



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA  
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**DINÁMICA MOLECULAR  
DEL SISTEMA  
TRIBLOCK JANUS INVERSO**

Tesis que presenta:  
**Javier Ortiz Torres**  
Para obtener el grado de  
**Maestro en ciencias(Física)**

**Asesores:** José Antonio Moreno Razo

**Jurado calificador:**

Presidente: Dr. Gustavo Adolfo Chapela Castañares  
Secretario: Dr. José Antonio Moreno Razo  
Vocal: Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa

*Gustavo Adolfo Chapela Castañares*  
*J. Quintana Hinojosa*  
*J. Antonio Moreno Razo*

México, D.F. Junio 2015



---

# Índice general

---

<b>Índice general</b>	<b>I</b>
<b>Lista de símbolos</b>	<b>III</b>
<b>1 Marco Teórico</b>	<b>1</b>
1.1 Introducción . . . . .	1
1.2 Coordenadas generalizadas . . . . .	1
1.3 Dinámica de Lagrange . . . . .	3
1.4 Dinámica de Hamilton . . . . .	6
1.5 Elementos básicos de física estadística . . . . .	8
1.6 Teorema de Liouville y sus consecuencias . . . . .	9
1.7 Ensembles de uso común . . . . .	12
1.8 Teorema de equipartición de la energía . . . . .	13
1.9 Hipótesis ergódica . . . . .	16
<b>2 Metodología</b>	<b>17</b>
2.1 Dinámica molecular . . . . .	17
2.2 Fuerza y potencial de interacción . . . . .	18
2.2.1 Modelos de potencial . . . . .	19
2.2.2 Potenciales intermoleculares . . . . .	20
2.2.3 Potenciales intramoleculares . . . . .	26
2.3 Radio de corte y lista de vecinos . . . . .	29
2.4 Condiciones periódicas y mínima imagen . . . . .	33
2.5 Configuración inicial . . . . .	36
2.5.1 Posiciones iniciales . . . . .	36
2.5.2 Velocidades iniciales . . . . .	37
2.6 Integradores moleculares . . . . .	39
2.6.1 Algoritmo Euler . . . . .	40
2.6.2 Algoritmo Leap-Frog . . . . .	41

2.6.3	Algoritmo de Verlet . . . . .	41
2.6.4	Algoritmo velocity-Verlet . . . . .	42
2.7	Unidades reducidas . . . . .	44
2.8	Propiedades termodinámicas . . . . .	46
2.8.1	Energía . . . . .	46
2.8.2	Temperatura . . . . .	46
2.8.3	Presión . . . . .	47
2.8.4	Calores específicos . . . . .	49
2.8.5	Función de distribución radial . . . . .	50
2.8.6	Parámetro de orden . . . . .	51
2.9	Termostato de Nosé-Hoover . . . . .	54
<b>3</b>	<b>Análisis y Resultados</b>	<b>57</b>
3.1	Modelo . . . . .	57
3.2	Potencial de interacción . . . . .	57
3.3	Cubrimiento . . . . .	58
<b>4</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>73</b>
	<b>Apendice A: Propiedades Termodinámicas</b>	<b>79</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>80</b>

---

## Lista de símbolos

---

### Mayúsculas

- $\mathbf{F}_i$  — Fuerza  
 $\mathbf{G}_i$  — Güerza  
 $I$  — Momento de inercia  
 $E$  — Energía total  
 $N$  — Número de partículas  
 $V$  — Volumen  
 $P$  — Presión  
 $T$  — Temperatura

### Minúsculas

- $r, r_{ij}$  — Distancia relativa  
 $m$  — Masa  
 $n$  — Grados de libertad

### Letras griegas y garigoleadas

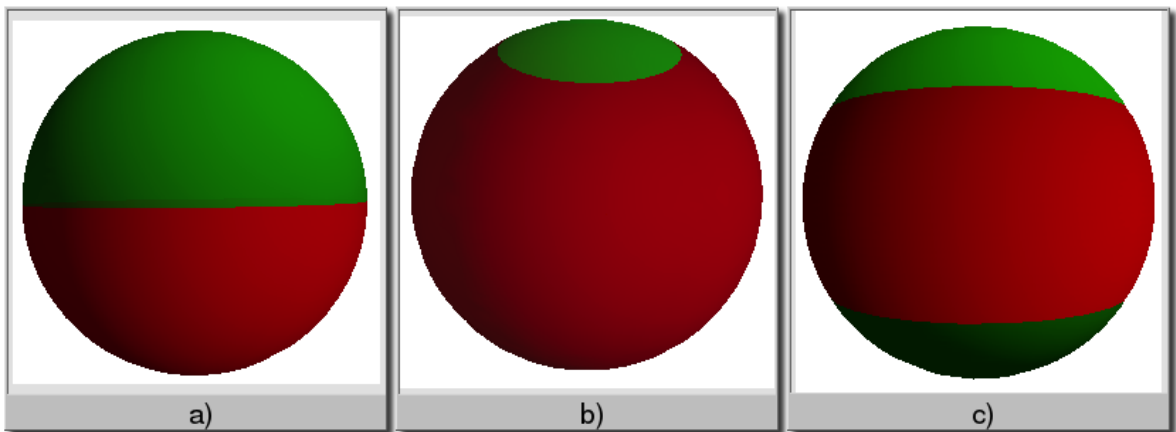
- $\kappa_B$  — Constante de Boltzmann  
 $\sigma$  — Diámetro molecular  
 $\epsilon$  — Energía mínima de potencial  
 $\rho$  — Densidad  
 $\Delta$  — Alcance  
 $\mathcal{H}$  — Función hamiltoniana o Hamiltoniano  
 $\mathcal{L}$  — Función lagrangiana o Lagrangeano  
 $\mathcal{K}$  — Energía cinética  
 $\mathcal{V}$  — Energía potencial  
 $\mathcal{T}$  — Temperatura instantanea  
 $\mathcal{P}$  — Presión instantanea  
 $\mathcal{W}$  — Virial molecular

---

## Resumen

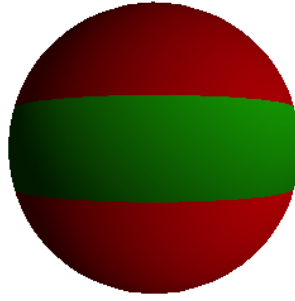
---

El diseño inteligente de partículas decoradas con parches atractivos en la superficie ha abierto un mundo de nuevas posibilidades para obtener nuevos materiales con diversas aplicaciones. Recientemente, se han sintetizado partículas con interacción hemisférica (partículas Janus), partículas con un solo parche, partículas con dos parches (partículas Triblock Janus), etc. Predecir el tipo de estructura formada por este tipo de partículas ha sido un tema de investigación muy activo en los últimos años. Se han observado gran variedad de estructuras, incluyendo micelas, lamelas, vesículas, cadenas tipo gusano, bicapas, etc.



**Figura 1:** Bloques de construcción de sistemas anisótropos: a) partículas Janus, b) partículas con un parche, c) partículas Triblock Janus. El rojo representa la parte repulsiva y el verde la región atractiva de interacción.

En esta tesis se estudió el sistema *Triblock Janus inverso*. Este sistema es modelado usando partículas esféricas con dos parches repulsivos en los polos y una banda atractiva en la parte media, ver figura 2. La palabra *inverso* enfatiza la diferencia que hay con el sistema Triblock Janus convencional estudiado por F. Romano y F. Sciortino [1], en el cual la banda es repulsiva y los parches atractivos.



**Figura 2:** Sistema Triblock Janus inverso. La banda media representa la región atractiva.

En el capítulo uno se exponen los resultados de la mecánica estadística que se utilizan con mayor frecuencia en las simulaciones computacionales. Una discusión completa de este tema está disponible en [2–7]. En el capítulo dos se aborda la metodología empleada por las simulaciones hechas con dinámica molecular. En el capítulo tres se discute el modelo y los resultados obtenidos. Por último, en el capítulo cuatro se explican las ventajas que tiene el potencial simulado sobre potenciales discontinuos. Se indican las posibles aplicaciones del modelo y el trabajo a futuro o perspectivas que se persiguen.

Para caracterizar el sistema se construyeron tres diagramas de fase con diferentes recubrimientos de banda. Debido a la interacción atractiva con la banda media, las estructuras formadas por el sistema Triblock Janus inverso son estructuras lamelares que se extienden o se cierran dependiendo de la densidad y del recubrimiento de banda. A densidades altas y temperaturas bajas el sistema cristaliza en un sólido FCC de diferentes densidades o empaquetamientos.

## Marco Teórico

---

### 1.1. Introducción

La experiencia ha demostrado que, cuando sea posible despreciar los efectos relativistas, el movimiento de una partícula dentro de un sistema de referencia inercial queda correctamente descrito por las leyes de movimiento de Newton. Cuando suceda que la partícula no haya de ejecutar un movimiento complicado y se utilicen coordenadas rectangulares para describirlo, generalmente las ecuaciones de movimiento serán relativamente sencillas; ahora bien, si no se verifica ninguna de estas condiciones, las ecuaciones pueden hacerse bastante complicadas y difíciles de manejar. Así, por ejemplo, cuando una partícula está limitada a moverse sobre la superficie de una esfera, las ecuaciones de movimiento se obtienen proyectando la segunda ley sobre dicha superficie. Más aún, cuando una partícula está limitada a moverse sobre una superficie dada, deben existir ciertas fuerzas (llamadas de ligadura) que mantengan la partícula en contacto con dicha superficie. En realidad, puede haber casos especiales en que sea difícil, e incluso imposible, obtener la expresión explícita de las fuerzas de ligadura. No obstante, al resolver un problema aplicando las leyes de Newton es necesario conocer la totalidad de las fuerzas, ya que la cantidad  $\mathbf{F}_{neto}$ , que aparece en la segunda ley, es la fuerza resultante que actúa sobre el sistema. Con el fin de soslayar algunas de las dificultades de índole práctico que aparecen al aplicar las leyes de Newton a ciertos problemas, se han desarrollado otros procedimientos que abordaremos a continuación.

### 1.2. Coordenadas generalizadas

Consideremos un sistema mecánico compuesto por  $N$  partículas, algunas de las cuales podrán estar unidas entre sí formando cuerpos rígidos. Para dejar especificado



el estado de un sistema como éste en un instante dado serán necesarios  $N$  vectores de posición y, como cada uno de ellos está compuesto por una terna de números, deberán darse  $3N$  cantidades para describir las posiciones de todas las partículas. Cuando existan ecuaciones de restricción que relacionen algunas de estas coordenadas con otras, las  $3N$  coordenadas no serán independientes entre sí. Ocurre que, si existen  $M$  ecuaciones de ligadura, el número de coordenadas independientes será  $3N - M$ , se dirá entonces que el sistema posee  $n = 3N - M$  *grados de libertad*.

Es importante observar que cuando en un caso determinado se necesiten  $n$  coordenadas, no será necesario elegir precisamente  $n$  coordenadas rectangulares, o ni siquiera coordenadas curvilíneas (esféricas, cilíndricas, etc.); basta con elegir  $n$  parámetros cualesquiera, mientras definan completamente el estado del sistema. Ni siquiera es preciso que estas  $n$  cantidades tengan dimensiones de longitud y, según sea la naturaleza del problema en cada caso, puede ser mas conveniente que algunos de los parámetros tengan dimensiones de energía, algunos de longitud cuadrada, otros adimensionales, etc.

La expresión sistema de *coordenadas generalizadas* designa todo conjunto de cantidades que dejen completamente especificado el estado del sistema y es costumbre representarlo por el vector  $q = (q_1, q_2, \dots, q_n)$ . El conjunto de coordenadas generalizadas que puede describir un sistema no es único; en general, existirán muchos conjuntos de cantidades (infinitos de hecho) que dejen especificado el estado de un sistema dado. La prueba final de la conveniencia de un conjunto determinado de coordenadas resultará de que las ecuaciones de movimiento correspondientes sean o no lo bastante sencillas para permitir una interpretación inmediata. Por desgracia, no es posible establecer reglas generales para escoger las coordenadas generalizadas a cada problema particular, por lo que para ello, es preciso adquirir una cierta habilidad mediante la experiencia. Además de las coordenadas generalizadas, podemos definir otro conjunto de cantidades compuesto de las derivadas temporales de  $q$  que por analogía con las coordenadas rectangulares, llamaremos *velocidades generalizadas*  $\dot{q} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n)$ .

### 1.3. Dinámica de Lagrange

Históricamente, las ecuaciones de Lagrange expresadas en coordenadas generalizadas fueron deducidas con anterioridad al *principio de Hamilton* (las ecuaciones de Lagrange, 1788; el principio de Hamilton, 1834). Sin embargo, el procedimiento más directo y formal a través del cual se obtienen las ecuaciones de Lagrange es postulando primero el principio de Hamilton. Una formulación de este tipo ofrece ciertas ventajas; p. ej., puesto que la energía es una magnitud escalar, la lagrangiana de un sistema será invariante respecto a cambios de coordenadas. Con esto, nos es posible pasar del espacio ordinario (en el que las ecuaciones de movimiento pueden ser muy complicadas) a un espacio de configuración elegido de tal forma que dé lugar a una simplificación máxima.

**Principio de Hamilton:** De todas las trayectorias posibles, que puede seguir un sistema dinámico para desplazarse de un punto a otro en un intervalo de tiempo definido, la trayectoria verdaderamente seguida es aquella que hace mínima la integral de acción  $S$ ,

$$S = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(q, \dot{q}; t) dt \quad (1.1)$$

donde  $\mathcal{L} = \mathcal{K} - \mathcal{V}$  es la función **lagrangiana** del sistema.

En términos del análisis variacional, el principio de Hamilton se expresa como

$$\delta S = \delta \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(q, \dot{q}; t) dt = 0 \quad (1.2)$$

esta condición impone únicamente que  $\mathcal{L}$  sea un *extremal*, no un mínimo necesariamente, sin embargo, en la mayoría de los sistemas físicos la ecuación (1.2) representa la condición de mínimo.

Al sustituir  $q_i(t)$  por el conjunto de funciones vecinas  $q_i(t, \alpha) = q_i(t, 0) + \alpha \eta_i(t)$  la integral de acción  $S$  pasa a ser función del parámetro  $\alpha$ :

$$S(\alpha) = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(q(\alpha, t), \dot{q}(\alpha, t); t) \quad (1.3)$$

Las funciones  $\eta_i$ , son funciones de  $t$  con primeras derivadas continuas que han de anularse en  $t_1$  y  $t_2$ . Para que la integral de acción presente un valor *estacionario* ha de cumplirse la condición

$$\frac{\partial S(\alpha)}{\partial \alpha} d\alpha \Big|_{\alpha=0} = 0 \quad (1.4)$$

como los límites de integración son fijos, la derivación afectará únicamente al integrando; por lo tanto,

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha} d\alpha = \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial \alpha} d\alpha \right) dt \quad (1.5)$$

además

$$\frac{\partial q_i}{\partial \alpha} = \eta_i \quad (1.6)$$

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial \alpha} = \frac{d\eta_i}{dt} \quad (1.7)$$

con lo que (1.5) se transforma en

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha} d\alpha = \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} \eta_i + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \frac{d\eta_i}{dt} \right) d\alpha dt \quad (1.8)$$

al integrar por partes el segundo miembro del integrando se obtiene:

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} d\eta_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \eta_i \Big|_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) \eta_i dt \quad (1.9)$$

pero el primer término del segundo miembro ha de anularse pues  $\eta_i(t_1) = \eta_i(t_2) = 0$ , por ello la ecuación (1.8) se reduce a

$$\delta S = \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) \right) \eta_i d\alpha dt \quad (1.10)$$

$$= \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) \right) \delta q_i dt \quad (1.11)$$

$$(1.12)$$

como las variables  $q_i$  son independientes, también lo serán las variaciones  $\delta q_i$ . Por tanto,  $\delta S$  será nula si y solo si los coeficientes de  $\delta q_i$  se anulan por separado:

$$\boxed{\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} = 0, \quad i = 1, \dots, n} \quad (1.13)$$

El sistema de ecuaciones (1.13) constituyen lo que en la literatura se conoce como **ecuaciones de Lagrange** para sistemas conservativos. Por otra parte, si el sistema es conservativo y además está sujeto a  $m$  restricciones holónomas  $\phi_1(q, t) = 0, \dots, \phi_m(q, t) = 0$ , entonces, el sistema se resuelve fácilmente usando el método de multiplicadores de Lagrange

$$\boxed{\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} + \sum_{r=1}^m \lambda_r(t) \frac{\partial \phi_r}{\partial q_i} = 0} \quad (1.14)$$

$$\sum_i \frac{\partial \phi_r}{\partial q_i} \delta q_i = 0 \quad (1.15)$$

con  $i = 1, \dots, n$  y  $r = 1, \dots, m$ . La ecuación (1.14) representa  $n$  ecuaciones con  $m + n$  incógnitas, pero como existen también  $m$  ecuaciones de restricción, resulta que (1.14) y (1.15) representan un sistema de  $m + n$  ecuaciones con  $m + n$  incógnitas.

La gran ventaja de la formulación de la mecánica según Lagrange reside en que no es necesario incluir explícitamente las fuerzas de ligadura. Es decir, se hace hincapié en la dinámica del sistema más que en el cálculo de las fuerzas que actúan en cada una de las partes del mismo. No obstante, dado que en ciertas ocasiones puede ocurrir que se desee conocer las fuerzas de restricción será conveniente señalar que los multiplicadores  $\lambda_r(t)$  que aparecen en la ecuación (1.14) son precisamente esas fuerzas. Por último debemos reiterar que la dinámica de Lagrange no es, en modo alguno, una teoría nueva, ya que los resultados obtenidos usando este método han de ser iguales a los que proporcionen las leyes de Newton, cualquiera que sea el sistema mecánico de que se trate; únicamente es diferente el procedimiento seguido para obtener tales resultados.

## 1.4. Dinámica de Hamilton

Las *ecuaciones de Hamilton* son un conjunto de ecuaciones diferenciales de primer orden que se obtienen a partir de las ecuaciones de Lagrange

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} = 0, \quad i = 1, \dots, n \quad (1.16)$$

y de la definición de ímpetus generalizados

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}(q, \dot{q}, t)}{\partial \dot{q}_i} \quad (1.17)$$

si la condición  $\det \left( \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial q_k \partial \dot{q}_i} \right) \neq 0$  se cumple podemos invertir (1.17) y obtener

$$\dot{q}_i = \dot{q}_i(q, p, t) \quad (1.18)$$

Por definición, el **hamiltoniano** o función **hamiltoniana**  $\mathcal{H}$  es

$$\mathcal{H}(q, p, t) = \sum_i \dot{q}_i p_i - \mathcal{L}(q, \dot{q}, t) \quad (1.19)$$

donde  $\dot{q}_i$  ha de eliminarse usando la ecuación (1.18). La diferencial total de  $\mathcal{H}(q, p, t)$  es:

$$d\mathcal{H} = \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \delta q_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \delta p_i + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} \delta t \quad (1.20)$$

y de acuerdo con (1.19)

$$\delta \mathcal{H} = \sum_i \dot{q}_i \delta p_i + \sum_i p_i \delta \dot{q}_i - \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i - \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} \delta q_i - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} \delta t \quad (1.21)$$

$$= \sum_i \left( p_i \delta \dot{q}_i + \dot{q}_i \delta p_i - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} \delta q_i - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} \delta t \quad (1.22)$$

puesto que  $p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}$  y  $\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i}$

$$\delta \mathcal{H} = \sum_i (p_i \delta \dot{q}_i + \dot{q}_i \delta p_i - \dot{p}_i \delta q_i - p_i \delta \dot{q}_i) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} \delta t \quad (1.23)$$

$$\delta \mathcal{H} = \sum_i (-\dot{p}_i \delta q_i + \dot{q}_i \delta p_i) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} \delta t \quad (1.24)$$

al comparar los coeficientes de (1.24) y (1.20)

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \quad (1.25)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \quad (1.26)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} \quad (1.27)$$

Las ecuaciones (1.25) y (1.26) representan un sistema de  $2n$  ecuaciones diferenciales de primer orden que por su aspecto simétrico, se conocen asimismo como *ecuaciones canónicas de movimiento*. La descripción del movimiento mediante estas ecuaciones recibe el nombre de *dinámica de Hamilton*. Para hacer uso de las ecuaciones canónicas en la resolución de un problema, debe formularse primero la hamiltoniana en función de las coordenadas e ímpetus generalizados, lo cual, aunque en ocasiones pueda hacerse directamente, en algunos casos será necesario plantar primero la lagrangeana y después obtener los ímpetus generalizados según (1.17). Entonces, las ecuaciones de movimiento están dadas por las ecuaciones canónicas.

La dinámica de Hamilton no es particularmente superior a la Lagrange en la solución directa de mecánica, la ventaja de este método consiste en el de proporcionar un marco para la extensión teórica de muchos otros campos de la física. En la mecánica clásica constituye la base para desarrollos ulteriores, tales como la teoría de Hamilton-Jacobi y los métodos de perturbaciones. Fuera de la mecánica clásica, la formulación de Hamilton proporciona gran parte del lenguaje con el cual se construye la mecánica estadística y la mecánica cuántica hoy en día.

## 1.5. Elementos básicos de física estadística

En el marco de la física estadística, el *microestado* de un sistema en cualquier instante  $t$  queda definido al especificar las posiciones  $q$  y los momentos  $p$  instantáneos de todas las partículas que constituyen el sistema. Por tanto, si  $N$  es el número de partículas del sistema, la definición de un microestado requiere de la especificación de  $3N$  coordenadas de posición y  $3N$  coordenadas de momentos. Geométricamente el conjunto de puntos, pueden considerarse como puntos en un espacio de  $6N$  dimensiones llamado espacio fase. Cada punto en este espacio representa al sistema y su evolución es dictada por las ecuaciones de movimiento

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}(q, p, t)}{\partial p_i} \quad (1.28)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}(q, p, t)}{\partial q_i} \quad (1.29)$$

Para determinar el número de microestados correspondientes al sistema, recurrimos al concepto de *ensamble* esto es un conjunto muy grande de copias idénticas del sistema considerado. En el espacio fase esta representación consistirá de un gran número de puntos, uno por cada miembro del ensamble, todos dentro de una región permitida del espacio fase.

Ahora bien, conforme el tiempo transcurre, el conjunto de coordenadas  $(q, p)$  experimentan un cambio continuo. Consecuentemente, nuestro punto representativo traza una trayectoria cuya dirección en todo momento  $t$ , esta definida por la velocidad  $\mathbf{v} = (\dot{q}, \dot{p})$  que a su vez están dadas por las ecuaciones de movimiento. No es difícil percatarse que la trayectoria de un punto representativo se encuentre limitada a cierta región del espacio fase, esto es, debido a que un volumen finito  $V$  limita directamente los valores de las coordenadas  $q$ , mientras que una energía finita  $E$  limita el valor de ambos  $q$  y  $p$  (mediante el hamiltoniano  $\mathcal{H}(q, p)$ ). El panorama general de este movimiento posee algunas características importantes que se ilustran mejor en términos de lo que llamamos *función de densidad*  $\rho = \rho(q, p; t)$ . Esta función es tal que, en todo momento  $t$ , el

número de puntos representativos  $d\mathcal{N}$  dentro del elemento de volumen  $d\omega = d^{3N}q d^{3N}p$  es

$$d\mathcal{N} = \rho(q, p; t) d\omega. \quad (1.30)$$

En consecuencia el promedio de una propiedad física  $\langle A(p, q) \rangle$  será

$$\langle A(p, q) \rangle = \frac{\int A(q, p) \rho(q, p; t) d\omega}{\int \rho(q, p, t) d\omega} \quad (1.31)$$

$$(1.32)$$

nótese que, en general, el promedio  $\langle A(p, q) \rangle$  será función del tiempo. Las propiedades de un ensamble serán estacionarias cuando  $\rho$  no dependa explícitamente del tiempo, esto es

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (1.33)$$

naturalmente un ensamble con dicha característica representa un sistema en *equilibrio*.

## 1.6. Teorema de Liouville y sus consecuencias

Para determinar bajo que circunstancias se cumple (1.33), tenemos que realizar un estudio más detallado de la dinámica de puntos del espacio fase. Sean  $\omega$  el volumen y  $\sigma$  la superficie de alguna región relevante del espacio fase. La variación temporal del número de puntos dentro  $\omega$  será:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \rho d\omega, \quad (1.34)$$

donde  $d\omega = d^{3N}p d^{3N}q$ . Por otra parte, el número de puntos que cruzan la superficie  $\sigma$  es:

$$\int_{\sigma} \rho (\mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{n}}) d\sigma; \quad (1.35)$$

aquí,  $\mathbf{v}$  es la velocidad de cada punto y  $\hat{\mathbf{n}}$  es la normal exterior al elemento de superficie  $d\sigma$ . Por el teorema de la divergencia (1.35), puede escribirse como

$$\int_{\omega} \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) d\omega; \quad (1.36)$$



por supuesto, aquí la operación divergencia significa lo siguiente:

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \equiv \sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho q_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho p_i) \right\}. \quad (1.37)$$

En ausencia de fuentes y sumideros el número total de puntos debe conservarse, por (1.34) y (1.36) tenemos

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \rho d\omega = - \int_{\omega} \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) d\omega, \quad (1.38)$$

esto es,

$$\int_{\omega} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \right\} d\omega = 0. \quad (1.39)$$

Puesto que  $\omega$  es arbitrario la condición necesaria y suficiente para que (1.39) se nule es

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (1.40)$$

desarrollando el operador divergencia, obtenemos

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \rho \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0. \quad (1.41)$$

El tercer término de (1.41) debe anularse porque, de las ecuaciones de movimiento, tenemos para toda  $i$ ,

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 \mathcal{H}(q_i, p_i)}{\partial q_i \partial p_i} \equiv \frac{\partial^2 \mathcal{H}(q_i, p_i)}{\partial p_i \partial q_i} = - \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}. \quad (1.42)$$

Ademas, ya que  $\rho = \rho(q_i, p_i; t)$ , los términos restantes en (1.41) pueden conbinarse en una derivada total de  $\rho$ , con el resultado de que

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, \mathcal{H}]. \quad (1.43)$$

La ecuación (1.43) encarna el llamado *teorema de Liouville*[8]. Deacuerdo con este teorema, la densidad local de puntos representativos, visto por un observador en un sistema lagrangiano, permanece constante con el tiempo. Por lo tanto, el enjambre de

puntos del espacio fase se mueven de la misma forma que un fluido real incompresible.

Debemos hacer una distinción entre las ecuaciones (1.43) y (1.33) . Puesto que (1.43) se obtiene de principios básicos de la mecánica (1.33) es solo un requerimiento para el equilibrio, que en algunos casos puede o no satisfacerse. La condición que asegura simultáneamente la validez de ambas ecuaciones es

$$[\rho, \mathcal{H}] = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0 \quad (1.44)$$

Una manera en la que (1.44) se satisface es asumir que  $\rho$ , que ya hemos supuesto no depende explícitamente del tiempo, tampoco depende de las coordenadas, en cuyo caso tendremos

$$\rho(q, p) = \text{const.} \quad (1.45)$$

Físicamente, esta elección corresponde a un ensamble en el que en todo momento, sus miembros se encuentran distribuidos uniformemente sobre todos sus posibles microestados. En este caso la ecuación (1.31) se reduce

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\omega} \int_{\omega} A(q, p) d\omega \quad (1.46)$$

Claramente, en este caso, cualquier miembro del ensamble tiene la misma probabilidad de encontrarse en alguno de los microestados accesibles al sistema. Esta afirmación usualmente es referida como el *postulado de probabilidades a priori*. Otra forma de satisfacer (1.44) es suponer que  $\rho$  depende explícitamente del hamiltoniano  $\mathcal{H}$ , es decir

$$\rho(q, p) = \rho[\mathcal{H}(q, p)]; \quad (1.47)$$

con esta dependencia la ecuación (1.44) se satisface idénticamente. La ecuación (1.47) provee el tipo de funciones de densidad en las que el ensamble de un sistema será estacionario.

## 1.7. Ensamblés de uso común

Es usual escribir la función de densidad  $\rho(q, p)$  en términos de una función de peso  $f_{ens}(q, p)$ , que satisface las siguientes ecuaciones

$$\rho_{ens}(q, p) = Q_{ens}^{-1} f_{ens}(q, p) \quad (1.48)$$

$$Q_{ens} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\omega f_{ens}(q, p) \quad (1.49)$$

el factor de normalización  $Q_{ens}$  es llamado *suma sobre estados* o *función de partición* del sistema. Así, el valor promedio de cualquier variable dinámica  $A(q, p)$  será:

$$\langle A \rangle_{ens} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\omega A(q, p) \rho_{ens}(q, p) \quad (1.50)$$

$$(1.51)$$

La conexión con la termodinámica clásica se hace a través de los potenciales termodinámicos  $\psi_{ens}$  pues

$$\psi_{ens} = -\ln Q_{ens}. \quad (1.52)$$

Las ecuaciones (1.48)-(1.51) son de gran importancia para el estudio y la obtención de muchas de las propiedades físicas de un sistema partículas clásicas, por ello, escribimos cada una de ellas en los ensambles más usados en física estadística:

Ensamble microcanónico(NVE):

$$\rho_{NVE} = Q_{NVE}^{-1} \delta(\mathcal{H}(q, p) - E) \quad (1.53)$$

$$Q_{NVE} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\omega \delta(\mathcal{H}(q, p) - E) \quad (1.54)$$

$$\langle A \rangle = Q_{NVE}^{-1} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\omega A(q, p) \delta(\mathcal{H}(q, p) - E) \quad (1.55)$$

$$-S/\kappa_B = -\ln Q_{NVE} \quad (1.56)$$

Ensamble canónico (NVT):

$$\rho_{NVT} = Q_{NVT}^{-1} \exp(-\mathcal{H}(q, p)/\kappa_B T) \quad (1.57)$$

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\omega \exp(-\mathcal{H}(q, p)/\kappa_B T) \quad (1.58)$$

$$\langle A \rangle = Q_{NVT}^{-1} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\omega A(q, p) \exp(-\mathcal{H}(q, p)/\kappa_B T) \quad (1.59)$$

$$A/\kappa_B T = -\ln Q_{NVT} \quad (1.60)$$

Ensamble isobárico-isotérmico (NPT):

$$\rho_{NPT} = Q_{NPT}^{-1} \exp(-(\mathcal{H}(q, p) + PV)/\kappa_B T) \quad (1.61)$$

$$Q_{NPT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{V_0} \int dV \int d\omega \exp(-(\mathcal{H}(q, p) + PV)/\kappa_B T) \quad (1.62)$$

$$\langle A \rangle = Q_{NPT}^{-1} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\omega A(q, p) \exp(-(\mathcal{H}(q, p) + PV)/\kappa_B T) \quad (1.63)$$

$$G/\kappa_B T = -\ln Q_{NPT} \quad (1.64)$$

Ensamble grancanónico ( $\mu$ VT):

$$\rho_{\mu VT} = Q_{\mu VT}^{-1} \exp(-(\mathcal{H}(q, p) - \mu N)/\kappa_B T) \quad (1.65)$$

$$Q_{\mu VT} = \sum_N \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \exp\left(\frac{\mu N}{\kappa_B T}\right) \int d\omega \exp(-\mathcal{H}(q, p)/\kappa_B T) \quad (1.66)$$

$$\langle A \rangle = \sum_N \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\omega A(q, p) \exp(-\mathcal{H}(q, p)/\kappa_B T) \quad (1.67)$$

$$-PV/\kappa_B T = -\ln Q_{\mu VT} \quad (1.68)$$

## 1.8. Teorema de equipartición de la energía

Para derivar el teorema de equipartición de la energía, determinaremos el valor de espectación de la cantidad  $x_i(\partial\mathcal{H}/\partial x_j)$ , donde  $\mathcal{H}(q, p)$  es el hamiltoniano de un sistema clásico mientras que  $x_i$  y  $x_j$  son dos de las  $6N$  coordenadas generalizadas  $(q, p)$  del ensamble canónico. En este ensamble el valor de espectación será

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{\int x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} e^{-\beta \mathcal{H}} d\omega}{\int e^{-\beta \mathcal{H}} d\omega} \quad (1.69)$$

$$= \frac{\int x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} e^{-\beta \mathcal{H}} d\omega_1 d\omega_2 \dots d\omega_j \dots d\omega_{n-1} d\omega_n}{\int e^{-\beta \mathcal{H}} d\omega} \quad (1.70)$$

$$= \frac{\int x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} e^{-\beta \mathcal{H}} d\omega_1 d\omega_2 \dots (dx_j dy_j dz_j dp_{x_j} dp_{y_j} dp_{z_j}) \dots d\omega_{n-1} d\omega_n}{\int e^{-\beta \mathcal{H}} d\omega}$$

Integrando el numerador por partes respecto a  $x_j$  tendremos

$$\begin{aligned} \int x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} e^{-\beta \mathcal{H}} d\omega &= \int \int_{(x_j)_1}^{(x_j)_2} x_i d_j \left( -\frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{\beta} \right) d\omega_* \\ &= \int \left[ -\frac{1}{\beta} x_i e^{-\beta \mathcal{H}} \Big|_{(x_j)_1}^{(x_j)_2} + \frac{1}{\beta} \int_{(x_j)_1}^{(x_j)_2} \frac{\partial x_i}{\partial x_j} e^{-\beta \mathcal{H}} dx_j \right] d\omega_* \end{aligned} \quad (1.71)$$

aquí,  $(x_j)_1, (x_j)_2$  son los valores extremos de la coordenada  $x_j$ , mientras que  $d\omega_*$  denota la diferencial de volumen que no contiene a  $dx_j$ . La parte integrada desaparece pues cuando  $x_j$  toma su valor extremo el hamiltoniano del sistema sea hace infinito. El factor  $\left( \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \right)$  sale de la integral y se convierte en una delta de Kronecker  $\delta_{ij}$ . Por tanto

$$\int x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} e^{-\beta \mathcal{H}} d\omega = \frac{1}{\beta} \delta_{ij} \int e^{-\beta \mathcal{H}} d\omega. \quad (1.72)$$

Sustituyendo (1.72) en (1.69) obtenemos

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} \kappa_B T, \quad (1.73)$$

resultado completamente independiente de la funcionalidad de  $\mathcal{H}$ . Cuando  $x_i = x_j = p_i$ , la ecuación (1.73) toma la forma

$$\left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\rangle = \langle p_i \dot{q}_i \rangle = \kappa_B T, \quad (1.74)$$

mientras que si  $x_i = x_j = q_i$ , se transforma

$$\left\langle q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\rangle = - \langle q_i \dot{p}_i \rangle = \kappa_B T. \quad (1.75)$$

Sumando desde  $i = 1$  hasta  $3N$ ,

$$\left\langle \sum_i p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle \sum_i p_i \dot{q}_i \right\rangle = 3N \kappa_B T \quad (1.76)$$

$$\left\langle \sum_i q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\rangle = - \left\langle \sum_i q_i \dot{p}_i \right\rangle = 3N \kappa_B T \quad (1.77)$$

En algunas ocasiones, el hamiltoniano será una función cuadrática de las coordenadas y podremos escribirlo como

$$\mathcal{H} = \sum_j A_j P_j^2 + \sum_j B_j Q_j^2, \quad (1.78)$$

donde  $P_j$  y  $Q_j$  son las coordenadas canónicas conjugadas mientras que  $A_j$  y  $B_j$  son constantes características del problema. Para tales sistemas, tendremos

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_j \left( P_j \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P_j} + Q_j \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial Q_j} \right); \quad (1.79)$$

de acuerdo con las ecuaciones (1.74) y (1.75),

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \frac{1}{2} n \kappa_B T, \quad (1.80)$$

donde  $n$  es el número de coeficientes no nulos de la expresión (1.79). La ecuación (1.77) por otra parte, encarna el famoso *teorema virial*[9]. La cantidad  $\langle \sum_i q_i \dot{p}_i \rangle$ , es comunmente llamada el *virial* del sistema y se denota con el símbolo  $\mathcal{W}$ . El teorema virial afirma entonces que

$$\mathcal{W} = -3N \kappa_B T. \quad (1.81)$$

## 1.9. Hipótesis ergódica

Consideremos por ahora un punto arbitrario  $(q, p)$  del espacio fase y supongamos que podemos escribir el valor instantaneo de alguna propiedad  $f(q, p)$  del sistema. El sistema evoluciona con el tiempo de manera que  $f(q, p)$  cambia continuamente. Es razonable, asumir que el observable experimental  $f_{obs}$  es realmente un promedio temporal calculado en un intervalo de tiempo muy grande, es decir

$$f_{obs} = \langle f(q, p) \rangle_{time} = \lim_{t_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} f(q, p) dt, \quad (1.82)$$

si en lugar de promediar sobre el tiempo lo hacemos sobre el ensamble, tendremos

$$f_{ens} = \langle f(p, q) \rangle_{ens} = \frac{\int f(q, p) \rho(q, p, t) d^{3N} q d^{3N} p}{\int \rho(q, p, t) d^{3N} q d^{3N} p}. \quad (1.83)$$

La *hipótesis ergódica*, por otra parte, establece que para un sistema en equilibrio ambos promedios han de ser los mismo,  $f_{ens} = f_{obs}$ .

En simulaciones hechas con DM se realizan mediciones semejantes

$$f_{obs} = \langle f(p, q) \rangle_{time} = \frac{1}{\tau_{obs}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{obs}} f(\tau) \quad (1.84)$$

$$f_{ens} = \langle f(p, q) \rangle_{ens} = \frac{1}{M} \sum_{\mu=1}^M f_{\mu} \quad (1.85)$$

donde  $M$  es el número de mediciones hechas mientras el sistema evoluciona al equilibrio. Si suponemos que el muestreo es lo suficientemente bueno para capturar el comportamiento típico del sistema, entonces, ambos tipos de promedios serán los mismo.

## Metodología

---

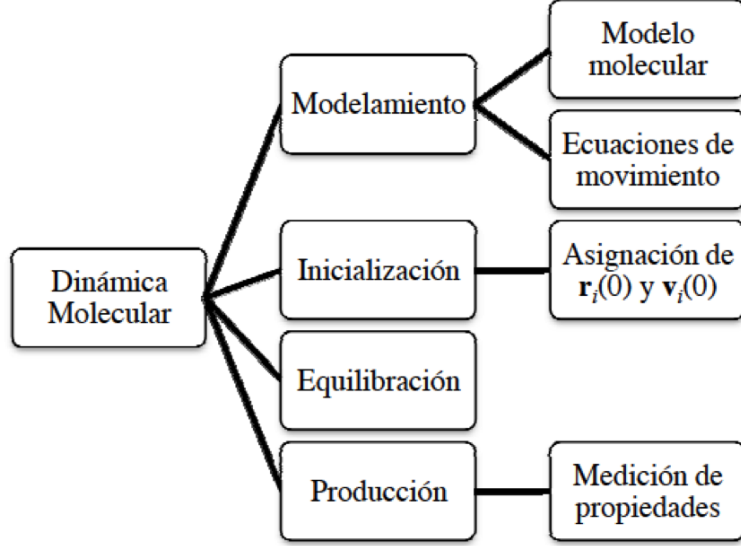
### 2.1. Dinámica molecular

La dinámica molecular es una técnica determinista de simulación computacional que resuelve las ecuaciones de movimiento de un sistema de partículas en un ensamble dado. El primer paso para simular un sistema físico es definir con claridad el modelo que lo representa. Su fundamento está basado en las leyes de la mecánica clásica, mediante las cuales se integran las ecuaciones del movimiento con el fin de generar configuraciones sucesivas, permitiendo obtener así una secuencia temporal de la evolución del sistema.

Una simulación molecular implica tres etapas: inicialización, equilibración y producción:

1. En la primera etapa (inicialización) se asigna las condiciones iniciales de las variables involucradas, tales como posiciones, velocidades, temperatura, volumen, densidad, etc.
2. El propósito de la etapa de equilibración es que el sistema se relaje hasta alcanzar condiciones de equilibrio, es decir, que las propiedades del sistema fluctúen alrededor de un valor constante. Al equilibrar el sistema se está asegurando que el promedio de las propiedades de equilibrio no dependan de las condiciones iniciales.
3. Cuando el sistema ha alcanzado el equilibrio se pueden obtener las propiedades del sistema, a esta etapa de la simulación se le conoce como producción. En esta etapa se realiza promedios temporales sobre todas las configuraciones capturadas durante un tiempo lo suficientemente largo, en general, se estima que debería de ser al menos 10 veces mayor que la escala temporal del proceso a estudiar.





**Figura 2.1:** Pasos que involucra la dinámica molecular

## 2.2. Fuerza y potencial de interacción

El potencial de interacción es la ecuación fundamental de DM ya que define el comportamiento del sistema a simular. La energía potencial  $\mathcal{V}$  se describe en términos de las interacciones de un sistema de  $N$  cuerpos que a primera aproximación pueden considerarse aditivas

$$\mathcal{V} = \sum_i \mathcal{V}_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} \mathcal{V}_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} \mathcal{V}_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (2.1)$$

el primer término  $\mathcal{V}_1(\mathbf{r}_i)$  corresponde a cualquier tipo de potencial externo al sistema de partículas tal como el campo gravitacional o un campo electromagnético,  $\mathcal{V}_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  corresponde a la interacción molecular entre dos cuerpos,  $\mathcal{V}_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$  a la interacción intermolecular de tres cuerpos, etc.

El potencial de tres cuerpos es en parte el resultado de las fuerzas de dispersión, su contribución a la energía potencial total, aunque es pequeña, es importante para lograr una descripción de las propiedades termodinámicas de la materia. Esto es, se ha

demostrado que el uso de potenciales binarios, a partir de cálculos *ab initio*, requiere el cálculo adicional de interacciones de tres cuerpos para lograr predicciones exactas de la coexistencia de fases líquido-vapor. Además, en la fase sólida, a temperaturas menores que la temperatura crítica (subcrítica), su magnitud puede superar la energía cinética de las moléculas. Aún en fase gaseosa, el tercer coeficiente virial teórico de los gases raros, puede diferir hasta en un 50% de su valor experimental si no se incluye la contribución de la interacción de tres cuerpos. A pesar del efecto que tiene el término de tres cuerpos al potencial molecular total, es raro incluirlo en las simulaciones computacionales debido al tiempo requerido para evaluarlo. Normalmente es suficiente considerar el término de interacción en pares si se considera un *potencial efectivo* que incluya el efecto del potencial de tres y más cuerpos, de modo que en ausencia de un potencial externo se tiene

$$\mathcal{V} = \sum_i \sum_{j>i} \mathcal{V}_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (2.2)$$

La fuerza ejercida sobre la partícula  $i$  se obtiene diferenciando el potencial total respecto a la distancia relativa

$$\mathbf{F}_i = \sum_{i \neq j}^N -\frac{\partial \mathcal{V}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}. \quad (2.3)$$

### 2.2.1. Modelos de potencial

Construir un modelo molecular no es una tarea fácil pues hay que considerar que la nube electrónica de una molécula no es esférica, lo cual introduce fuerza de dispersión, fuerzas de inducción, traslapes anisótropos, etc. Estos problemas pueden abordarse utilizando potenciales de interacción semiempíricos que incluyan las diferentes contribuciones moleculares.

En una molécula podemos identificar contribuciones provenientes de interacciones inter e intramoleculares.

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_{inter} + \mathcal{V}_{intra} \quad (2.4)$$

Esta división, que permite atribuirle a cada molécula una energía que le es propia constituye, naturalmente, una aproximación.

### 2.2.2. Potenciales intermoleculares

Las fuerzas intermoleculares quedan definidas por un término de atracción-repulsión para las fuerzas de van der Waals y un término coulombico para las interacciones electrostáticas.

$$\mathcal{V}_{inter} = \mathcal{V}_{electr} + \mathcal{V}_{vanderWaals} \quad (2.5)$$

#### Interacciones electrostáticas

Las energías de interacción por pares producidas por las interacciones electrostáticas entre cargas  $q$ , momentos dipolares  $\mu$  y cuadrupolares  $Q$  entre las moléculas a y b son[10]:

$$\mathcal{V}^{(q,q)}(r) = \frac{q_a q_b}{r} \quad (2.6)$$

$$\mathcal{V}^{(q,\mu)}(r) = -\frac{q_a \mu_b \cos \theta_b}{r^2} \quad (2.7)$$

$$\mathcal{V}^{(q,Q)}(r) = \frac{q_a Q_b (3 \cos^2 \theta_b - 1)}{4r^3} \quad (2.8)$$

$$\mathcal{V}^{(\mu,\mu)}(r) = -\frac{\mu_a \mu_b (2 \cos \theta_a \cos \theta_b - \sin \theta_a \sin \theta_b \cos(\phi_a - \phi_b))}{r^3} \quad (2.9)$$

$$\mathcal{V}^{(\mu,Q)}(r) = \frac{3\mu_a Q_b}{4r^4} [\cos \theta_a (3 \cos^2 \theta_b - 1) - 2 \sin \theta_a \sin \theta_b \cos(\phi_a - \phi_b)] \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{V}^{(Q,Q)}(r) = & \frac{3Q_a Q_b}{16r^5} [1 - 5 \cos 2\theta_a - 5 \cos^2 \theta_b - 15 \cos^2 \theta_a \cos^2 \theta_b \\ & + 2(\sin \theta_a \sin \theta_b \cos(\phi_a - \phi_b) - 4 \cos \theta_a \cos \theta_b)^2] \end{aligned} \quad (2.11)$$

La necesidad de calcular ángulos y funciones trigonométricas se elimina si conside-

ramos las interacciones multipolares promedio[11]

$$\mathcal{V}^{(q,q)}(r) = \frac{q_a q_b}{r} \quad (2.12)$$

$$\mathcal{V}^{(q,\mu)}(r) = -\frac{q_a^2 \mu_b^2}{3kT r^4} \quad (2.13)$$

$$\mathcal{V}^{(q,Q)}(r) = -\frac{q_a^2 Q_b^2}{20kT r^6} \quad (2.14)$$

$$\mathcal{V}^{(\mu,\mu)}(r) = -\frac{\mu_a^2 \mu_b^2}{3kT r^6} \quad (2.15)$$

$$\mathcal{V}^{(\mu,Q)}(r) = -\frac{\mu_a^2 Q_b^2}{kT r^8} \quad (2.16)$$

$$\mathcal{V}^{(Q,Q)}(r) = -\frac{7q_a Q_b}{40kT r^{10}} \quad (2.17)$$

Salvo por interacciones carga-carga, las interacciones multipolares decaen más rápido que  $r^3$ . Consecuentemente, las interacciones de largo alcance no serán un problema cuando se manejen estos potenciales.

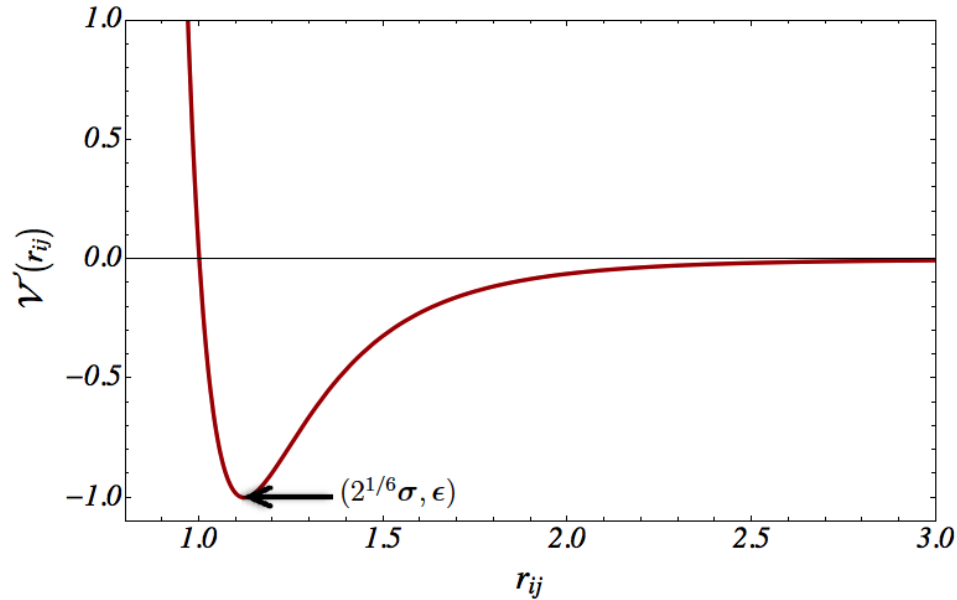
### Interacción de van der Waals

La fuerza electrostática e inductiva son las de mayor importancia cuando alguna de las moléculas posee un momento dipolar permanente. No obstante, existen otras fuerzas que actúan entre las moléculas de un sistema. El conjunto de fuerzas restantes, conocidas como fuerzas de van der Waals, son las responsables de la desviación en el comportamiento de los gases respecto de un sistema ideal. A diferencia de las fuerzas gravitacionales o coulombicas, las fuerzas de van der Waals no son generalmente aditivas, pues la fuerza entre dos moléculas se ve afectada por la presencia de otras moléculas cercanas, de manera que no se pueden sumar simplemente todos los pares potenciales de una molécula para obtener su energía neta de interacción con el resto de moléculas.

Las fuerzas de van der Waals pueden ser repulsivas o atractivas, y la expresión empírica que mejor las describe es el potencial de Lennard-Jones (ver Fig. 2.2):

$$\mathcal{V}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.18)$$

El término  $(\sigma/r)^6$  recoge todas las interacciones atractivas tipo interacciones de dispersión o de London, interacciones de inducción o de Debye e interacciones de Keesom. El término  $(\sigma/r)^{12}$  recoge las interacciones por repulsión del solapamiento de la nube electrónica, acorde al principio de exclusión de Pauli, aunque no existen argumentos teóricos a favor de este término, pues la mecánica cuántica sugiere una ley exponencial.

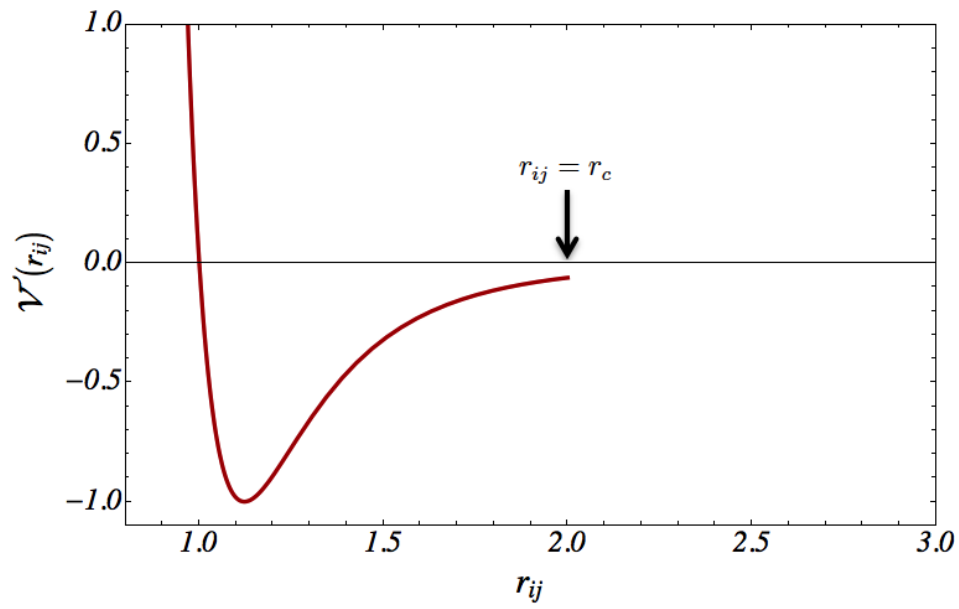


**Figura 2.2:** Representación gráfica del potencial de Lennard-Jones. El mínimo del potencial tiene por coordenadas  $(2^{1/6}\sigma, \epsilon)$ .

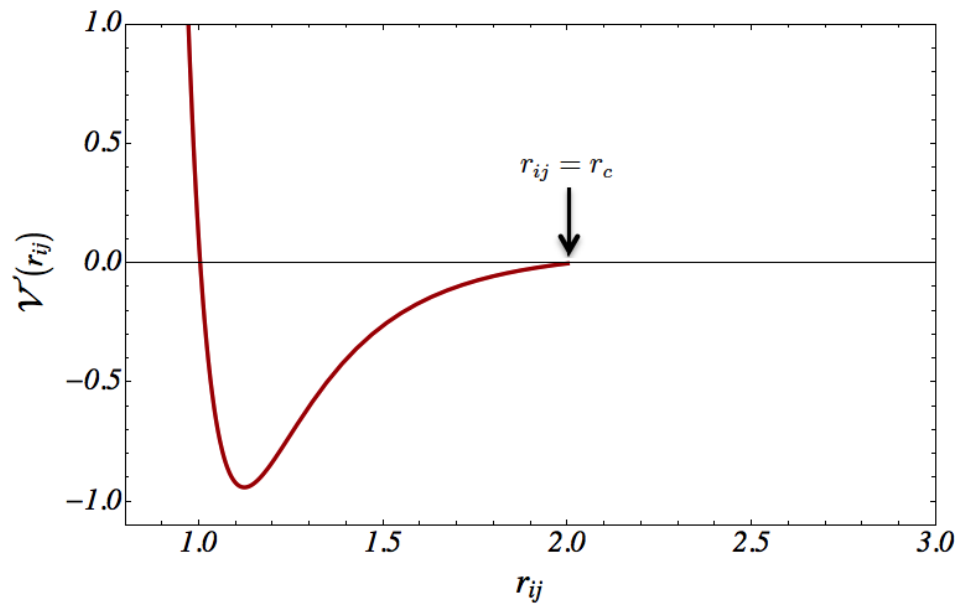
Dado que la energía de interacción disminuye con la distancia de separación, una primera simplificación consiste en determinar la distancia a la cual estas interacciones ya no son significativas (véase Fig. 2.3).

$$V(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] & \text{si } r < r_c \\ 0 & \text{si } r > r_c \end{cases} \quad (2.19)$$

A esta distancia se la denomina radio de corte,  $r_c$ . La ventaja de adoptar un potencial truncado consiste en la reducción del número de interacciones a calcular durante la ejecución del programa de simulación. Por otro lado, para evitar una discontinuidad en  $r_c$ , el potencial de LJ es desplazado ligeramente hacia arriba, de tal forma que el potencial se anule exactamente en  $r_c$  (véase Fig. 2.4).



**Figura 2.3:** Representación gráfica del potencial de Lennard-Jones truncado.



**Figura 2.4:** Representación gráfica del potencial de Lennard-Jones truncado y desplazado.

**Esfera dura.** El modelo más simple de potencial es el de esfera dura (ver Fig. 2.5), matemáticamente se expresa por la siguiente función:

$$\mathcal{V}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq \sigma \\ 0 & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (2.20)$$

Este potencial ha jugado un papel crucial en la física de fluidos. Para este potencial se conocen analíticamente los coeficientes viriales  $B_2$ ,  $B_3$  y  $B_4$ , para hiper-esferas en  $d(> 1)$  dimensiones [12–18]. Otros resultados, por citar algunos, son: se tienen buenas ecuaciones de estado con soluciones analíticas (por ejemplo, la de *Carnahan-Starling*[19]); la esfera dura es la referencia en muchas teoría de perturbaciones [20–24], y; las primeras simulaciones moleculares, hechas por Alder y Wainwright [25, 26], se hicieron con este potencial.

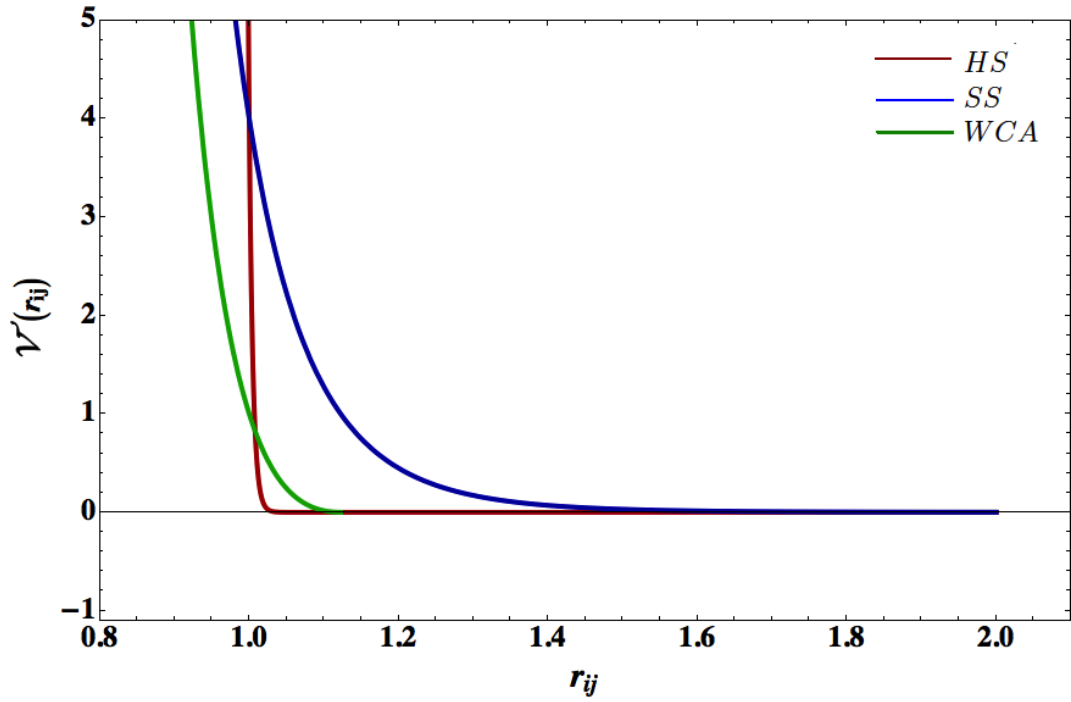
**Esfera suave.** El potencial de esfera suave se define mediante la función

$$\mathcal{V}(r) = \begin{cases} \epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n & \text{si } r \leq \sigma \\ 0 & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (2.21)$$

donde  $\epsilon$  es la intensidad de interacción y  $\sigma$  el diámetro molecular. Frecuentemente se toma el valor de  $n$  igual a 12, por lo tanto, el modelo se convierte efectivamente en el límite del modelo de Lennard-Jones a altas temperaturas. Si  $n \rightarrow \infty$  se recupera el modelo de esfera dura. Para  $n \leq 3$  no se encuentran fases termodinámicamente estables. El potencial Weeks-Chandler-Andersen (WCA) se obtiene truncando y desplazando el potencial de Lennard-Jones como sigue

$$\mathcal{V}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] + \epsilon & \text{si } r \leq r_c = 2^{1/6}\sigma \\ 0 & \text{si } r > r_c \end{cases} \quad (2.22)$$

Este potencial se ha utilizado para simular cadenas de esferas duras tangentes[27]. La ventaja de este potencial es que proporciona una representación más realista de una interacción repulsiva.



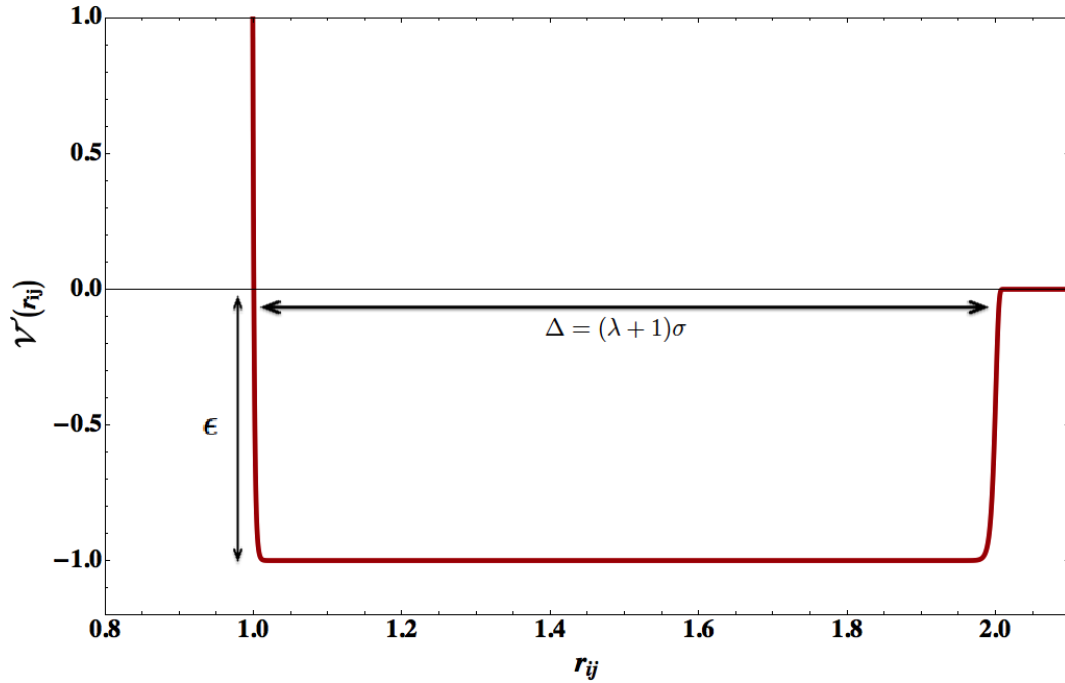
**Figura 2.5:** Representación gráfica del potencial de esfera dura (HS), el potencial de esfera suave (SS) y del potencial Weeks-Chandler-Andersen (WCA).

**Pozo cuadrado.** Este potencial es la extensión directa del potencial de esfera dura para considerar la interacción atractiva y repulsiva entre las moléculas (ver Fig. 2.6). Tiene una región de esfera dura con la cual se asume que las moléculas a lo más se pueden aproximar una distancia  $\sigma$  y una región atractiva entre  $\sigma$  y  $(\lambda + 1)\sigma$ , esto es:

$$\mathcal{V}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq \sigma \\ -\epsilon & \text{si } \sigma < r < (\lambda + 1)\sigma \\ 0 & \text{si } r > (\lambda + 1)\sigma \end{cases} \quad (2.23)$$

donde  $\lambda$  es algún múltiplo del diámetro molecular y  $\epsilon$  es el mínimo del potencial.





**Figura 2.6:** Representación gráfica del potencial de pozo cuadrado.

También, en una de las primeras dinámicas moleculares que se realizaron [26], aparecen resultados de la separación de fases líquido-vapor del fluido de pozo cuadrado (cosa que no ocurre con el potencial de esfera dura[25], que sólo tiene transición sólido-líquido).

### 2.2.3. Potenciales intramoleculares

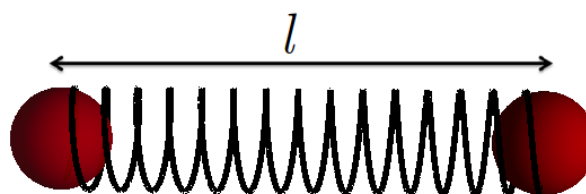
Las fuerzas intramoleculares determinan la estructura de la molécula a escala atómica, confiriéndole su particular identidad química. Se trata de interacciones caracterizadas por una alta energía y que afectan a grupos de átomos cuyas posiciones relativas están fuertemente correlacionadas entre si. La energía intramolecular incluye contribuciones debidas a los enlaces covalentes, los ángulos de enlace y las torsiones propias e impropias de las moléculas.

$$\mathcal{V}_{intra} = \mathcal{V}_{ten} + \mathcal{V}_{flex} + \mathcal{V}_{tor} + \mathcal{V}_{cross} \quad (2.24)$$

**Término de tensión(bond stretching).** Es un potencial de enlace, que garantiza la conectividad entre los monómeros adyacentes de una misma molécula y al que le atribuimos la sencilla forma de un oscilador armónico[28]:

$$\mathcal{V}_b(l) = \frac{1}{2}K_l(l - l_0)^2 \quad (2.25)$$

donde  $l$  es la longitud de enlace,  $l_0$  el valor de equilibrio y  $K_l$  la constante de rigidez.

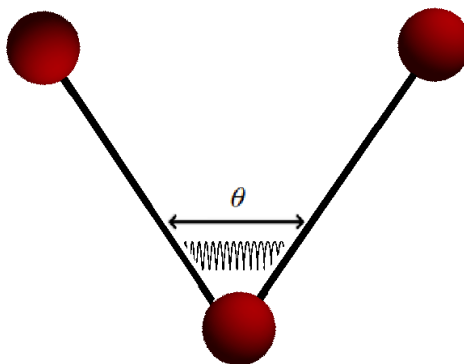


**Figura 2.7:** Representación gráfica de la longitud de enlace  $l$ .

**Término de flexión(angle bending).** Es un potencial que restringe los valores posibles para el ángulo de enlace formado por tres átomos contiguos. De manera similar al potencial de enlace, el potencial de flexión puede ser representado por un potencial armónico[29]:

$$\mathcal{V}_b(\theta) = \frac{1}{2}K_\theta(\theta - \theta_0)^2 \quad (2.26)$$

donde  $\theta$  es el ángulo formado por tres átomos contiguos,  $\theta_0$  su valor de equilibrio y  $K_\theta$  la constante de flexión.



**Figura 2.8:** Representación gráfica del ángulo de enlace  $\theta$ .

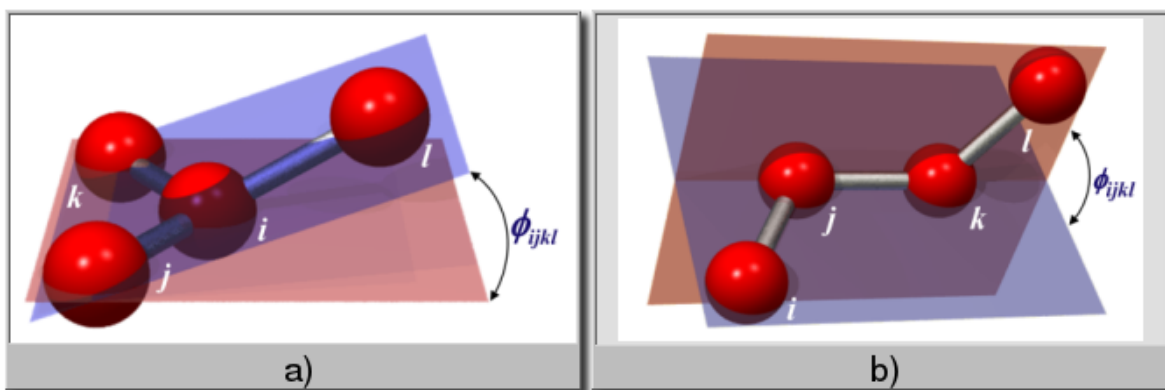
**Término de torsión.** Los potenciales de torsión suelen dividirse en potenciales de torsiones impropias y en potenciales de torsiones propias (potenciales de ángulo dihedro). Los potenciales de torsiones impropias tienden a mantener la geometría molecular dentro de un plano y es común expresarlos con un potencial armónico:

$$\mathcal{V}_{tor}(l) = V_{ijkl}(\phi_{ijkl} - \phi_0)^2 \quad (2.27)$$

donde  $V_{ijkl}$  representa la barrera de torsión,  $\phi_{ijkl}$  el ángulo de torsión (véase Fig. 2.9a) y  $\phi_0$  el ángulo de torsión de referencia. Por otra parte, los potenciales de torsiones propias pueden expresarse como

$$\mathcal{V}_{tor}(l) = V_{ijkl}[1 + \cos(n_{ijkl}\phi_{ijkl} - \phi_0)] \quad (2.28)$$

donde  $V_{ijkl}$  representa la barrera de torsión,  $n_{ijkl}$  la multiplicidad del término, que indica el número de mínimos del potencial,  $\phi_{ijkl}$  el ángulo dihedro (ver Fig. 2.9b) y  $\phi_0$  el ángulo dihedro de referencia. Es bastante frecuente que los potenciales de torsiones propias presente tres mínimos relativos que corresponden a la posición *trans* (los cuatro átomos que definen el ángulo torsional se encuentran en el mismo plano) y *gauche* (el ángulo torsional se encuentra a 120 o -120 grados con respecto a la posición *trans*).



**Figura 2.9:** Representación gráfica del ángulo de torsión  $\phi_{ijkl}$  para: a) una rotación impropia y b) una rotación propia.

**Términos de acoplamiento** Generalmente es muy difícil separar todas las formas de energía en términos totalmente independientes. En muchos casos existen interacciones entre diferentes términos. Por ejemplo, cuando un ángulo de enlace se hace más pequeño, las longitudes de enlace tienden a aumentar para que los átomos no se junten. Estos términos suelen recibir el nombre de términos cruzados o *cross-terms*. Algunos de los términos cruzados más empleados son los siguientes:

- Término tensión-tensión

$$\mathcal{V}(l_1, l_2) = \frac{K_{l_1, l_2}}{2}(l_1 - l_{1,0})(l_2 - l_{2,0}) \quad (2.29)$$

- Término tensión-flexión

$$\mathcal{V}(l_1, l_2, \theta) = \frac{K_{l_1, l_2}}{2}[(l_1 - l_{1,0}) + (l_2 - l_{2,0})](\theta - \theta_0) \quad (2.30)$$

- Término tensión-torsión

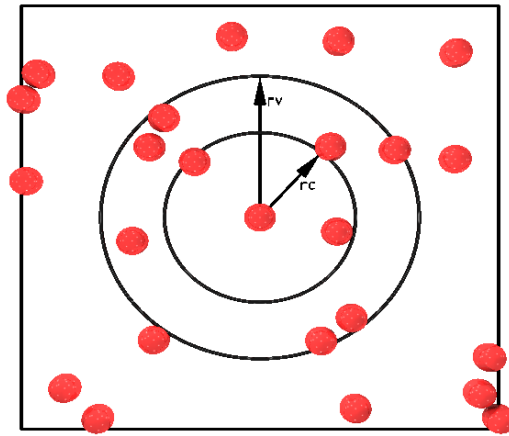
$$\mathcal{V}(l, \phi) = \frac{K_{l, \theta}}{2}[(l - l_0)(l - \cos \phi)] \quad (2.31)$$

## 2.3. Radio de corte y lista de vecinos

La estrategia más simple de optimización es utilizar la tercera ley de Newton según la cual  $\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ji}$ . Adicionalmente, si se trata de potenciales de corto o moderado alcance ( $\lim_{r \rightarrow \infty} r^3 \mathcal{V}(r) = 0$ ) se suele truncar las interacciones intermoleculares, haciéndolas nulas más allá de un cierto *radio de corte*,  $r_c$ . Con esto el cálculo de la fuerza sobre la partícula  $i$  queda restringido a todas aquellas partículas  $j$  que se encuentran a una distancia menor o igual a  $r_c$ .

La introducción del radio de corte en las interacciones permite reducir el coste computacional en la evaluación de la fuerza, pero aún sigue siendo necesario comprobar  $N(N - 1)$  veces si un par de partículas cumple con esa condición. Para disminuir

esta comprobación en cada paso de integración, se utiliza el *radio de vecinos*,  $r_v$ , una distancia levemente mayor al radio de corte. Lo que se busca con el radio de vecinos es crear una lista temporal de los vecinos que tiene una partícula en un instante dado (ver Fig. 2.10); la comprobación del radio de corte se hace efectiva solamente a aquellas partículas que se encuentran en la lista de vecinos en lugar de hacerlo con las  $N - 1$  partículas lo que disminuye considerablemente el tiempo de cálculo de la fuerza. La lista de vecinos es actualizada cada vez que una partícula se desplaza una distancia mayor a  $r_v - r_c$ . Un intervalo de actualización de entre 10 y 20 pasos es comunmente usado. El uso de la lista de vecinos reduce el tiempo de computo sustancialmente, particularmente para un fluido de Lennard-Jones con 500 o más partículas[30].

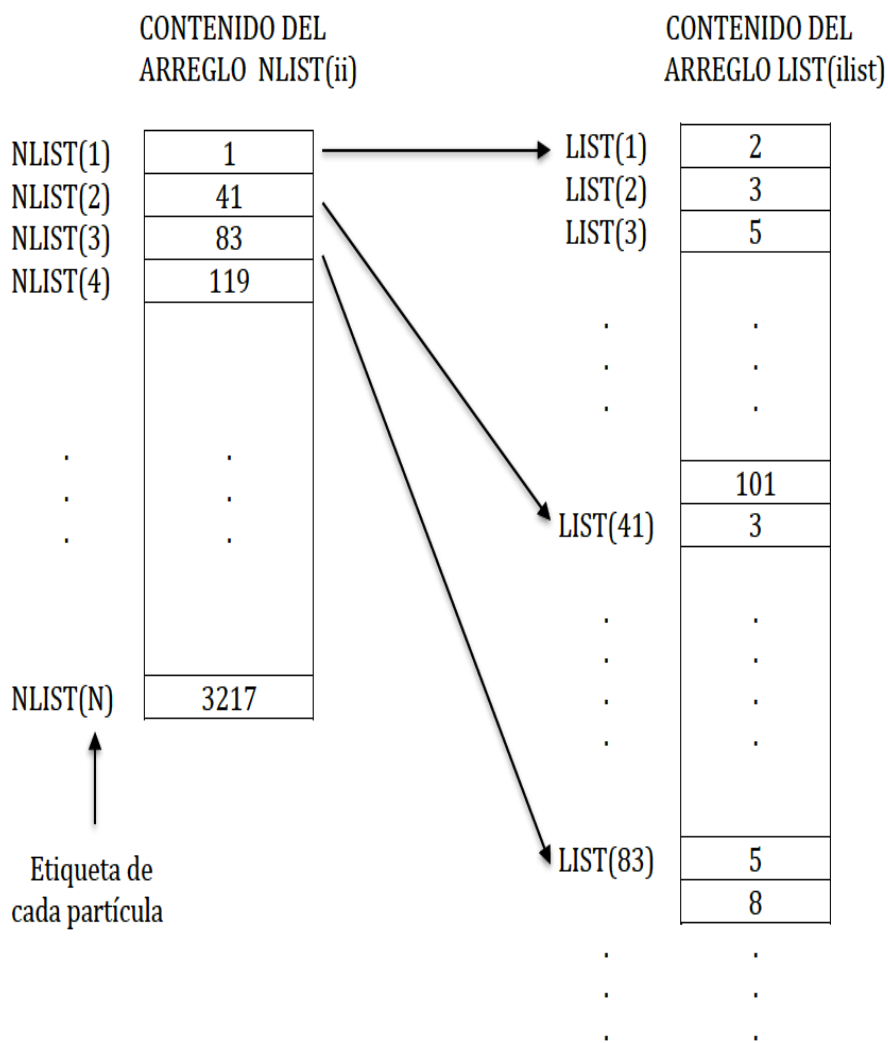


**Figura 2.10:** Radio de corte y radio de vecinos. La partícula central solo interactúa con aquellas partículas localizadas dentro del radio de corte  $r_c$ , la lista de vecinos contendrá sólo a aquellas partículas dentro del círculo de radio  $r_v$ .

Para crear la lista de vecinos se necesitan dos arreglos unidimensionales uno que guarde el número de vecinos de cada partícula llamado  $nlist(ii)$  y otro que guarde la identidad de cada vecino llamado  $list(ijlist)$ . La relación entre  $nlist(ii)$  y  $list(ijlist)$  se muestra en la figura 2.11.

El Algoritmo 1. indica el procedimiento que hay que seguir para crear la lista de vecinos; se inicia con una lista vacía (1), se selecciona una partícula y se prepara el conteo

(2-3), se inicia la búsqueda de los vecininos y se identifican las imágenes periódicas de la partícula seleccionada (4-6), se determina el número de vecinos, se guardan sus identidades y se repite el ciclo (7-14).



**Figura 2.11:** Representación de los arreglos *list* y *nlist* necesarios para crear la lista de vecinos.

El ciclo interno que se utiliza para calcular la fuerza y la energía que la partícula  $j$  ejerce sobre la partícula  $i$  es remplazado por un ciclo que corre sólo sobre sus vecinos localizados en el arreglo  $list(i list)$  (véase Algoritmo 2).

---

**Algoritmo 1** Lista de vecinos.

---

```
1:  $ii \leftarrow 0, ilist \leftarrow 0$ 
2: loop  $i \leftarrow 1 \dots N - 1$ 
3:    $ii \leftarrow ii + 1$ 
4:   loop  $j \leftarrow i + 1 \dots N$ 
5:     Calcular  $dx, dy, dz$ 
6:     Calcular la mínima imagen  $dx', dy', dz'$ 
7:      $r_{ij}^2 \leftarrow dx'^2 + dy'^2 + dz'^2$ 
8:     if  $(r_c^2 < r_v^2)$  then
9:        $ilist \leftarrow ilist + 1$ 
10:       $list(ilist) \leftarrow j$ 
11:     end if
12:   end loop
13:    $nlist(ii) \leftarrow ilist$ 
14: end loop
```

---

---

**Algoritmo 2** Cálculo de la fuerza y la energía incluyendo la lista de vecinos.

---

```
1:  $ii \leftarrow 0$ 
2: loop  $i \leftarrow 1 \dots N - 1$ 
3:    $ii \leftarrow ii + 1$ 
4:   loop  $k \leftarrow nlist(ii - 1) + 1 \dots nlist(ii)$ 
5:      $j \leftarrow list(k)$ 
6:     Calcular  $dx, dy, dz$ 
7:     Calcular la mínima imagen  $dx', dy', dz'$ 
8:      $r_{ij}^2 \leftarrow dx'^2 + dy'^2 + dz'^2$ 
9:     if  $(r_{ij}^2 < r_v^2)$  then
10:      Calcular la energía  $\mathcal{V}_{ij}$ 
11:      Calcular la fuerza  $fx_i, fy_i, fz_i$ 
12:      Acumular la energía y la fuerza.
13:     end if
14:   end loop
15: end loop
```

---

## 2.4. Condiciones periódicas y mínima imagen

Una simulación molecular siempre involucra un número relativamente pequeño de átomos o moléculas (del orden de  $10^3$ ), comparado con el número de Avogadro  $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ , que es el orden de magnitud de constituyentes de una muestra macroscópica. El volumen de la caja de simulación ha de elegirse adecuadamente para que las densidades se correspondan con las experimentales, Por tanto, si se quiere reproducir lo que ocurre en el seno de un fluido, es necesario escoger condiciones de frontera que reproduzcan un entorno infinito de partículas rodeando el sistema, minimizando así los efectos de borde de la caja de simulación. Las *condiciones periódicas de frontera* generan exactamente este efecto; se eliminan los bordes imaginando que el sistema, *celda principal*, se encuentra rodeado por un número infinito de sistemas idénticos al de interés, *celdas imagen*. La figura 2.12 ilustra esquemáticamente un sistema bidimensional con condiciones periódicas, la caja central representa la celda principal y las cajas adyacentes las celdas imagen, de manera que cuando una partícula sale de la celda principal por la derecha, su imagen reaparece por la izquierda. De esta manera, cada partícula con coordenadas  $\mathbf{r}_i$  en la celda principal poseerán un número infinito de imágenes periódicas  $\mathbf{r}_{i(\mathbf{n})}$

$$\mathbf{r}_{i(\mathbf{n})} = \mathbf{r}_i + n_x L_x \mathbf{i} + n_y L_y \mathbf{j} + n_z L_z \mathbf{k} \quad (2.32)$$

donde  $n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm \infty$ .

En general, la energía de un sistema periódico tiene en cuenta las interacciones de todas las imágenes periódicas de la celda principal, por lo tanto la energía se convierte



en una suma infinita

$$\mathcal{V} = \sum_i \sum_{j>i} \sum_{(n_x, n_y, n_z)} \mathcal{V}(\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + n_x L_x \mathbf{e}_x + n_y L_y \mathbf{e}_y + n_z L_z \mathbf{e}_z)) \quad (2.33)$$

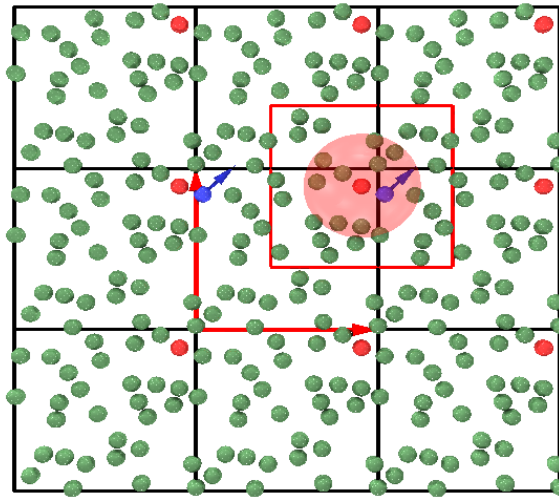
$$\begin{aligned} &+ \sum_i \sum_{(n_x, n_y, n_z) \neq 0} \mathcal{V}(\mathbf{r}_i + n_x L_x \mathbf{e}_x + n_y L_y \mathbf{e}_y + n_z L_z \mathbf{e}_z) \\ &= \sum_i \sum_{j>i} \sum_{\mathbf{n}} \mathcal{V}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{j(\mathbf{n})}) + \sum_i \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \mathcal{V}(\mathbf{r}_{i(\mathbf{n})}) \end{aligned} \quad (2.34)$$

Afortunadamente, en potenciales de corto alcance no será necesario evaluar toda la suma, ya que el potencial  $\mathcal{V}$  se anula para valores mayores a  $r_c$ . Por tanto, el cálculo de la energía será sólo sobre las imágenes de la celda principal que cumplan esta condición. Si el radio de corte no rebasa la longitud más corta de la celda principal dividida entre dos, podremos eliminar el segundo término de la suma producido por las autoimágenes de cada partícula, esta aproximación es conocida como *convención de mínima imagen* y permite escribir la energía de interacción de un sistema periódico como

$$\mathcal{V} = \sum_i \sum_{j>i} \sum'_{\mathbf{n}} \mathcal{V}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{j(\mathbf{n})}) \quad (2.35)$$

$$= \sum_i \sum_{j>i} \sum'_{\mathbf{n}} \mathcal{V}(|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{n}L|) \quad (2.36)$$

donde  $L = \min(L_x, L_y, L_z)$  y  $\sum'$  indica una suma finita de términos obtenidos con esta convención.



**Figura 2.12:** Representación de las condiciones periódicas de frontera y el criterio de mínima imagen.

Implementar las condiciones periódicas de frontera y la convención de mínima imagen es muy sencillo si se considera el origen de coordenadas del sistema en una de las esquinas de la caja de simulación (ver Fig. 2.12). Lo que hay que hacer cada vez que una partícula deje la caja es sumar o restar  $L$  a sus coordenadas. Esta operación puede ser fácilmente codificada en FORTRAN como sigue:

```
If ( rx(i) < 0.0 ) rx(i)=rx(i)+ L
If ( rx(i) > L ) rx(i)=rx(i)- L
```

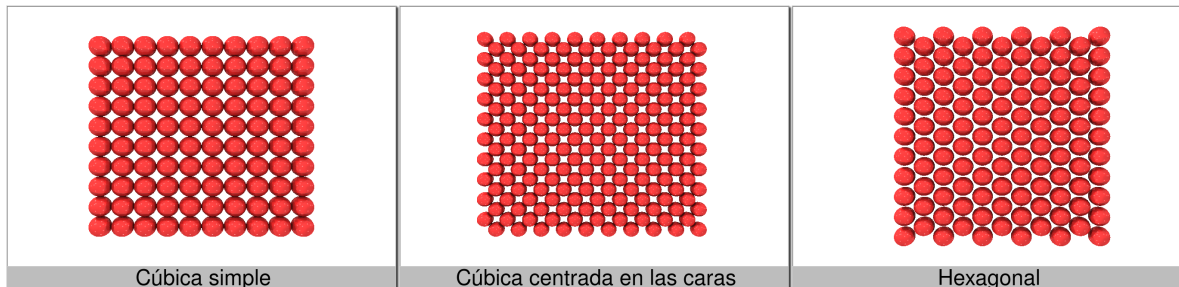
Análogamente, la mínima imagen se obtiene sumando y restando  $L$  a la distancia relativa de cada partícula siempre que ésta sea menor o mayor a  $(L/2)$  respectivamente.

```
If ( dx < -L/ 2.0 ) then
dx = dx + L
elseif(dx > L/2.0) then
dx = dx - L
endif
```

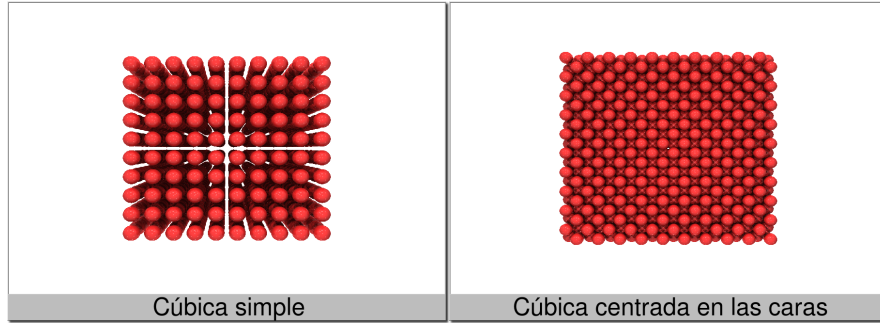
## 2.5. Configuración inicial

### 2.5.1. Posiciones iniciales

El primer paso en una simulación computacional es especificar las posiciones iniciales de las partículas que lo constituyen. La forma más sencilla de hacerlo sería asignar posiciones aleatorias a cada partícula, sin embargo, este procedimiento plantea varios inconvenientes prácticos, ya que algunas partículas pueden quedar muy próximas entre sí, de modo que la energía de interacción entre ellas sea extremadamente alta, una situación que dificultaría la integración de las ecuaciones de movimiento del sistema. Por ello, resulta conveniente colocar a las partículas inicialmente en las posiciones de una red cristalina compatible con la fase del sistema que intentamos simular. Una red cristalina se construye replicando la disposición de un conjunto de partículas, *celda unitaria*, construida con el mínimo de partículas necesarias para definir la simetría de la red. En dos dimensiones es común emplear la red cúbica simple, la red cúbica centrada en las caras y la red hexagonal como configuraciones iniciales para gases, líquidos y sólidos respectivamente (ver Fig 2.13). En tres dimensiones la red cúbica simple y la red cúbica centrada en las caras son adecuadas como configuraciones iniciales de gases y líquidos, para sólidos la configuración dependerá no solo de la *fracción de empaquetamiento* de la red cristalina, si no también, de las propiedades físicas del sólido estudiado.



**Figura 2.13:** Configuraciones iniciales para sistemas bidimensionales.



**Figura 2.14:** Configuraciones iniciales para sistemas tridimensionales.

### 2.5.2. Velocidades iniciales

Los velocidades iniciales se especifican generalmente asignando a cada partícula una velocidad escogida al azar de una distribución de Maxwell–Boltzmann.

$$f(\mathbf{v}_i) = \left( \frac{m}{2\pi\kappa_B T} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{m}{2\kappa_B T} (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2) \right] \quad (2.37)$$

Esta es una distribución de velocidades gaussina deducida en 1866 por J. C. Maxwell utilizando la hipótesis de que el espacio de velocidades para un gas en ausencia de interacciones y de campos externos es un espacio isótropo, esto es, no existen direcciones privilegiadas para las velocidades moleculares. De ahí que la ecuación sea el producto de tres funciones gaussianas independientes

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z)dx dy dz \quad (2.38)$$

donde

$$f(v_i) = \left( \frac{m}{2\pi\kappa_B T} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{m}{2\kappa_B T} v_i^2 \right) \quad (2.39)$$

es una distribución gaussiana de la variable aleatoria  $v_i$  en la  $i$ -ésima dirección con promedio  $\langle v_i \rangle = 0$  y varianza  $\sigma^2 = k_B T/m$ .

$$f(v_i) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left( -\frac{v_i^2}{2\sigma^2} \right) \quad (2.40)$$

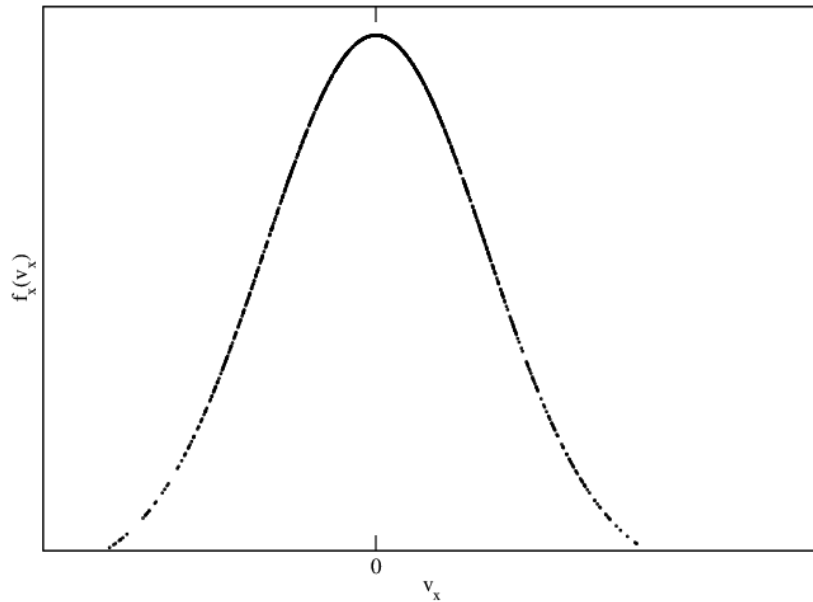
Con un generador de números pseudo-aleatorios  $R_1, R_2, \dots, R_6$  uniformemente distri-

buidos y el método de Box-Müller, asignar velocidades a un conjunto de  $N$  partículas se vuelve una tarea prácticamente trivial.

$$v_x = \left( -2 \frac{k_B T}{m} \ln R_1 \right)^{1/2} \cos(2\pi R_2) \quad (2.41)$$

$$v_y = \left( -2 \frac{k_B T}{m} \ln R_3 \right)^{1/2} \cos(2\pi R_4) \quad (2.42)$$

$$v_z = \left( -2 \frac{k_B T}{m} \ln R_5 \right)^{1/2} \cos(2\pi R_6) \quad (2.43)$$



**Figura 2.15:** Distribución de velocidades en equilibrio para la componente  $x$  de la velocidad de un sistema de  $N$  partículas.

Una vez asignadas las velocidades iniciales hemos de desplazarlas de modo que el momento lineal total del sistema se conserve y no haya una traslación neta, pues suponemos que no está sometido a fuerzas externa. Así, las nuevas velocidades serán

$$v'_{\alpha i} = v_{\alpha i} - \frac{1}{N} \sum_i^N v_{\alpha i} \quad (2.44)$$

con  $\alpha = x, y, z$  y  $i = 1 \dots N$ . Además, estas velocidades deberan ser compatibles con

la temperatura macroscópica del sistema  $T$  por lo que deberán ser escaladas en el transcurso de la simulación de manera que

$$v''_{\alpha i} = v'_{\alpha i} \sqrt{\frac{T_0}{T}} \quad (2.45)$$

## 2.6. Integradores moleculares

La dinámica molecular es una técnica en la cual se calculan las posiciones y velocidades de un sistema clásico de muchos cuerpos. Por tanto, la parte central de este método lo constituye el algoritmo de integración de las ecuaciones de movimiento de Newton

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \quad (2.46)$$

$$\frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} = \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \quad (2.47)$$

Existen numerosos algoritmos para integrar las ecuaciones de Newton. Todos ellos convierten las ecuaciones diferenciales en ecuaciones en diferencias finitas. Para resolver las ecuaciones (2.46) y (2.47) reemplazamos las derivadas por cocientes incrementales (diferencias finitas). La elección del algoritmo será fruto del compromiso entre el grado de precisión requerido y el costo computacional empleado. Las diferencias finitas más usadas son:

- Diferencias hacia adelante

$$\frac{df(t)}{dt} = \frac{f(t + \delta t) - f(t)}{\delta t} - \frac{1}{2}\delta t f''(t) + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (2.48)$$

- Diferencias hacia atrás

$$\frac{df(t)}{dt} = \frac{f(t) - f(t - \delta t)}{\delta t} + \frac{1}{2}\delta t f''(t) + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (2.49)$$

- Diferencias centrales de primer y de segundo orden

$$\frac{df(t)}{dt} = \frac{f(t + \delta t) - f(t - \delta t)}{2\delta t} + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (2.50)$$

$$\frac{d^2f(t)}{d^2t} = \frac{f(t + \delta t) - 2f(t) + f(t - \delta t)}{\delta t^2} + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (2.51)$$

Cada diferencia se obtienen directamente de los siguientes desarrollos en serie de Taylor:

$$f(t + \delta t) = f(t) + \delta t f'(t) + \frac{1}{2}\delta t^2 f''(t) + \frac{1}{6}\delta t^3 f'''(t) + \mathcal{O}(\delta t^4) \quad (2.52)$$

$$f(t - \delta t) = f(t) - \delta t f'(t) + \frac{1}{2}\delta t^2 f''(t) - \frac{1}{6}\delta t^3 f'''(t) + \mathcal{O}(\delta t^4) \quad (2.53)$$

### 2.6.1. Algoritmo Euler

Consiste en remplazar las derivas de la posición y la velocidad por las diferencias hacia adelante, con lo que se obtiene la regla de integración

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (2.54)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t) = \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (2.55)$$

El error cometido con este algoritmo es del orden  $\mathcal{O}(\delta t^2)$ .

### 2.6.2. Algoritmo Leap-Frog

El llamado método del “salto de rana” utiliza diferencias centradas de primer orden tanto en la velocidad como en la posición:

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + 2\delta t) - \mathbf{r}_i(t)}{2\delta t} + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (2.56)$$

$$\ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \frac{\dot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t) - \dot{\mathbf{r}}_i(t - \delta t)}{2\delta t} + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (2.57)$$

se despeja la posición al tiempo  $t + 2\delta t$  y la velocidad al tiempo  $t + \delta t$

$$\mathbf{r}_i(t + 2\delta t) = \mathbf{r}_i(t) + 2\delta t \dot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t) + \mathcal{O}(\delta t^3) \quad (2.58)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t) = \dot{\mathbf{r}}_i(t - \delta t) + 2\delta t \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathcal{O}(\delta t^3) \quad (2.59)$$

se hace el cambio  $\delta t \rightarrow \delta t/2$

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \delta t \dot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t/2) + \mathcal{O}(\delta t^3) \quad (2.60)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t/2) = \dot{\mathbf{r}}_i(t - \delta t/2) + \delta t \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathcal{O}(\delta t^3) \quad (2.61)$$

Para iniciarlo estimamos la velocidad al tiempo  $-\delta t/2$  con el algoritmo de Euler:

$$\dot{\mathbf{r}}_i(-\delta t/2) = \dot{\mathbf{r}}_i(0) - \frac{\delta t}{2} \ddot{\mathbf{r}}_i(0) + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (2.62)$$

### 2.6.3. Algoritmo de Verlet

El método más sencillo en diferencias finitas que ha sido altamente empleado en dinámica molecular es el algoritmo de tercer orden de Störmer, usado por primera vez por Verlet en 1967[31]. Para obtenerlo se utilizan las diferencias centradas de primer y



segundo orden para la velocidad y para la posición respectivamente

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t)}{\delta t} + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (2.63)$$

$$\ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \delta t) - 2\mathbf{r}_i(t) + \mathbf{r}_i(t - \delta t)}{\delta t^2} + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (2.64)$$

despejando la posición de (2.64) al tiempo  $t + \delta t$ :

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^4) \quad (2.65)$$

Las ecuaciones (2.63) y (2.65) constituyen las ecuaciones fundamentales del algoritmo. Los errores cometidos con este algoritmo son de orden  $\mathcal{O}(\delta t^4)$  para la posición y de orden  $\mathcal{O}(\delta t^2)$  para la velocidad. Para iniciar el algoritmo estimamos la posición al tiempo  $t = -\delta t$  con el algoritmo de Euler

$$\mathbf{r}_i(-\delta t) = \mathbf{r}_i(0) - \delta t \dot{\mathbf{r}}_i(0) + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (2.66)$$

#### 2.6.4. Algoritmo velocity-Verlet

En 1982 Swope et al[32] proponen este algoritmo el cual corrige el cálculo de la velocidad al sincronizarla con el de la posición. Para obtenerlo se utiliza la diferencia hacia adelante y las diferencias centrales de primer y de segundo orden para la posición

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t)}{\delta t} - \frac{1}{2}\delta t \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (2.67)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + 2\delta t) - \mathbf{r}_i(t)}{2\delta t} + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (2.68)$$

$$\ddot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + 2\delta t) - 2\mathbf{r}_i(t + \delta t) + \mathbf{r}_i(t)}{\delta t^2} + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (2.69)$$

manipulando estas expresiones se obtienen las ecuaciones fundamentales del algoritmo

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \delta t \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{1}{2}\delta t^2 \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathcal{O}(\delta t^3) \quad (2.70)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t) = \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{\delta t}{2} (\ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \ddot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t)) + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (2.71)$$

Para fines de programación, conviene escribir el algoritmo de la siguiente forma:

$$\dot{\mathbf{r}}_i\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{\ddot{\mathbf{r}}_i(t)}{2}\delta t + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (2.72)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right)\delta t + \mathcal{O}(\delta t^3) \quad (2.73)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t) = \dot{\mathbf{r}}_i\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) + \frac{\ddot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t)\delta t}{2} + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (2.74)$$

## 2.7. Unidades reducidas

Los programas de simulación son escritos generalmente en términos de cantidades sin unidades o reducidas. Para ello se eligen unidades de energía, longitud y masa características del modelo y después se escriben las restantes en términos de estas. Una elección natural para potenciales de la forma  $u(r) = \epsilon f(r/\sigma)$  es la siguiente:

- Unidad de longitud,  $\sigma$
- Unidad de energía,  $\epsilon$
- Unidad de masa,  $m$  (la masa de los átomos en el sistema)

La forma reducida del resto de las cantidades se indica con un asterisco y se muestra en la Tabla 2.1. Las principales razones por las que hay que usar unidades reducidas son:

- La posibilidad de trabajar con valores cercanos a la unidad, en lugar de valores muy pequeños asociados con la escala atómica.
- La simplificación de las ecuaciones de movimiento, al absorber parámetros que definen al modelo dentro de las unidades.
- La posibilidad de escalar los resultados a una gran cantidad de sistemas descritos con el mismo modelo.

Los resultados que se obtengan en unidades reducidas siempre podran ser traducidos a unidades reales. Por ejemplo, al comparar los resultados de una simulación hecha usando el potencial de Lennard-Jones con datos experimentales para el argón Tabla 2.2 se encuentra que un paso de integración de  $\delta t^* = 0.005$  corresponde a  $\delta t = 1.09 \times 10^{-14}$ s.

Magnitud	Unidad Reducida
Distancia	$r^* = r/\sigma$
Densidad	$\rho^* = \rho\sigma^3$
Temperatura	$T^* = T/(\epsilon/\kappa_B)$
Energía	$E^* = E/N\epsilon$
Compresibilidad adiabática	$\kappa_s^* = \kappa_s/(\sigma^3/\epsilon)$
Calor específico a volumen constante	$C_v^* = C_v/N\kappa_B$
Calor específico a presión constante	$C_p^* = C_p/N\kappa_B$
Presión	$P^* = P/(\epsilon/\sigma^3)$
Tiempo	$t^* = t/(\sigma\sqrt{(m/\epsilon)})$
Fuerza	$f^* = f/(\epsilon/\sigma)$
Torca	$\tau^* = \tau/\epsilon$
Velocidad	$v^* = v/(\sqrt{\epsilon/m})$
Momento de inercia	$I^* = I/m\sigma^2$
Tensión superficial	$\gamma^* = \gamma/(\epsilon/\sigma^2)$
Momento dipolar	$\mu^* = \mu/\sqrt{\epsilon\sigma^3}$
Momento cuadrupolar	$Q^* = Q/\sqrt{(4\pi\epsilon\sigma^5)}$

**Tabla 2.1:** Unidades reducidas

Magnitud	Unidad	Valor real para el Ar
Distancia	$\sigma$	$3.4 \times 10^{-10}\text{m}$
Energía	$\epsilon$	$1.65 \times 10^{-21}\text{J}$
Masa	$m$	$6.69 \times 10^{-26}\text{Kg}$

**Tabla 2.2:** Valores experimentales para el Ar a T=119.8K

## 2.8. Propiedades termodinámicas

La dinámica molecular genera información a un nivel microscópico (posiciones y velocidades), convertir esta información en propiedades macroscópicas (presión, energía interna, etc.) es el objetivo de la mecánica estadística. Esta teoría establece que los valores de las variables termodinámicas corresponden a valores promedio de las variables microscópicas. Por tanto, para medir un observable usando dinámica molecular tenemos que expresarlo en términos de las posiciones y de los momentos del sistema.

### 2.8.1. Energía

En el ensamble NVT la energía total  $E$  se obtiene al promediar el hamiltoniano

$$\begin{aligned}
 \langle \mathcal{H} \rangle_{NVT} &= Q_{NVT}^{-1} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\omega \mathcal{H}(q, p) \exp(-\mathcal{H}(q, p)/\kappa_B T) \\
 &= Q_{NVT}^{-1} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\omega \left( \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j}^N \mathcal{V}_{ij}(q) \right) \exp(-\mathcal{H}(q, p)/\kappa_B T) \\
 &= \langle \mathcal{K} \rangle + \langle \mathcal{V} \rangle \\
 &= E
 \end{aligned} \tag{2.75}$$

### 2.8.2. Temperatura

La temperatura la obtengamos del teorema virial escrito en términos de los momentos generalizados. Para un sistema compuesto por  $N$  partículas el número de total grados de libertad será  $3N - N_c$  donde  $N_c$  es el número de restricciones internas (longitud y ángulos de enlace) que definen al modelo. Así

$$\left\langle \sum_{i=1}^{3N} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{3N} p_i \dot{q}_i \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N m \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \right\rangle = (3N - N_c) \kappa_B T \tag{2.76}$$

$$\Rightarrow T = \frac{2 \langle \mathcal{K} \rangle}{(3N - N_c) \kappa_B}. \tag{2.77}$$

Se define la temperatura instantanea  $\mathcal{T}$  de manera tal que su promedio coincida con la temperatura termodinámica  $T$

$$\mathcal{T} = \frac{2\mathcal{K}}{(3N - N_c)\kappa_B} \quad (2.78)$$

Debemos incluir en  $N_c$  cualquier restricción global adicional impuesta sobre el ensamble. Por ejemplo, en el ensamble  $NVE\mathbf{P}$ , debemos incluir 3 restricciones extra impuestas sobre el centro de masa.

### 2.8.3. Presión

La presión es una de las propiedades termodinámicas mas importantes. En equilibrio termodinámico, se define la presión en términos de la energía libre de Helmholtz como

$$P = -\left.\frac{\partial A}{\partial V}\right|_{N,T} = \kappa_B T \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V} \quad (2.79)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \int_{V_1} \dots \int_{V_N} \exp[-\mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/\kappa_B T] d^3r_1 \dots d^3r_N \quad (2.80)$$

Para calcular la derivada parcial respecto al volumen, asumimos por simplicidad, que las partículas se encuentran en un recipiente cúbico de lados  $L = V^{1/3}$ . Ahora escalamos las coordenadas usando la transformación  $\mathbf{s}_i : \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N = V^{1/3}\mathbf{s}_1, \dots, V^{1/3}\mathbf{s}_N$ . Esta transformación cambia la integral de volumen a una integral sobre un cubo de lados  $L = 1$ .

$$\frac{\partial Z}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left( V^N \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp[-\mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/\kappa_B T] d^3s_1 \dots d^3s_N \right) \quad (2.81)$$

$$\begin{aligned}
&= NV^{N-1} \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp[-\mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/\kappa_B T] d^3 s_1 \dots d^3 s_N \quad (2.82) \\
&\quad + \frac{V^N}{\kappa_B T} \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp[-\mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/\kappa_B T] d^3 s_1 \dots d^3 s_N \\
&\quad \times \left[ \sum_{k=1}^N -\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{r}_k} \cdot \mathbf{r}_k \frac{1}{3} V^{-1} \right] d^3 s_1 \dots d^3 s_N \\
&= \frac{N}{V} Z + \frac{1}{3} \frac{Z \left\langle \sum_{k=1}^N -(\partial \mathcal{V} / \partial \mathbf{r}_k) \cdot \mathbf{r}_k \right\rangle}{V \kappa_B T} \quad (2.83)
\end{aligned}$$

Sustituyendo (2.83) en (2.79) obtenemos

$$PV = N\kappa_B T + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{k=1}^N -\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{r}_k} \cdot \mathbf{r}_k \right\rangle \quad (2.84)$$

Cuando se usen condiciones periódicas de frontera la ecuación (2.84) no deberá usarse para ello debemos escribirla primero entérminos de los vectores relativos  $\mathbf{r}_{ij}$  y  $\mathbf{f}_{ij}$ .

$$PV = N\kappa_B T + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N -\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right\rangle \quad (2.85)$$

$$= N\kappa_B T + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \mathbf{f}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle \quad (2.86)$$

Se define el virial molecular total

$$\mathcal{W} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_{i < j} \mathbf{f}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \quad (2.87)$$

Podemos definir la presión instantanea de manera análoga a la temperatura instantanea

$$\mathcal{P} = \rho \kappa_B \mathcal{T} + \mathcal{W}/V \quad (2.88)$$

$$= \mathcal{P}^{id} + \mathcal{P}^{ex} \quad (2.89)$$

que al promediar se obtiene la presión termodinámica  $P = \langle \mathcal{P} \rangle$ .

#### 2.8.4. Calores específicos

A partir de las fluctuaciones cuadráticas medias  $\langle \delta A^2 \rangle_{ens} = \langle A^2 \rangle_{ens} - \langle A \rangle_{ens}^2$  se obtienen las funciones de respuesta, tales como calores específicos, coeficiente de expansión térmica, compresibilidad isotérmica, etc. Por ejemplo, en el ensamble  $NVT$  el calor específico a volumen constante, se calcula fácilmente al identificar la energía interna con el promedio en el ensamble del hamiltoniano,  $E = \langle \mathcal{H} \rangle_{NVT}$ :

$$C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right) \Big|_{N,V} = \frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle_{NVT}}{\partial T} \Big|_{N,V} \quad (2.90)$$

donde

$$\langle \mathcal{H} \rangle_{NVT} = \frac{1}{Q} \frac{1}{h^{3N} N!} \int \mathcal{H} \exp(-\mathcal{H}/\kappa_B T) d\Gamma \quad (2.91)$$

derivando (2.91) respecto de la temperatura a  $V$  y  $N$  constantes tenemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle_{NVT}}{\partial T} &= \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{1}{Q^2} \left[ Q \frac{\partial}{\partial T} \int d\omega \mathcal{H} \exp(-\beta \mathcal{H}) - \int d\omega \mathcal{H} \exp(-\beta \mathcal{H}) \times \frac{\partial Q}{\partial T} \right] \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{1}{Q^2} \left[ Q \int d\omega \mathcal{H} \exp(-\beta \mathcal{H}) \left( \frac{\mathcal{H}}{\kappa_B T^2} \right) - \int d\omega \mathcal{H} \exp(-\beta \mathcal{H}) \left( \frac{\langle \mathcal{H} \rangle Q}{\kappa_B T^2} \right) \right] \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} \left[ \frac{1}{Q} \int d\omega \mathcal{H} \exp(-\beta \mathcal{H}) \left( \frac{\mathcal{H}}{\kappa_B T^2} \right) - \frac{1}{Q} \int d\omega \mathcal{H} \exp(-\beta \mathcal{H}) \left( \frac{\langle \mathcal{H} \rangle}{\kappa_B T^2} \right) \right] \\ &= \frac{1}{\kappa_B T^2} \left[ \frac{1}{Q} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\omega \mathcal{H}^2 \exp(-\beta \mathcal{H}) - \frac{1}{Q} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\omega \mathcal{H} \exp(-\beta \mathcal{H}) \langle \mathcal{H} \rangle \right] \\ &= \frac{\langle \mathcal{H}^2 \rangle_{NVT} - \langle \mathcal{H} \rangle_{NVT}^2}{\kappa_B T^2} \end{aligned}$$

por tanto

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{\langle \mathcal{H}^2 \rangle_{NVT} - \langle \mathcal{H} \rangle_{NVT}^2}{\kappa_B T^2} \\ &= \frac{\langle \delta \mathcal{H}^2 \rangle_{NVT}}{\kappa_B T^2} \end{aligned} \quad (2.92)$$

Con un procedimiento similar se obtiene el calor específico a presión constante:

$$C_p = \frac{\langle [\delta(\mathcal{H} + PV)]^2 \rangle_{NPT}}{k_B T^2} \quad (2.93)$$



### 2.8.5. Función de distribución radial

Entre las propiedades estructurales caben mencionar las funciones que caracterizan la estructura local de los fluidos, siendo probablemente la más destacable la función de distribución radial (RDF, por su nombre en inglés: Radial Distribution Function). La función de distribución radial describe la organización esférica local promedio alrededor de una partícula y se define como

$$\rho g(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle_{ens} \quad (2.94)$$

Si una partícula dada se encuentra en el origen  $O$ , y si  $\rho = N/V$  es la densidad numérica promedio, entonces la densidad local promediada en el tiempo a una distancia  $r + \Delta r$  desde  $O$  es  $\rho g(r)$ . Esta definición simplificada es válida para un sistema isótropo y homogéneo. En términos más simples, es una medida de la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia  $r$  desde una partícula de referencia dada, relativa a la de un gas ideal. La importancia de la RDF resulta de interés principalmente por dos razones: i) métodos experimentales como difracción de rayos-X y difracción de neutrones en fluidos simples, así como experimentos de difracción de luz en suspensiones coloidales, proveen información sobre la RDF; ii) la RDF juega un papel central en las teorías del estado líquido, pues a partir de ella pueden obtenerse todas las propiedades termodinámicas del sistema.

La función  $g(r)$  decae a cero para distancias menores a una cierta distancia  $r_0$ , a la cual la repulsión atómica impide cualquier acercamiento, y además está debidamente normalizada para asegurar que  $g(r \rightarrow \infty) = 1$ . Para el caso de un líquido, la función  $g(r)$  aparece como una serie de ondulaciones amortiguadas, con su primer máximo correspondiente a la distancia promedio entre primeros vecinos. En otros casos, como por ejemplo, sólidos amorfos, la función de distribución radial presenta un perfil irregular intrínseco a cada sistema.

Experimentalmente pueden determinarse las propiedades estructurales por medio de difracción de rayos X y neutrones. Lo que se mide en este caso es el factor de estructura

estático  $S(k)$ , el cual, si el sistema es isótropo, está directamente relacionado con la función de distribución radial de la siguiente forma

$$S(k) - 1 = \rho \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \exp [kr \cos(\theta)] [g(r) - 1] r^2 \sin(\theta) d\phi d\theta dr \quad (2.95)$$

$$= 2\pi\rho \int_0^\infty \int_0^\pi \exp [kr \cos(\theta)] [g(r) - 1] r^2 \sin(\theta) d\theta dr \quad (2.96)$$

$$= 2\pi\rho \int_0^\infty [g(r) - 1] r^2 \int_0^\pi \exp [ikr \cos(\theta)] d\theta dr \quad (2.97)$$

$$= 2\pi\rho \int_0^\infty [g(r) - 1] r^2 \left[ \frac{2 \sin(kr)}{kr} \right] dr \quad (2.98)$$

$$(2.99)$$

### 2.8.6. Parámetro de orden

Los parámetros de orden son cantidades físicas que se introducen para obtener una descripción más detallada de un sistema. Los parámetros de orden indican en que grado se encuentra una propiedad del sistema, por lo general toman un valor de cero cuando la propiedad es nula y tienen un valor finito cuando la propiedad se hace presente. Los parámetros de orden sirven para determinar en que estado se encuentra el sistema, y también están relacionados con el fenómeno de transición de fase.

Algunos ejemplos de sistemas con parámetros de orden, son: 1) sistemas ferromagnéticos, donde el parámetro de orden es el vector de magnetización local  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ , que toma el valor cero cuando la orientación de los espines es completamente aleatoria, y distinta de cero, cuando los espines en promedio, se alinean con el campo magnético externo aplicado al sistema, 2) mezclas de dos especies, en este tipo de sistemas el parámetro de orden es la concentración  $\phi$  de alguna de las especies, si  $\phi = 0$  no existe la especie en cuestión, y si  $\phi = 1$  solo se encuentra ella, 3) cristales líquidos (CL), para definir las distintas fases de un CL nemático se utiliza el parámetro de orden tensorial  $\mathbf{Q}$  del cual se puede obtener la orientación promedio en la cual están alineadas las moléculas  $\mathbf{n}$  (parámetro de orden vectorial) y también el grado  $S$  en el que están alineadas localmente (parámetro de orden escalar). A diferencia de los sistemas ferromagnéticos en los cuales basta un parámetro de orden vectorial, en CL es necesario un parámetro

de orden tensorial para poder describir las simetrías del sistema. El parámetro de orden tensorial  $\mathbf{Q}$  se define de manera formal como:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{M} - \frac{1}{3}\mathbf{I} \quad (2.100)$$

donde  $\mathbf{M}$  es el segundo momento tensorial de la función de orientación  $f(\hat{l})$  y está definido como

$$\mathbf{M} = \int \begin{pmatrix} l_1^2 & l_1 l_2 & l_1 l_3 \\ l_2 l_1 & l_2^2 & l_2 l_3 \\ l_3 l_1 & l_3 l_2 & l_3^2 \end{pmatrix} f(\hat{l}) da \quad (2.101)$$

Por construcción  $\mathbf{M}$  es simétrico y su traza es la unidad, es decir

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}^T \quad (2.102)$$

$$Tr(\mathbf{M}) = 1 \quad (2.103)$$

Así, el teorema de descomposición espectral permite escribirlo como

$$\mathbf{Q} = \lambda_1 \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1 + \lambda_2 \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2 + \lambda_3 \mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3 \quad (2.104)$$

donde  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  son los eigenvalores y  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$  los eigenvectores asociados a  $\mathbf{Q}$ . El símbolo  $\otimes$  denota el producto vectorial. Usando el hecho de que la traza de  $\mathbf{M}$  es uno se obtiene que la traza de  $\mathbf{Q}$  es cero, lo cual permite encontrar la siguiente relación entre los eigenvalores de  $\mathbf{Q}$

$$\lambda_3 = -(\lambda_1 + \lambda_2) \quad (2.105)$$

Cuando  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son iguales (sistemas uniaxiales), podemos escribir a  $\mathbf{Q}$  en términos de un solo director  $\mathbf{n}$ , y de una constante relacionada a su eigenvalor principal:

$$\mathbf{Q} = S(\mathbf{n} \otimes \mathbf{n} - \frac{1}{3}\mathbf{I}) \quad (2.106)$$

donde  $\mathbf{n} = \mathbf{e}_3$  y  $S = -3\lambda_1$  son el eigenvector y el eigenvalor asociados a  $\mathbf{Q}$ . Sustituyendo

(2.106) en (2.100) y despejando  $\mathbf{M}$  tenemos

$$\mathbf{M} = S\mathbf{n} \otimes \mathbf{n} + \frac{1}{3}(1 - S)\mathbf{I} \quad (2.107)$$

al multiplicar  $\mathbf{M}$  por la izquierda y por la derecha con  $\mathbf{n}$  en la ecuación anterior

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{1}{3}(2S + 1) \quad (2.108)$$

despejando  $S$

$$S = \frac{3}{2} \left\langle \cos^2\theta - \frac{1}{3} \right\rangle \quad (2.109)$$

dado que  $0 \leq \cos^2\theta \leq 1$  los valores de  $S$  están acotados  $-0.5 \leq S \leq 1$ . Cuando  $S = -0.5$  todas las moléculas son ortogonales a  $\mathbf{n}$ , cuando  $S = 1$  todas las moléculas son paralelas a  $\mathbf{n}$  y cuando  $S = 0$  no hay orden orientacional. Es posible encontrar los valores del parámetro de orden escalar  $S$  y el director  $\mathbf{n}$  calculando los eigenvalores y eigenvectores de  $\mathbf{Q}$ , para ello hacemos

$$S = \frac{3}{2}\tau_{max} \quad (2.110)$$

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}_{\tau_{max}} \quad (2.111)$$

donde  $\tau_{max}$  es el máximo eigenvalor de  $\mathbf{Q}$  y  $\mathbf{n}_{\tau_{max}}$  su eigenvector asociado.

## 2.9. Termostato de Nosé-Hoover

Los instrumentos de control de la temperatura en DM son varios y responden a dos filosofías distintas:

1. Generar el ensamble canónico
2. Mantener  $T$ , definida por la ecuación (2.77), constante.

Ejemplos del primer caso corresponden a los trabajos de Nosé [33] y Hoover [34]. Nosé mostró que es posible modificar el lagrangiano del sistema para generar el ensamble canónico. Ejemplos del segundo caso corresponden al trabajo de Berendsen [35] quien propuso simular un baño externo al sistema por medio de términos de fricción que finalmente deriva en escalar las velocidades.

El enfoque de Nosé está basado en el uso de un lagrangiano extendido; esto es, agregar términos de energía al lagrangiano de un sistema cerrado. Estos términos equivalen a agregar un termostato virtual al sistema

$$\mathcal{L}_{Nosé} = \mathcal{K} - \mathcal{V} + \frac{Q}{2}\dot{s}^2 - Lk_B T_0 \ln s \quad (2.112)$$

aquí  $s$  es la coordenada del termostato,  $Q$  un equivalente a su masa,  $L$  una constante que se define para generar el ensamble canónico ( $L = 3N + 1$ ) y  $T_0$  la temperatura del termostato. El hamiltoniano que se obtiene es

$$\mathcal{H}_{Nosé} = \mathcal{K} + \mathcal{V} + \frac{p_s^2}{2Q} + Lk_B T_0 \ln s \quad (2.113)$$

Las ecuaciones de movimiento que se obtienen de la ecuación (2.113) fueron desarrolladas por Hoover al definir el coeficiente térmico de fricción  $\xi$  como

$$\xi = \frac{s'p'_s}{Q} \quad (2.114)$$

y expresar las ecuaciones en unidades reales (omitiendo el símbolo  $\prime$ )

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \quad (2.115)$$

$$\dot{\mathbf{v}}_i = \mathbf{f}_i - \xi \mathbf{v}_i \quad (2.116)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \xi \quad (2.117)$$

$$\dot{\xi} = \frac{1}{Q} [2\mathcal{K} - nk_B T_0] \quad (2.118)$$

Las ecuaciones de movimiento (2.115)-(2.118) pueden generalizarse para tomar en cuenta moléculas con simetría axial [36]

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \quad (2.119)$$

$$\dot{\mathbf{v}}_i = \mathbf{f}_i - \xi \mathbf{v}_i \quad (2.120)$$

$$\frac{d\hat{\mathbf{e}}_i}{dt} = \mathbf{u}_i \quad (2.121)$$

$$\dot{\mathbf{u}}_i = \mathbf{g}_i^\perp - \xi \mathbf{u}_i - \lambda_i \hat{\mathbf{e}}_i \quad (2.122)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \xi \quad (2.123)$$

$$\dot{\xi} = \frac{1}{Q} [2\mathcal{K} - nk_B T_0] \quad (2.124)$$

donde  $\hat{\mathbf{e}}_i$  es el vector unitario a lo largo del eje molecular de la  $i$ -ésima partícula y  $\mathbf{u}_i = \frac{d\hat{\mathbf{e}}_i}{dt}$ . El multiplicador de Lagrange  $\lambda_i$  en la ecuación (2.122) tiene en cuenta la restricción  $|\hat{\mathbf{e}}_i|^2 - 1 = 0$ . En la ecuación 2.120,  $\mathbf{f}_i = \frac{\mathbf{F}_i}{m}$  donde  $\mathbf{F}_i$  es la fuerza que actúa sobre el centro de masa de la  $i$ -ésima partícula y  $m$  su masa. En la ecuación 2.122,  $\mathbf{g}_i^\perp = \frac{\mathbf{G}_i - (\mathbf{G}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_i) \hat{\mathbf{e}}_i}{I}$  es la componente perpendicular de la fuerza  $\mathbf{G}_i$  responsable del movimiento rotacional de la  $i$ -ésima partícula e  $I$  su momento de inercia.

Para integrar las ecuaciones de movimiento (2.119)-(2.124) usando el algoritmo velocity-Verlet (Algoritmo 3); se calcula  $\mathbf{v}_i$  y  $\tilde{\mathbf{u}}_i$  a la mitad del paso (1-4), se calculan los multiplicadores Lagrange  $\lambda_i(t)$  de cada partícula (5), se calcula  $\mathbf{u}_i(t + \delta t/2)$  con su multiplicador  $\lambda_i$  correspondiente (6-8), se calcula la energía cinética traslacional  $\mathcal{K}_{tras}$  y rotacional  $\mathcal{K}_{rot}$  a la mitad del paso (9-12), se avanza un paso completo en  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{v}_i$ ,  $\hat{\mathbf{e}}_i$ ,  $\mathbf{u}_i$ ,  $\xi$  y  $\eta$  (13-26).

---

**Algoritmo 3** NVT

---

```

1: loop  $i \leftarrow 1 \dots N$ 
2:    $\mathbf{v}_i(t + \delta t/2) \leftarrow \mathbf{v}_i(t) - \xi(t)\mathbf{v}_i(t)\frac{\delta t}{2} + \mathbf{f}_i(t)\frac{\delta t}{2}$ 
3:    $\tilde{\mathbf{u}}_i(t + \delta t/2) \leftarrow \mathbf{u}_i(t) - \xi(t)\mathbf{u}_i(t)\frac{\delta t}{2} + \mathbf{g}_i^\perp(t)\frac{\delta t}{2}$ 
4: end loop
5:  $0 \leftarrow \lambda_i^2(t) - \frac{4}{(\delta t)^2}(t)\lambda_i + \frac{4}{(\delta t)^2}\tilde{\mathbf{u}}_i(t + \delta t/2)$ 
6: loop  $i \leftarrow 1 \dots N$ 
7:    $\mathbf{u}_i(t + \delta t/2) \leftarrow \tilde{\mathbf{u}}_i(t + \delta t/2) - \lambda_i(t)\hat{\mathbf{e}}_i(t)\frac{\delta t}{2}$ 
8: end loop
9: loop  $i \leftarrow 1 \dots N$ 
10:   $\mathcal{K}_{tras}(t + \delta t/2) \leftarrow \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}m\mathbf{v}_i(t + \delta t/2) \cdot \mathbf{v}_i(t + \delta t/2)$ 
11:   $\mathcal{K}_{rot}(t + \delta t/2) \leftarrow \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}I\mathbf{u}_i(t + \delta t/2) \cdot \mathbf{u}_i(t + \delta t/2)$ 
12: end loop
13: loop  $i \leftarrow 1 \dots N$ 
14:    $\hat{\mathbf{e}}_i(t + \delta t) \leftarrow \hat{\mathbf{e}}_i(t) + \mathbf{u}_i(t + \delta t/2)\delta t$ 
15:    $\mathbf{r}_i(t + \delta t) \leftarrow \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \delta t/2)\delta t$ 
16: end loop
17: Calcular  $\mathbf{f}_i(t + \delta t)$  y  $\mathbf{g}_i^\perp(t + \delta t)$ 
18:  $\xi(t + \delta t) \leftarrow \xi(t) + \frac{\delta t}{Q} [2\mathcal{K}(t + \delta t/2) - nk_B T_0]$ 
19:  $\eta(t + \delta t) \leftarrow \eta(t) + \frac{\delta t}{2}(\xi(t) + \xi(t + \delta t))$ 
20: loop  $i \leftarrow 1 \dots N$ 
21:    $\mathbf{v}_i(t + \delta t) \leftarrow \frac{\mathbf{v}_i(t + \delta t/2) + \mathbf{f}_i(t + \delta t)\frac{\delta t}{2}}{1 + \xi(t + \delta t)\frac{\delta t}{2}}$ 
22:    $\lambda_i(t + \delta t) \leftarrow \frac{2}{\delta t}(\mathbf{u}_i(t + \delta t/2) \cdot \hat{\mathbf{e}}_i(t + \delta t))$ 
23:    $\mathbf{u}_i(t + \delta t) \leftarrow \frac{\mathbf{u}_i(t + \delta t/2) + (\mathbf{g}_i^\perp(t + \delta t) - \lambda_i(t + \delta t)\hat{\mathbf{e}}_i(t + \delta t))\frac{\delta t}{2}}{1 + \xi(t + \delta t)\frac{\delta t}{2}}$ 
24:    $\mathcal{K}_{tras}(t + \delta t) \leftarrow \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}m\mathbf{v}_i(t + \delta t) \cdot \mathbf{v}_i(t + \delta t)$ 
25:    $\mathcal{K}_{rot}(t + \delta t) \leftarrow \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}I\mathbf{u}_i(t + \delta t) \cdot \mathbf{u}_i(t + \delta t)$ 
26: end loop

```

---

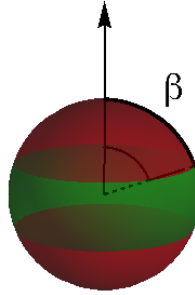
---

## Análisis y Resultados

---

### 3.1. Modelo

En este trabajo se estudió el sistema Triblock Janus inverso. El sistema Triblock Janus inverso es modelado usando partículas esféricas con dos parches repulsivos en los polos (en rojo) y una banda atractiva en la parte media (en verde). Cada parche puede ser visto como la intersección de un cascarón esférico con un cono de semiapertura  $\beta$  con vértice en el centro de la esfera, ver figura (3.1). Este sistema se ha estudiado usando potenciales anisótropos tanto de esferas duras [37] como de esferas suaves [38].



**Figura 3.1:** Representación gráfica de  $\beta$ .

### 3.2. Potencial de interacción

El potencial de interacción propuesto para simular el sistema Triblock Janus esta formado por una parte repulsiva y una atractiva

$$\mathcal{V}_{ij}(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) = \epsilon \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^n - \epsilon f(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) \exp \left[ - \left( \frac{1}{2} \frac{r_{ij}}{\lambda \sigma} \right)^n \right] \quad (3.1)$$



donde  $f(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j)$  es la función de modulación angular que depende de los vectores direccionales axiales  $\hat{\mathbf{e}}_i$ ,  $\hat{\mathbf{e}}_j$  y del vector relativo al centro de masas  $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$

$$f(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) = \exp \left[ - \left( \frac{\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i}{\sin \left( \frac{\pi}{2} - \beta \right)} \right)^n \right] \exp \left[ - \left( \frac{\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j}{\sin \left( \frac{\pi}{2} - \beta \right)} \right)^n \right] \quad (3.2)$$

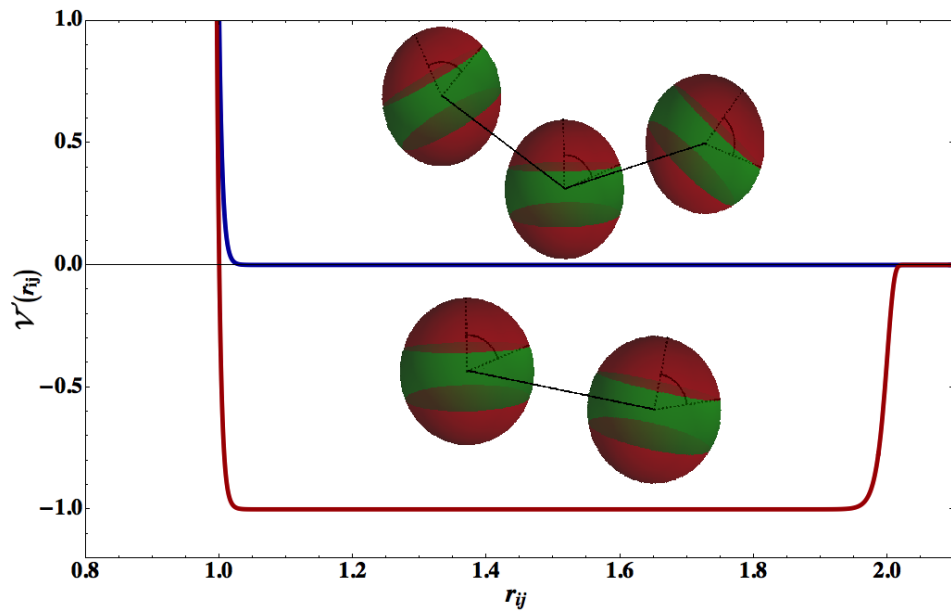
De acuerdo con la ecuación (3.2), dos partículas interactúan atractivamente si su distancia relativa  $r_{ij}$  se encuentra dentro del intervalo  $\sigma < r_{ij} < (1 + \lambda)\sigma$  y también, si la línea que une ambos centros intersecta la banda media de ambas partículas, esto es,  $(|\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}| \leq \cos \beta) \wedge (|\hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}| \leq \cos \beta)$ , ver figura (3.2). La dureza de la interacción, la intensidad de asociación y el alcance del potencial se pueden controlar modificando los parámetros  $n$ ,  $\epsilon$  y  $\lambda$  respectivamente. En este trabajo se eligió  $n = 200$ ,  $\epsilon = 1$  y  $\lambda = 1$  para aproximar la interacción atractiva (vía la banda media) a una de pozo cuadrado de profundidad  $\epsilon = 1$  y alcance  $\Delta = 2\sigma$ , ver figura (3.3).

### 3.3. Cubrimiento

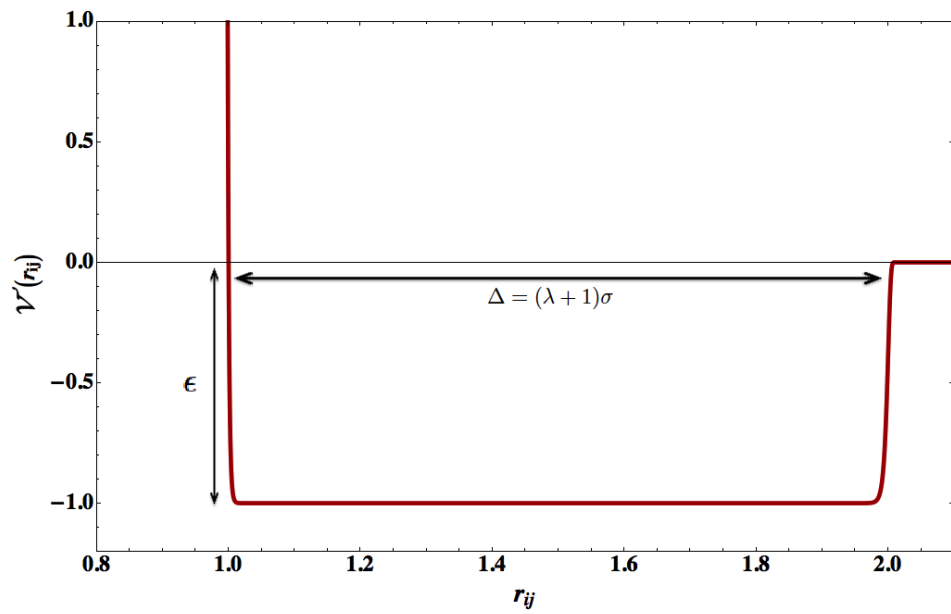
A la fracción de superficie recubierta por la banda media, banda de color verde mostrada en la figura (3.1), se le conoce en la literatura como *cubrimiento de banda o coverage*, y se le representa con la letra griega  $\chi$ . Para calcularla, se utiliza la siguiente relación [38]:

$$\chi = 1 - 2 \sin^2 \left( \frac{\beta}{2} \right). \quad (3.3)$$

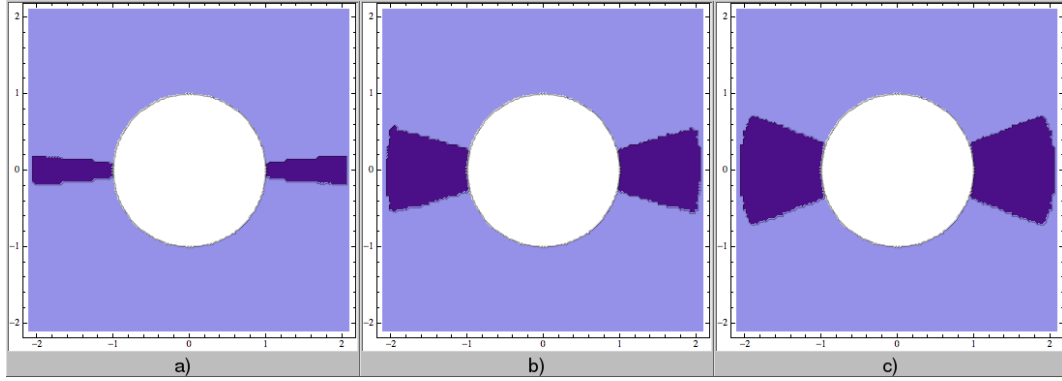
En los sistemas simulados en este trabajo, se usaron tres cubrimientos de banda ( $\chi$ ) diferentes; un cubrimiento relativamente grande del 34%, esto equivale a un ángulo  $\beta = 70^\circ$ , otro cubrimiento del 26% equivalente a un ángulo  $\beta = 75^\circ$  y por último un cubrimiento del 9% dando un valor  $\beta = 85^\circ$ . La figura (3.4) muestra las superficies equipotenciales para cada cubrimiento.



**Figura 3.2:** a) Representación gráfica de una configuración atractiva (línea roja) y una repulsiva (línea azul).



**Figura 3.3:** Representación gráfica del potencial simulado.



**Figura 3.4:** Superficies equipotenciales generadas con una conformación banda-danda para a)  $\chi= 9\%$ , b)  $\chi= 26\%$  y c)  $\chi= 34\%$ . La zona oscura representa la región atractiva de interacción.

Realizamos simulaciones con dinámica molecular tanto en el ensamble canónico (NVT) e isobárico-isotérmico (NPT). Se usaron sistemas de  $N = 10^4$  partículas de diámetro  $\sigma = 1$  inmersas en una caja de volumen  $V = L_x \times L_y \times L_z$  con condiciones periódicas de frontera en las tres direcciones. Cada variable reportada en este trabajo fue reducida usando la constante de Boltzmann  $\kappa_B = 1$  y los parámetros  $\epsilon = 1$ ,  $\sigma = 1$  y  $m = 1$ . La temperatura y la presión se mantuvieron constantes usando el termostato y el barostato de Nosé-Hoover. Las ecuaciones de movimiento fueron integradas usando el algoritmo velocity-Verlet con un paso de integración reducido de  $\delta t^* = 0.001$ .

La fuerza que actúa sobre el centro de masa de la  $i$ -ésima partícula viene dado por:

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} = - \sum_{i \neq j}^N \frac{\partial \mathcal{V}_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{ij}}. \quad (3.4)$$

donde:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{ij} = & \epsilon \left( \frac{n}{r_{ij}} \right) \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^n \hat{\mathbf{r}}_{ij} + \epsilon f(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) \left[ \left( \frac{\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i}{\sin(\frac{\pi}{2} - \beta)} \right)^n \left( \frac{\sin(\frac{\pi}{2} - \beta)}{\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i} \right) \frac{\partial (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i)}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \right. \\ & \left. + \left( \frac{\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j}{\sin(\frac{\pi}{2} - \beta)} \right)^n \left( \frac{\sin(\frac{\pi}{2} - \beta)}{\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j} \right) \frac{\partial (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)}{\partial \mathbf{r}_{ij}} + \left( \frac{1}{2} \frac{r_{ij}}{\lambda \sigma} \right)^n \left( \frac{n}{r_{ij}} \right) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \right] \end{aligned}$$

con

$$\frac{\partial(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i)}{\partial \mathbf{r}_{ij}} = \frac{\hat{\mathbf{e}}_i}{r_{ij}} - (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i) \frac{\hat{\mathbf{r}}_{ij}}{r_{ij}^2} \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)}{\partial \mathbf{r}_{ij}} = \frac{\hat{\mathbf{e}}_j}{r_{ij}} - (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j) \frac{\hat{\mathbf{r}}_{ij}}{r_{ij}^2} \quad (3.6)$$

Para resolver la parte rotacional en el sistema, utilizamos lo que en la literatura le llaman *güerza*, definida por:

$$\mathbf{G}_i = \sum_{j \neq i}^N \mathbf{G}_{ij} = - \sum_{i \neq j}^N \frac{\partial \mathcal{V}_{ij}}{\partial \hat{\mathbf{e}}_i}. \quad (3.7)$$

donde

$$\mathbf{G}_{ij} = -\epsilon f(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) \left( \frac{\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i}{\sin(\frac{\pi}{2} - \beta)} \right)^n \left( \frac{\sin(\frac{\pi}{2} - \beta)}{\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i} \right) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (3.8)$$

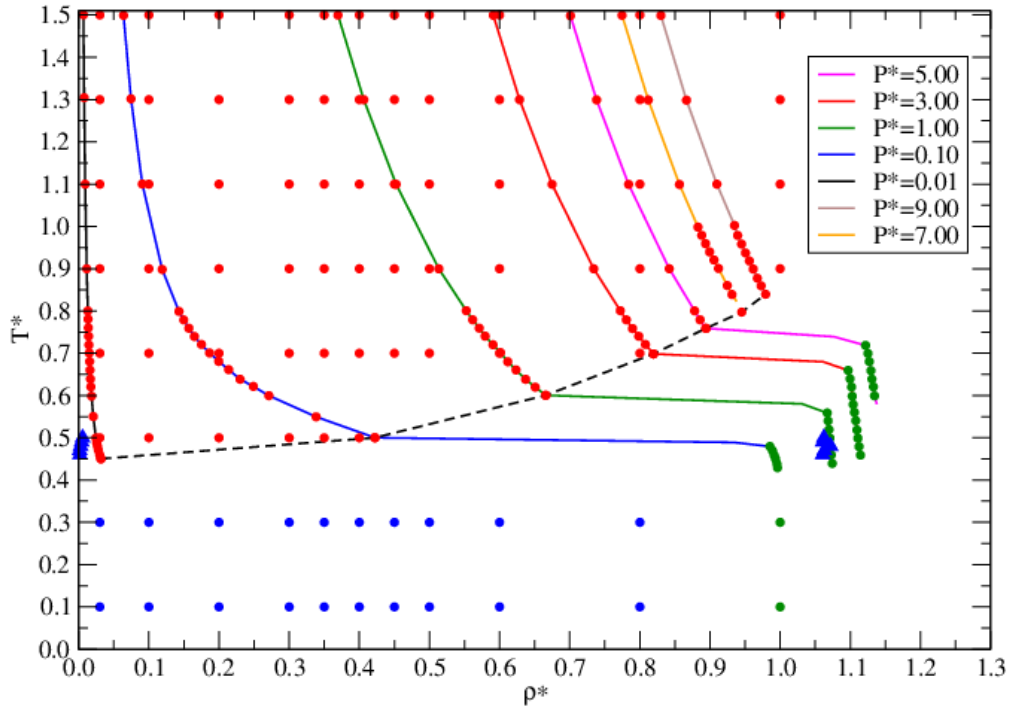
Para integrar las ecuaciones de rotación, solo es necesario utilizar la componente perpendicular de la *güerza* (debido a la simetría uniaxial de las partículas) y se expresa de la siguiente manera:  $\mathbf{g}_i^\perp = (\mathbf{G}_i - \mathbf{g}_i^\parallel)/I = (\mathbf{G}_i - (\mathbf{G}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_i)\hat{\mathbf{e}}_i)/I$ . Los resultados obtenidos en las simulaciones moleculares se pueden comparar con los resultados experimentales usando los valores reportados en la literatura [39] y que están resumidos en la Tabla (3.1). Por ejemplo, si usamos un paso de integración de  $\delta t^* = 0.001$  el correspondiente valor real expresado en segundos es  $1.166 \times 10^{-7}$ s. De manera semejante se pueden encontrar todas las relaciones termodinámicas expresadas en unidades del SI.

Magnitud	Unidad	Valor real
Distancia	$\sigma$	$1.00 \times 10^{-6} m$
Energía	$\epsilon$	$4.08 \times 10^{-20} J$
Masa	$m$	$5.55 \times 10^{-16} Kg$

**Tabla 3.1:** Valores experimentales para el sistema Triblock Janus a  $T = 296.15K$ .

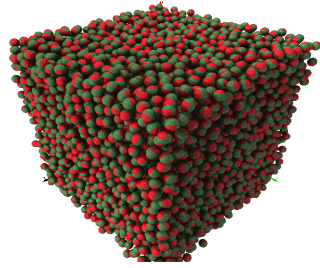
Para contruir los diagramas de fases de los sistemas simulados, utilizamos simulaciones en los ensamble NVT y NPT. Para delimitar las diferentes regiones, por ejemplo, a densidades altas, donde encontramos que los sistemas presentan fases ordenadas y bien estructuradas tanto posicionalmente como orientacionalmente utilizamos el ensamble NPT, el cual permite que la densidad del sistema alcance su valor de equilibrio debido a las fluctuaciones del volumen. Para delimitar las regiones de coexistencia en los sistemas simulados, usamos el ensamble NVT, donde el volumen del sistema permanece fijo, lo cual nos ayuda a encontrar las diferentes fases que pudieran coexistir.

La figura (3.5) muestra el diagrama de fases en el plano  $\rho^*$  vs.  $T^*$  para el cubrimiento de  $\chi = 34\%$  y que equivale a un ángulo de  $\beta = 70^\circ$ . En el diagrama podemos observar diferentes zonas delimitadas por símbolos rojos, verdes y azules. Los círculos rojos que se encuentran a temperaturas altas y que abarcan un intervalo amplio en densidad, delimitan la región en donde el sistema se le encuentra en una fase desordenada o fluida; los círculos verdes que se encuentran a densidades altas y temperaturas bajas, representan al sistema en una fase ordenada tanto posicionalmente como orientacionalmente, por otro lado, los triángulos representan las fases de coexistencia solido-vapor (ver Apéndice A Tabla 4.2). Esta coexistencia se observó en un intervalo muy pequeño de temperaturas comprendidas entre 0.1 y 0.5. Por otro lado, los círculos azules que se encuentran a temperaturas bajas, representan en el diagrama de fases la coexistencia entre una fase lamelar y el gas. Esta fase lamelar, se caracteriza por la formación de planos paralelos. A densidades bajas las estructuras lamelares no presentan arreglos paralelos, sino que forman estructuras abiertas; en cambio, a densidades altas el sistema forma laminas compactas. Por último, en el diagrama  $\rho^*$  vs.  $T^*$ , las líneas continuas representan simulaciones a distintas presiones (isóbaras), esto se logró usando el ensamble NPT, se puede observar que las isóbaras presentan un cambio abrupto en la densidad, en un intervalo pequeño de temperatura y esto se debe a que el sistema cambia de fase. La línea discontinua delimita las regiones fluidas de las regiones ordenas y/o en coexistencia. Las fases representadas por círculos azules en la figura (3.5) son fases lamelares en coexistencia con un vapor muy diluido. Podemos observar que a densidades

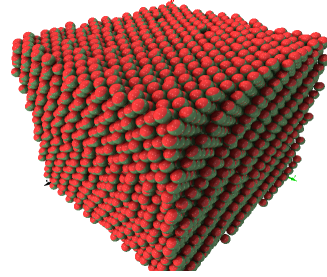


**Figura 3.5:** Diagrama de fases del sistema para un cubrimiento de banda del  $\chi = 34\%$ .

bajas el sistema se compone de una estructura bidimensional semejante a una *membrana elástica* ya que en las simulaciones se observó que presenta una rigidez flexional, ver figura (3.6c). Cuando el volumen del sistema disminuye, es decir, la densidad aumenta se observa en las simulaciones que el sistema forma estructuras bidimensionales menos flexibles en coexistencia con un vapor también muy diluido; en este caso, a medida que aumenta la densidad, las membranas elásticas cada vez están más cerca unas de otras y forman estructuras compactas paralelas y a eso se llama estructuras lamelares, ver figura (3.6d).



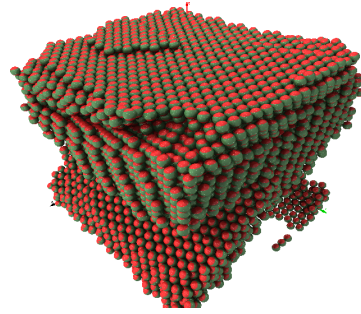
(a) Fase fluida representada con círculos rojos, la imagen corresponde al punto  $(\rho^*, T^*) = (0.83001, 1.5)$  del diagrama de fases.



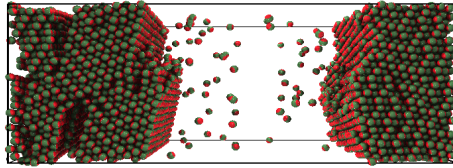
(b) Sólido *fcc* representado con círculos verdes, la imagen corresponde al punto  $(\rho^*, T^*) = (1.08394, 0.1)$  del diagrama de fases.



(c) Coexistencia entre la fase lamelar y el vapor para  $\rho < 0.6$ , la imagen corresponde al punto  $(\rho^*, T^*) = (0.6, 0.1)$  del diagrama de fases.



(d) Coexistencia entre la fase lamelar y el vapor para  $0.6 \geq \rho \geq 0.8$ , la imagen corresponde al punto  $(\rho^*, T^*) = (0.8, 0.1)$  del diagrama de fases.

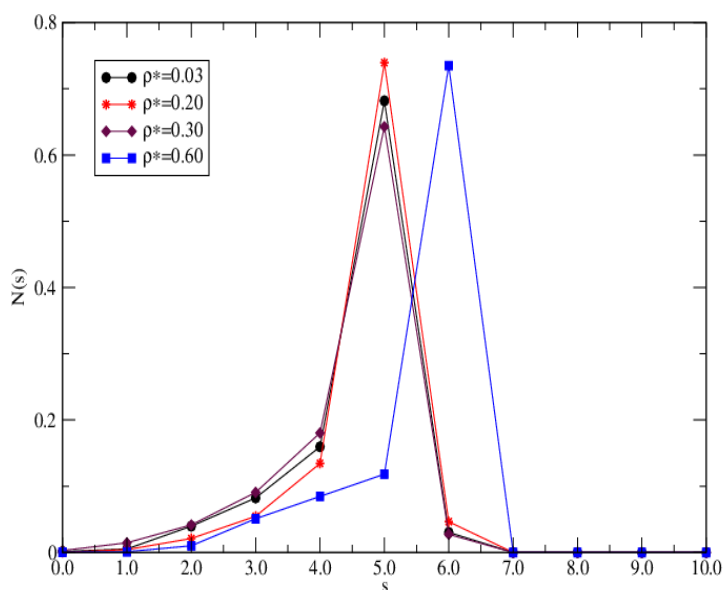


(e) Coexistencia entre la fase sólida y el vapor, la imagen corresponde al punto  $(\rho^*, T^*) = (0.5, 0.5)$  del diagrama de fases.

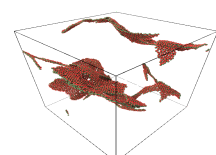
**Figura 3.6:** Fases homogéneas (a)-(b) y en coexistencia (c)-(e) formadas por el sistema para un cubrimiento de banda del  $\chi = 34\%$ .

De las configuraciones finales, se puede observar que la fase lamelar presenta un arreglo hexagonal compacto. Para caracterizar la transición orientacional entre la membrana elástica y la fase lamelar, calculamos el parámetro de orden tensorial  $P_2$ . La transición orientacional ocurre a una densidad aproximada de 0.6. Otro parámetro de utilidad usado en la literatura es el *número de coordinación bidimensional*,  $N(s)$ , éste parámetro nos da cuenta de el número de partículas que están en contacto con la banda media,

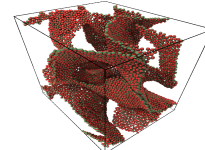
los resultados de esa medición para una temperatura  $T^* = 0.1$  se presentan en la figura (3.7). En la figura se observa que número de partículas en contacto con la banda para densidades  $\rho^* < 0.6$  es  $s = 5$ , por otro parte, para densidades  $\rho^* \geq 0.6$  el número de partículas en contacto es  $s = 6$ . Para caracterizar al sistema a densidades altas, símbolos verdes, calculamos la función de distribución por pares,  $g(r)$ , la cual se muestra en la figura (3.8) (curva en color rojo). Como se puede observar, el sistema para ese valor de cubrimiento cristaliza en una estructura hexagonal compacta *fcc*.



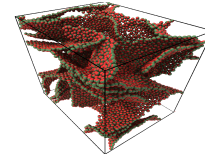
(a) Número de coordinacion bidimensional



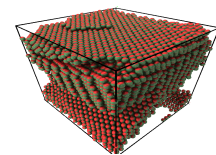
(b)  $\rho = 0.03$



(c)  $\rho = 0.20$



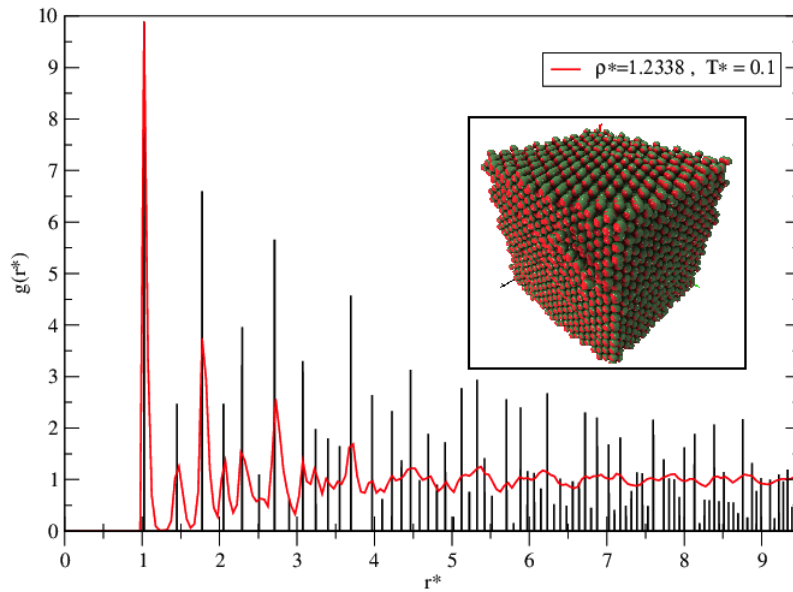
(d)  $\rho = 0.30$



(e)  $\rho = 0.60$

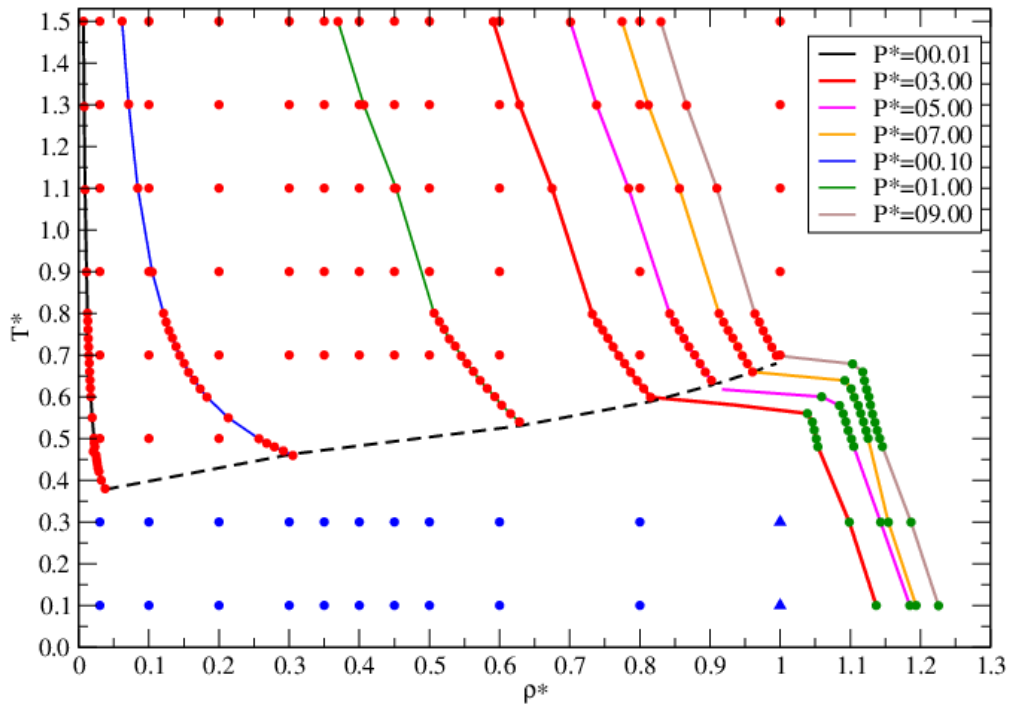
**Figura 3.7:** Número de coordinación bidimensional (a) a diferentes densidades (b)-(e)





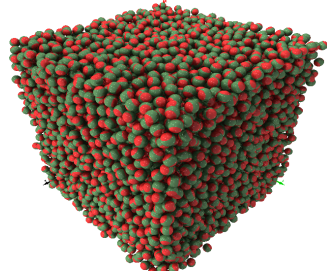
**Figura 3.8:** Función de distribución radial para el sólido en equilibrio (en rojo) comparada con el sólido perfecto (en negro) a la misma densidad.

La figura (3.9) muestra el diagrama de fases en el plano  $\rho^*$  vs.  $T^*$  para el cubrimiento de  $\chi = 26\%$ , esto equivale a un valor de  $\beta = 75^\circ$ . En este diagrama podemos observar las mismas zonas delimitadas por símbolos rojos, verdes y azules que en el caso anterior de  $\chi = 34\%$ . Nuevamente los símbolos rojos delimitan a la región en donde el sistema se encuentra en una fase desordenada o fluida, ver figura (3.10a); los círculos verdes delimitan la región del diagrama de fases donde al sistema se le encuentra en una fase ordenada tanto posicional como orientacionalmente, ver figura (3.10b); los círculos azules representan la coexistencia entre una fase lamelar y el vapor, ver figura (3.10c-d), y por último, los triángulos azules representan una fase ordenada posicionalmente pero presenta una *polarización* orientacional, ver figura (3.10e), este fenómeno no había sido observado, y por lo tanto reportado en la literatura, en sistemas de Triblock Janus. La línea discontinua (trazada como guía) delimita a la fase fluida de las ordenadas y/o en coexistencia. Las líneas continuas representan simulaciones a distintas presiones.

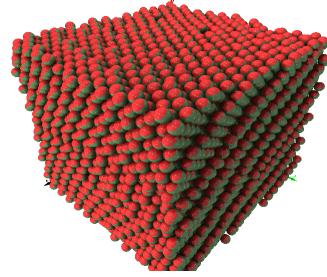


**Figura 3.9:** Diagrama de fases del sistema para un cubrimiento de banda del  $\chi = 26\%$ .

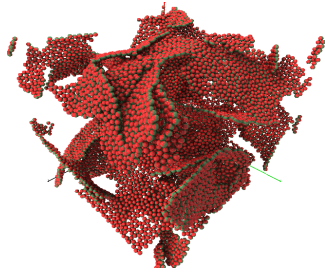
Para este sistema, con cubrimiento del  $\chi = 26\%$  la coexistencia entre el vapor y la fase *ordenada* no se observó, como fué el caso del sistema con cubrimiento de  $\chi = 34\%$ , esto se debe a que la banda atractiva en la partícula disminuyo considerablemente en tracción, en cambio, se observó una fase *polarizada orientacionalmente*, como se mencionó con anterioridad. Otra característica importante para este cubrimiento del  $\chi = 26\%$  es que las distintas fases observadas se presentan a temperaturas más baja que en el caso de un cubrimiento del  $\chi = 34\%$ .



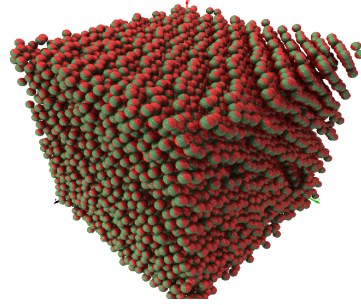
(a) Fase fluida representada con círculos rojos, la imagen corresponde al punto  $(\rho^*, T^*) = (0.83001, 1.5)$  del diagrama de fases.



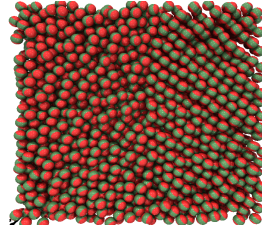
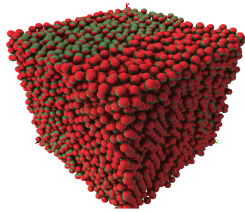
(b) Sólido *fcc* representado con círculos verdes, la imagen corresponde al punto  $(\rho^*, T^*) = (1.23154, 0.1)$  del diagrama de fases.



(c) Coexistencia entra la fase lamelar y el vapor para  $\rho < 0.6$ , la imagen corresponde al punto  $(\rho^*, T^*) = (0.3, 0.1)$  del diagrama de fases.

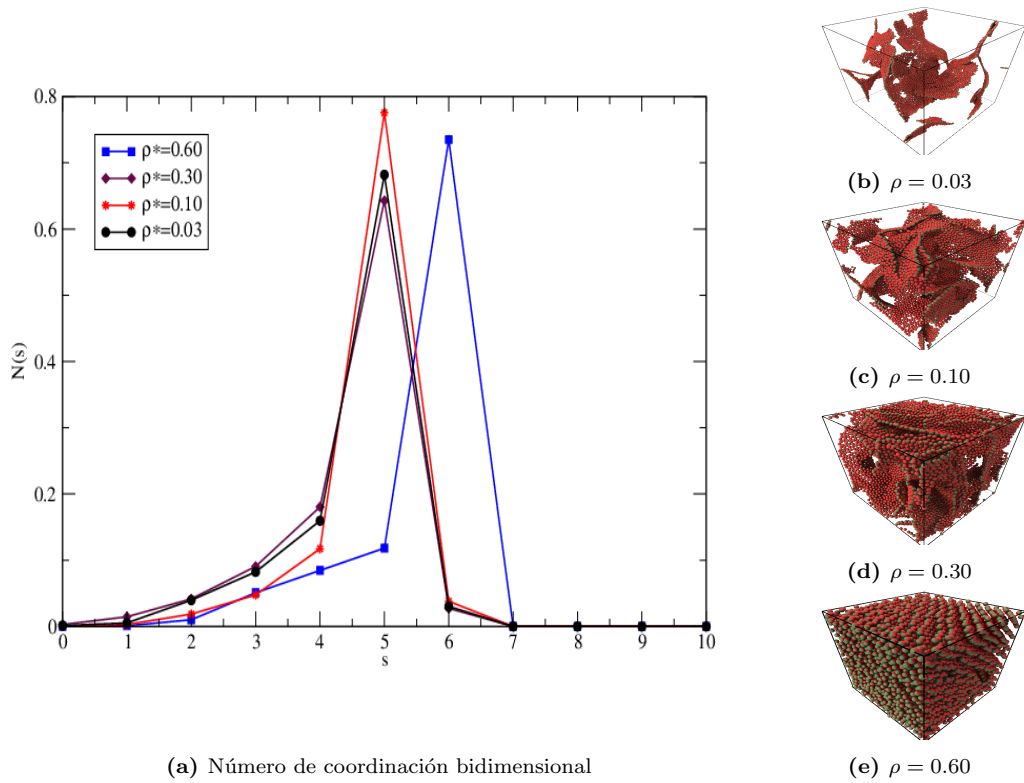


(d) Coexistencia entra la fase lamelar y el vapor para  $0.6 \geq \rho \geq 0.8$ , la imagen corresponde al punto  $(\rho^*, T^*) = (0.6, 0.1)$  del diagrama de fases.



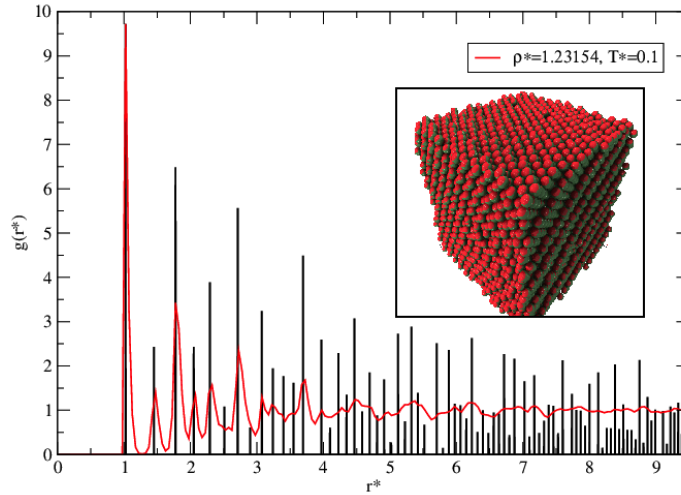
(e) Coexistencia entra la fase sólida y el vapor, la imagen corresponde al punto  $(\rho^*, T^*) = (1.0, 0.1)$  del diagrama de fases.

**Figura 3.10:** Fases homogéneas (a)-(b) y en coexistencia (c)-(e) formadas por el sistema para un cubrimiento de banda del  $\chi = 26\%$ .



**Figura 3.11:** Número de coordinación bidimensional (a) a diferentes densidades (b)-(e)

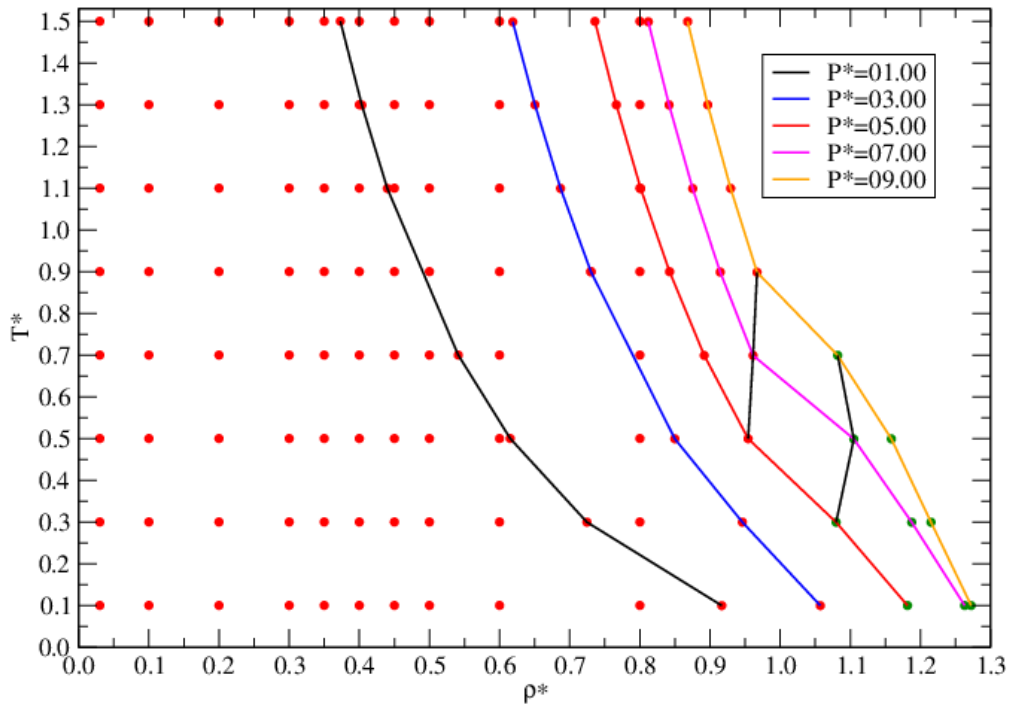
En la figura (3.11) se presenta el número de coordinación bidimensional para el cubrimiento del  $\chi = 26\%$  a distintas densidades. Como se observa, para densidades  $\rho^* < 0.60$  el máximo número de vecinos en contacto con la banda media, en promedio es 5, mientras que para densidades  $\rho^* \geq 0.60$  es 6. Esta diferencia en el número de coordinación bidimensional nos indica que el sistema se organiza en placas hexagonales paralelas a  $\rho^* \geq 0.60$ , mientras que para  $\rho^* < 0.60$ , el sistema presenta fases en forma de membranas elásticas, donde la movilidad es mayor debido a la densidad promedio del sistema.



**Figura 3.12:** Función de distribución radial para el recubrimiento de  $\chi = 26\%$  y para el sólido en equilibrio (en rojo) comparada con un sólido perfecto (en negro) a las mismas condiciones termodinámicas.

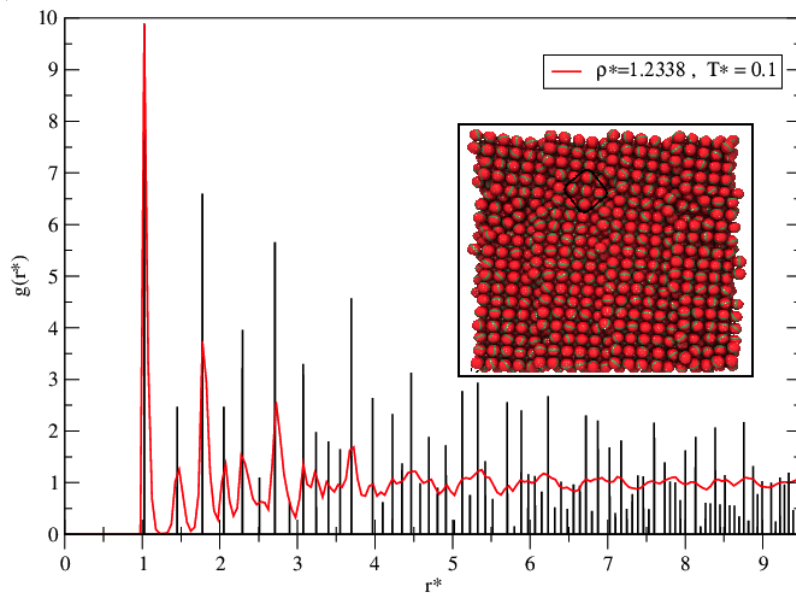
Para caracterizar al sistema en la fase ordenada, símbolos verdes, calculamos la función de distribución por pares,  $g(r)$ , la cual se muestra en la figura (3.12) (curva en color rojo). Como se puede observar, el sistema para ese valor de cubrimiento se organiza en una estructura hexagonal compacta *fcc*.

El diagrama de fases para el último sistema estudiado que corresponde a un cubrimiento del  $\chi = 9\%$  y que equivale a un valor de  $\beta = 85^\circ$  se muestra en la figura (3.13). Como se puede observar, los círculos rojos indican fases desordenadas o fluidas, mientras que los círculos verdes representan fases ordenadas posicionalmente y desordenadas orientacionalmente ya que el valor del parámetro de orden orientacional  $P_2 \approx 0.0$ , esto se le conoce en la literatura como un *crystal plástico*.



**Figura 3.13:** Función de distribución radial para el sólido en equilibrio (en rojo) con el sólido perfecto (en negro) a la misma densidad.

Para caracterizar al sistema en la fase ordenada posicionalmente, círculos verdes, se obtuvo la función de distribución por pares,  $g(r)$ , la cual se muestra en la figura (3.14) (curva en color rojo). Como se puede observar, el sistema para ese valor de cubrimiento se organiza en una estructura hexagonal compacta *fcc*. También la figura (3.14) se muestra una configuración instantánea del sistema y en ella podemos ver que existe un orden posicional, mientras que las bandas nos indican un desorden en la orientación ya que no están en contacto directo entre ellas.



**Figura 3.14:** Función de distribución radial para el sólido en equilibrio (en rojo) comparada con el sólido perfecto (en negro) a la misma densidad.

---

## Conclusiones

---

En la presente tesis hemos desarrollado un modelo de potencial para simular partículas anisótropas esféricas. El modelo de potencial anisótropo *Triblock Janus inverso* puede aproximarse al modelo de esfera dura que interactúa con un potencial atractivo de pozo cuadrado discontinuo, llamado: Modelo de Kern-Frenkel.

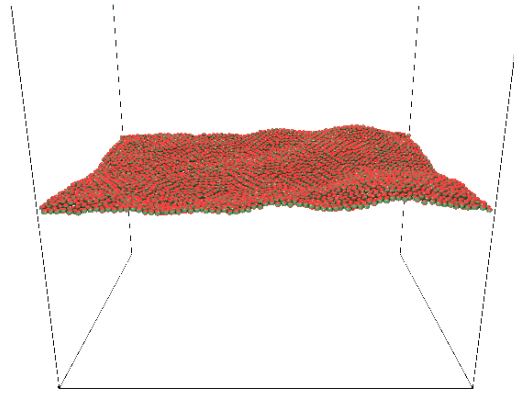
El modelo de potencial anisótropo *Triblock Janus inverso* tiene la ventaja de ser utilizado tanto en simulaciones de Monte Carlo como de dinámica molecular y además presenta la flexibilidad de poder construir diferentes modelos de partículas anisótropas decoradas que van desde partículas con un parche o más hasta bandas bien definidas o combinación entre ellas.

El llamado sistema *Triblock Janus inverso* consiste de una partícula esférica anisótropa donde las interacciones entre los polos de distintas partículas son repulsivas (este modelo de potencial permite modular fácilmente la intensidad de la repulsión) y el ecuador contiene una banda atractiva bien definida que promueve la formación de distintas fases ordenadas. Para el modelo de *Triblock Janus inverso* utilizamos tres cubrimientos diferentes; el cubrimiento toma en consideración la amplitud ( $\beta$ ) de la banda atractiva en el ecuador de las partículas. Dichos cubrimientos utilizados fueron  $\chi = 34\%$ ,  $26\%$  y  $9\%$ . En los tres casos estudiados a densidades altas se formó un sólido tipo *fcc* y el cual se caracterizó utilizando la función de distribución radial por pares; a temperaturas altas y en un amplio intervalo de densidades para todos los sistemas se observó la fase desordenada ó isotrópica. Para los cubrimientos del  $\chi = 34\%$  y del  $\chi = 26\%$ , además de las fase mencionadas encontramos a ciertas temperaturas que el sistema presenta la coexistencia de fases lamelares con vapor. También, para los cubrimientos  $\chi = 34\%$  y  $\chi = 26\%$  los diagramas de fases presentan una zona donde se observaron estructuras tipo membranas flexibles, las cuales se caracterizarón con el parámetro de orden tensorial y el número de coordinación bidimensional. En particular, para el cubrimientos del  $\chi = 34\%$  también se encontró la coexistencia entre la fase ordenada y el vapor.



Una característica particular del cubrimiento de  $\chi = 26\%$  fué la presencia de una región donde el sistema presenta *polarización* orientacional. Otro caso particular que se observó en el diagrama de fases para el cubrimiento de  $\chi = 9\%$  fué la formación de *crisales plásticas*, estas fases tienen la característica de presentar un orden posicional alto (cristal) y un orden orientacional (instantáneo) bajo.

Este modelo de potencial se está utilizando para modelar una membrana bidipídica, ver figura (4.1), esto permitirá calcular las fluctuaciones cuadráticas medias, de donde de acuerdo al Modelo de Helfrich es posible extraer la tensión interfacial y los modos elásticos de la membrana.



**Figura 4.1:** Sistema Triblock Janus inverso utilizado para modelar una membrana de dos capas.

---

## Apéndice A: Propiedades Termodinámicas

---

**Tabla 4.1:** Resultados de algunas propiedades termodinámicas obtenidas por simulaciones de Dinámica Molecular en el ensamble  $NPT$  para sistema Triblock Janus inverso para tres recubrimientos  $\chi$  diferentes.

$\chi = 34\%$				
$T^*$	$\langle U^* \rangle$	$\langle H^* \rangle$	$\langle P_2 \rangle$	$\langle \rho^* \rangle$
$P^* = 9.0$				
0.55	$-8.8819 \pm 0.0119$	$-0.9637 \pm 0.2090$	$0.9784 \pm 0.0006$	$1.1526 \pm 0.0005$
0.57	$-8.8010 \pm 0.0153$	$-0.9802 \pm 0.2631$	$0.9762 \pm 0.0005$	$1.1496 \pm 0.0007$
0.59	$-8.5268 \pm 0.0267$	$-0.7322 \pm 0.1782$	$0.9621 \pm 0.0075$	$1.1489 \pm 0.0006$
0.61	$-8.3759 \pm 0.0282$	$-0.5044 \pm 0.1793$	$0.9502 \pm 0.0010$	$1.1467 \pm 0.0007$
0.64	$-8.2481 \pm 0.0148$	$-0.3480 \pm 0.1924$	$0.9459 \pm 0.0009$	$1.1443 \pm 0.0005$
0.65	$-8.1441 \pm 0.0150$	$-0.2292 \pm 0.2258$	$0.9429 \pm 0.0012$	$1.1415 \pm 0.0007$
0.67	$-8.0326 \pm 0.0168$	$-0.1887 \pm 0.2433$	$0.9391 \pm 0.0012$	$1.1379 \pm 0.0007$
0.69	$-7.9433 \pm 0.0123$	$0.0270 \pm 0.1697$	$0.9371 \pm 0.0013$	$1.1355 \pm 0.0005$
0.71	$-7.8367 \pm 0.0134$	$0.0826 \pm 0.2524$	$0.9349 \pm 0.0013$	$1.1328 \pm 0.0005$
0.74	$-7.7100 \pm 0.0216$	$0.2880 \pm 0.2926$	$0.9322 \pm 0.0011$	$1.1303 \pm 0.0008$
0.75	$-7.5919 \pm 0.0182$	$0.4083 \pm 0.2524$	$0.9295 \pm 0.0013$	$1.1275 \pm 0.0009$
0.77	$-7.4732 \pm 0.0158$	$0.5638 \pm 0.3086$	$0.9271 \pm 0.0013$	$1.1247 \pm 0.0009$
0.79	$-7.3556 \pm 0.0197$	$0.6394 \pm 0.2133$	$0.9237 \pm 0.0015$	$1.1222 \pm 0.0009$
0.81	$-6.9103 \pm 0.9587$	$1.2030 \pm 1.3191$	$0.8679 \pm 0.1972$	$1.1071 \pm 0.0314$
0.83	$-3.1226 \pm 0.0151$	$6.0080 \pm 0.2791$	$0.0260 \pm 0.0109$	$0.9793 \pm 0.0013$
0.85	$-3.0514 \pm 0.0104$	$6.1495 \pm 0.2237$	$0.0209 \pm 0.0091$	$0.9729 \pm 0.0013$
0.87	$-2.9865 \pm 0.0142$	$6.2886 \pm 0.2153$	$0.0185 \pm 0.0067$	$0.9674 \pm 0.0016$
0.89	$-2.9249 \pm 0.0128$	$6.5066 \pm 0.2482$	$0.0177 \pm 0.0065$	$0.9615 \pm 0.0013$
0.91	$-2.8700 \pm 0.0120$	$6.5688 \pm 0.2405$	$0.0195 \pm 0.0077$	$0.9561 \pm 0.0010$
0.93	$-2.8190 \pm 0.0135$	$6.6711 \pm 0.2613$	$0.0151 \pm 0.0057$	$0.9505 \pm 0.0012$
0.95	$-2.7684 \pm 0.0134$	$6.7210 \pm 0.3695$	$0.0157 \pm 0.0058$	$0.9450 \pm 0.0013$

Continúa en la siguiente página

Continuación				
0.97	-2.7209 ± 0.0126	6.7634 ± 0.2533	0.0162 ± 0.0053	0.9394 ± 0.0014
1.00	-2.6779 ± 0.0122	6.9466 ± 0.3387	0.0162 ± 0.0043	0.9349 ± 0.0012
1.09	-2.4750 ± 0.0124	7.4243 ± 0.3049	0.0127 ± 0.0045	0.9096 ± 0.0014
1.29	-2.1762 ± 0.0121	8.2015 ± 0.3237	0.0110 ± 0.0039	0.8664 ± 0.0015
1.49	-1.9614 ± 0.0117	8.8767 ± 0.3502	0.0103 ± 0.0037	0.8300 ± 0.0015
$P^* = 0.01$				
0.45	-0.4288 ± 0.0467	-0.1133 ± 0.0662	0.0086 ± 0.0033	0.0315 ± 0.0012
0.46	-0.3886 ± 0.0074	-0.0522 ± 0.0181	0.0097 ± 0.0027	0.0297 ± 0.0003
0.47	-0.3509 ± 0.0065	0.0106 ± 0.0217	0.0084 ± 0.0029	0.0279 ± 0.0003
0.47	-0.3198 ± 0.0072	0.0606 ± 0.0244	0.0094 ± 0.0037	0.0267 ± 0.0003
0.48	-0.2924 ± 0.0061	0.1003 ± 0.0152	0.0084 ± 0.0027	0.0254 ± 0.0003
0.49	-0.2721 ± 0.0054	0.1359 ± 0.0184	0.0086 ± 0.0033	0.0244 ± 0.0002
0.55	-0.2026 ± 0.0378	0.2821 ± 0.0437	0.0078 ± 0.0031	0.0206 ± 0.0004
0.59	-0.1484 ± 0.0041	0.4000 ± 0.0203	0.0085 ± 0.0029	0.0181 ± 0.0002
0.62	-0.1359 ± 0.0041	0.4423 ± 0.0142	0.0081 ± 0.0024	0.0173 ± 0.0001
0.63	-0.1247 ± 0.0031	0.4738 ± 0.0166	0.0079 ± 0.0030	0.0166 ± 0.0001
0.66	-0.1150 ± 0.0038	0.5093 ± 0.0123	0.0086 ± 0.0034	0.0160 ± 0.0001
0.68	-0.1065 ± 0.0033	0.5388 ± 0.0145	0.0080 ± 0.0027	0.0154 ± 0.0001
0.70	-0.0998 ± 0.0028	0.5660 ± 0.0131	0.0086 ± 0.0032	0.0149 ± 0.0001
0.71	-0.0918 ± 0.0033	0.6007 ± 0.0133	0.0086 ± 0.0033	0.0144 ± 0.0001
0.74	-0.0859 ± 0.0027	0.6307 ± 0.0163	0.0080 ± 0.0021	0.0140 ± 0.0001
0.76	-0.0809 ± 0.0031	0.6556 ± 0.0168	0.0076 ± 0.0024	0.0136 ± 0.0001
0.78	-0.0763 ± 0.0035	0.6770 ± 0.0156	0.0075 ± 0.0027	0.0132 ± 0.0001
0.80	-0.0718 ± 0.0030	0.7053 ± 0.0149	0.0078 ± 0.0023	0.0128 ± 0.0001
0.89	-0.0555 ± 0.0018	0.8299 ± 0.0181	0.0085 ± 0.0028	0.0112 ± 0.0001
1.09	-0.0364 ± 0.0019	1.0620 ± 0.0156	0.0071 ± 0.0026	0.0091 ± 0.0001
1.30	-0.0267 ± 0.0017	1.2776 ± 0.0218	0.0094 ± 0.0035	0.0076 ± 0.0000
1.49	-0.0205 ± 0.0015	1.4817 ± 0.0667	0.0077 ± 0.0028	0.0066 ± 0.0000

$\chi = 26\%$				
$T^*$	$\langle U^* \rangle$	$\langle H^* \rangle$	$\langle P_2 \rangle$	$\langle \rho^* \rangle$
$P^* = 9.00$				
0.50	$-5.7865 \pm 0.0044$	$2.1521 \pm 0.1876$	$0.9519 \pm 0.0002$	$1.1419 \pm 0.0007$
0.51	$-5.7756 \pm 0.0042$	$2.1092 \pm 0.1619$	$0.9521 \pm 0.0003$	$1.1383 \pm 0.0005$
0.53	$-5.7628 \pm 0.0048$	$2.1685 \pm 0.1508$	$0.9522 \pm 0.0003$	$1.1351 \pm 0.0006$
0.55	$-5.7498 \pm 0.0045$	$2.1978 \pm 0.1530$	$0.9522 \pm 0.0002$	$1.1317 \pm 0.0008$
0.58	$-5.7375 \pm 0.0058$	$2.2018 \pm 0.1352$	$0.9522 \pm 0.0003$	$1.1288 \pm 0.0007$
0.60	$-5.7231 \pm 0.0054$	$2.2721 \pm 0.1725$	$0.9519 \pm 0.0003$	$1.1264 \pm 0.0008$
0.61	$-5.7077 \pm 0.0049$	$2.2848 \pm 0.1675$	$0.9518 \pm 0.0003$	$1.1232 \pm 0.0006$
0.63	$-5.6887 \pm 0.0072$	$2.3537 \pm 0.1865$	$0.9515 \pm 0.0003$	$1.1202 \pm 0.0006$
0.65	$-5.6739 \pm 0.0049$	$2.4193 \pm 0.2125$	$0.9513 \pm 0.0004$	$1.1177 \pm 0.0007$
0.67	$-5.3127 \pm 1.0089$	$2.8068 \pm 1.3454$	$0.8599 \pm 0.2737$	$1.1032 \pm 0.0336$
0.69	$-2.1835 \pm 0.0106$	$6.8480 \pm 0.2423$	$0.0142 \pm 0.0050$	$0.9946 \pm 0.0012$
0.71	$-2.1227 \pm 0.0121$	$6.9475 \pm 0.2571$	$0.0142 \pm 0.0046$	$0.9881 \pm 0.0011$
0.73	$-2.0687 \pm 0.0070$	$7.0701 \pm 0.2086$	$0.0136 \pm 0.0047$	$0.9818 \pm 0.0010$
0.75	$-2.0162 \pm 0.0079$	$7.2347 \pm 0.1823$	$0.0143 \pm 0.0049$	$0.9759 \pm 0.0013$
0.77	$-1.9707 \pm 0.0103$	$7.3193 \pm 0.2238$	$0.0138 \pm 0.0046$	$0.9702 \pm 0.0009$
0.79	$-1.9208 \pm 0.0096$	$7.4542 \pm 0.1982$	$0.0130 \pm 0.0043$	$0.9641 \pm 0.0014$
1.09	$-2.4750 \pm 0.0124$	$7.4243 \pm 0.3049$	$0.0127 \pm 0.0045$	$0.9096 \pm 0.0014$
1.29	$-2.1762 \pm 0.0121$	$8.2015 \pm 0.3237$	$0.0110 \pm 0.0039$	$0.8664 \pm 0.0015$
1.49	$-1.9614 \pm 0.0117$	$8.8767 \pm 0.3502$	$0.0103 \pm 0.0037$	$0.8300 \pm 0.0015$
$P^* = 0.01$				
0.35	$-5.4739 \pm 1.8116$	$-5.4514 \pm 1.8743$	$0.3512 \pm 0.1395$	$0.2038 \pm 0.0560$
0.37	$-0.4312 \pm 0.0140$	$-0.1702 \pm 0.0214$	$0.0091 \pm 0.0032$	$0.0375 \pm 0.0004$
0.40	$-0.3236 \pm 0.0054$	$-0.0077 \pm 0.0198$	$0.0085 \pm 0.0027$	$0.0321 \pm 0.0005$
0.42	$-0.2607 \pm 0.0051$	$0.0893 \pm 0.0132$	$0.0092 \pm 0.0027$	$0.0287 \pm 0.0003$
0.44	$-0.2008 \pm 0.0042$	$0.1933 \pm 0.0169$	$0.0079 \pm 0.0019$	$0.0254 \pm 0.0003$

Continúa en la siguiente página

Continuación				
0.46	-0.0380 ± 0.0024	0.4453 ± 0.0079	0.0079 ± 0.0022	0.0207 ± 0.0010
0.47	-0.1598 ± 0.0041	0.2811 ± 0.0180	0.0085 ± 0.0031	0.0228 ± 0.0002
0.48	-0.1498 ± 0.0034	0.2985 ± 0.0138	0.0085 ± 0.0032	0.0221 ± 0.0002
0.50	-0.1410 ± 0.0051	0.3216 ± 0.0158	0.0080 ± 0.0027	0.0216 ± 0.0002
0.55	-0.1069 ± 0.0033	0.4169 ± 0.0132	0.0074 ± 0.0029	0.0191 ± 0.0001
0.60	-0.0829 ± 0.0033	0.4970 ± 0.0096	0.0084 ± 0.0026	0.0171 ± 0.0001
0.62	-0.0770 ± 0.0032	0.5282 ± 0.0160	0.0074 ± 0.0024	0.0165 ± 0.0001
0.63	-0.0705 ± 0.0024	0.5556 ± 0.0148	0.0081 ± 0.0029	0.0159 ± 0.0001
0.66	-0.0639 ± 0.0024	0.5818 ± 0.0153	0.0083 ± 0.0029	0.0154 ± 0.0001
0.68	-0.0606 ± 0.0025	0.6101 ± 0.0169	0.0080 ± 0.0024	0.0149 ± 0.0001
0.69	-0.0550 ± 0.0023	0.6380 ± 0.0146	0.0087 ± 0.0026	0.0144 ± 0.0001
0.71	-0.0523 ± 0.0020	0.6600 ± 0.0177	0.0084 ± 0.0022	0.0140 ± 0.0001
0.73	-0.0487 ± 0.0020	0.6837 ± 0.0147	0.0075 ± 0.0023	0.0136 ± 0.0001
0.76	-0.0462 ± 0.0018	0.7095 ± 0.0164	0.0074 ± 0.0029	0.0132 ± 0.0001
0.78	-0.0431 ± 0.0020	0.7362 ± 0.0126	0.0083 ± 0.0028	0.0128 ± 0.0001
0.80	-0.0416 ± 0.0016	0.7553 ± 0.0122	0.0086 ± 0.0025	0.0125 ± 0.0001
0.89	-0.0318 ± 0.0015	0.8712 ± 0.0138	0.0080 ± 0.0018	0.0110 ± 0.0000
1.09	-0.0212 ± 0.0012	1.0769 ± 0.0135	0.0083 ± 0.0026	0.0090 ± 0.0000
1.29	-0.0150 ± 0.0012	1.2948 ± 0.0286	0.0080 ± 0.0021	0.0076 ± 0.0000
1.49	-0.0122 ± 0.0014	1.4964 ± 0.0340	0.0076 ± 0.0025	0.0066 ± 0.0000
$\chi = 9\%$				
$T^*$	$\langle U^* \rangle$	$\langle H^* \rangle$	$\langle P_2 \rangle$	$\langle \rho^* \rangle$
$P^* = 9.00$				
0.29	-1.2371 ± 0.0208	6.1706 ± 0.1208	0.0305 ± 0.0076	1.2151 ± 0.0018
0.49	-0.6069 ± 0.0087	7.1616 ± 0.1410	0.0105 ± 0.0034	1.1586 ± 0.0011
0.69	-0.3267 ± 0.0423	8.0040 ± 0.3704	0.0083 ± 0.0029	1.0817 ± 0.0365
0.89	-0.1564 ± 0.0057	9.1478 ± 0.1987	0.0082 ± 0.0028	0.9671 ± 0.0014

Continúa en la siguiente página

Continuación				
1.09	$-0.1029 \pm 0.0054$	$9.5800 \pm 0.2139$	$0.0081 \pm 0.0029$	$0.9294 \pm 0.0014$
1.29	$-0.0680 \pm 0.0053$	$9.9679 \pm 0.2330$	$0.0081 \pm 0.0029$	$0.8968 \pm 0.0016$
1.49	$-0.0431 \pm 0.0058$	$10.3219 \pm 0.2590$	$0.0081 \pm 0.0028$	$0.8678 \pm 0.0039$
$P^* = 1.00$				
0.09	$-2.0127 \pm 0.0794$	$-0.9213 \pm 0.0907$	$0.0180 \pm 0.0033$	$0.9167 \pm 0.0019$
0.29	$-0.6150 \pm 0.0102$	$0.7682 \pm 0.0526$	$0.0089 \pm 0.0031$	$0.7244 \pm 0.0019$
0.49	$-0.2731 \pm 0.0054$	$1.3534 \pm 0.0579$	$0.0083 \pm 0.0030$	$0.6151 \pm 0.0019$
0.69	$-0.1651 \pm 0.0043$	$1.6837 \pm 0.0668$	$0.0081 \pm 0.0028$	$0.5409 \pm 0.0019$
1.09	$-0.0864 \pm 0.0033$	$2.1866 \pm 0.0788$	$0.0079 \pm 0.0028$	$0.4401 \pm 0.0018$
1.29	$-0.0681 \pm 0.0031$	$2.4119 \pm 0.0852$	$0.0079 \pm 0.0027$	$0.4036 \pm 0.0018$
1.49	$-0.0554 \pm 0.0030$	$2.6265 \pm 0.0992$	$0.0081 \pm 0.0039$	$0.3727 \pm 0.0022$

$T^*$	$\rho_v^*$	$\rho_s^*$
0.50	0.0054	1.0623
0.49	0.0039	1.0606
0.48	0.0026	1.0719
0.47	0.0012	1.0630
0.46	0.0015	1.0684

**Tabla 4.2:** Densidades en coexistencia correspondientes al diagrama de fases para el recubrimiento del  $\chi = 34\%$ .

---

## Bibliografía

---

- [1] F. Romano and F. Sciortino, *Soft Matter*, 2011, **7**, 5799.
- [2] C. Garrod, *Statistical Mechanics and Thermodynamics*, Oxford University Press, New York, 1995.
- [3] T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Dover Publications, New York, 1986.
- [4] T. L. Hill, *Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications*, Dover Publications, New York, 1987.
- [5] T. M. Reed and K. E. Gubbins, *Applied Statistical Mechanics. Thermodynamics and Transport Properties of Fluids*, Butterworth-Heinemann, Boston, 1973.
- [6] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill, Tokyo, 1965.
- [7] G. Wannier, *Statistical Physics*, Dover Publications, New York, 1987.
- [8] R. K. Pathria and P. D. Beale, *Statistical Thermodynamics*, Butterworth-Heinemann, 2012.
- [9] M. E. Tuckerman, *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*, Oxford, 2010.
- [10] J. S. Richard, *Molecular Simulation of Fluids*, ELSEVIER, 1999.
- [11] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons, New York, 1954.
- [12] J. D. van der Waals, *Proc. K. Acad. Wet. Amsterdam*, 1899, **1**, 138.
- [13] L. Boltzmann, *Proc. Sect. Sci. K. Acad. Wet., Amsterdam*, 1899, **7**, 484.
- [14] J. L. van Laar, *Proc. Kon. Acad. V. Wetensch, Amsterdam*, 1899, **1**, 273.
- [15] J. S. Rowlinson, *J. Mol. Phys.*, 1964, **7**, 593.
- [16] P. C. Hemmer, *J. Chem. Phys.*, 1964, **42**, 1116.
- [17] N. Clisby and B. M. McCoy, *J. Stat. Phys.*, 2005, **114**, 747.
- [18] I. Lyberg, *J. Stat. Phys.*, 2005, **119**, 747.
- [19] N. F. Carnahan and K. E. Starling, *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 635.
- [20] J. A. Barker and D. Henderson, *Reviews of Modern Physics*, 1976, **48**, 587.
- [21] J. A. Barker and D. Henderson, *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, 2856.
- [22] J. D. Week and D. Chandler, *Phys. Rev. Lett.*, 1970, **25**, 149.
- [23] J. D. Week, D. Chandler and H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 5237.
- [24] J. D. Week, D. Chandler and H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, 5422.

- [25] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 1208.
- [26] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 459.
- [27] J. Gao and J. H. Weiner, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 3349.
- [28] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. G. III and W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10024.
- [29] U. Dinur, A. T. Hagler, K. B. in Lipkowitz and B. Boyd, *Reviews in Computational Chemistry*, VHC Publisher, New York, 1991, vol. 2.
- [30] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford, 1984.
- [31] L. Verlet, *J. Phys. Rev.*, 1967, **159**, 98.
- [32] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens and K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 637.
- [33] S. Nosé, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 511.
- [34] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A*, 1985, **31**, 1695.
- [35] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 3684.
- [36] J. M. Ilnytskyi and M. R. Wilson, *Computer Physics Communications*, 2002, **148**, 43.
- [37] A. Pasqua, L. Maibaum, G. Oster, D. A. Fletcher and P. L. Geissler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10024.
- [38] Z. W. Li, Z. Y. Lu and Z. Y. Sun, *Soft Matter*, 2014, **10**, 5472.
- [39] Q. Chen, S. C. Bae and S. Granick, *Nature*, 2011, **469**, 381.