{x}_2$ ,  $\mathbf{x}_3$ , and  $\mathbf{x}_4$ . The antipodal atom to atom 1 is atom 5, with position  $\mathbf{x}_5$ . The potential energy of atom 1 in interaction with the other

atoms is:

$$U^{str}(\mathbf{x}_1) = \frac{1}{2} k_{bond} [(|\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1| - r_0)^2 + (|\mathbf{x}_3 - \mathbf{x}_1| - r_0)^2 + (|\mathbf{x}_4 - \mathbf{x}_1| - r_0)^2] + \frac{1}{2} k_{dist} (|\mathbf{x}_5 - \mathbf{x}_1| - R_0)^2 \quad (\text{A1})$$

The total potential energy of the fullerene container is obtained by addition of potentials of the above type,  $U_x^{str} = U^{str}(\mathbf{x}_1) + U^{str}(\mathbf{x}_2) + U^{str}(\mathbf{x}_3) + \dots$ . The container radius was reduced in different simulations, resulting in changes of the interatomic equilibrium distances  $r_0$  and  $R_0$ , but maintaining the same spring stiffness  $k_{bond}$  and  $k_{dist}$  of the bonded atoms and the antipodal atom, respectively. The equilibrium distances used in the simulations for  $r_0$  are 1.73, 1.72, 1.69, 1.65, and 1.62 in Å, while for  $R_0$  they are 17.83, 17.64, 17.30, 16.95, 16.60 in Å. The magnitude of the spring stiffness between both the bonded atoms and the antipode atoms is 1066.737 and 43.926 in kcal/(mol Å<sup>2</sup>), respectively.

#### A.2 Potential energy of the container-confined atoms

The interactions of the container atoms and the confined atoms are simulated with the van der Waals (*vdw*) potential. Consider the container atom 1 with position  $\mathbf{x}_1$  as a reference atom, and an arbitrary water molecule with atoms O, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub> and positions  $\mathbf{s}_1$ ,  $\mathbf{s}_2$ , and  $\mathbf{s}_3$ . The interaction energy of the reference atom with that water molecule is:

$$U^{vdw}(\mathbf{x}_1, \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \mathbf{s}_3) = 4\epsilon_{CO} \left[ \left( \frac{\sigma_{CO}}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{s}_1|} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{CO}}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{s}_1|} \right)^6 \right] + 4\epsilon_{CH} \left[ \left( \frac{\sigma_{CH_1}}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{s}_2|} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{CH_1}}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{s}_2|} \right)^6 \right] + 4\epsilon_{CH} \left[ \left( \frac{\sigma_{CH_2}}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{s}_3|} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{CH_2}}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{s}_3|} \right)^6 \right] \quad (\text{A2})$$

The *vdw* potential contains two parameters per atomic pair, they are  $\epsilon_{CO}$  and  $\sigma_{CO}$  for the C...O interaction, whose values in that order are 0.1039 kcal/mol and 3.372 Å, and  $\epsilon_{CH}$  and  $\sigma_{CH}$  for the C...H interaction with values of 0.0256 kcal/mol and 2.640 Å[45]. The interactions of the container atom 1 with all the confined water molecules are obtained by addition of the potentials of the above type,  $U^{vdw}(\mathbf{x}_1, \{\mathbf{s}_k\}) = 4\epsilon \sum_k [(\sigma/|\mathbf{x}_1 - \mathbf{s}_k|)^{12} - (\sigma/|\mathbf{x}_1 - \mathbf{s}_k|)^6]$ . The total interaction energy of the container with the confined particles is obtained by summing the interactions over all the container atoms,  $U_{xs}^{vdw} = U^{vdw}(\mathbf{x}_1, \{\mathbf{s}_k\}) + U^{vdw}(\mathbf{x}_2, \{\mathbf{s}_k\}) + \dots$ . These expressions include the interactions of the confined atoms with the container atoms.

#### A.3 Potential energy of the confined atoms

The potential energy of the confined particles is due to the intramolecular energy and the intermolecular energy. The intramolecular energy is simulated by harmonic potentials. Consider an individual water molecule whose atoms have positions  $\mathbf{s}_1$ ,  $\mathbf{s}_2$ , and  $\mathbf{s}_3$ . The intramolecular energy of that

molecule is:

$$\begin{aligned}
 U^{str}(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \mathbf{s}_3) = & \frac{1}{2} k_{OH} (|\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2| - r_{OH_1})^2 \\
 & + \frac{1}{2} k_{OH} (|\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_3| - r_{OH_2})^2 \\
 & + \frac{1}{2} k_{HOH} [\theta(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \mathbf{s}_3) - \theta_{HOH}]^2 \quad (A3)
 \end{aligned}$$

The first two terms include the harmonic stretching of bonds  $OH_1$  and  $OH_2$ , and the last term describes the harmonic stretching of the angle HOH. The equilibrium distances are  $r_{OH_1}$  and  $r_{OH_2}$ , with  $r_{OH_1} = r_{OH_2} = 0.9572 \text{ \AA}$ . The  $\theta_{HOH}$  equilibrium angle is  $104.52 \text{ Deg}$ . The respective force constants are  $k_{OH_1}$ ,  $k_{OH_2}$ , with  $k_{OH_1} = k_{OH_2} = 1207.0720 \text{ kcal}/(\text{mol } \text{ \AA}^2)$ , and  $k_{HOH} = 150.0998 \text{ kcal}/(\text{mol } \text{ Rad}^2)$ . The values of these parameters correspond to the TIP3P water model [46]. For the  $N$  confined water molecules, we have the total intramolecular potential energy  $U_s^{str} = U^{str}(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \mathbf{s}_3) + U^{str}(\mathbf{s}_4, \mathbf{s}_5, \mathbf{s}_6) + \dots$

The intermolecular potential has electrostatic and van der Waals contributions. The electrostatic interaction is due to non-bonded charged atoms:

$$U_s^{el} = \frac{1}{2} \sum_{ij} k_c \frac{q_i q_j}{|\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j|}; \quad i \neq j \quad (A4)$$

The indexes  $i$  and  $j$  run over atoms of different water molecules. The potential is the TIP3P water Coulomb potential

**Table A1.** Thermodynamic properties of bulk water from the NIST data.<sup>a</sup>

State	$T$ [K]	$P$ [atm]	$V$ [cm <sup>3</sup> /g]	$H$ [J/mol]	$S$ [J/(mol K)]
1	300	1	1.004	2040.8	7.1
2	330	1	1.016	4300.2	14.3
3	330	100	1.011	4452.9	14.2
4	300	100	0.999	2206.5	7.1

<sup>a</sup>Refer to [47].

with parameters  $q_H$ ,  $q_O$  and  $k_c$ , and values  $+0.417 e$ ,  $-0.834 e$ , and  $332.0595 \text{ (kcal/mol)} (\text{ \AA}/e^2)$ . The other nonbonded contribution is due to the interaction of the electric dipoles of the water molecules. It is simulated using a TIP3P-water  $vdw$  potential. The parameters for the  $O \cdots O$  interaction are  $\epsilon_{OO}$  and  $\sigma_{OO}$ , with values in that order of  $0.1521 \text{ kcal/mol}$  and  $3.1507 \text{ \AA}$  [46].

$$U_s^{vdw} = 4\epsilon_{OO} \sum_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{OO}}{|\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j|} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{OO}}{|\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j|} \right)^6 \right] \quad (A5)$$

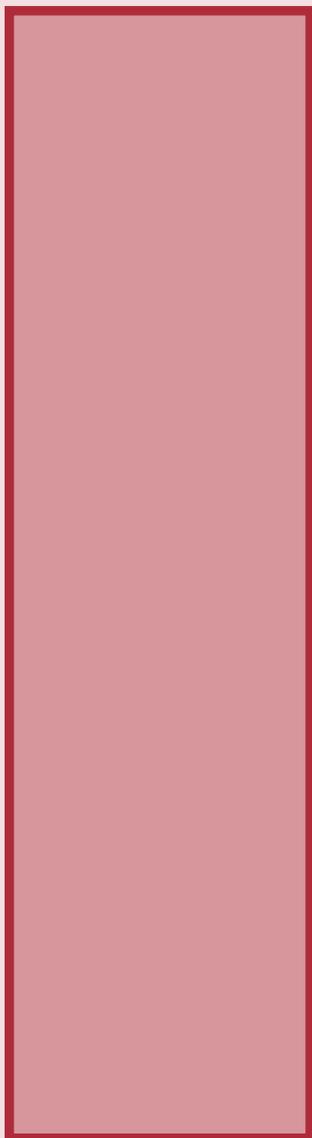
## Appendix 2. Thermodynamic data from NIST

Each of the four thermodynamic states in the cycle of Figure 7 is defined by the temperature and pressure. Table A1 gives  $V$ ,  $H$ , and  $S$  in terms of the temperatures and pressures.



# 6

## Bibliografía



Artículos .....	102
Libros .....	104

**Artículos**

- [1] W. M. Haddad, *Entropy* **2017**, *19*, 621 (véase página 2).
- [11] C. V. den Broeck y M. Esposito, *Physica A* **2015**, *418*, 6-16 (véase página 4).
- [12] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1695-1697 (véase página 5).
- [13] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 511-519 (véase página 5).
- [14] S. Nosé, *Mol. Phys.* **1984**, *52*, 255-268 (véase página 5).
- [15] H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 2384-2393 (véase página 5).
- [18] M. Yaghoubi, M. E. Foulaadvand, A. Berut y J. Luczka, *J. Stat. Mech.* **2017**, *2017*, 113206 (véase página 6).
- [19] U. Seifert, *Rep. Prog. Phys.* **2012**, *75*, 126001 (véase página 6).
- [25] R. Santamaria, A. A. de la Paz, L. Roskop y L. Adamowicz, *J. Stat. Phys.* **2016**, *164*, 1000-1025 (véase página 19).
- [26] A. Caldeira y A. Leggett, *Physica A* **1983**, *121*, 587-616 (véase página 24).
- [27] F. Haake y R. Reibold, *Phys. Rev. A* **1984**, *32*, 2462 (véase página 24).
- [28] P. Ullersma, *Physica* **1966**, *32*, 27-55 (véase página 24).
- [32] S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.* **1943**, *15*, 1-89 (véase página 30).
- [34] M. Paterlini y D. M. Ferguson, *Chem. Phys.* **1998**, *236*, 243-252 (véase página 34).
- [35] W. van Gunsteren y H. Berendsen, *Molec. Phys.* **1982**, *45*, 637-647 (véase página 34).
- [37] K. Sekimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1997**, *66*, 1234-1237 (véase página 45).
- [38] K. Sekimoto, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **1998**, *130*, 17-27 (véase página 45).
- [39] C. Bustamante, J. Liphardt y F. Ritort, *Phys. Today* **2005**, *58*, 43-48 (véase página 46).
- [40] T. L. Hill, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 273-275 (véase página 46).
- [41] K. Latimer, S. Dwaraknath, K. Mathew, D. Winston y K. Persson, *npj Computational Materials* **2005**, *4*, 1-7 (véase página 47).
- [42] P. Vinet, J. Ferrante, J. R. Smith y J. H. Rose, *J. Phys. C: Solid State Physics* **1986**, *19*, L467-L473 (véase página 47).

- [43] R. Santamaría y J. Soullard, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *414*, 483-488 (véase página 48).
- [44] R. Santamaria, J. Soullard y R. G. Barrera, *J. Low Temp. Phys.* **2019**, *195*, 96-115 (véase página 48).
- [45] P. Vinet, J. H. Rose, J. Ferrante y J. R. Smith, *J. Phys.: Condens. Matter* **1989**, *1*, 1941-1963 (véase página 48).
- [46] R. Santamaria, J. A. Mondragón-Sánchez y X. Bokhimi, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 3673-3680 (véase página 48).
- [47] Y. Wu y N. R. Aluru, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 8802-8813 (véase página 53).
- [48] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey y Klein, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 926-935 (véase página 54).
- [52] I. S. Ufimtsev y T. J. Martinez, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2619-2628 (véase página 58).
- [53] C. Song y L.-P. W. and Todd J. Martínez, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 92-106 (véase página 58).
- [54] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098 (véase página 58).
- [55] C. Lee, W. Yang y R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785 (véase página 58).
- [56] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich y H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104 (véase página 59).
- [57] A. K. Soper y M. A. Ricci, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 2881-2884 (véase página 64).
- [58] L. G. M. Pettersson y A. Nilsson, *J. Non-Cryst. Sol.* **2015**, *407*, 399-417 (véase página 64).
- [59] M. Shiga y W. Shinoda, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 134502 (véase página 70).
- [60] F. Paesani, W. Zhang, D. A. Case, T. E. C. III y G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 184507 (véase página 70).
- [61] C. Vega y J. L. F. Abascal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 19663-19688 (véase página 78).
- [62] S. Izadi y A. V. Onufriev, *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 074501 (véase página 78).

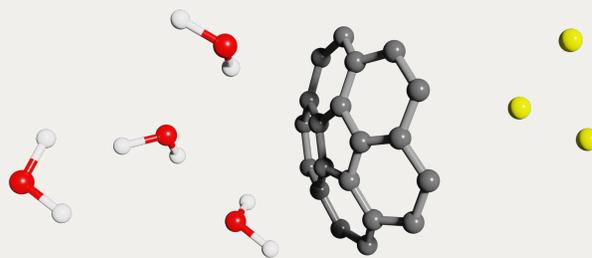
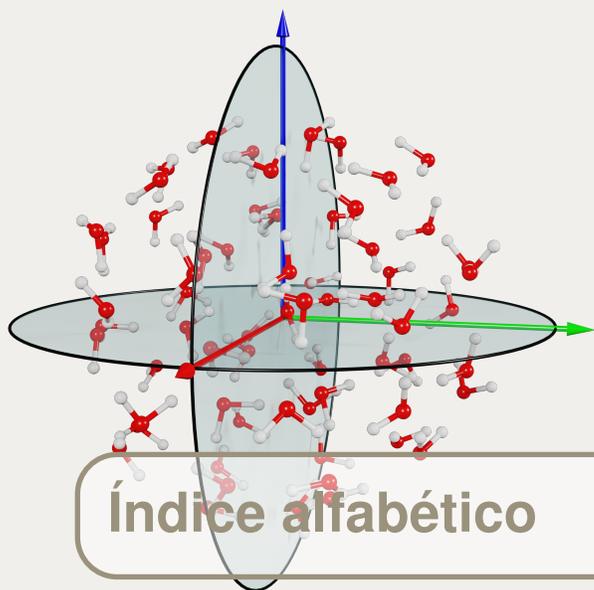
- [63] M. Bogojeski, L. Vogt-Maranto, M. E. Tuckerman, K.-R. Müller y K. Burke, *Nat. Commu.* **1975**, *11*, 1-11:5223 (véase página 78).
- [64] J. M. W. Chase, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, *Monograph 9*, 1-1951 (véase página 84).

### Libros

- [2] T. W. Kibble y F. H. Berkshire, *Classical Mechanics*, 5.<sup>a</sup> edición, Imperial College Press, United Kingdom, **2004**, capítulo 1-15 (véase página 2).
- [3] P. Mann, *Lagrangian & Hamiltonian Dynamics*, Oxford University Press, United Kingdom, **2018** (véase página 2).
- [4] E. Mach, *Principle of the Theory of Heat. Historically and Critically Elucidated*, D. Reidel Publishing Company, Boston, **1986** (véase página 3).
- [5] I. Muller, *A History of Thermodynamics*, 1.<sup>a</sup> edición, Springer, Berlin Heidelberg, **2007**, capítulo 1-3, páginas 1-79 (véase página 3).
- [6] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2.<sup>a</sup> edición, John Wiley & Sons, United States of America, **1985**, capítulo 7, páginas 176-189 (véanse páginas 3, 75).
- [7] J. W. Daily, *Statistical Thermodynamics*, 1.<sup>a</sup> edición, Cambridge University Press, United Kingdom, **2019** (véase página 4).
- [8] T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, 1.<sup>a</sup> edición, Dover Publications, Inc., United States of America, **1986**, capítulo 1, páginas 12-32 (véase página 4).
- [9] F. Mandl, *Statistical Physics*, 2.<sup>a</sup> edición, John Wiley & Sons, England, **1988**, capítulo 1, páginas 19-22 (véase página 4).
- [10] F. W. Sears y G. L. Salinger, *Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley Publishing Company, United States of America, **1982**, capítulo 9, páginas 250-271 (véase página 4).
- [16] L. Rondoni, *Dynamics of Dissipation, volumen 597*, (edición: P. Garbaczewski y R. Olkiewicz), Available at Lecture Notes in Physics, Springer, Germany, **2002**, capítulo 3, páginas 35-61 (véase página 5).
- [17] K. Sekimoto, *Stochastic Energetics*, Available at Lecture Notes in Physics, Springer, Berlin Heidelberg, **2010** (véase página 6).
- [20] T. L. Hill, *Thermodynamics of Small Systems*, Dover Publications, INC., New York, **1994** (véase página 6).

- [21] D. Bedeaux, S. Kjelstrup y S. K. Schnell, *Nanothermodynamics. General Theory*, 1.<sup>a</sup> edición, PoreLab, Center of Excellence, Noruega, **2020** (véase página 6).
- [22] W. Greiner, *Classical Mechanics: Point Particles and Relativity*, 1.<sup>a</sup> edición, Springer, United States of America, **2004** (véase página 11).
- [23] H. Goldstein, *Classical Mechanics*, 2.<sup>a</sup> edición, Addison–Wesley Publishing Company, United States of America, **1981**, capítulo 2, páginas 35-54 (véanse páginas 14, 20).
- [24] S. T. Thornton y J. B. Marion, *Classical Dynamics of Particles and Systems*, 5.<sup>a</sup> edición, Thomson Brools/Cole, United States of America, **2003**, capítulo 7 (véanse páginas 15, 16).
- [29] D. G. Zill, *Differential Equations with Boundary-Value Problems*, 9.<sup>a</sup> edición, Cengage Learning, United States of America, **2016**, capítulo 4, páginas 159-165 (véase página 26).
- [30] R. Zwanzig, *Nonequilibrium Statistical Mechanics*, 3.<sup>a</sup> edición, Oxford University Press, United States of America, **2016**, capítulo 1, páginas 21-24 (véase página 26).
- [31] S. J. Blundell y K. M. Blundell, *Concepts in Thermal Physics*, 1.<sup>a</sup> edición, Oxford University Press, United Kingdom, **2006**, capítulo 24, páginas 265-266 (véase página 29).
- [33] M. P. Allen y D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, 2.<sup>a</sup> edición, Oxford University Press, United Kingdom, **2017**, capítulo 2, páginas 62-66 (véanse páginas 31, 40).
- [36] M. Alonso y E. J. Finn, *Fundamental University Physics: Mechanics, volumen 1*, Addison-Wesley Series in Physics, United States of America, **1967**, capítulo 9, páginas 247-248 (véase página 41).
- [49] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 7.<sup>a</sup> edición, Pearson, United States of America, **2014**, capítulo 13, páginas 344-397 (véase página 56).
- [50] W. Koch y M. C. Holthausen, *A Chemists Guide to Density Functional Theory*, 2.<sup>a</sup> edición, Wiley-VCH, Federal Republic of Germany, **2001**, capítulo 6, páginas 65-91 (véase página 58).
- [51] H. E. Sauceda, S. Chmiela, I. Poltavsky, K.-R. Müller y A. Tkatchenko, *Machine Learning Meets Quantum Physics, volumen 968*, (edición: K.-R. Müller y A. Tkatchenko), Available at Lecture Notes in Physics, Springer, Switzerland, **2020**, capítulo 14, páginas 277-307 (véase página 58).

- [65] A. H. Harvey, *Thermodynamic Properties of Water: Tabulation from the IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use*, NIST Publications, United States of America, **1998**, página 16 (véase página 84).
- [66] J. M. Smith, H. C. V. Ness, M. M. Abbott y M. T. Swihart, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 8.<sup>a</sup> edición, McGraw-Hill, United States of America, **2018**, capítulo E, páginas 680-682 (véase página 85).



## Índice alfabético

### B

Balance de energía.....	44
Barostátos .....	5

### C

Calor .....	43
<i>V</i> y <i>P</i> constantes.....	83
Capacidad calorífica	
a presión constante.....	73
a volumen constante.....	69
Ciclo termodinámico.....	75
Coefficiente de	
compresibilidad isotérmica .	75
expansión térmica.....	74
Coefficientes	
energéticos.....	68
mecánicos.....	74
Coordenadas generalizadas .....	19
Curva calórica .....	69

### D

Densidad de partículas.....	38
Dipolos eléctricos.....	55
Distribución Gaussiana .....	35

### E

Ecuación de	
Euler-Lagrange .....	14, 26
Langevin.....	30
Newton.....	31
Ecuación de Vinet.....	47
Energía	
cinética .....	2, 12
de confinamiento.....	45, 66
dispersión .....	59
intercambio .....	58
interna .....	3, 45
mecánica .....	41
no mecánica.....	3
parametrización.....	46
potencial .....	2, 13
total.....	44
Energía libre	
de Gibbs.....	79
de Helmholtz.....	78
Entalpía .....	70
Entropía .....	77

### F

Formulación	
Hamiltoniana.....	15

Lagrangiana.....	14	contenedor partículas confina- das.....	52
Newtoniana.....	11	contenedor tipo fullereno ...	51
Fuerza total.....	11	partículas confinadas.....	54
Fuerzas		Presión.....	48
conservativas ...	12, 15, 19, 20	de referencia.....	49
externas.....	11, 41	del sistema confinado.....	49
internas.....	11, 41	dinámica.....	48
no conservativas.....	42	estática.....	48
Función de Distribución Radial..	64	mecánica.....	48
Función de onda electrónica....	56	térmica.....	48
<b>H</b>			
Hamiltoniano.....	17	Principio	
Hamiltoniano electrónico.....	56	conservación de energía mecá- nica.....	2
<b>I</b>			
Interpolación lineal.....	85	Proceso	
doble.....	85	de calentamiento.....	69
simple.....	85	de compresión isotérmica ...	71
<b>L</b>			
Lagrangiano.....	14, 20	Promedios	
<b>M</b>			
Mecánica estadística.....	4	estadísticos.....	40
Modelo de Debye.....	29	temporales.....	40
Momento generalizado.....	16	<b>R</b>	
Método de Velocity-Verlet.....	31	Radio de confinamiento.....	38
ajustado.....	31, 33	<b>S</b>	
<b>P</b>			
Partículas		Serie de Taylor.....	24, 32
confinadas.....	18	Sistema aislado.....	14, 18
del baño térmico.....	18	<b>T</b>	
del contenedor.....	18	Tablas termodinámicas.....	84
ficticias.....	5	Temperatura	
Potenciales de interacción.....	51	del baño térmico.....	30
		estadística.....	39
		estocástica.....	40
		mecánica.....	39
		verlet.....	63
		Teoría	
		cinética.....	4

---

de Boltzmann.....	4
Teoría del Funcional de la Densidad	
57	
Termodinámica estocástica.....	6
Termostatos.....	5
Trabajo	
desordenado.....	43
externo.....	13
interno.....	13, 42
ordenado.....	42
Tratamiento cuántico.....	56, 79
Trayectorias de dinámica.....	35
Término	
de fricción.....	30
estocástico.....	30

V

Volumen de confinamiento.....	38
-------------------------------	----

