



UNIVERSIDAD  
AUTÓNOMA  
METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA



I

DIVISIÓN DE CIENCIAS  
BÁSICAS E INGENIERIA  
”Simulaciones moleculares con  
potenciales discontinuos”

Tesis: Para obtener el  
grado de Maestro en Ciencias  
(Física)

Presenta: Alcázar Hernández Luis  
Enrique

Matricula:2191802910

Asesor: José Antonio Moreno Razo

Jurados:

Presidente: Dr. José Antonio Moreno Razo

Secretario: Dr. Saul Ivan hernandez hernandez

Vocal:Dr. Benjamin Ibarra Tandí

# Índice general

<b>Abreviaturas</b>	<b>xvii</b>
<b>Índice de Símbolos</b>	<b>xviii</b>
<b>Objetivos</b>	<b>xx</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Modelo</b>	<b>14</b>
2.1. Potencial intermolecular continuo. . . . .	18
2.1.1. Potencial triangular . . . . .	21
2.1.2. Potencial pozo cuadrado . . . . .	24
2.1.3. Potencial de Jagla . . . . .	26
<b>3. Metodología</b>	<b>30</b>

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	III
3.1. Propiedades termodinámicas . . . . .	33
3.1.1. La energía . . . . .	33
3.1.2. La temperatura . . . . .	34
3.1.3. La presión . . . . .	35
3.1.4. La Función de distribución radial . . . . .	37
3.1.5. La tensión superficial . . . . .	39
3.1.6. El parámetro de orden orientacional . . . . .	42
3.2. Dinámica molecular . . . . .	44
3.3. Termostato Nosé Hoover . . . . .	48
3.4. Barostato de Nosé Hoover . . . . .	52
3.4.1. Integración de las ecuaciones de movimiento . . . . .	55
3.4.2. Condiciones a la frontera y mínima imagen . . . . .	57
3.4.3. Unidades Reducidas . . . . .	61
<b>4. Resultados y Análisis</b>	<b>64</b>
4.1. El potencial de semipozo en 3D. . . . .	66
4.1.1. Resultados obtenidos con $\lambda_1 = 1.00$ (Pozo triangular). . . . .	69
4.1.2. Resultados obtenidos con $\lambda_1 (= \lambda_2) = 2.00$ (Pozo cuadrado). . . . .	72

4.1.3. Resumen de la propiedades termodinámicas para semipozo en 3D. . . . . 77

4.2. El potencial de semipozo en 2D. . . . . 82

4.2.1. Propiedades termodinámicas semipozo 2D . . . . . 99

4.3. Potencial de Jagla en 3D. . . . . 102

4.3.1.  $\epsilon_1 = 1.00$  . . . . . 102

4.3.2.  $\epsilon_1 = 0.50$  . . . . . 107

4.3.3.  $\epsilon_1 = 0.0$  . . . . . 110

4.3.4.  $\epsilon_1 = -0.50$  . . . . . 113

4.3.5. Resumen de las propiedades termodinámicas del Potencial de Jagla continuo en 3D. . . . . 115

4.4. Potencial de Jagla continuo en 2D. . . . . 118

4.4.1.  $\epsilon_1 = 1.0$  . . . . . 118

4.4.2.  $\epsilon_1 = 0.5$  . . . . . 130

4.4.3.  $\epsilon_1 = 0.0$  . . . . . 142

4.4.4.  $\epsilon_1 = -0.5$  . . . . . 153

4.4.5. Propiedades termodinámicas para Jagla en 2D . . . . . 163

**5. Conclusiones**

*ÍNDICE GENERAL*

v

**Bibliografía**

**168**

# Índice de figuras

1.1. Representación de las curva de coexistencia del agua para la parte experimental, así como la parte de simulación de los distintos modelos del agua. . . . .	3
1.2. Radiografías del fósforo a varias presiones y temperaturas[5, 10].	5

1.3. Distintos escenarios que pueden ocurrir en la propiedades termodinámicas de un líquido de dos estados, éstos se determinan mediante el desarrollo de un modelo de mezcla que contiene especies de baja y alta densidad, o dominios con enlaces diferentes, como sus componentes. Las curvas de fusión muestran el desarrollo de un modelo de dos estados para la estructura líquida. El líquido contiene distintas especies o dominios que fluctúan rápidamente, de modo que tienen diferentes números de coordinación o patrones de enlace, la cual a su vez da como resultado diferencias en la densidad y/o entropía. . . . . 7

1.4. Diagrama de fases donde una sustancia con dos líquidos a distinta densidad y un punto crítico también llamado polimorfismo. 9

2.1. Representación de la interacción entre partículas simétricamente esféricas representados por el potencial de Jagla. . . . . 16

2.2. Comparación del potencial continuo intermolecular representado por la ecuación (2.1) con  $\sigma = 1.0$ ,  $\lambda_1 = 2.0$ ,  $\lambda_2 = 3.0$ ,  $\epsilon_1 = -1.0$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$  y el potencial discontinuo de Jagla dado por la ecuación (2.4). . . . . 19

2.3. Muestra el comportamiento de la pendiente en el potencial intermolecular. . . . . 20

2.4. Representación gráfica del potencial triangular representado por la ecuación (2.2). . . . . 22

2.5. Representación gráfica del potencial de pozo cuadrado representado por la ecuación (2.3). . . . . 25

2.6. Interacción del alcance del potencial de Jagla. . . . . 28

3.1. Diagrama visual del comportamiento de las partículas en la formación de la tensión superficial en la interfaz entre el estado líquido lado izquierdo (azul) y el vapor lado derecho (gris). . . 40

3.2. Representación de las condiciones periódicas de frontera. . . . 60

4.1. Modelos de potencial de simipozo utilizados en este estudio para 3D y 2D. Panel superior: Gráfica del potencial variando el parámetro  $\lambda_1$ . Panel inferior: Gráfica de la fuerza (correspondiente al panel superior) variando el parámetro  $\lambda_1$ . . . . . 68

4.2. Diagrama de fases para el sistema potencial triangular con alcance  $\lambda = 2\sigma$ . . . . . 70

4.3. Función de distribución radial de dos temperaturas distintas a presión de  $P^* = 0.10$ . La figura (a) muestra la estructura FCC del sistema a temperatura  $T^* = 0.20$  y la figura (b) muestra la distribución de un estado líquido a temperatura de  $T^* = 0.70$ . 71

4.4. Diagrama de fases para un sistema potencial cuadrado con alcance  $\lambda = 2\sigma$ . . . . . 73

4.5. Función de distribución radial a presión de  $P^* = 0.10$  para dos distintas temperaturas. Panel superior (a) muestra la estructura del sólido mientras que (b) muestra la estructura de la fase líquida. . . . . 75

4.6. Diagramas de fases de todos los sistemas simulados en 3D. . . 76

4.7. (a) Dependencia de la  $T^*$  y la  $\rho^*$  como función del parámetro  $\lambda_1$ . (b) Diagramas de fases escalados con su respectiva temperatura crítica  $T_c^*$ . . . . . 79

4.8. Comportamiento de la tensión interfacial como función de la temperatura para los distintos sistemas estudiados en 3D. . . . 81

4.9. Diagramas de fases de todos los sistemas simulados en 2D. . . 84

4.10. Panel superior: Configuraciones finales instantáneas. Panel medio: Diagramas de Voronoi. Panel inferior: Valores del parámetro de orden de enlace ( $\Psi_6$ ) para la presión $P^* = 1.0$ a distintas temperaturas. . . . .	85
4.11. Parámetro de orden angular para la presión $P^* = 1.0$ . . . . .	88
4.12. Parámetro de orden angular para presión $P^* = 3.00$ . . . . .	89
4.13. Configuraciones instantáneas finales de la fase líquida que presenta el sistema en la coexistencia de líquido-vapor. . . . .	91
4.15. Panel superior: Configuraciones finales instantáneas. Panel medio: Diagramas de Voronoi. Panel inferior: Histogramas del parámetro de orden de enlace a tres distintas temperatura y a $P^* = 1.0$ . . . . .	93
4.16. Parámetro de orden orientacional angular para la presión $P^* = 0.10$ . . . . .	95
4.17. Parámetro de orden orientacional angular para la presión $P^* = 1.0$ . . . . .	95
4.18. Parámetro de orden angular para la $P^* = 2.0$ . . . . .	96

4.19. Panel superior: Configuraciones finales instantáneas. Panel medio: Diagramas de Voronoi y Panel inferior: Histogramas del parámetro de orden de enlace a  $P^* = 1.0$  . . . . . 98

4.20. Parámetro de orden orientacional angular para presión  $P^* = 1.0$  99

4.21. (a) Dependencia de la  $T^*$  y la  $\rho^*$  como función del parámetro  $\lambda_1$  en 2D. . . . . 100

4.14. Panel superior: Configuraciones finales instantáneas. Panel medio: Diagramas de Voronoi. Panel inferior: Histogramas del parámetro de orden de enlace a tres distintas temperatura y a  $P^* = 0.10$ . . . . . 101

4.22. Gráficas del potencial Jagla y la fuerza modelado por la ecuación (2.1) con parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $\lambda_1 = 1.5$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = 1.0$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$  y  $n = 300$ . . . . . 103

4.23. Diagrama de fase para un sistema con interacción del modelo de potencial (2.4) con parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $n = 300$ ,  $\lambda_1 = 1.0$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = 1.0$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$  . . . . . 104

4.24. Función de distribución radial de la presión  $P^* = 12.0$  entre la transición del líquido al sólido. Figura (a) muestra la estructura sólida del sistema con estructura FCC y (b) la distribución del estado líquido. . . . . 105

4.25. Diagramas del sistema para una densidad  $\rho^* = 0.60$  donde se muestra que hay una segunda curva donde coexisten dos líquidos a la transición del sólido. . . . . 107

4.26. Gráfica del potencial de Jagla y la fuerza modelada por la ecuación (2.4) con parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $\lambda_1 = 1.5$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = 0.5$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$  y  $n = 300$ . . . . . 108

4.27. Diagrama de fases para un sistema con interacción del modelo de potencial (2.1) con parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $n = 300$ ,  $\lambda_1 = 1.0$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = 0.5$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$  . . . . . 109

4.28. Diagrama en 3D para sistema con  $\rho = 0.6$  mostrando que hay una interfaz mostrando dos tipos de líquidos. . . . . 110

4.29. Gráfica del potencial intermolecular con parámetros  $\epsilon_1 = 5.0$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$ . . . . . 111

4.30. Diagrama de fases para un sistema con interacción del modelo de potencial (2.1) con parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $n = 300$ ,  $\lambda_1 = 1.5$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = 0.0$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$ . . . . . 112

4.31. Gráfica del potencial intermolecular con parámetros  $\epsilon_1 = -0.50$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$ . . . . . 113

4.32. Diagrama de fases para un sistema con interacción del modelo de potencial 2.1 con parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $n = 300$ ,  $\lambda_1 = 1.5$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = -0.5$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$ . . . . . 114

4.33. (a) Dependencia de la  $T^*$  y la  $\rho^*$  como función del parámetro  $\epsilon_1$ . (b) Diagramas de fases escalados con su respectiva temperatura crítica  $T_c^*$ . . . . . 116

4.34. Comportamiento de la tensión interfacial como función de la temperatura para los distintos sistemas estudiados en 3D de Jagla. . . . . 118

4.35. Diagrama de fase para un sistema con interacción del modelo (2.1) con parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $n = 300$ ,  $\lambda_1 = 1.5$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = 1.0$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$ . . . . . 120

4.36. Diagramas para la presión  $P^* = 1.20$  . . . . . 123

4.37. Diagramas de Voronoi para la presión  $P^* = 2.80$  . . . . . 124

4.38. Diagramas de Voronoi para la presión  $P^* = 4.0$  . . . . . 125

4.39. Diagramas de Voronoi para la presión  $P^* = 12.0$  . . . . . 126

4.40. Parámetro de orden orientacional angular para presión  $P^* = 1.20$  129

4.41. Parámetro de orden orientacional angular para presión  $P^* = 2.80$  129

4.42. Parámetro de orden de la orientación angular de vecinos para  
 presión  $P^* = 4.0$  . . . . . 129

4.43. Parámetro de orden orientacional angular para presión  $P^* = 12.0$  129

4.44. Diagrama de fase para un sistema con interacción del modelo  
 de potencial 2.1 con parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $n = 300$ ,  $\lambda_1 = 1.5$ ,  
 $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = 0.5$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$ . . . . . 131

4.45. Diagramas de Voronoi para presión  $P^* = 0.50$ . . . . . 133

4.46. Diagramas de Voronoi para presión  $P^* = 1.60$  . . . . . 134

4.47. Diagramas de Voronoi para presión  $P^* = 2.0$ . . . . . 135

4.48. Diagramas de voronoi para presión de  $P^* = 9.0$ . . . . . 136

4.49. Parámetro de orden de orientación angular para presión  $P^* =$   
 $0.50$  . . . . . 140

4.50. Parámetro de orden de orientación angular para presión  $P^* =$   
 $1.60$  . . . . . 140

4.51. Parámetro de orden de orientación angular para presión  $P^* = 2.0$  140

4.52. Parámetro de orden de orientación angular para presión $P^* = 9.0$	140
4.53. Función de distribución radial para $P^* = 2.0$ . . . . .	141
4.54. Función de distribución radial para $P^* = 9.0$ . . . . .	141
4.55. Diagrama de fases para un sistema con $\sigma = 1.0$ , $n = 300$ , $\lambda_1 = 1.5$ , $\lambda_2 = 2.0$ , $\epsilon_1 = 0.0$ , $\epsilon_2 = 1.0$ . . . . .	143
4.56. Diagrama de Voronoi para presión $P^* = 0.30$ . . . . .	145
4.57. Diagrama de Voronoi para presión $P^* = 0.80$ . . . . .	146
4.58. Diagramas de Voronoi para presión $P^* = 4.0$ . . . . .	147
4.59. Diagramas de Voronoi para presión de $P^* = 7.0$ . . . . .	148
4.60. Parámetro de orden de orientación angular para $P^* = 0.30$ . .	151
4.61. Parámetro de orden de orientación angular para $P^* = 0.80$ . .	151
4.62. Parámetro de orden de orientación angular para $P^* = 4.0$ . . .	151
4.63. Parámetro de orden orientacional angular para presión $P^* = 7.0$	151
4.64. Función de distribución radial para presión $P^* = 4.0$ . . . . .	152
4.65. Función de distribución radial para presión $P^* = 7.0$ . . . . .	152
4.66. Diagrama de fases para un sistema con $\sigma = 1.0$ , $n = 300$ , $\lambda_1 = 1.5$ , $\lambda_2 = 2.0$ , $\epsilon_1 = -0.5$ , $\epsilon_2 = 1.0$ . . . . .	154
4.67. Diagramas para la presión $P^* = 0.10$ . . . . .	155
4.68. Diagramas de Voronoi para la presión $P^* = 2.0$ . . . . .	156

4.69. Diagramas de Voronoi para la presión  $P^* = 3.0$  . . . . . 157

4.70. Diagramas de Voronoi para presión  $P^* = 3.40$  . . . . . 158

4.71. Parámetro de orden orientacional angular para presión  $P^* = 0.10$  161

4.72. Parámetro de orden orientacional angular para presión  $P^* = 2.0$  161

4.73. Parámetro de orden orientacional angular para presión  $P^* = 3.0$  161

4.74. Parámetro de orden orientacional angular para presión  $P^* = 3.40$  161

4.75. Función de distribución radial para presión  $P^* = 0.10$  . . . . . 162

4.76. Función de distribución radial para presión  $P^* = 3.40$  . . . . . 162

4.77. (a) Dependencia de la  $T^*$  y la  $\rho^*$  como función del parámetro  
 $\epsilon_1$  en 2D . . . . . 164

# Abreviaturas

*DM* Dinámica Molecular

*LAMMPS* Large-Escale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator

*NPT* Ensamble Térmico-Isobárico

*NVT* Ensamble Gran Canónico

*PBC* Condiciones Periódicas de Frontera

*LV* Líquido-Vapor

*RDF* Función de Distribución Radial.

# Índice de Símbolos

<b>F</b>	Vector de Fuerza
$F_i$	Vector de Fuerza de la <i>i-ésima</i> partícula
E	Energía.
U	Energía potencial.
K	Energía cinética.
P	Presión.
T	Temperatura.
H	Energía libe de Helmholtz.
V	Volumen
N	Número de partículas.
<b>r</b>	Vector posición
$r_i$	Vector posición de la <i>i-ésima</i> partícula
$L_\alpha$	Longitud de la caja de simulación

$k_B$	Constante de Boltzman.
$g(\mathbf{r})$	Función de distribución radial.
$\gamma$	Tensión Superficial.
$\sigma$	Diámetro de la partícula.
$\epsilon_\alpha$	Energía característica.
$\lambda_\alpha$	Longitud característica.
$n$	Parámetro de suavidad.

# Objetivos

En el presente trabajo se realizó el estudio de sistemas moleculares por medio de un potencial intermolecular representado por una función continua [2.1](#). En primer instancia fue comprobar que esta función continua nos lleva a modelar expresiones discontinuas como lo es el potencial de pozo cuadrado, pozo triangular y jagla. Así mismo se llegaron a modelar nueve potenciales discontinuos con solo una función, al ir variando sus parámetros. Queremos tener una función que nos ayude a estudiar sistemas complejos sin necesidad de cambiar de expresión matemática. Además de estudiar sistemas ya conocidos como SW y ST, queremos trazar un potencial que nos lleve de un potencial de pozo triangular al de pozo cuadrado con solo ir cambiando el parámetro  $\lambda_1$ , es decir, que se podrán obtener otros tipos de conformaciones estructurales al sumar SW y WT [4.1](#). También con la misma función continua se quiere profundizar en uno de los líquidos más importantes como lo

es el agua, esta sustancia se ha estudiado por un sinnúmero de modelos, en particular por el potencial de jgla que también es una expresión discontinua, y nuestro trabajo será estudiarlo por medio de una función continua 2.6 y ver las propiedades que presenta y si en algún caso llega a mostrar alguna anomalía.

# Capítulo 1

## Introducción

La materia condensada es aquella que estudia las propiedades de las fases condensadas, así como sus características, aplicaciones y teoría. Cubre un intervalo amplio de sistemas de interés, desde los cristales líquidos hasta la materia blanda suave como coloides, cristales líquidos, polímeros, surfactantes y proteínas. Una de las sustancias más estudiadas y de gran interés es el agua, la cual presenta estados amorfos en muchos procesos de la vida, además de exhibir transición líquido-líquido y mostrar anomalías, por ejemplo se sabe que al pasar del estado líquido al sólido su densidad decrece y aumenta su tamaño, contrario a lo que ocurre en otros líquidos en donde su densidad tiende a decrecer, estas y otras anomalías tienen origen en

los arreglos tetrahédricos[1]. Dadas sus características microscópicas se han propuesto muchos modelos para su estudio y poder representar de manera teórica y por métodos numéricos sus propiedades químicas y físicas. El agua presenta comportamientos diferentes a los que presentan la mayoría de los líquidos, una de las principales es que se encuentra formada por los átomos más abundantes en la naturaleza, el oxígeno y el hidrógeno además de presentar capacidades caloríficas altas, lo que con lleva a que tenga un punto de ebullición alto. Desde la perspectiva numérica se han propuesto muchos modelos para representar el agua los cuales incluyen ST2 [2, 3], ST2RF [2], TTP4P [2], SPCE [2], etc. Para tener una idea de la capacidad predictiva de dichos modelos en la figura (1.1) se muestra la predicción de cada uno de ellos cuando se calcula las densidades ortobáricas.

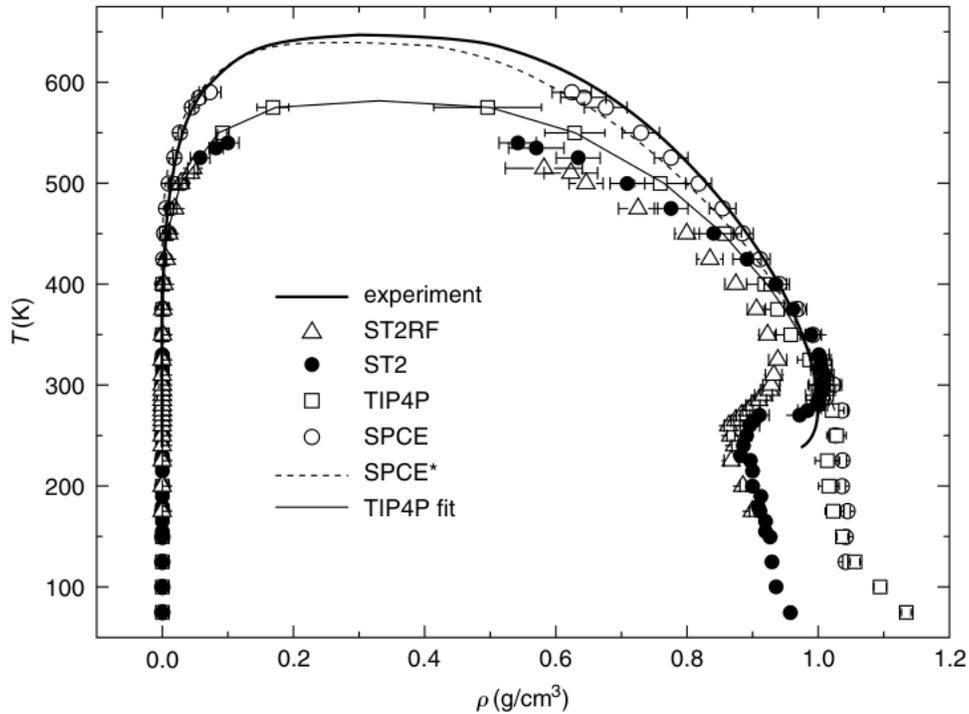


Figura 1.1: Representación de las curva de coexistencia del agua para la parte experimental, así como la parte de simulación de los distintos modelos del agua.

Por otra parte, en la naturaleza se puede encontrar sólidos que presentan dos o más tipos de estructuras conocidas como polimorfos en una misma sustancia, los cuales solo difieren en composición química entre ellas. Este comportamiento se ha observado en vidrios y líquidos [4]. Además se ha observado en algunos sistemas monocomponentes como el fósforo [5], la sílica [6,

7], el nitrógeno [8], el cerio [9] y también en sustancias formadas por moléculas como el fosfito de trifelino [10] y el agua [11-13] donde se ha observado que presenta las relaciones de la transición líquido-líquido y donde se encuentran distintas estructuras coexistiendo en la fase líquida. En la mayoría de los componentes en estado sólido ocurren claramente este tipo de comportamiento con distintos arreglos atómicos. En el caso de elementos puros son pocos los que llegan a presentar este tipo de comportamiento.

La aparición de sistemas de una sola composición química con arreglos atómicos distintos en estados líquidos es mucho menos común que los sólidos. La existencia de la transición de la fase líquida-líquida no es una nueva fase descubierta, de hecho en mezclas binarias tienden a ser visibles la separación de líquidos.

La coexistencia entre distintas fases químicas es muy común poder encontrarlas para sistemas multicomponentes. Para los sistemas formados por dos tipos de componentes se observa que una fase se encuentra con un alto porcentaje del compuesto A y la otra fase de igual forma se tiene un alto número de compuesto B.

También se sabe que existen sustancias formadas por una sola especie que presentan transiciones múltiples o anomalías de las cuales se puede citar el fósforo, agua, sílica y el carbón que a su vez también muestran transición líquido-líquido de primer orden, además de exhibir coexistencia líquido-vapor.

En la figura (1.2) para el caso de fosforo se puede observar que hay dos separaciones de fase para altas temperaturas y altas presiones. En la misma figura se muestra dos bultos de líquidos con distinta estructura y cantidad de masa, a lo largo de la línea de temperatura-presión se encuentra en equilibrio termodinámico.

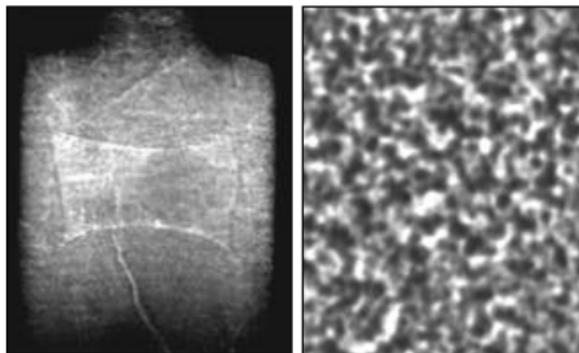


Figura 1.2: Radiografías del fósforo a varias presiones y temperaturas[5, 10].

Por otra parte, en el estudio de las transiciones poliamorfas se han desarro-

llado teorías análogas a la transición de fase de líquido-vapor para las cuales se propone que una transición líquido-líquido debe de encontrarse también que terminaá en algún punto crítico. La existencia de este punto crítico en relación al equilibrio de fases puede implicar un comportamiento análogo a la de la fase líquida. Por ejemplo, una de las propiedades del agua en estado líquido es tener una densidad máxima en la temperatura de 4° C y este comportamiento se podría atribuir a la formación de la transición de fases polimorfas en la región metaestable del agua. La transición que ocurre entre dos estados de un mismo líquido con distinto arreglo estructural se determina debido a la mezcla de una especie a bajas y altas densidades que se observa al ser separados por una barrera de energía. La línea de fusión [14] para estos sistemas presenta una pendiente negativa como en los casos del Si, Ge y en el agua. En un diagrama de temperatura contra presión al existir una pendiente de fusión negativa, se observa que el máximo de la curva de fusión ocurre a presiones negativas en regiones metaestables como se puede apreciar en la figura (1.3a).

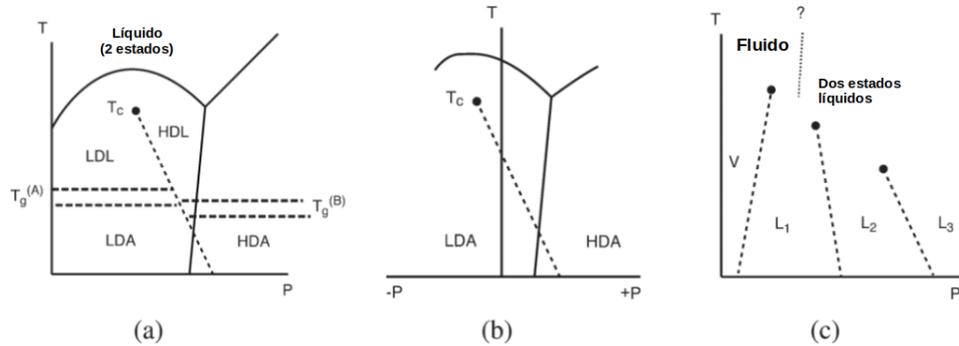


Figura 1.3: Distintos escenarios que pueden ocurrir en la propiedades termodinámicas de un líquido de dos estados, éstos se determinan mediante el desarrollo de un modelo de mezcla que contiene especies de baja y alta densidad, o dominios con enlaces diferentes, como sus componentes. Las curvas de fusión muestran el desarrollo de un modelo de dos estados para la estructura líquida. El líquido contiene distintas especies o dominios que fluctúan rápidamente, de modo que tienen diferentes números de coordinación o patrones de enlace, la cual a su vez da como resultado diferencias en la densidad y/o entropía.

En la figura (1.3a) se observa que hay un máximo en la curva de fusión la cual esta descrita por una pendiente negativa para dos estados en el líquido. Al tener altas presiones la densidad crece, en tanto que a bajas presiones la densidad disminuye. Por otra parte se sabe que un sistema llega a cristalizar al

enfriarse, de modo que en los sistemas con transición líquido-líquido se puede localizar el punto crítico evitando que el sistema cristalice al ir disminuyendo la temperatura. A los dos tipos de líquidos que se forman por debajo del punto crítico se les denomina como polimorfismo los cuales se encuentran en dos mínimos de energía libre formando un líquido (HDL) y otro (LDL). Estas regiones se encuentran separadas por una línea de transición de primer orden. Para cada región, tanto HDL y LDL, se espera que cada líquido tenga una transición diferente al vidrio. Para LDL con  $T_g^A$  y HDL con  $T_g^B$ . Se espera que la transición de cada uno incremente o decrezca como función de la presión  $\delta$  diferencia de la transición líquido-vapor, que muestra como una sustancia puede tener dos fases distintas, en la transición al sólido es posible determinar si una sustancia tiene una estructura cristalina o amorfa. Para el caso de algunas sustancias en su diagrama de fase es posible determinar la transición líquido-líquido, sin embargo, es complicado ubicar las regiones donde se ubican estas dos fases líquidas. La transición entre ellas se puede ver como dos líquidos formados por una misma sustancia pero con densidades distintas.

En el presente trabajo se realizó el estudio de sistemas termodinámicos en 2D y 3D utilizando un nuevo modelo de potencial continuo constituido

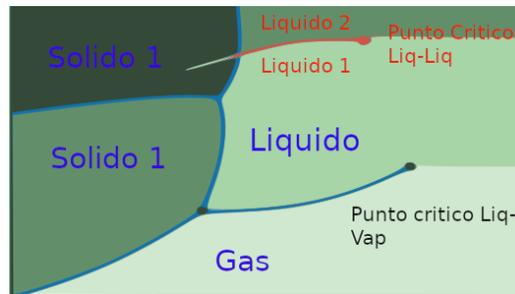


Figura 1.4: Diagrama de fases donde una sustancia con dos líquidos a distinta densidad y un punto crítico también llamado polimorfismo.

para determinar propiedades que son características de líquidos que exhiben estructuras cristalinas en la transición al sólido. Los resultados obtenidos en esta investigación fueron desarrollado a través de simulaciones moleculares que nos permitio observar comportamientos similares de sistemas reales como sistemas coloidales, agua ( $H_2O$ ), mezclas, moléculas, polímeros,etc. El desarrollo de simulación han permitido poner a prueba modelos de interacción entre sistemas moléculas termodinámicas tales como, coloides, sustancias monocomponentes que en principio puede ser modelados como partículas esféricas. A pesar de la complejidad del comportamiento de las moléculas en la naturaleza. En los ultimos años se han ido implementando modelos y algoritmos que optimizan los cálculos computacionales. Uno de los modelos más simples para modelar a los fluidos, es considerar un sistema formado por

partículas esféricas la cuales interactúan entre ellas a través de funciones de potencial intermolecular las cuales dependen solamente de la distancia entre pares de partículas. Hoy en día existen softwares especializados que permiten desarrollar simulaciones moleculares, dentro de este conjunto podemos citar LAMMPS[15] el cual tiene la ventaja de trabajar en paralelo y Dinámica Molecular.

El trabajo se divide en tres partes, la primera consiste en reproducir resultados de sistemas modelados a través de interacciones de tipo triangular[16-20] y pozo cuadrado[21-23] que son representados por funciones discontinuas, en la segunda parte se modificó el potencial de pozo cuadrado adicionado al mismo más una pendiente atractiva representado por una función continuo, la parte atractiva del potencial se puede visualizar como la pendiente que se forma en el potencial triangular discontinuo, en la tercera se desarrolló un estudio para sistemas que exhiben ciertas características parecidas al agua ( $H_2O$ ), como lo es el polimorfismo en su estado líquido y sus propiedades estáticas. En este análisis se hizo del modelo continuo del potencial Jagla,[24-26] el cual es usado para aproximar el comportamiento del agua a través de partículas simétricamente esféricas. Este potencial de jagla ya estudiado antes es representado por modelos discontinuo, en nuestro estudio

se modifico para poder escribirlo en forma continua.

En este trabajo también se comprobó que el modelo de potencial continuo [2.1](#) puede reproducir resultados de modelos discontinuos bajo ciertos parámetros, como es el potencial triangular, reproduciendo la coexistencia[\[16\]](#) para valores de  $\lambda = 2.0$ , además de la separación de fases. Por otra parte, utilizando el potencial propuesto [2.1](#) modelando a jagla. Se estudio las transiciones al sólido así como su distribución estructural a bajas temperaturas lo cual permitio explorar más estados en el diagrama de fases. Análogamente, en el presente trabajo se reprodujeron resultados [\[27\]](#) para el potencial de pozo cuadrado aproximando por potencial conitnuo [2.1](#) al pozo cuadrado discontinuo. Una vez que se verificó que el potencial propuesto [2.1](#) reproduce propiedades termodinámicas de potenciales discontinuos e interacciones entre partículas esféricas se procedió a realizar modelos de potenciales con una parte de pozo cuadrado más una pendiente de potencial triangular.

En la segunda parte del trabajo de tesis se considera el modelo de potencial que combina al potencial de pozo cuadrado y la rampa atractiva del potencial triangular[\[28\]](#). Para modelar 3 sistemas en los cuales se vario el ancho de pozo y la pendiente atractiva. 0.25-0.75, 0.5-0.5 y 0.75-0.25, respectivamente. Se ahn propuesto modelos teóricos por Wu[\[28\]](#) para describir de forma analítica

el comportamiento de estos sistemas. Una de las cuestiones de interés en el estudio del potencial de semipozo es tener una función continuo representada por el potencial propuesto que describa la interacción entre coloides. El modelo de estudio nos arrojó el papel importante que juega la fuerza y la variedad de las interacciones en la formación de fases.

En la tercera parte de esta investigación el potencial propuesto fue representado como una función continua al modelo de Jagla, el cual ha sido utilizado para estudiar transiciones del tipo líquido-líquido las cuales son las responsables de las anomalías del agua. Además para valores de  $\epsilon_1 = 1.0, 0.5$  el potencial de Jagla reproduce la curva de coexistencia calculada a partir de otros modelos del agua como el mostrado en la figura (1.1). Una de las características importancias a destacar en la parametrización del potencial de Jagla es que se puede evitar la cristalización de los sistemas de estudio se puede al enfriar el sistema además de mostrar con mayor claridad las transiciones líquido-líquido y la transición al vidrio. Esta interacción es capaz de mostrar las regiones de polimorfismo y las transiciones a bajas temperaturas que experimentalmente no son visibles, también las transiciones se esconden a bajas temperaturas. Para la transición líquido-líquido y la del vidrio son experimentalmente no visibles y se ha llegado a mostrar en cier-

tas regiones en el estudio del agua de bulto y se ha dado una interpretación por debajo de la línea experimental para las transiciones que son inaccesibles[11]. Este potencial también ha logrado reproducir diversas propiedades termodinámicas sustancias elementales hasta biomoléculas[29, 30]. Este tipo de comportamientos también se han observado en sustancias moleculares, iónicos, covalentes, metales.

# Capítulo 2

## Modelo

En la naturaleza existen fuerzas que permiten que la materia interactúe y provocando que átomos de algún sistema de interés se atraigan o se repelen. Estas fuerzas comúnmente se les conoce como fuerzas de enlace cuando mantienen a los átomos de una molécula unida, y pueden ser enlaces covalentes y/o iónicos. También existen las fuerzas de van der Waals y electrostáticas que son responsables de comportamientos estructurales que adoptan los materiales.

En el estudio de líquidos a través de simulaciones de tipo DM se usan métodos y algoritmos computacionales que permiten optimizar los cálculos numéricos del sistema a estudiarlo, estableciendo un compromiso entre el modelo a usar

y los resultados obtenidos. Algunas propiedades termodinámicas que puede estudiarse a través de esta metodología numérica incluyen propiedades conformacionales, propiedades interfaciales y estructurales, así como comportamientos particulares de algunas propiedades termofísicas en ciertas regiones del sistema, entre otras. El estudio de los líquidos puede llegar a ser complejo ya que se encuentran conformados por moléculas que tienen interacciones de largo o corto alcance, además estructuras moleculares que influyen en su comportamiento. Por ejemplo, para el caso de la molécula de agua, su tipo de estructura molecular le permite tener características distintas a los demás líquidos con el peso molecular parecido. La molécula de agua tiene la propiedad de que al enfriarse las moléculas se reordenan hexagonalmente, de modo que al expandirse se forman huecos, y entonces su estructura adquiere un mayor volumen comparado con el estado líquido. La forma triangular de la molécula del agua y sus cargas parciales positiva y negativa, debido a sus enlaces, ocasiona que tome esa forma y que se formen los puentes de hidrógeno entre moléculas y se obtenga entonces un sistema más ordenado al congelar. Como puede observarse el estudio del agua es complejo, y cuando es modelado es importante tener en cuenta propiedades de enlaces entre el oxígeno y el hidrógeno, el ángulo que forma entre los dos enlaces de la molécula, así como

las cargas de los átomos y sus pesos moleculares. En simulaciones moleculares el tiempo de computo es un elemento importante a considerar pues esta aumenta conforme la complejidad del sistema de interés también lo hace. Es en este sentido que se han propuesto modelos moleculares simples que reproducen el comportamiento del agua minimizando el tiempo de simulación. Este tipo de interacciones considera que las partículas del sistema de estudio son simétricamente esféricas que dicta comportamientos semejantes a los que se producen entre moléculas reales.

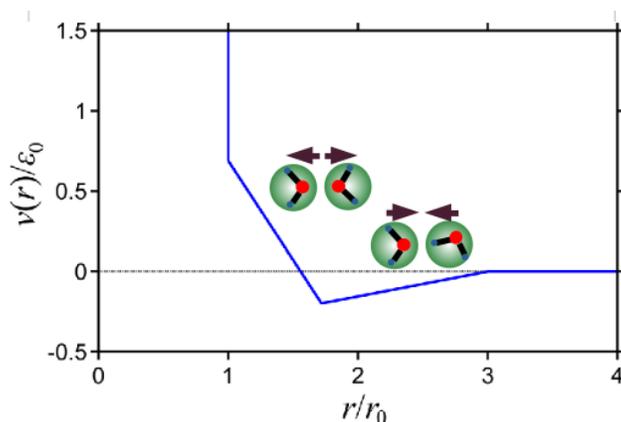


Figura 2.1: Representación de la interacción entre partículas simétricamente esféricas representados por el potencial de Jagla.

¿Cómo representar la interacción entre moléculas por medio de interacción entre partículas esféricas? En una gran cantidad de simulaciones inter-

moleculares de líquidos se emplean potenciales entre pares de partículas que son representados por medio de modelos de partículas esféricas y se aproximan a las interacciones que sufren las moléculas reales. En la figura (2.1) se muestra la interacción que representa a una molécula de agua a través de partículas esféricas. La interacción entre moléculas de agua tienen origen en las sus cargas superficiales aparentes en los átomos de oxígeno e hidrógeno. Dos moléculas de agua se atraen debido a la fuerza coulombiana que ejerce la carga parcial positiva del hidrógeno de una molécula con la carga parcial negativa del oxígeno de la otra molécula. Esta representación se simula a través de la rampa atractiva del potencial de Jagla con pendiente positiva. Por otra parte dos moléculas de agua se repelen cuando se encuentran de frente con sus cargas negativas en los oxígenos. Esta contribución a la energía es responsable por la rampa repulsiva del potencial de Jagla con pendiente negativa. En general, sustancias que son modeladas por partículas esféricas solo son funciones de posición relativa ( $r_{ij}$ ) entre un par de ellas. Este tipo de modelos moleculares a pesar de su simplicidad han mostrado ser adecuadas para representar sistemas complejos aproximando con suficiente precisión el comportamiento de sistemas reales.

## 2.1. Potencial intermolecular continuo.

La siguiente expresión matemática representa un nuevo modelo de potencial intermolecular entre partículas esféricamente simétricas y está constituido por una parte repulsiva y otra atractiva.

$$\begin{aligned}
 U(r) &= \frac{1}{\left(\frac{r}{\sigma}\right)^n} \\
 &+ \frac{m_1}{n} \ln \left[ 1 + \exp \left( -n (r - \lambda_1) \right) \right] \\
 &- \frac{m_2}{n} \ln \left[ 1 + \exp \left( -n (r - \lambda_2) \right) \right]
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

donde  $m_1 = \frac{\epsilon_2}{\lambda_2 - \lambda_1} + \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{\lambda_1 - \sigma}$  y  $m_2 = \frac{\epsilon_2}{\lambda_2 - \lambda_1}$ .

El potencial consta de seis parámetros moleculares;  $\sigma$  representa el diámetro de la partícula esférica,  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son las longitudes características,  $\epsilon_1$  es la altura de energía para la parte repulsiva del potencial y  $\epsilon_2$  es la energía mínima del potencial. El parámetro  $n$ , controla la suavidad o dureza del potencial, es decir; para valores numéricamente grandes de  $n$  este modelo de potencial adquiere la forma similar de los potenciales de Jagla [24, 26], pozo cuadrado [21-23], y triangular [16, 17, 31], en tanto que para valores pequeños de  $n$ , esta interacción adquiere la forma de potencial de Lennard-Jones [32]. El parámetro  $r$  representa la magnitud del vector de posición entre pares de partícula, es decir,  $r_{ij} = r_j - r_i$  y se representa por la magnitud de la

distancia entre ellas como  $r = |r_{ij}|$ .

La importancia de este nuevo potencial radica en representar potenciales discontinuos a través de función continua, y comprobar si al cambiar una expresión discontinua por una continua arroja propiedades distintas. Es capaz de reproducir propiedades termodinámicas que van desde líquidos simples conformados por un solo monocomponente hasta sistemas más complejos formados por moléculas.

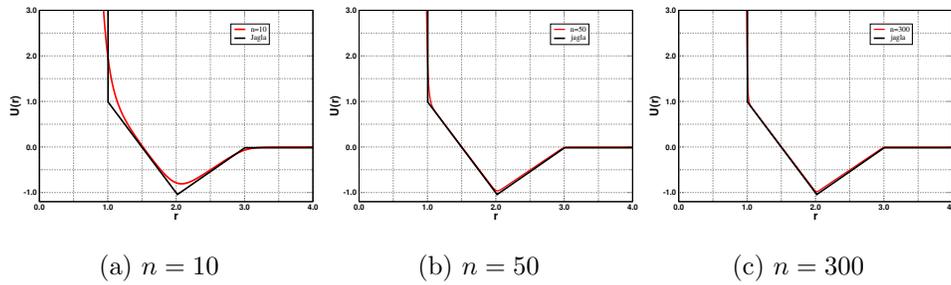


Figura 2.2: Comparación del potencial continuo intermolecular representado por la ecuación (2.1) con  $\sigma = 1.0$ ,  $\lambda_1 = 2.0$ ,  $\lambda_2 = 3.0$ ,  $\epsilon_1 = -1.0$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$  y el potencial discontinuo de Jagla dado por la ecuación (2.4).

En la figura (2.2) se muestran tres gráficas (a), (b) y (c) donde se presenta el efecto del valor de la suavidad  $n$ . El parámetro de la suavidad ( $n$ ) se fue variando de desde valores de  $n = 10$  hasta un valor de  $n = 300$ , se observa que cuando  $n$  toma un valor 300 es practicamente el potencial de

Jagla discontinuo. La gráfica en color negro está representada por la ecuación (2.4) con valores de  $a = 1.0$ ,  $b = 2.0$ ,  $c = 3.0$ ,  $U_A = 1.0$  y  $U_R = -1.0$ , los cuales representan al modelo del potencial de Jagla. Para las curvas en color rojo que representan al potencial propuesto, y dado por la ecuación (2.1), se utilizaron los valores de los parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $\lambda_1 = 2.0$ ,  $\lambda_2 = 3.0$ ,  $\epsilon_1 = 1.0$  y  $\epsilon_2 = 1.0$ . La diferencia entre las dos gráficas en la figura 2.3 (a) es el cambio en la pendiente tanto en la parte atractiva como en la parte repulsiva.

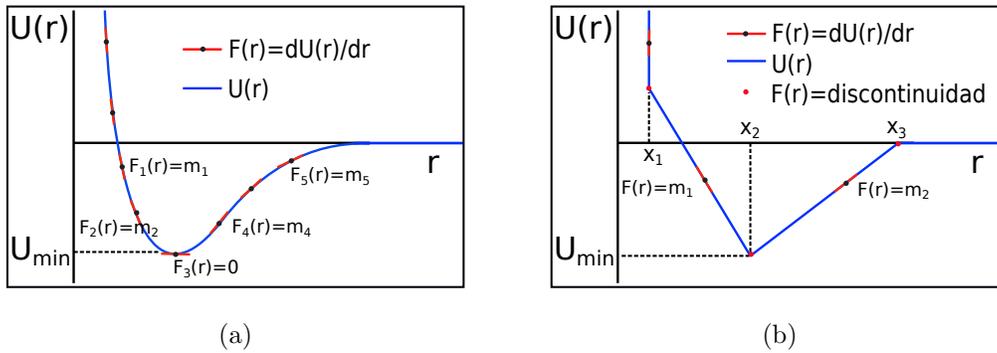


Figura 2.3: Muestra el comportamiento de la pendiente en el potencial intermolecular.

En la figura (2.3) se muestran los comportamientos de la fuerza  $F(r_{ij}) = -\nabla U(r_{ij})$  en cada punto del potencial de interacción. Para el caso (a) se muestra un potencial suave en tanto que para el caso (b) el potencial rígido. En la figura (2.3a) se muestra que la fuerza cambia en cada punto del poten-

cial debido al cambio infinitesimal en el potencial respecto a la posición  $r$ , es por ello que la fuerza se mantiene sigue cambiando y se vuelve cero cuando el potencial llega a su mínimo de energía o cuando la interacción del potencial es igual a cero. En la figura (2.3b) se muestra el comportamiento de la fuerza cuando esta es constante. Para el punto 1 se tiene una fuerza repulsiva constante desde punto  $x_1$  a punto  $x_2$  y la fuerza atractiva se mantiene constante también desde el punto  $x_2$  a  $x_3$ .

### 2.1.1. Potencial triangular

La expresión (2.2) representa el modelo matemático para un potencial potencial triangular:

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & \text{si } r < \sigma \\ -\epsilon \frac{(\lambda-r)}{(\lambda-\sigma)}, & \text{si } \sigma \leq r < \lambda \\ 0, & \text{si } r \geq \lambda \end{cases} \quad (2.2)$$

donde  $r$  es la distancia reducida,  $\epsilon$  es la profundidad de la barrera,  $\sigma$  es el diámetro de la esfera dura y  $\lambda$  es el alcance del potencial. Conforme aumenta la distancia intermolecular entre partículas la energía de interacción decrece. Esta interacción del potencial TW [16, 17, 33] imita la situación que se observa en moléculas de sistemas reales. Además la forma algebraica simple

del potencial permite obtener analíticamente sus propiedades termodinámicas [18-20].

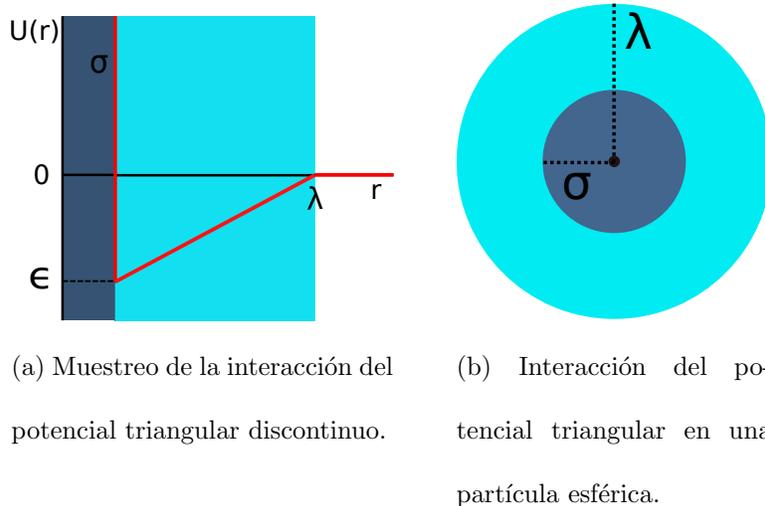


Figura 2.4: Representación gráfica del potencial triangular representado por la ecuación (2.2).

En la figura (2.4a) se muestra la representación del potencial triangular

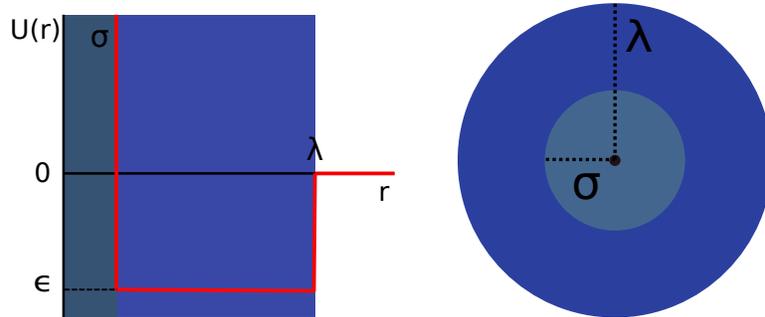
a través de la función de potencial discontinua 2.2, en la figura 2.4 (b) se muestra el alcance de la interacción TW en una partícula esférica cuando las partículas se encuentran a una distancia de  $\sigma$  se observa una interacción de esfera dura, en tanto que cuando las partículas Cuando se encuentran a una distancia entre  $\sigma \leq r < \lambda$  las partículas experimentan una fuerza atractiva entre ellas. La pendiente de la rampa atractiva muestra que conforme aumenta la distancia entre ellas la energía de interacción es más débil y su máxima energía ocurre cuando se encuentran cerca de una distancia  $\sigma$ . La figura 2.4 (c) muestra la gráfica del potencial propuesto continuo cuando  $\sigma = 1.0$ ,  $\lambda_1 = 1.0$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = -1.0$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$  y  $n = 300$ . Al comparar parámetros entre las expresiones (2.1) y (2.4) se muestra que la longitud característica es  $\lambda = \lambda_2$ , y la profundidad de energía  $\epsilon = \epsilon_2 = -\epsilon_1$ . También se puede observar que la gráfica continua no tiene puntos discontinuos y se muestra una pequeña reducción de energía entre la barrera de esfera dura y la pendiente atractiva.

### 2.1.2. Potencial pozo cuadrado

La expresión matemática para el modelo del potencial de pozo cuadrado es representado por:

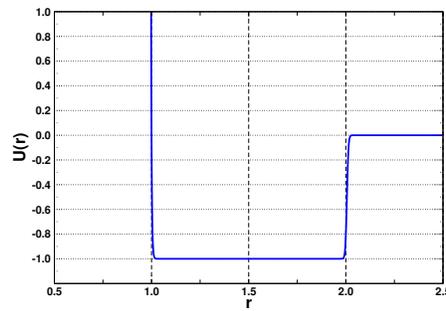
$$U(r) = \begin{cases} \infty, & \text{si } r \leq \sigma \\ -\epsilon, & \text{si } \sigma < r \leq \lambda \\ 0, & \text{si } r > \lambda \end{cases} \quad (2.3)$$

donde  $r$  es la distancia entre pares de partículas,  $\epsilon$  representa la profundidad del pozo de potencial,  $\sigma$  el diámetro de la partícula,  $\lambda$  la longitud de alcance. La interacción del potencial SW es constante en el intervalo  $\sigma < r \leq \lambda$  con una energía constante  $-\epsilon$ . Con esta interacción se han modelado sistema de cadenas lineales como líquidos iónicos, polímeros y proteínas así sistemas atómicos simples [27, 34] dada su simplicidad analítica.



(a) Muestreo de la interacción del potencial pozo cuadrado discontinuo.

(b) Interacción del potencial pozo cuadrado en una partícula esférica.



(c) Potencial de pozo cuadrado continuo.

Figura 2.5: Representación gráfica del potencial de pozo cuadrado representado por la ecuación (2.3).

La figura 2.5 (a) muestra la representación del potencial SW con el modelo de la ecuación discontinua (2.3) en tanto que en la figura 2.5 (b) se muestra el alcance de la interacción del potencial en una partícula esférica, cuando las

partículas de encuentran a una distancia de  $\sigma$  se muestra como dos partículas con interacción de esfera dura. Cuando un par de partículas se encuentran en una distancia entre  $\sigma < r \leq \lambda$  estas sufren una fuerza atractiva entre ellas. La energía de interacción se mantiene constante. La figura (2.5c) muestra la gráfica del potencial propuesto continuo modelando al potencial SW con parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $\lambda_1 = 2.0$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = -1.0$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$  y  $n = 300$ .

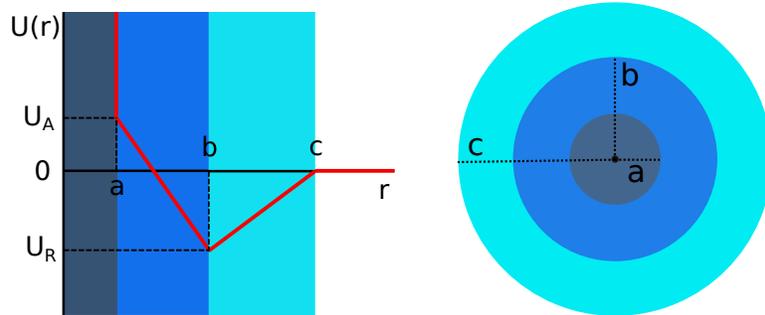
### 2.1.3. Potencial de Jagla

La expresión para el modelo molecular Jagla es representado por la siguiente función de potencial:

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r < a \\ U_R + (U_R - U_A) \frac{(r-a)}{(b-a)}, & a < r < b \\ U_A - U_A \frac{(c-r)}{(c-b)}, & b < r < c \\ 0, & r > c \end{cases} \quad (2.4)$$

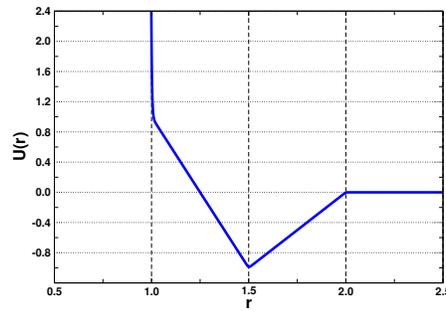
donde  $r$  es la distancia entre partículas,  $U_R$  es la energía de altura de la rampa repulsiva,  $U_A$  es la energía de profundidad en la parte atractiva,  $a$  es el diámetro de la esfera dura,  $b$  es el alcance de la rampa repulsiva donde se encuentra el mínimo del pozode potencial y  $c$  es el alcance de la rampa atractiva. Una expresión alternativa para el potencial de Jagla [35], ha sido

aproximada por una función de pasos pequeños  $\Delta U = U_0/8$  que se usa en algoritmos de DM discontinua [36, 37], es esta una interacción en la cual la energía decrece con la distancia de forma constante, es decir, la fuerza que experimentan las partículas siempre mantiene un valor constante y cambia cuando se considera las contribuciones atractiva y repulsiva. La ecuación 2.4 es un función discontinua en la cual hay un punto de quiebre en donde la derivada de la fuerza es discontinua y la interacción se rompe a una distancia igual a  $b$ . Esta lleva a tener tanto una rampa repulsiva con energías por encima de cero y por debajo tienden a tener un comportamiento de repulsión no tan brusco para separarlas. La interacción molecular Jagla [25, 26, 38] ha sido utilizada para estudiar fluidos en 1 y 2 dimensiones.



(a) Muestreo de la inetracción del potencial de Jagla discontinuo (modelo 2.4)

(b) Interacción del potencial de jagla en una partícula esférica.



(c) Potencial de jagla continuo

Figura 2.6: Interacción del alcance del potencial de Jagla.

En la figura 2.6 (a) Se muestra la representación del potencial de Jagla con el modelo de la ecuación discontinua 2.4 con los parámetros,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $U_A$ ,  $U_R$ . En la figura 2.6 (b) se muestra la interacción del potencial en una partícula esférica. En tanto que en la figura 2.6 (c) se muestra el potencial

de Jagla continua con con parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $\lambda_1 = 1.50$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = 1.0$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$  y  $n = 300$  de la ecuación 2.1.

# Capítulo 3

## Metodología

La mecánica estadística permite conectar los estados microscópicos de un sistema con las propiedades de los estados macroscópicos. Conecta las coordenadas  $(q_i, p_i)$  en el espacio fase con propiedades termodinámicas, las cuales son medidas experimentalmente. Una de las más importantes propiedades de la física estadística son los promedios que pueden ser tomados sobre propiedades microscópicas para relacionarlas con las cantidades macroscópicas. La temperatura de un estado macroscópico es el promedio de la energía cinética de todos los momentos  $p_i$  del microsistema, por ejemplo. Por otra parte la DM es una herramienta de simulación que se basa en la mecánica clásica y la física estadística en el equilibrio, la cual se basa en el desarrollo de probabili-

dades y promedios que no dependen explícitamente del tiempo. La mecánica estadística se sustenta en los siguientes postulados:

- *Postulado de igual probabilidad a priori o equiprobabilidad* En un sistema aislado en equilibrio, la probabilidad de que el sistema se encuentra en alguno de los microestados accesibles es la misma.
- *Hipotesis ergódica* Los promedios temporales son iguales a los promedios estadísticos en el ensamble si y solo si las trayectorias en el espacio fase no se cruzan y justo es el tiempo de evolución del sistema el que permite que la trayectoria en el espacio fase cubra cada uno de los puntos de la superficie de energía. Si  $A$  representa un observable del sistema de estudio entonces desde la perspectiva de la hipótesis ergódica se tiene que.

$$\langle A \rangle_{\text{temporal}} = \langle A \rangle_{\text{ens}} \quad (3.1)$$

- Una cantidad observable corresponde a tomar el promedio del ensamble, esto con ayuda del *postulado de Gibbs*.

$$A_{\text{obs}} = \langle A \rangle_{\text{ens}} \quad (3.2)$$

En las simulaciones se tiene un sistema conformado por tres dimensiones  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$  que son los lados de nuestro sistema. Para poder describir un siste-

ma en la mecánica clásica se necesita conocer las coordenadas generalizadas  $(q_i, p_i)$  a cualquier tiempo  $t$ . El índice  $i$  es un contador de las partículas que se encuentran en el sistema, entonces, como estamos en un sistema tridimensional con  $N$  partículas se describe como  $i=1, \dots, 3N$  que es el número de coordenadas que conforman al microestado.

Para obtener el estado termodinámico de un sistema, se hace uno de los ensambles termodinámicos definidos a través de la mecánica estadística: ensamble microcanónico, canónico, isotérmico-isobárico y gran canónico, de modo que se puede obtener las propiedades de equilibrio. El ensamble canónico (NVT), es un sistema el cual se encuentra en un baño térmico, manteniendo la temperatura del sistema constante, dado por las ecuaciones:

$$\rho_{NVT} = Q_{NVT}^{-1} \exp \frac{-H(q, p)}{k_B T} \quad (3.3)$$

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dw \exp \frac{-H(q, p)}{k_B T} \quad (3.4)$$

$$\langle A \rangle = Q_{NVT}^{-1} \frac{1}{N! h^{3N}} \int dw A(q, p) \exp \left( -\frac{H(q, p)}{k_B T} \right) \quad (3.5)$$

$$\frac{A}{k_B T} = -\ln(Q_{NVT}) \quad (3.6)$$

Para el ensamble isotérmico-isobárico (NPT), se tiene un conjunto de estados

que se encuentra dado por:

$$\rho_{NPT} = Q_{NPT}^{-1} \exp\left(\frac{-(H(q, p) + PV)}{k_B T}\right) \quad (3.7)$$

$$Q_{NPT} = \frac{1}{N! h^{3N} V_o} \int dV \int dw \exp\left(\frac{-(H(q, p) + PV)}{k_B T}\right) \quad (3.8)$$

$$\langle A \rangle = Q_{NPT}^{-1} \frac{1}{N! h^{3N}} \int dw A(q, p) \exp\left(\frac{-(H(q, p) + PV)}{k_B T}\right) \quad (3.9)$$

## 3.1. Propiedades termodinámicas

### 3.1.1. La energía

La energía de un sistema se define los estados termodinámicos en los que se encuentra el fluido de estudio, dicha energía encuentra su origen en la sistema la interacción molecular o bien de un baño térmico. El sistema de estudio es descrito por su Hamiltoniano al tomar su promedio.

$$\langle H_{NVT} \rangle = Q_{NVT}^{-1} \frac{1}{N! h^{3N}} \int dw H(q, p) \exp(-H(q, p)/k_B T) \quad (3.10)$$

en donde el Hamiltoniano considera la suma de la energía potencial más la energía cinética, con la cual se obtiene

$$\langle H_{NVT} \rangle = Q_{NVT}^{-1} \frac{1}{N! h^{3N}} \int dw \left( \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < k}^N v_{ik}(q) \right) \exp(-H(q, p)/k_B T) \quad (3.11)$$

La ecuación anterior se reduce al promedio de la energía cinética más el promedio de la potencial lo que se define la energía del sistema.

$$\langle H \rangle = \langle K \rangle + \langle U \rangle \quad (3.12)$$

### 3.1.2. La temperatura

Se considera el teorema de equipartición:

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle = \delta_{ij} k_B T \quad (3.13)$$

y asumimos de las ecuaciones de Hamilton que  $\frac{\partial H}{\partial p_j} = \dot{q}_j$ , entonces la ecuación 3.13 se puede expresar como:

$$\langle p_j \dot{q}_i \rangle = \delta_{ij} k_B T \quad (3.14)$$

Consideramos  $i = j$ ,  $\langle p_i \dot{q}_i \rangle = k_B T$  y usamos el hecho que  $\dot{q}_i = p_i/m_i$  obtenemos que en promedio la energía cinética aporta por cada grado de libertad una cantidad energética de:

$$\left\langle \frac{p_i^2}{2m_i} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (3.15)$$

Cuando se tiene  $n = 3N$  grados de libertad en sistema de estudio se obtiene la relación entre el promedio de la energía cinética de un sistema y

su temperatura(...).

$$\langle K \rangle = \sum_{i=1}^{3N} \left\langle \frac{p_i^2}{2m_i} \right\rangle = \sum_{i=1}^{3N} \left\langle \frac{1}{2} m_i \dot{q}_i^2 \right\rangle = \frac{3N}{2} k_B T \quad (3.16)$$

De esta última ecuación se obtiene una expresión para la temperatura en términos de atributos microscópicos.

$$T = \frac{2\langle K \rangle}{3Nk_B} \quad (3.17)$$

### 3.1.3. La presión

El tensor de presiones es una expresión matemática que representa las fuerzas que un medio continuo ejerce sobre un elemento diferencial de área en un punto espacial. Sus unidades son fuerza por unidad de área, esta puede representarse en términos de la energía libre de Helmholtz como:

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (3.18)$$

donde la energía libre de Helmholtz en términos de la función de la función de partición puede ser representada por:

$$F = -k_B T \ln(Z) \quad (3.19)$$

de modo que:

$$\frac{\partial Z}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \int_{V_1} \dots \int_{V_N} \exp(-U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N/k_B T)) d^3 r_1 \dots d^3 r_N \quad (3.20)$$

Si se considera una transformación de coordenadas  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N = V^{1/3} \mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{s}_N$  y se desarrolla la integral sobre un un cubo de lados  $L = 1$ , entonces

$$\frac{\partial Z}{\partial V} = \left( V^N \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp(-U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T) d^3 s_1 \dots d^3 s_N \right) \quad (3.21)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial V} = NV^{N-1} \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp(-U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T) d^3 s_1 \dots d^3 s_N \\ + \frac{V^N}{k_B T} \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp(-U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T) \\ \left[ \sum_{k=1}^N -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_k} \cdot \mathbf{r}_k \frac{V^{-1}}{3} \right] d^3 s_1 \dots d^3 s_N \end{aligned} \quad (3.22)$$

usando ahora la función de partición y la definición para un promedio estadístico se obtiene que:

$$\frac{\partial Z}{\partial V} = \frac{NZ}{V} + \frac{1}{3} \frac{Z \left\langle \sum_{k=1}^N -\left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_k}\right) \cdot \mathbf{r}_k \right\rangle}{V k_B T} \quad (3.23)$$

Sustituyendo (3.23) en (3.19) obtenemos la expresión de la presión:

$$P = \rho k_B T - \frac{1}{3} \frac{\left\langle \sum_{l=1}^N -\left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_l}\right) \cdot \mathbf{r}_l \right\rangle}{V} \quad (3.24)$$

Finalmente si se usa la expresión del virial  $w_{vir} = -\frac{1}{3V} \sum_{l=1}^N F_l \cdot \mathbf{r}_l$  se obtiene la presión[39]:

$$P = \rho k_B T + \langle w_{vir} \rangle \quad (3.25)$$

Reescribiendo el tensor de presiones.

$$P = \begin{pmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.26)$$

### 3.1.4. La Función de distribución radial

La función de distribución radial (RDF), también conocida como función de correlación radial se define como la densidad de probabilidad de encontrar el centro de una partícula a partir del centro de otra partícula a una distancia  $r + \Delta r$ .

La RDF (*Radial Distribution Function*) es una función que permite conocer la estructura de la materia escribiendo la organización esférica local promedio alrededor de una partícula. Para entender el sentido físico de las RDF se considera el centro de una partícula y una esfera de radio  $r + \Delta r$  concéntrica a la partícula que cuantifica la probabilidad de encontrar un conjunto de partículas dentro de este radio. La RDF matemáticamente se define como:

$$\rho g(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (3.27)$$

La ecuación anterior es aplicada para el caso de sustancias homogéneas, donde la posición estructural de las partículas solo depende de la distancia entre ellas.

En la ecuación (3.27) en principio existen  $N(N - 1)$  términos, sin embargo, al considerar la invarianza que existe al intercambiar la distancia  $r_{ij}$ , por  $r_{ji}$  para un par de moléculas  $i, j$ , solo  $N(N - 1)/2$  de estos términos son únicos, de modo que la ecuación (3.27) puede ser reescrita, como:

$$\rho g(r) = \frac{2}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{i < j}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (3.28)$$

Normalizando  $g(r)$ , se obtiene:

$$\rho \int g(r) dr = \frac{2}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{i < j}^N \int \delta(r - r_{ij}) dr \right\rangle \quad (3.29)$$

y se usa la definición de  $\int \delta(r - r_{ij}) dr = 1$  obtenemos:

$$\rho \int g(r) dr = N - 1 \approx N \quad (3.30)$$

La siguiente ecuación sirve como base para la interpretación de  $g(r)$ .

$$\frac{\rho}{N - 1} g(r) V(r, \nabla r) \quad (3.31)$$

La cual se puede leer como la probabilidad de encontrar una partícula dentro de una esfera de radio  $r$  y ancho  $\Delta r$ , tomando los centros de cada partícula

como referencia. Cuando la separación interatómica es menor a la del diámetro de la partícula  $g(r) = 0$ . Para distancias muy grandes en los fluidos,  $g(r) = 1$ . Para obtener una expresión de  $g(r)$  que puede ser utilizada en simulaciones moleculares, partimos de la ecuación (3.30). Usando pequeños anchos finitos  $\Delta r$ .

$$\rho \sum_{\Delta r i} g(r) V(r, \Delta r) = \frac{2}{N} \sum_{\Delta r} \left\langle \sum_i^N \sum_{i < j}^N \delta(r - r_{ij}) \Delta r \right\rangle \quad (3.32)$$

En particular,

$$\sum_i^N \sum_{i < j}^N \delta(r - r_{ij}) \Delta r = N(r, \Delta r) \quad (3.33)$$

donde  $N(r, \Delta r)$  es el número de partículas que se encuentran en la esfera de radio  $r$  y ancho  $\Delta r$ , con centro en otra partícula. Finalmente la ecuación que resulta de introducir la ecuación (3.33) en (3.32) es:

$$g(r) = \frac{\langle N(r, \Delta r) \rangle}{N \rho V(r, \Delta r) / 2} \quad (3.34)$$

### 3.1.5. La tensión superficial

Algunos ejemplos que ocurren en la naturaleza asociadas al fenómeno de la tensión superficial incluye: insectos sobre el agua, un vaso lleno de agua a tope o que no se desborde por las orillas, un borde de agua sobre una moneda o la formación de gotas de agua. Este fenómeno es originado por las tensiones

que se forman entre los átomos ó moléculas que se encuentran en contacto cerca de la superficie del líquido, la cual se puede visualizar como una membrana asociada a la cantidad de energía necesaria para poder aumentar la superficie por unidad de área de la superficie líquida.

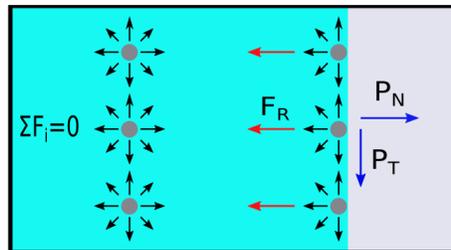


Figura 3.1: Diagrama visual del comportamiento de las partículas en la formación de la tensión superficial en la interfaz entre el estado líquido lado izquierdo (azul) y el vapor lado derecho (gris).

El sistema busca tener el mínimo de energía, formando una superficie más pequeña y como resultado tener a las moléculas muy juntas resistiendo al aumento de su superficie. En la figura (3.1) se observa que la suma de fuerzas sobre las moléculas o partículas es diferente a cero, lo que ocasiona que se formen tensiones entre las moléculas y las fuerzas las hagan contraerse lo más juntas posible formando una estabilidad en la superficie. Dentro del líquido la suma de fuerzas en promedio es igual a cero y no hay formación

de tensiones entre las partícula o moléculas.

De este modo se define la tensión superficial como la integral del tensor de presiones entre dos fases formadas. Las fases que podemos apreciar mejor en este fenómeno son los estados líquido y vapor los cuales forman una interfaz entre ellos y donde es posible medir la tensión superficial del sistema. Usando el tensor de presiones se tiene que la definición de la tensión superficial es:

$$\gamma = \int_{f^{ase_1}}^{f^{ase_2}} [P_N(x) - P_T(x)] dx \quad (3.35)$$

Cuando se forma la interfaz entre líquido y vapor, en el siguiente sistema de estudio, las presiones que son significativas son representadas en la diagonal del tensor de presiones. La formación de la tensión superficial se debe a la presión normal interfaz entre el líquido y el vapor y la presión tangencial que está sobre la dirección del plano formado por la interfaz (superficie formada por las tensiones de las moléculas o partículas). En el eje mayor (eje con dos fases líquida y vapor) se encuentra la presión normal. si se considera el caso donde el eje mayor que comparte las dos fases es el  $x$  y además la interface se encuentra en el plano  $yz$  (dirección de la presión tangencial), entonces se define la presión normal  $P_N = P_{xx}$  [40] y su expresión se puede obtenerse usando el virial de Clausius[REF] y la presión tangencial a la superficie formada por la interfaz entre las fases como  $P_T = P_{yy} + P_{zz}$ .

$$\langle P_{xx} \rangle = \rho k_B T + \frac{1}{Vt} \sum_{\text{colisiones}} m_i \Delta v_{xi} x_{ij} \quad (3.36)$$

donde  $\langle P_{xx} \rangle$  es el promedio temporal de  $P_{xx}$ , y  $xx$  representa la componente diagonal del tensor de presiones [40],  $\rho$  es la densidad,  $K_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura y  $V$  el volumen del sistema. El segundo término representa la suma sobre todas las colisiones que ocurren entre las partículas o moléculas y la diferencia entre sus vectores de velocidad  $v_{xi}$  en la dirección  $x$  para cada partícula.  $x_{ij}$  es el vector entre los centros de masa de dos átomos. Al integrar la ecuación (3.35) sobre todo el espacio se obtiene la expresión:

$$\gamma = \frac{Lx}{2} \left[ \langle P_{xx} \rangle - \frac{1}{2} (\langle P_{yy} \rangle + \langle P_{zz} \rangle) \right] \quad (3.37)$$

### 3.1.6. El parámetro de orden orientacional

El promedio local de orden de un sistema se conoce como el parámetro de orden orientacional. Para cada partícula hay 12 enlaces que conectan con una partícula central con otro 12 vecinos más cercanos. Cada enlace se caracteriza por dos ángulos  $(\theta, \phi)$ . La descripción de la métrica es aquella que describe a la distribución relativa entre la partícula de referencia y sus vecinos alrededor y separados por ángulos. El parámetro de orden tiene simetría rotacional por lo cual emplea para su descripción la función de armónicos esféricos.

Para la  $i$ -ésima partícula se considera toma a los vecinos próximos con el parámetro  $n_n = (b, c, d, ..)$  que contiene  $a_n$  vecinos de modo que se puede definir, a cada vecino con un ángulo  $\theta_{i(nn)}$  relativo al vector del marco de referencia y al vector vecino. El parámetro de orden orientacional[41] se define como:

$$q_l(i) = \left[ \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} |Y_{l,m}|^2 \right]^{1/2} \quad (3.38)$$

y la variable  $Y_{lm}$  es la función esférica armónica de grado  $l$  y orden  $m$ .

$$|Y_{lm}| = \left| \sum_{n_n} \frac{1}{n_n} Y_{lm}(\theta, \phi) \right| \quad (3.39)$$

Cuando se usa la definición de coordinación de Voronoi, el valor  $n_n$  es reemplazado por una función de peso. Por otra parte una vez que la longitud de Voronoi ( $P_a$ ) pasa a través del vector enlace que conecta el centro de la masa a sus vecinos. Esto se divide por el total de las facetas de Voronoi de los vecinos para obtener.

$$\frac{1}{a_n} = \frac{P_{a_b}}{\sum_i^{(b,c,d,..)} P_{a_i}} \quad (3.40)$$

Representa una medida de las probabilidades ponderadas permanecen en la unidad cuando se suman sobre todas las partículas vecinas. El promedio de configuración es el valor medio de cada orden de enlace local asociado con

las partículas en el sistema.

$$\langle q_l \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N q_l(i) \quad (3.41)$$

La normalización del orden de enlace es resuelto al dividir el promedio del orden de enlace por el orden de enlace asociado con la configuración más alta de simetría  $q_l^{sim}$  con  $l$  vecinos con una separación en el arco del ángulo  $\theta = 2\pi/l$ .

Para  $l = 6$ ,  $Q_l$  tiene un valor para cuando se trata de cristales, tal como, fcc, hcp, y bcc.

## 3.2. Dinámica molecular

Para tratar interacciones entre más de dos partículas ya es un desafío ya que la solución analítica prácticamente es una tarea difícil. Para resolver analíticamente el problema que toma en cuenta las interacciones en un sistema con un número muy grande de especies resulta impensable cuando se quiere describir el comportamiento colectivo del mismo. Para calcular la función de partición y las propiedades termodinámicas colectivas del sistema se han implementado herramientas numéricas que permiten resolver la dinámica del sistema con métodos específicos como la dinámica molecular.

La DM es un método que nos permite determinar las trayectorias de las especies que componen al sistema de estudio. Esta técnica es de gran ayuda hoy día para el estudio de sistemas termofísicos pues describe procesos termodinámicos que aproximan el comportamiento de sistemas reales físicos o químicos. En la DM es posible variar parámetros macroscópicos como la temperatura, la presión, la densidad, número de partículas, la cual permite desarrollar experimentos virtuales de sistemas reales.

A través de la DM es posible obtener las posiciones y velocidades de un sistema microscópico conformado por  $N$  partículas resolviendo numéricamente las ecuaciones que describen el movimiento de cada partícula. Con ayuda de la mecánica estadística que conecta los estados microscópicos con los estados macroscópicos y da como resultado la termodinámica. Esto nos permite conocer un mejor enfoque de las propiedades termodinámicas y de transporte que describe el sistema de estudio. La dinámica del sistema se estudia por medio de simulaciones por computadora, que permiten resolver de forma rápida las trayectorias de cada partícula para ello se emplea métodos de integración numérica como es el velocity-Verlet.

Una de las características importantes en la DM es conectar el ensamble microcanónico con la mecánica clásica Hamiltoniana, en donde se describe

sistemas termodinámicos cuya ecuación de movimiento conserva la energía del sistema, es decir, el Hamiltoniano es una cantidad constante en el tiempo.

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = 0 \quad (3.42)$$

Las trayectorias de las que conforman el sistema termodinámico de estudio sin determinar a través de las ecuaciones de Hamilton: partículas se llega a las ecuaciones que describen la dinámica del sistema se obtienen del Hamiltoniano.

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \quad (3.43)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \quad (3.44)$$

Al resolver las ecuaciones (3.43) y (3.44) es necesario dar una condición inicial al sistema, con el integrador se generarán vectores en el espacio fase para tiempos discretos que son múltiplos de un parámetro llamado paso de tiempo ( $\Delta t$ ), desde  $x_o$  hasta un espacio  $x_n \Delta t$ . Por otra parte el promedio del ensamble de una propiedad  $a(x)$  se define como:

$$A = \langle a \rangle = \frac{1}{M} \sum_{n=1}^M a(x_n \Delta t) \quad (3.45)$$

El método de DM tiene una ventaja sobre otros métodos como el Monte Carlo, ya que la DM calcula promedios en equilibrio de las propiedades ter-

modinámicas de interés y al mismo tiempo describe la dinámica del sistema. De acuerdo a la mecánica clásica un cuerpo se mantiene en movimiento al tener una fuerza aplicada sobre un cuerpo. Para un sistema de  $N$  partículas, cada miembro que conforma al sistema presenta una interacción debido al potencial de interacción y la fuerza se escribe a través de la segunda ley de Newton como:

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i \quad (3.46)$$

donde  $m_i$  es la masa de la  $i$ -ésima partícula,  $\mathbf{a}_i$  su aceleración causada por la fuerza externa aplicada  $\mathbf{F}_i$ ; por otro lado sabemos que  $\mathbf{r}_i$  es la posición de la partícula al instante  $t$ , la cual está dada por  $\mathbf{a}_i = \ddot{\mathbf{r}}$ . La dinámica de un sistema en 3 dimensiones esta dado por  $3N$  ecuaciones de primer orden, que describen el movimiento de cada una de las  $N$  partículas del sistema por intervalos de tiempo. Como cita primera la ley de Newton: *cuando no se aplica una fuerza externa a un cuerpo este se mantendrá en reposo o velocidad constante*. de modo que cada  $i$ -ésima partícula en el mismo sistema de estudio tendrá una velocidad constante  $\dot{\mathbf{r}}_i = \text{constante}$  cuando  $\mathbf{F}_i = 0$ .

Cuando se considera un sistema aislado, la fuerza externa que actúa es nula y entonces las partículas solo experimentan fuerzas internas, debido a la interacción de la  $i$ -ésima partícula con la  $j$ -ésima partícula, hecho que puede

ser representado a través de

$$F_i = \sum_{j \neq i}^N F_{ij} \quad (3.47)$$

Es importante hacer la anotación que la interacción entre las partículas proviene de una fuerza que es conservativa, es decir, que se puede derivar de una función escalar llamada función de energía potencial  $U(r_{ij})$ . Esta función es una interacción por pares entre las partículas.

$$\mathbf{F} = -\nabla_{\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) \quad (3.48)$$

En simulaciones moleculares se consideran generalmente interacciones por pares de partículas, la cual significa que la interacción intermolecular solo se considera con dos partículas; tomando a  $r_{ij}$  como la distancia entre ellas, a este tipo de interacciones se les determina potenciales.

### 3.3. Termostato Nosé Hoover

El termostato es un método con el cual se mantiene a la temperatura constante de un sistema termodinámico durante el desarrollo de una simetría molecular. Existen diversos métodos diferentes para poder tener un control de la temperatura. El método de termostato integral conocido como método

extendido del sistema o el algoritmo de Nosé-Hoover, fue implementado para la simulación de DM. La fenomenología de un termostato implica considerar al sistema dentro de un baño térmico. A continuación describiremos el funcionamiento del termostato de Nosé Hoover [42] que fue utilizado en las simulaciones del presente trabajo. Este método utiliza variables artificiales, las cuales son agregadas a los grados de libertad y se integran junto con las variables del espacio de configuraciones de la mecánica clásica como el momento y las coordenadas espaciales. Se desarrolla a través de un Hamiltoniano descrito como  $H_N$ , el cual es escrito para el método de Nosé-Hoover. En el modelo se introduce además los grados de libertad  $s$  y  $p_s$ .

$$H_N(p, q, p_s, s) = \sum_i \frac{p^2}{2ms^2} + \frac{1}{2}U(q) + gkT \ln(s) + \left( \frac{p_s^2}{2Q} \right) \quad (3.49)$$

Por su parte las variables  $q$  y  $p$  son variables virtuales y están relacionadas con las coordenadas reales a través de  $q = q'$ ,  $p' = p/s$ ,  $t' = \int^t d\tau/s$ . Con esta relación podemos encontrar que  $q' = Q'/s$ . En la ecuación anterior  $g$  es el número de grados de libertad independientes,  $q$  y  $p$  se representan las coordenadas de posición y momento. De este modo las primeras

derivadas de las ecuaciones de movimiento son

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H_N}{\partial p_i} \quad (3.50)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial H_N}{\partial p_s} \quad (3.51)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H_N}{\partial q_i} \quad (3.52)$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial H_N}{\partial s} \quad (3.53)$$

Usando la notación de  $\nabla_p H_N = \partial H_N / \partial p$ , se puede reescribir la función de partición del sistema como:

$$Z = \frac{1}{N!} \int dp_s \int dp \int dq_s \left( \sum_i \frac{p_i^2}{2ms^2} + \frac{1}{2}U(q) + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \ln(s) - E \right) \quad (3.54)$$

luego, integrando esta ecuación respecto de que q y p considerando conocido el Hamiltoniano del sistema de acuerdo a la mecánica clásica:  $\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum U(q)$  función de partición en función de  $p_s, p'$  como:

$$Z = \frac{1}{(3N+1)k_B N!} \int dp_s \int dp' \int dq \exp \left[ -\frac{\mathcal{H}(p', q) + p_s^2/2Q - E}{k_B T} \right] \quad (3.55)$$

la cual al ser integrada se convierte la función de partición Hamiltoniano de Nosé-Hoover.

$$Z = \frac{1}{3N+1} \left( \frac{2\pi Q}{k_B T} \right)^{1/2} \exp(E/k_B T) Z_c \quad (3.56)$$

donde  $Z_c$  es la función de partición canónica para el Hamiltoniano de la mecánica clásica. Usando la hipótesis ergódica se llega a que el promedio del ensamble es igual al promedio temporal virtual.

$$\langle A(p/s, q) \rangle = \langle A(p', q) \rangle \quad (3.57)$$

luego si se define  $p'_i = p_i/s$  y  $p'_s = P_s/s$  es posible obtener las ecuaciones de movimiento:

$$\frac{dq'_i}{dt'} = \frac{p'_i}{m} \quad (3.58)$$

$$\frac{dp'_i}{dt'} = -\nabla_i V(q) - sp'_s p'_i / Q \quad (3.59)$$

$$\frac{ds}{dt'} = s' p'_s / Q \quad (3.60)$$

$$\frac{dp'_s}{dt'} = \left( \sum_i \frac{p_i'^2}{m} - g k_B T \right) / s - \frac{s^2 p'^2}{Q} \quad (3.61)$$

Las cuales son equivalentes a las variables virtuales. Sin embargo un problema al usar el teorema de la ergodicidad relacionando con las variables virtuales  $(t, s, p_s)$ . Al expresar el tiempo virtual como  $t' = \int t \tau / s$  es posible obtener el promedio del ensamble temporal incluyendo  $g$  igual  $3N + 1$  en lugar de  $3N$ . Así Hoover definió la variable  $\zeta = sp'_s / Q$  reduciendo las ecuaciones de

movimiento a

$$\frac{dq'_i}{dt} = \frac{p'_i}{m} \quad (3.62)$$

$$\frac{dp'_i}{dt} = F_i - \zeta p'_i \quad (3.63)$$

$$\frac{\zeta}{dt'} = \left( \frac{\sum_i p_i'^2}{m} - gk_B T \right) / Q \quad (3.64)$$

Este conjunto de expresiones representa la formulación de las ecuaciones de movimiento en tiempo real.

### 3.4. Barostato de Nosé Hoover

En los sistemas termodinámicos a simular no solo se mantiene control sobre la temperatura en muchas circunstancias también puede ser necesario mantener la presión constante. Para este caso función de partición del sistema esta dada por

$$Q(N, P, T) = \int dV e^{\beta p V} \frac{1}{N!} \int dq dP e^{\beta H_N(q, p)} = \int dV e^{-\beta p V} Z_c(N, V, T) \quad (3.65)$$

Los detalles de cálculos para este partado son similares a los seguidos anteriormente para el termostato de Nosé-Hoover. Ahora o que se incorporará es el volumen en la ecuación de movimiento como una variable de la dinámica

y se adimensionaliza respecto de cantidades de posición para poder trabajar con la variable del volumen.

$$q'_i = q_i V^{1/3} \quad (3.66)$$

y con la variable de momento

$$p'_i = \frac{p_i}{s V^{1/3}} \quad (3.67)$$

De este modo las nuevas variables teniendo un término extra en el potencial que del término del volumen, el Hamiltoniano se escribe de la siguiente manera

$$H_N(P, q, p_s, s, pV, V) = \sum_i \frac{p_i^2}{2mV^{2/3}s^2} + \frac{1}{2} \sum U(V^{1/3}q) + \frac{p_s^2}{2Q} + kgT \ln(s) + pV + vp^2/2W \quad (3.68)$$

Ahora las ecuaciones de movimiento adquieren la siguiente forma

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial H_N}{\partial p_i} \quad (3.69)$$

$$= \frac{p_i}{mV^{2/3}s^2} \quad (3.70)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial H_N}{\partial p_s} \quad (3.71)$$

$$= \frac{p_s}{Q} \quad (3.72)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H_N}{\partial q_i} \quad (3.73)$$

$$= -\nabla_i U(qV^{1/3}) \quad (3.74)$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial H_N}{\partial s} \quad (3.75)$$

$$= \left( \frac{\sum_i p_i^2}{mV^{2/3}s^2} \right) / s \quad (3.76)$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\partial H_N}{\partial pv} \quad (3.77)$$

$$= \frac{pv}{W} \quad (3.78)$$

$$\frac{dpv}{dt} = -\frac{\partial H_N}{\partial V} \quad (3.79)$$

$$= \left( \frac{\sum_i p_i^2}{mV^{2/3}s^2} - \sum_i \nabla_i U(V^{1/3}q) \cdot q_i \right) (3V - p)^{-1} \quad (3.80)$$

siguiendo el mismo desarrollo que se mostró en el apartado de lo anterior pues el caso del termostato de la distribución de configuraciones corresponde al ensamble (NPT) se puede obtener ahora

$$\rho(p', q', V) = V^N \exp\left( - \left[ H_N(p', q') + pV \right] / k_B T \right) \quad (3.81)$$

Finalmente es importante observar que la descripción de las ecuaciones tiene un término para la estabilidad de la presión constante que es el volumen  $V$ .

### 3.4.1. Integración de las ecuaciones de movimiento

La dinámica molecular centra su atención en resolver las ecuaciones de movimiento, utilizando algoritmos de integración numérica, las cuales básicamente son ecuaciones diferenciales de segundo orden no-lineales y acopladas en las trayectorias de cada partícula. Lo que hace el algoritmo es resolver la ecuación de movimiento para un tiempo  $t_0 + \Delta t$ , donde las posiciones y velocidades iniciales son dadas en el tiempo inicial  $t_0$ .

Existen varios algoritmos para resolver las ecuaciones de movimiento los más usados son el de Verlet y velocity-Verlet [40], en las cuales se hace un desarrollo en serie de Taylor de la posición alrededor del tiempo  $t$ .

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \dot{r}(t) \Delta t + \frac{\ddot{r}(t)}{2!} \Delta t^2 + O(\Delta t^3) \dots \quad (3.82)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - \dot{r}(t) \Delta t + \frac{\ddot{r}(t)}{2!} \Delta t^2 - O(\Delta t^3) \dots \quad (3.83)$$

al sustituir  $\dot{r}(t) = v(t)$  y  $\ddot{r}(t) = \frac{f(t)}{m}$  en las ecuaciones anteriores y sumarlas, se obtiene

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{f(t)}{m} \Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (3.84)$$

luego si se desprecia los términos más pequeños, obtenemos:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m} \Delta t^2 \quad (3.85)$$

Por parte la velocidad al tiempo  $t$  se obtiene al restar las ecuaciones (3.82) y (3.83).

$$r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t) = 2v(t) \Delta t + O(\Delta t^3) \quad (3.86)$$

obteniendo a:

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2 \Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (3.87)$$

El algoritmo de Verlet de cuenta de las posiciones y velocidades a través de las ecuaciones (3.86) y (3.87), sin embargo, para poder conocer la posición al tiempo  $t + \Delta t$  se necesita la posición  $r(t)$  y la anterior  $r(t - \Delta t)$ . Es importante tomar en cuenta que tanto la velocidad como las posiciones siguientes se calculan a distintos tiempos, pues para conocer la  $v(t + \Delta t)$  se necesita primero calcular  $r(t + \Delta t)$ , lo cual representa un problema en términos de tiempo de computo y en ecuaciones resulta ineficiente para el desarrollo de simulaciones muy grandes. En el algoritmo de velocity-Verlet se ocupan las ecuaciones antes obtenidas. De la ecuación (3.84) se puede obtener

$$r(t - \Delta t) = r(t + \Delta t) - 2v(t)(\Delta t) \quad (3.88)$$

y si esta expresión es sustituida en la ecuación (3.82), se puede encontrar que

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t) \Delta t + \frac{f(t)}{2m} (\Delta t^2) \quad (3.89)$$

luego conocido  $r(t + \Delta t)$  y usando la ecuación (3.84) podemos obtener

$$v(t + \Delta t) = \frac{r(t + 2 \Delta t) - r(t)}{2 \Delta t} \quad (3.90)$$

Por otra parte ocupando la ecuación (3.82) para obtener la posición  $r(t + 2 \Delta t) = 2r(t + \Delta t) - r(t) - \frac{f(t+\Delta t)\Delta t^2}{m}$  y la ecuación (3.90) se puede mostrar que

$$v(t + \Delta t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t)}{\Delta t} + \frac{f(t + \Delta t)}{2m} (\Delta t) \quad (3.91)$$

si sustituimos ahora (3.85) en (3.88) para llegar a la expresión de velocidad para el tiempo  $t + \Delta t$  finalmente se puede obtener que:

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{f(t + \Delta t) + f(t)}{2m} (\Delta t) \quad (3.92)$$

### 3.4.2. Condiciones a la frontera y mínima imagen

En las simulaciones moleculares se estudia una parte del sistema grande, ya que en sistemas reales el número de partículas que lo componen es muy grande. El costo computacional es alto cuando se intenta simular sistemas

del orden de  $10^{23}$  moléculas. Por tanto, lo que se hace es considerar una pequeña región de estudio, lo que se conoce la caja de simulación, la cual puede ser cerrada o abierta. Hablar del término cerrado implica tener confinado el sistema de estudio, es decir, las partículas dentro del sistema no pueden salir, y las paredes se forman con partículas fijas que interactúan con las que se encuentran dentro del sistema

Al definir una región de tipo abierta, hablamos de tener un sistema en el cual las partículas pueden salir cuando se encuentren cerca de la frontera ocasionando que conforme siga la interacción del sistema seguirán saliendo las partículas y al final puede que se quede sin partículas el sistema. Al perder partículas, no se podrá hacer un estudio esquemático que pueda representar su comportamiento y obtener propiedades del sistema.

A fin de evitar estos inconvenientes se implementa lo que se conoce como PBC (*Periodic Boundary Condition*), condiciones periódicas de frontera. Para esto se define una caja de simulación, para un sistema abierto, en el cual las partículas que salen por alguna de las paredes que definen a la caja, vuelven a entrar por la pared opuesta. De este modo cada partícula del sistema se mantiene en la caja de simulación, manteniéndose el número total de partículas constante.

Para lograr esto lo que se hace es considerar muchas replicas de la celda principal de simulación alrededor de ella, al igual que de las partículas que constituyen el sistema principal, como se observa en la figura (3.2). La celda principal tiene como función principal representar a sistemas finitos. Y al tener una infinidad de replicas alrededor de la misma, simular un sistema real.

En resumen las PBC permiten que cuando la *i-ésima* partícula sale por alguna de las fronteras de la celda principal, entra otra partícula por el lado contrario respecto de donde salio. La celda principal tiene un volumen  $V = L_x L_y L_z$ , donde  $L_x, L_y$  y  $L_z$  son las longitudes de la caja de simulación. Las interacciones de las partículas ocurren con sus vecinos más cercanos de modo que cuando alguna partícula cerca de alguna de las fronteras, está va a interactuar con sus vecinas más proximas, las cuales pueden estar dentro de caja principal como en las replicas de la caja central.

En promedio la caja principal se mantiene con número de partículas constante, de modo que entran y salen partículas de ella manteniendo la densidad promedio constante. Para incluir la inetracción de las partículas que se encuentran en las cajas replica respecto de cada partícula en la caja original se utiliza el radio de corte,  $r_{cut}$ , el cual considera el intervalo limite de inter-

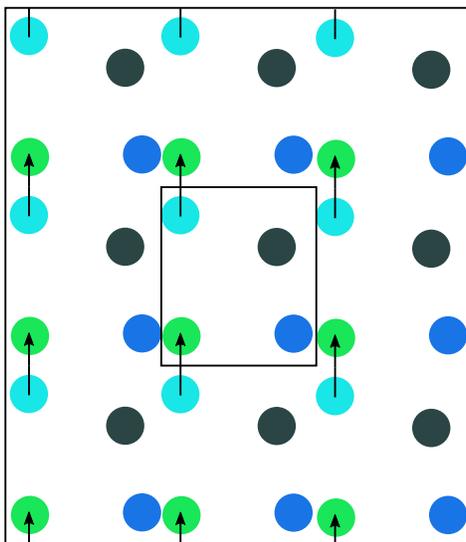
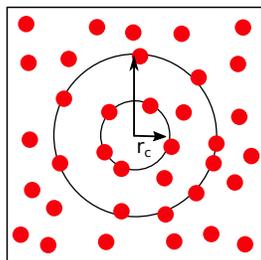
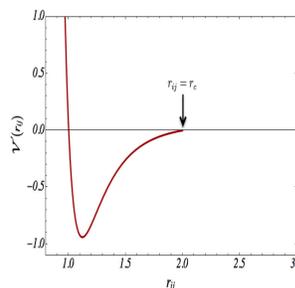


Figura 3.2: Representación de las condiciones periódicas de frontera.

acción entre partículas. Al calcular la fuerza neta sobre la  $i$ -ésima partícula, se considera una esfera de radio  $r_{cut}$ , y las interacciones que contribuyen a la  $\mathbf{F}_i$  son las que se encuentran dentro de la esfera.



(a) Representación del radio de corte y radio de la lista de vecinos.



(b) Se indica la distancia hasta donde actúa el radio de corte en el potencial intermolecular.

Se considera una segunda esfera formada alrededor de la partícula  $i$ -ésima, de radio  $r_{ij}$ , la cual contiene partículas llamadas vecinas, de un  $t_i$  a  $t_i + \delta t$  pueden entrar a la esfera de radio  $r_{cut}$  algunas de estas partículas vecinas, las cuales contribuyen a la interacción de  $\mathbf{F}_i$  de modo que partículas que se encuentran fuera de la esfera central de radio  $r_{cut}$  no contribuyen a la interacción.

### 3.4.3. Unidades Reducidas

El desarrollo de simulaciones moleculares es usual trabajar con unidades adimensionales o llamadas unidades reducidas. Estas cantidades son medi-

das respecto a cantidades características del sistema, como por ejemplo, el diámetro de las partículas, considerando esta como una longitud característica. Las cantidades a medir del sistema no tienen unidades, como la densidad, temperatura, presión, etc. Para adimensionalizar cantidades como la energía o la distancia, se consideran cantidades provenientes del potencial intermolecular, con el cual se describe las interacciones. En el desarrollo del presente trabajo de tesis las unidades reducidas utilizadas están expresadas como se muestra en la siguiente tabla (3.1).

Distancia	$r^* = \frac{r}{\sigma}$
Tiempo	$t^* = t\sqrt{\frac{\epsilon}{m\sigma}}$
Energía	$E^* = \frac{E}{\epsilon}$
Velocidad	$v^* = v\frac{t}{\sigma}$
Temperatura	$T^* = \frac{Tk_B}{\epsilon}$
Densidad	$\rho^* = \rho\sigma^{dim}$
Presión	$P^* = P\frac{\sigma^3}{\epsilon}$
Fuerza	$f^* = f\frac{\sigma}{\epsilon}$
Masa	$M^* = \frac{M}{m}$

Tabla 3.1: Unidades reducidas.

# Capítulo 4

## Resultados y Análisis

Los resultados obtenidos se muestran en éste capítulo; está dividido en dos secciones: los resultados correspondientes al potencial llamado *semipozo* y al potencial de *Jagla*, tanto para 2D como para 3D.

Todos los resultados, los obtuvimos con LAMMPS <sup>1</sup>, un programa de dinámica molecular de los Laboratorios Nacionales Sandia; hace uso de MPI y CUDA para la comunicación en paralelo y es un código de acceso libre. En las simulaciones de todos los sistemas usamos  $N = 2000$  partículas con condiciones periódicas de frontera (PBC). Las partículas tienen un diámetro y masa de  $\sigma = 1.0$  y  $m = 1$ , respectivamente; el radio de corte que usamos

---

<sup>1</sup>*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*

fue de  $r_{cut} = \lambda_1 \sigma$  mientras que el radio de la lista de Verlet fue de  $r_{list} = r_{cut} + 1\sigma$ . Realizamos simulaciones a volumen (área en 2D) constante (NVT) y a presión constante (NPT). Para mantener la temperatura constante así como la presión utilizamos el método de Nosé-Hoover. Para determinar la curva binodal usamos una caja de simulación con dimensiones de  $L_x = L_y \neq L_z$  en el caso de 3D, mientras que para los resultados en 2D usamos  $L_x \neq L_y$ . Para determinar la transición a las fases sólidas, realizamos simulaciones a presión constante, las presiones que simulamos fueron de  $P^* = 0.1, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15$  en una caja cúbica ( $L_x = L_y = L_z$  en el caso de 3D,  $L_x = L_y$  en 2D).

Para estimar los puntos críticos se usó la ley de diámetros rectilíneos y la expansión de Wegner (ver ecuación 4.1), junto con la curva ortobárica.

$$\rho_L - \rho_V = C_1 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\beta_c} + C_2 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\beta_c + \Delta} \quad (4.1)$$

Para la densidad crítica  $\rho_c$  se usa el resultado de la temperatura crítica  $T_c$ , la cual fue ajustada de la ecuación (4.1) y sustituida en la ecuación (4.2).

$$\frac{\rho_L + \rho_V}{2} = \rho_c + C_3(T - T_c) \quad (4.2)$$

En seguida se muestran los resultados obtenidos al simular líquidos compuestos por partículas esféricas utilizando el modelo de potencial semipozo (ver figura (4.1)); es una función continua, a diferencia del sistema que comúnmen-

te se representa por un modelo matemático con discontinuidades. Al modelo de potencial semipozo le fijamos las variables  $\sigma$ ,  $\lambda_2$ ,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  y se fue variando  $\lambda_1$ , ver la tabla (4.1). Con la variación de ese parámetro se pudo tener un recorrido de modelos ya estudiados desde un potencial triangular hasta llegar a potencial de pozo cuadrado. En la figura (4.1) mostramos todos las variantes utilizadas de potencial semipozo así como también el comportamiento de la fuerza. Podemos observar que cuando  $\lambda_1 = \sigma = 1.0$  tenemos el potencial de pozo triangular y cuando  $\lambda_1 = \lambda_2 = 2.0$  tenemos un potencial de pozo cuadrado con alcance de  $2\sigma$ .

#### 4.1. El potencial de semipozo en 3D.

En esta sección se muestran los resultados de las simulaciones en 3D variando el parámetro de longitud característica  $\lambda_1$ . A los sistemas formados por la variación del parámetro característico  $\lambda_1$  en el potencial continuo le nombramos semipozos de potencial. La característica de estos sistemas es tener un sistema con interacción atractiva a través de una rampa y la parte del pozo cuadrado. La pendiente de los sistema va a ir creciendo y tendrá mayor atracción pero por un rango más pequeño.

Modelo	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$
Pozo triangular	1.00	2.00	-1.0	1.0
	1.25	2.00	-1.0	1.0
	1.50	2.00	-1.0	1.0
	1.75	2.00	-1.0	1.0
Pozo cuadrado	2.00	2.00	-1.0	1.0

Tabla 4.1: Parámetros utilizados en las simulaciones de 3D y 2D para los sistemas de semipozo.

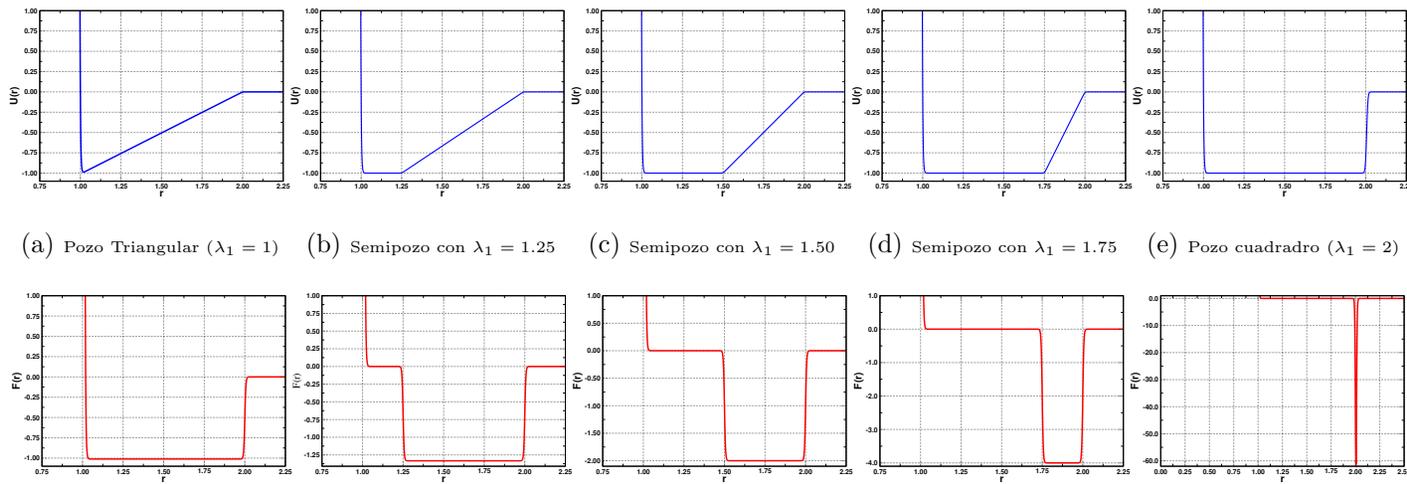


Figura 4.1: Modelos de potencial de semipozo utilizados en este estudio para 3D y 2D. Panel superior: Gráfica del potencial variando el parámetro  $\lambda_1$ . Panel inferior: Gráfica de la fuerza (correspondiente al panel superior) variando el parámetro  $\lambda_1$ .

### 4.1.1. Resultados obtenidos con $\lambda_1 = 1.00$ (Pozo triangular).

En la figura (4.2) se muestran los resultados de la simulación con los ensambles  $NVT$  y  $NPT$  para el modelo de pozo triangular, esto es con  $\lambda_1 (= \sigma) = 1$ . (ver figura (4.1a) en 3D. Podemos observar que los datos de las densidades de coexistencia reproducen muy bien a los cálculos ya obtenidos por Benavides [16] obtenidos con simulaciones de MC y utilizando un potencial discontinuo (cuadros azules) y también los datos obtenidos por Orea [43] (cuadros verdes). Además mostramos la transición a la fase sólida que no había sido reportada con anterioridad. También obtuvimos las propiedades críticas como es la densidad crítica ( $\rho_c^* = 0.295$ ), la temperatura crítica ( $T^* = 1.201$ ) y la presión crítica ( $P^* = 0.083$ ) para este modelo de potencial.

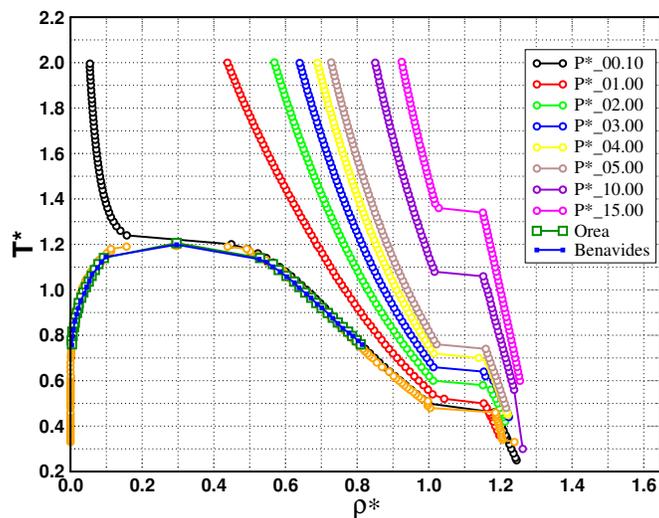
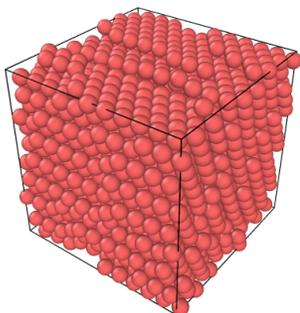
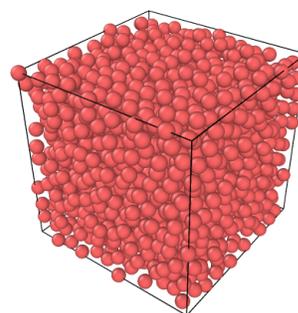


Figura 4.2: Diagrama de fases para el sistema potencial triangular con alcance  $\lambda = 2\sigma$ .

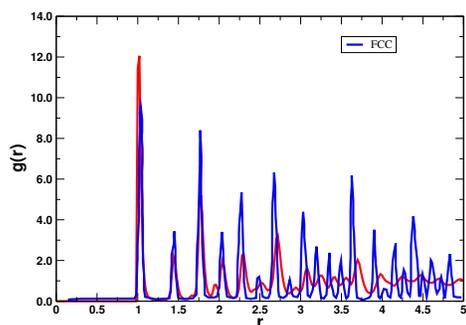
En la figura (4.3) mostramos la función de distribución radial para la temperatura de  $T^* = 0.70$ , donde se observa un comportamiento de la fase líquida, mientras que para  $T^* = 0.20$  se observa una fase ordenada que corresponde a un sólido FCC. Ambas temperaturas fueron a presión constante de  $P^* = 0.1$



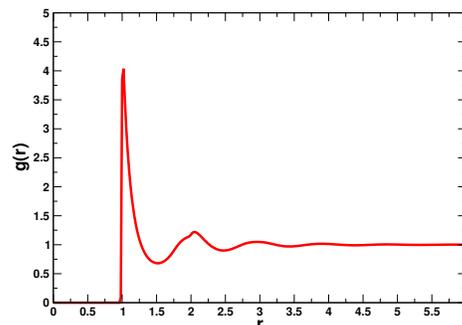
(a) Configuración instantánea final.



(b) Configuración instantánea final.



(c) Función de distribución radial a  $T^* = 0.20$ .



(d) Función de distribución radial a  $T^* = 0.70$ .

Figura 4.3: Función de distribución radial de dos temperaturas distintas a presión de  $P^* = 0.10$ . La figura (a) muestra la estructura FCC del sistema a temperatura  $T^* = 0.20$  y la figura (b) muestra la distribución de un estado líquido a temperatura de  $T^* = 0.70$ .

### 4.1.2. Resultados obtenidos con $\lambda_1(= \lambda_2) = 2.00$ (Pozo cuadrado).

En la figura (4.4) mostramos los resultados obtenidos en 3D de la curva de coexistencia obtenida con el ensamble NVT y las distintas isóbaras que muestran la transición a la fase sólida obtenidas con el ensamble NPT para el potencial de pozo cuadrado utilizando una expresión matemática continua (ver figura (4.1e)). También mostramos la transición al sólido que no había sido reportada con anterioridad en la literatura. En la curva de coexistencia LV, comparamos los datos reportados en la literatura de L. Vega [**vega**] (cuadros verdes) y los obtenidos por E. de Miguel [**demiguel**] (triángulos morados), se puede observar que no hay una buena concordancia con los datos de coexistencia LV así como la estimación de la  $T_c$ . Se observa que los datos reportados por Vega y de Miguel muestran una gran variabilidad cerca del punto crítico y se apartan de los obtenidos en este trabajo.

Como en el caso anterior (pozo triangular) obtuvimos las propiedades críticas: la densidad ( $\rho_c^* = 0.273$ ), la temperatura ( $T_c^* = 2.622$ ) y presión ( $P_c^* = 0.164$ ).

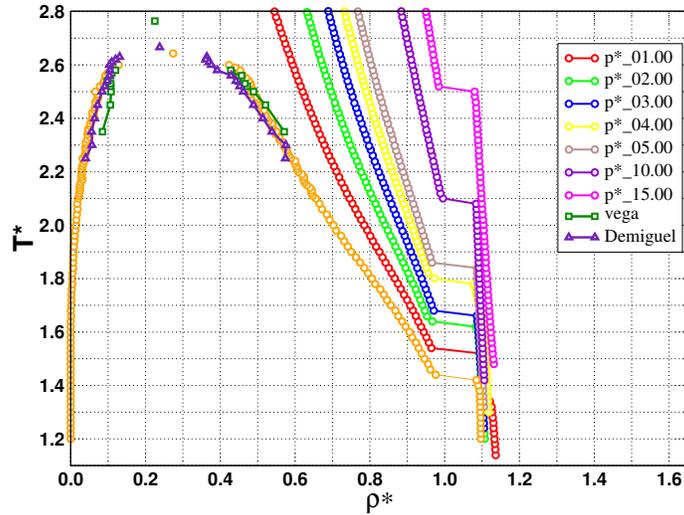


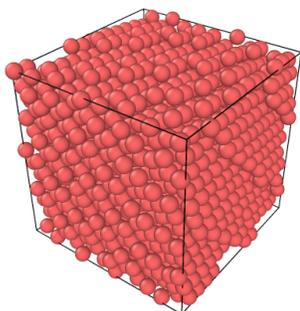
Figura 4.4: Diagrama de fases para un sistema potencial cuadrado con alcance  $\lambda = 2\sigma$ .

En la figura (4.5), también mostramos las funciones de distribución radial para dos temperaturas a la misma presión, se observa que a la temperatura  $T^* = 1.1$  el sistema se encuentra en la fase sólida y a la temperatura  $T^* = 1.7$  el sistema se encuentra en la fase líquida.

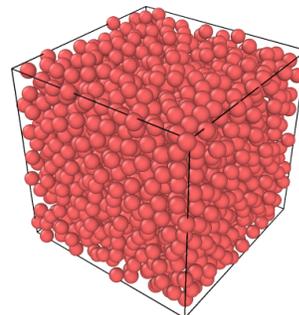
Del compartamiento de las funciones de distribución radial podemos observar que el sólido que se forma utilizando este tipo de potencial es la fase FCC.

En la figura (4.6a-e) se muestran todos los diagramas de fases completos simulados con el potencial de semipozo en 3D. Podemos observar que al au-

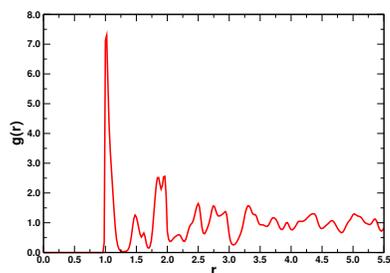
mentar el valor de  $\lambda_1$  ( $= 1.00, 1.25, 1.50, 1.75$  y  $2.00$ ) la atracción del potencial aumenta y esto se ve reflejado en la temperatura del punto crítico hasta llegar al valor correspondiente del pozo cuadrado ( $T_c^* = 2.622$ ). También en la figura (4.6f) mostramos solo las curvas de coexistencia para las distintas  $\lambda_1$ s, para tener una mejor comparación de los puntos críticos y sus puntos triples. Se puede observar que para el pozo cuadrado la región de coexistencia entre la fase fluida y la fase sólida se reduce en comparación con los otros sistemas de  $\lambda_1$  menores.



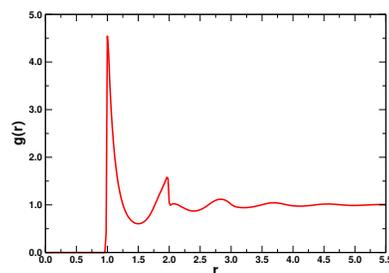
(a) Configuración instantánea final.



(b) Configuración instantánea final.

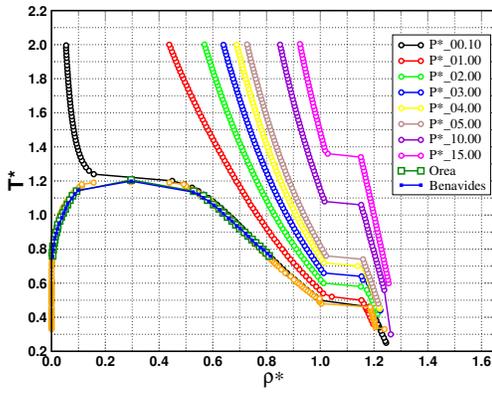


(c) Función de distribución radial a  $T^* = 1.10$

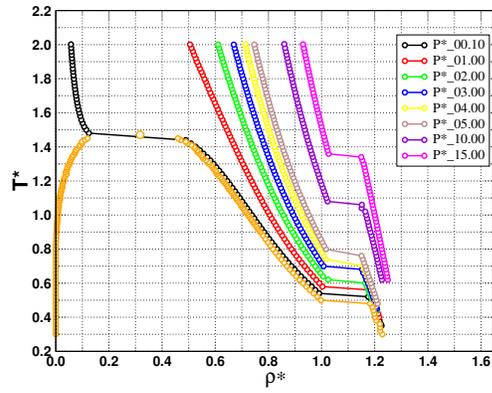


(d) Función de distribución radial a  $T^* = 1.70$

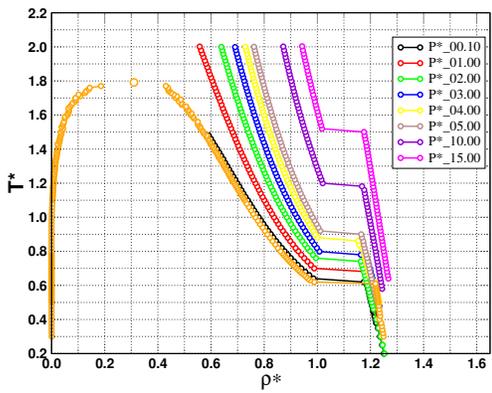
Figura 4.5: Función de distribución radial a presión de  $P^* = 0.10$  para dos distintas temperaturas. Panel superior (a) muestra la estructura del sólido mientras que (b) muestra la estructura de la fase líquida.



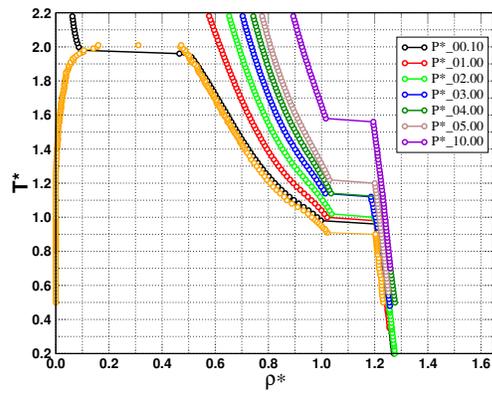
(a) Pozo Triangular.



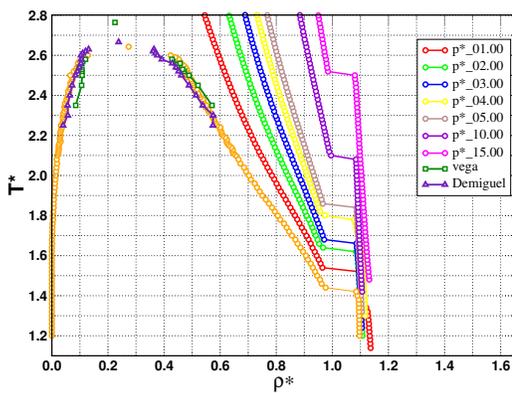
(b) Semipozo con  $\lambda_1 = 1.25$ .



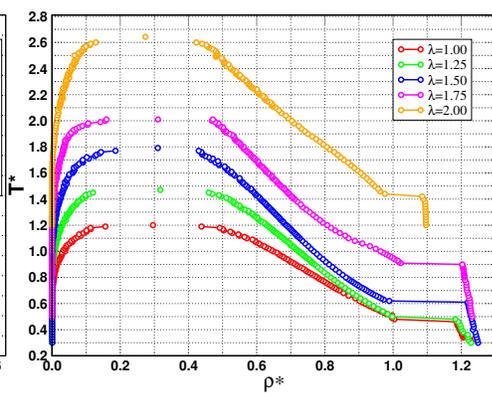
(c) Semipozo con  $\lambda_1 = 1.50$ .



(d) Semipozo con  $\lambda_1 = 1.75$ .



(e) Pozo Cuadrado.



(f) Comparación de todos los sistemas.

Figura 4.6: Diagramas de fases de todos los sistemas simulados en 3D.

### 4.1.3. Resumen de la propiedades termodinámicas para semipozo en 3D.

Para este modelo de potencial en 3D, también se ajustaron las propiedades críticas (temperatura, densidad y presión) las cuales se muestran en la tabla (4.2). Se observa que la temperatura crítica va aumentando conforme se aumenta  $\lambda_1$  en forma lineal, ver la figura (4.7)a; mientras que la densidad crítica se mantiene constante a un valor promedio de 0.301. Una posible explicación de este efecto se debe a que para  $\lambda_1 = 1.0$  la fuerza es pequeña y las partículas tienden a salir con mayor facilidad de la interacción intermolecular. Para  $\lambda_1 = 1.25$  ya se forma una *trampa* que viene dado por la parte del potencial cuadrado pero con un rango muy pequeño de interacción y un aumento en la pendiente de la rampa atractiva, creciendo el valor de la fuerza atractiva entre partículas. Para  $\lambda_1 = 1.50$  el sistema ya tiene un intervalo de pozo cuadrado mayor a los anteriores y la pendiente con mayor inclinación pero con mitad de interacción en la distancia entre partículas. En este sistema la fuerza es más alta y hace que las partículas necesiten energías más altas para salir de la interacción debido a que la fuerza aumenta y hace que las partículas se mantengan dentro de la trampa de pozo cuadrado a tempe-

raturas más altas. Para  $\lambda_1 = 1.75$  la trampa de pozo cuadrado aumenta en un amplio intervalo de interacción y la pendiente se vuelve más inclinada y por lo tanto aumenta la fuerza de atracción entre las partículas. Hace que el sistema aumente su punto de temperatura crítica debido a que se necesita mayor energía para que *salgan* las partículas de la interacción potencial. En el sistema de  $\lambda_1 = 2.0$  la interacción es completamente pozo cuadrado y la pendiente se vuelve prácticamente cero. Esto ocasiona que la fuerza tenga un valor muy alto y que se haga más complicado salir de la trampa de pozo cuadrado. Se necesitan fluctuaciones en temperaturas más altas de los sistemas anteriores para vencer la interacción y por ello es que su punto de temperatura crítica aumenta. El aumento de punto crítico en la temperatura se debe a la inclinación de la pendiente atractiva y con mayor valor al formar el potencial de pozo cuadrado.

También en la figura (4.7)b mostramos las curvas LV escaladas con su temperatura crítica respectiva, observamos que la parte del vapor cae en una sola rama, mientras que la parte de la fase líquida muestra una gran variabilidad en sus puntos. Observamos que la temperatura del punto triple baja para los valores de  $\lambda_1 = 1.25$  y  $1.50$ , pero para los valores de  $1.75$  y  $2.00$  es más alta que la correspondiente del pozo triangular.

$\rho_c^*$	$T_c^*$	$P_c^*$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$
0.295	1.201	0.083	1.00	2.0	-1.0	1.0
0.317	1.470	0.106	1.25	2.0	-1.0	1.0
0.310	1.791	0.460	1.50	2.0	-1.0	1.0
0.310	2.010	0.084	1.75	2.0	-1.0	1.0
0.273	2.622	0.164	2.00	2.0	-1.0	1.0

Tabla 4.2: Propiedades termodinámicas críticas del potencial semipozo en 3D al variar el parámetro  $\lambda_1$ .

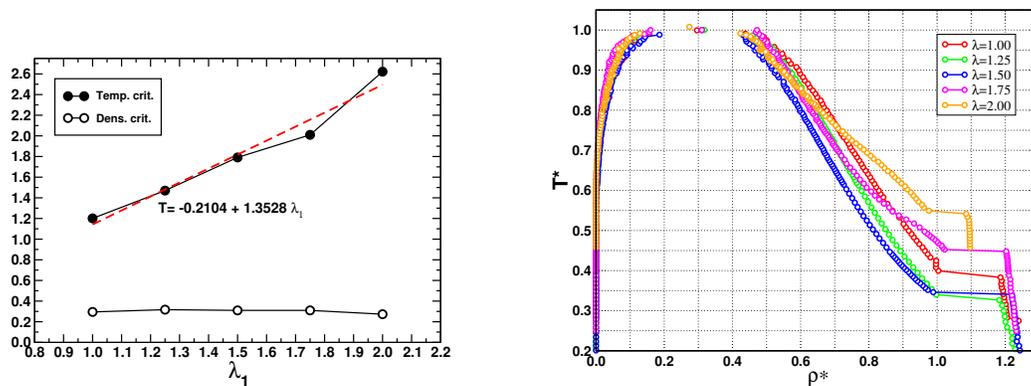


Figura 4.7: (a) Dependencia de la  $T^*$  y la  $\rho^*$  como función del parámetro  $\lambda_1$ . (b) Diagramas de fases escalados con su respectiva temperatura crítica  $T_c^*$ .

Al realizar simulaciones moleculares con DM tenemos acceso tanto a las

propiedades estáticas así como también a las propiedades dinámicas que gobiernan a los sistemas; una de las cantidades termodinámicas que se calculó también para el sistema semipozo 3D fue la tensión interfacial, utilizando la fórmula siguiente:

$$\gamma = \frac{1}{2}L_z \left[ \langle P_{zz} \rangle - \frac{1}{2}(\langle P_{xx} \rangle + \langle P_{yy} \rangle) \right] \quad (4.3)$$

Los resultados de la tensión interfacial obtenidos para cada sistema al variar el parámetro  $\lambda_1$  se muestran en la figura (4.8). Se puede observar que conforme se va aumentando el parámetro  $\lambda_1$  la tensión superficial del sistema incrementa, al igual que su temperatura crítica, eso indica que la interfaz entre la coexistencia líquido-vapor tiende a tener mayor estabilidad.

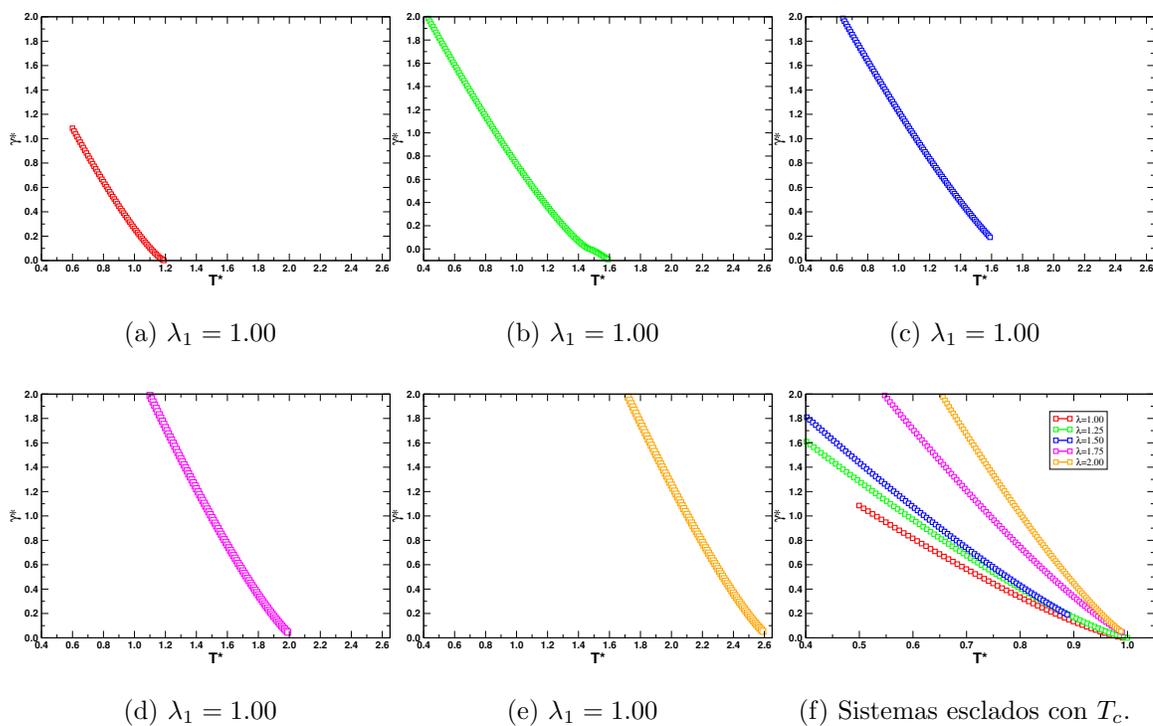


Figura 4.8: Comportamiento de la tensión interfacial como función de la temperatura para los distintos sistemas estudiados en 3D.

## 4.2. El potencial de semipozo en 2D.

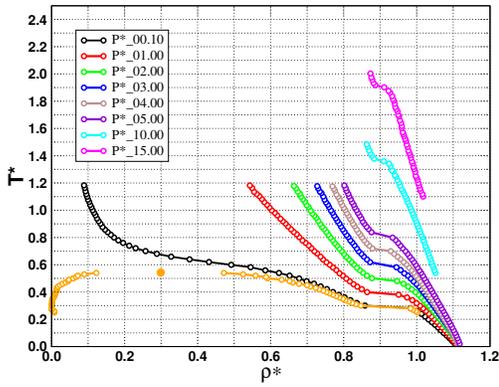
Para estudiar el efecto del potencial de interacción en las fases estables utilizando este nuevo modelo de potencial continuo, realizamos también simulaciones en 2D utilizando los mismos parámetros dados en la tabla (4.1). Los parámetros utilizados en las simulaciones en 2D fueron los mismos que los utilizados en 3D (ver sección 4.1), también se calcularon los diagramas de fases variando el parámetro  $\lambda_1$  y los cuales se muestran en la figura (4.9).

En la figura (4.9a) se muestra el diagrama de pozo triangular en 2D, se puede observar que este sistema presenta la temperatura crítica más baja de los sistemas estudiados. Del diagrama de fases de la figura (4.9a), las isóbaras  $P^* = 0.10, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0$  y  $5.0$  presentan una transición a la cristalización del sistema, mientras que las presiones  $P^* = 10$  y  $P^* = 15$  no se observa claramente un cambio abrupto en la densidad del sistema, se observa una transición continua a la fase ordenada.

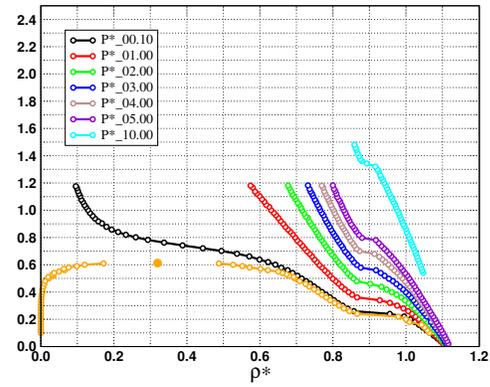
En la figura (4.9e) mostramos el diagrama completo de fases para el pozo cuadrado en 2D con un alcance de  $\lambda_2\sigma = 2.0$ , este sistema presenta la temperatura crítica más alta de los sistemas estudiados. Para tratar de caracterizar las fases ordenadas de los sistemas estudiados hicimos uso tanto de la función de distribución radial, diagramas de Voronoi y del parámetro de orden de

enlace ( $\Psi_6$ ). Ya que se ha observado que en muchos sistemas bidimensionales muestran la fase hexática [44].

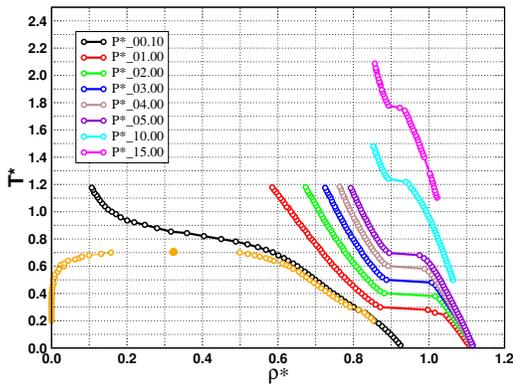
En la figura (4.10) mostramos las configuraciones instantáneas finales del sistema de Pozo Triangular en 2D para la  $P^* = 1.0$ , se puede observar del diagrama de fases (ver figura (4.9a)) que la transición a la fase ordenada ocurre a temperaturas menores de  $T^* = 0.40$ . Además, se muestran los diagramas de Voronoi para determinar de manera visual el orden local del sistema; con los diagramas de Voronoi podemos observar que al decrecer la temperatura va apareciendo un orden hexagonal en el sistema. Para tratar de cuantificar el orden hexagonal, hicimos uso del parámetro de orden hexagonal,  $\Psi_6$ . Los resultados se muestran en la figura (4.10). De los resultados de la figura (4.10), se observa que el parámetro de orden hexagonal presenta una distribución amplia a temperaturas de  $T^* = 0.42$  y  $T^* = 0.40$ , mientras que para las temperaturas menores e iguales a  $T^* = 0.38$  presenta un máximo valor, cercano a 1.0, indicando que la fase hexagonal es la predominante en el sistema.



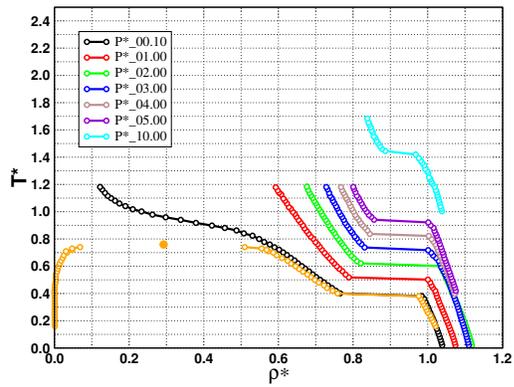
(a) Pozo Triangular en 2D.



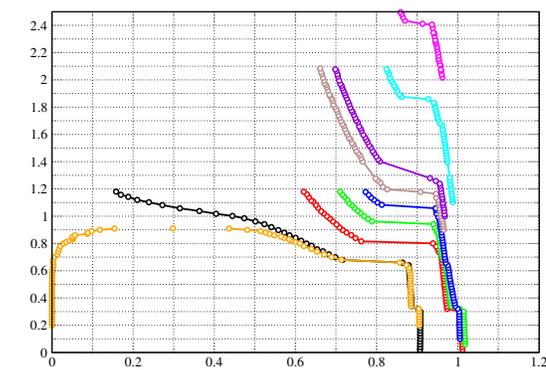
(b) Semipozo con  $\lambda_1 = 1.25$ .



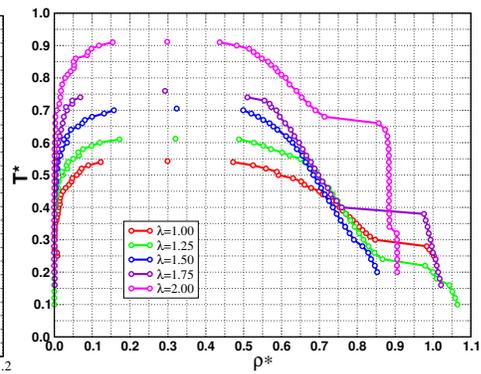
(c) Semipozo con  $\lambda_1 = 1.50$ .



(d) Semipozo con  $\lambda_1 = 1.75$ .



(e) Pozo Cuadrado eb 2D.



(f) Comparación de todos los sistemas en 2D.

Figura 4.9: Diagramas de fases de todos los sistemas simulados en 2D.

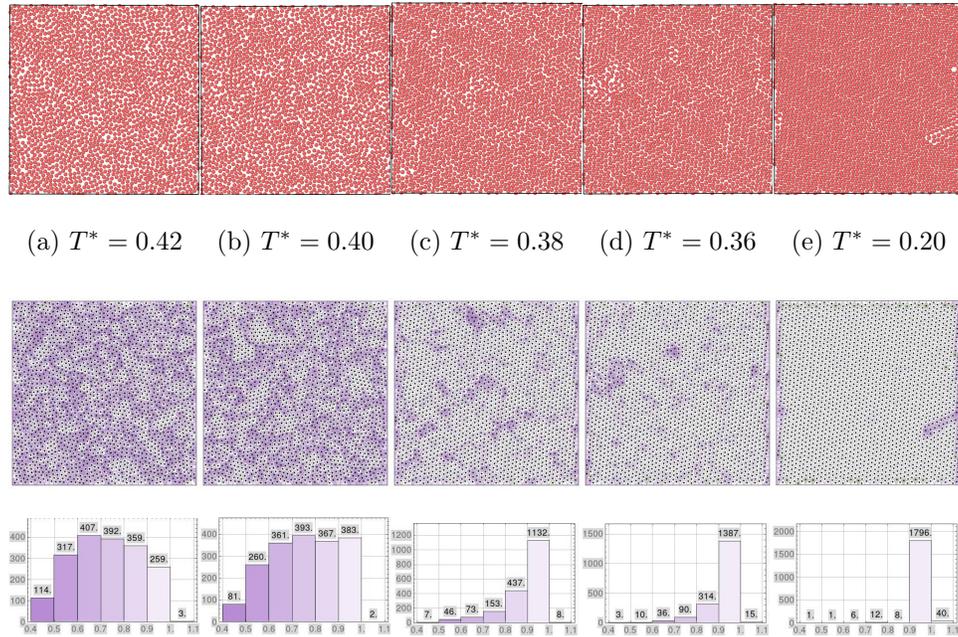


Figura 4.10: Panel superior: Configuraciones finales instantáneas. Panel medio: Diagramas de Voronoi. Panel inferior: Valores del parámetro de orden de enlace ( $\Psi_6$ ) para la presión  $P^* = 1.0$  a distintas temperaturas.

En la tabla (4.3) se muestran los valores de parámetro de orden de enlace para temperaturas por arriba y abajo de la transición a la fase ordenada en el sistema. Para la temperatura  $T^* = 0.20$ , se observa que  $\Psi_6 = 1$ , lo cual indica que el sistema se encuentra con una estructura ordenada y además indica que ya dominan los arreglos hexagonales en el sistema. Para temperaturas más altas e iguales a  $T^* = 0.40$ , el valor de  $\Psi_6$  decrece y nos indica

que aún no se han formado arreglos hexagonales. En la temperatura de la transición  $T^* = 0.38$ , el porcentaje de orden es mayor y conforme baja la temperatura incrementa el número de partículas que están tomando lugares mejor estructurados.

$T^*$	Parámetro de orden de enlace: $(\Psi_6)$
0.20	$0.982 \pm 0.034$
0.36	$0.926 \pm 0.078$
0.38	$0.892 \pm 0.102$
0.40	$0.752 \pm 0.147$
0.42	$0.725 \pm 0.144$
0.60	$0.688 \pm 0.133$

Tabla 4.3: Promedio del parámetro de orden de enlace para la isóbara de  $P^* = 1.0$

Otra forma de determinar el orden local del sistema, fue cuantificando el número de vecinos promedio de las partículas en el sistema; para este conjunto de temperaturas, se tomó una partícula central y se calculó la probabilidad de encontrar partículas vecinas alrededor de ella. Los resultados

de ese análisis se muestran en la figura (4.11). Para la  $T^* = 0.60$  se muestra una partícula central en color gris y a su alrededor un anillo casi completamente iluminado, lo que indica que la partícula tiene la misma probabilidad de encontrar a partículas en su alrededor en cualquier dirección angular y se le atribuye esta propiedad para los sistemas en estado líquido. Para las  $T^* = 0.42$  y  $T^* = 0.40$ , las configuraciones muestran que alrededor de la partícula central de color gris se observa que ya se van formando puntos más definidos indicando que el sistema ya está empezando a solidificar. Mientras que a temperaturas menores a  $T^* = 0.38$  se observa la fase sólida en el sistema y de las configuraciones de las partículas vecinas predomina la forma hexagonal.

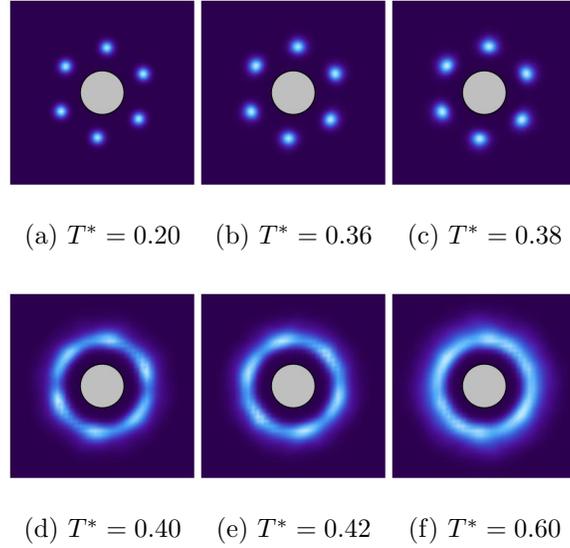


Figura 4.11: Parámetro de orden angular para la presión  $P^* = 1.0$ .

Para el sistema con  $\lambda_1 = 1.25$  realizamos el mismo análisis que el sistema anterior de  $\lambda_1 = 1.00$ , y encontramos que presenta un comportamiento muy similar. Con las técnicas utilizadas para cuantificar el ordenamiento de las fases en el sistema de  $\lambda_1 = 1.00$ , encontramos que la fase sólida es también hexagonal, eso se puede observar en la figura (4.12) para la isóbara de  $P^* = 3.00$ . Los diagramas de la figura (4.12) muestran la probabilidad de encontrar partículas vecinas al rededor de la  $i$ -ésima partícula. La configuración correspondiente a la  $T^* = 0.80$  se observa un círculo en color azul que indica la probabilidad angular de encontrar partículas vecinas, se observa un

anillo completamente azul, indicando que a esa temperatura alta en cualquier dirección se encontrará a las partículas vecinas e indica ese diagrama el estado líquido. Para la temperatura  $T^* = 0.58$ , antes de la transición a la fase ordenada, se observa se van formando nubes con mayor intensidad en 6 regiones alrededor de la *i-ésima* partícula central, pero aún no hay movilidad en el sistema indicando el estado líquido. Para las temperaturas bajas  $T^* = 0.56$ ,  $T^* = 0.54$ ,  $T^* = 0.40$  y  $T^* = 0.20$  se muestran probabilidades más definidas con valor de  $2\pi/6$ , lo cual también indica que el sistema se arregla de forma hexagonal.

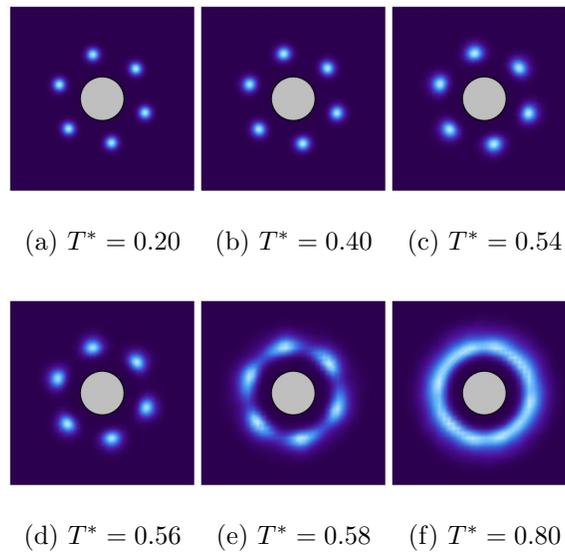


Figura 4.12: Parámetro de orden angular para presión  $P^* = 3.00$

Para el sistema con  $\lambda_1 = 1.50$ , se obtuvo la curva de coexistencia en el ensamble NVT y se muestra en la figura (4.9c), mientras que para estimar la transición al sólido usamos el ensamble NPT. Una característica particular de la densidad de este sistema en la fase líquida dentro de la curva binodal, fue que la transición al punto triple es muy débil y *cuasi-continua* y no muestra una transición abrupta al estado sólido como en los diagramas anteriores. Para caracterizar el estado ordenado, se realizaron simulaciones a distintas presiones,  $P^* = 0.10, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 10.0$  y  $15.0$ , para presiones por arriba de  $P^* = 1.0$ , las curvas tiene una discontinuidad que representa la transición del sistema a la fase sólida. Entre la presión  $P^* = 1.0$  y  $P^* = 15.0$  se observa que hay un cambio estructural, mientras que para presiones bajas el cambio no es tan abrupto. Observemos que para  $P^* = 0.10$  los cambios en densidad son continuos y hace pensar que no hay transición, pero con una análisis más detallado de su estructura se observa que presenta un arreglo estructural diferente al de las otras isóbaras.

En la figura (4.13) se muestran las configuraciones (recortadas) finales de la fase ordenada dentro de la curva binodal a distintas temperaturas, se observa que la fase ordenada presenta coexistencia de distintos arreglos estructurales del mismo sistema. La temperatura  $T^* = 0.20$  muestra un arreglo

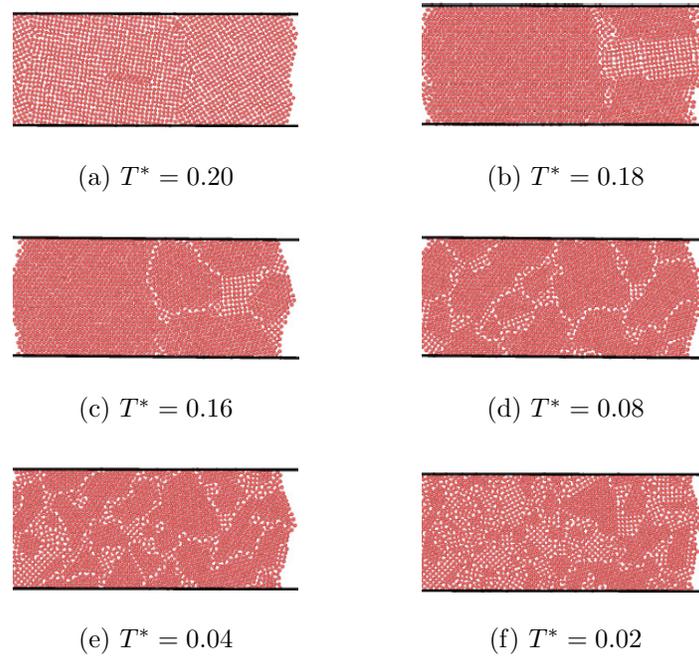


Figura 4.13: Configuraciones instantáneas finales de la fase líquida que presenta el sistema en la coexistencia de líquido-vapor.

de forma cuadrada y se forman dos direcciones distintas, para las temperaturas  $T^* = 0.16$  y  $T^* = 0.18$  se observan también dos tipos de arreglos, uno cuadrado en menor cantidad y el otro hexagonal en mayor cantidad. Conforme se va disminuyendo la temperatura, se va perdiendo la estructura cuadrada y el arreglo hexagonal predomina entre la  $T^* = 0.18$  y  $T^* = 0.04$  con dominios cuadrados. Mientras que a temperaturas mayores de  $T^* = 0.04$  observamos coexistencia los dos tipos de estructuras en el estado sólido. Para

tener una mejor caracterización de las fases ordenadas que presenta el sistema con  $\lambda_1 = 1.50$ , mostramos los resultados para las isóbaras con presiones  $P^* = 0.10$  y  $P^* = 1.0$ . De las densidades obtenidas a  $P^* = 0.1$  no se observa ninguna discontinuidad. En la figura (4.14) se presentan las configuraciones instantáneas finales (panel superior) de tres temperaturas a  $P^* = 0.10$  constante, los diagramas de Voronoi se presentan en el panel medio y en el panel inferior mostramos el valor del parámetro de orden de enlace ( $\Psi_6$ ). Se observa que el sistema a temperaturas menores a  $T^* = 0.20$  presenta una configuración cuadrada, no observada en los sistemas anteriores; a  $T^* = 0.28$  el sistema presenta micro-regiones con arreglos cuadrados, lo cual se puede observar en los diagramas de Voronoi. Además observamos que los valores de  $\Psi_6$  no son cercanos a la unidad, sino más bien están cercanos a 0.70 indicando que la fase dominante no es la hexagonal.

Ahora mostramos un análisis de las estructuras obtenidas para la  $P = 1.00$ , en la figura (4.15) mostramos las configuraciones finales instantáneas, así los valores del parámetro de orden de enlace ( $\Psi_6$ ). Observamos que a  $T^* = 0.10$  el sistema forma un arreglo hexagonal completo, lo cual se comprueba con el valor de  $\Psi_6$ , mientras que a  $T^* = 0.30$  se observa una fase líquida. También podemos observar que para la  $T^* = 0.28$  se observa que la fase

cuadrada se presenta también en coexistencia con la fase hexagonal.

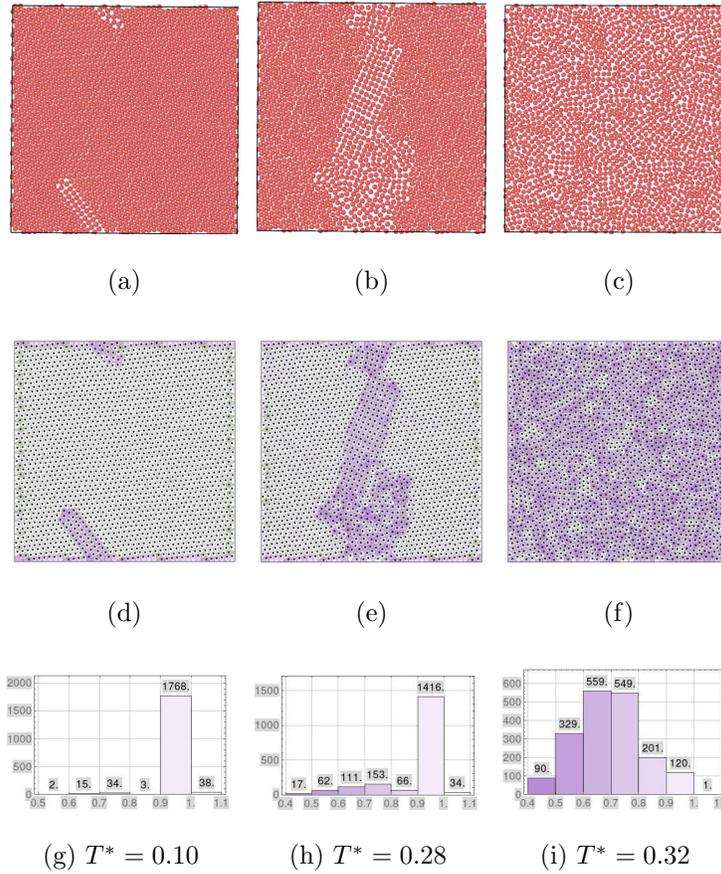


Figura 4.15: Panel superior: Configuraciones finales instantáneas. Panel medio: Diagramas de Voronoi. Panel inferior: Histogramas del parámetro de orden de enlace a tres distintas temperatura y a  $P^* = 1.0$ .

Para tener una mejor comparación de las fases que se observan a  $P^* = 0.10$  y  $P^* = 1.00$ , mostramos el parámetro de orden angular en la figura

(4.17), se muestra la probabilidad angular de encontrar partículas vecinas alrededor de la  $i$ -ésima central. Se observa que para cada presión, los sistemas muestran distintas probabilidades angulares, la presión  $P^* = 0.10$  muestra que a  $T^* = 0.28$  la probabilidad angular en cualquier dirección angular se encuentran en la fase líquida. Para la parte ordenada se observa a  $T^* = 0.10$  y  $T^* = 0.20$  que la probabilidad angular de  $2\pi/8$  es la predominante, esto es podemos encontrar alrededor de la partícula central un arreglo cuadrado. En la figura se muestra la probabilidad de encontrar los primeros cuatro vecinos es de  $2\pi/4$ , mientras que los segundos vecinos se encuentran con una probabilidad de  $2\pi/4$ . La figura (4.17) también muestran las probabilidades angulares para  $P^* = 1.0$ ; observamos que a  $T^* = 0.3$ , la probabilidad angular en todas las direcciones muestra que el sistema presenta la fase líquida. A  $T^* = 0.28$  y  $T^* = 0.1$  se muestra una probabilidad de  $2\pi/6$ , indicando que las partículas vecinas se encuentran en arreglos hexagonales.

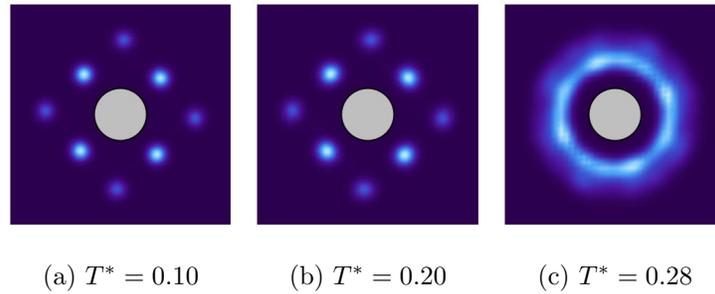


Figura 4.16: Parámetro de orden orientacional angular para la presión  $P^* = 0.10$ .

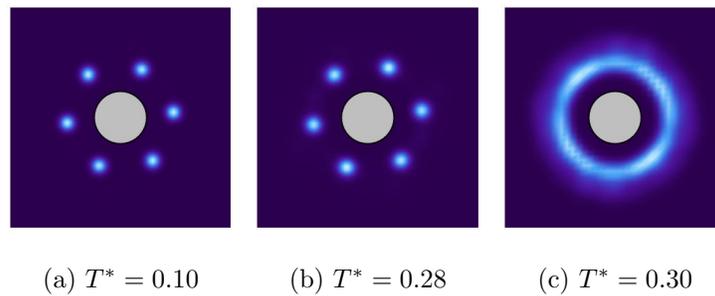


Figura 4.17: Parámetro de orden orientacional angular para la presión  $P^* = 1.0$ .

Para el sistema con el valor de  $\lambda_1 = 1.75$ , el diagrama de fases se muestra en la figura (4.9d). Del análisis del parámetro de orden angular se observa que la fase ordenada predominante es la hexagonal, las configuraciones angulares se muestran en la figura (4.18) a una  $P^* = 2.0$ .

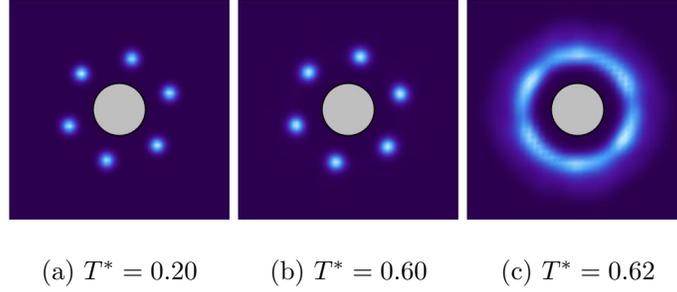


Figura 4.18: Parámetro de orden angular para la  $P^* = 2.0$ .

Cuando  $\lambda_1 = 2.0$  se tiene el Potencial de pozo cuadrado en 2D, el diagrama de fases de éste sistema se muestra en la figura (4.9e); observamos que para este sistema la temperatura crítica es mayor que los otros sistemas simulados debido a la atracción que presenta el modelo de potencial. También observamos que presenta un amplio intervalo de coexistencia entre la fase fluida y la fase sólida (semejante al sistema  $\lambda_1 = 1.75$ ) y además se observa claramente que esta región de coexistencia se va reduciendo conforme aumenta la temperatura y presión. Otra característica del sistema de pozo cuadrado es que a temperatura cercana a  $T^* = 0.30$  presenta otra transición a una fase dodecagonal, este tipo de fases se han observado en sistemas bidimensionales también[45].

Para tener una mejor caracterización de las fase que se presentan en

este sistema, hacemos uso de los distintos parámetros de orden, en la figura (4.19) se muestran las configuraciones finales instantáneas, los diagramas de Voronoi (utilizando diferentes colores para los distintos polígonos) y así como también la distribución del parámetro de orden de enlace a lo largo de la isóbara  $P^* = 1.0$ . Se observa que el sistema se encuentra en la fase líquida arriba de la  $T^* = 0.84$ , entre la  $T^* = 0.80$  y  $T^* = 0.30$  el sistema presenta un tipo de fase ordenada y abajo de  $T^*=0.03$  se observa otro tipo de fase en el sistema. De los histogramas del parámetro de orden de enlace observamos que esa segunda fase ordenada no es hexagonal ya que su valor disminuye hasta 0.40, mientras que para la primera transición los valores del parámetro de orden de enlace nos indican que es una fase hexagonal.

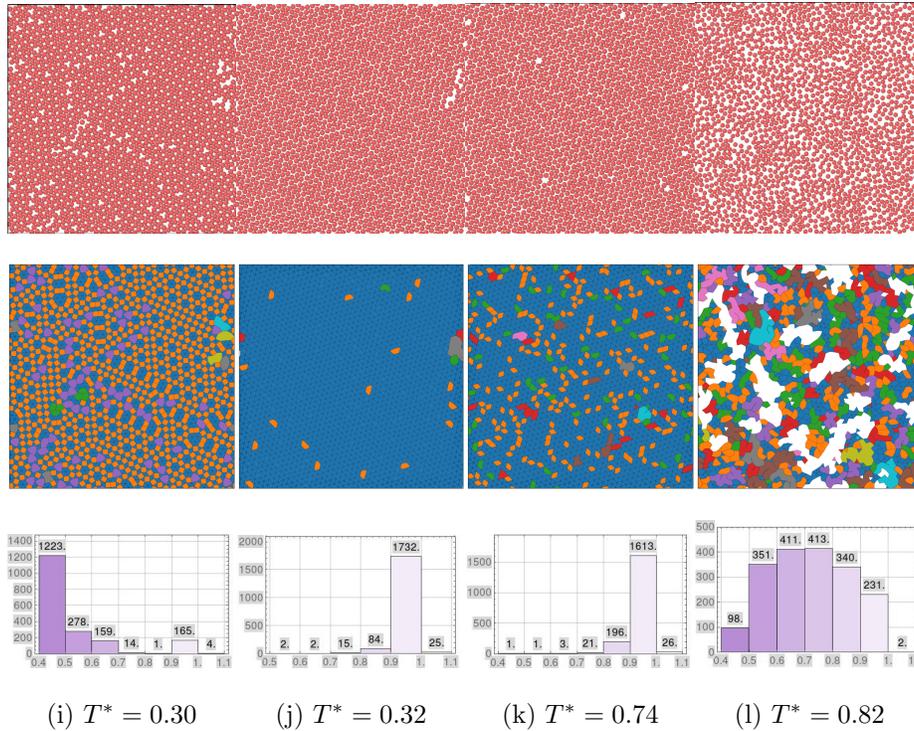


Figura 4.19: Panel superior: Configuraciones finales instantáneas. Panel medio: Diagramas de Voronoi y Panel inferior: Histogramas del parámetro de orden de enlace a  $P^* = 1.0$

Esta evidencias también las pudimos corroborar con las configuraciones del parámetro de orden de enlace, mostradas en la figura (4.20). Observamos que a  $T^* = 0.82$  se observa un continuo en la nube de los vecinos cercanos a la partícula  $i$ -ésima, mientras que en el intervalo de temperaturas de  $T=0.80$  t  $T^* = 0.30$  se observa claramente una fase hexagonal y para temperaturas

menores a  $T^* = .30$  se observa la fase dodecahédrica.

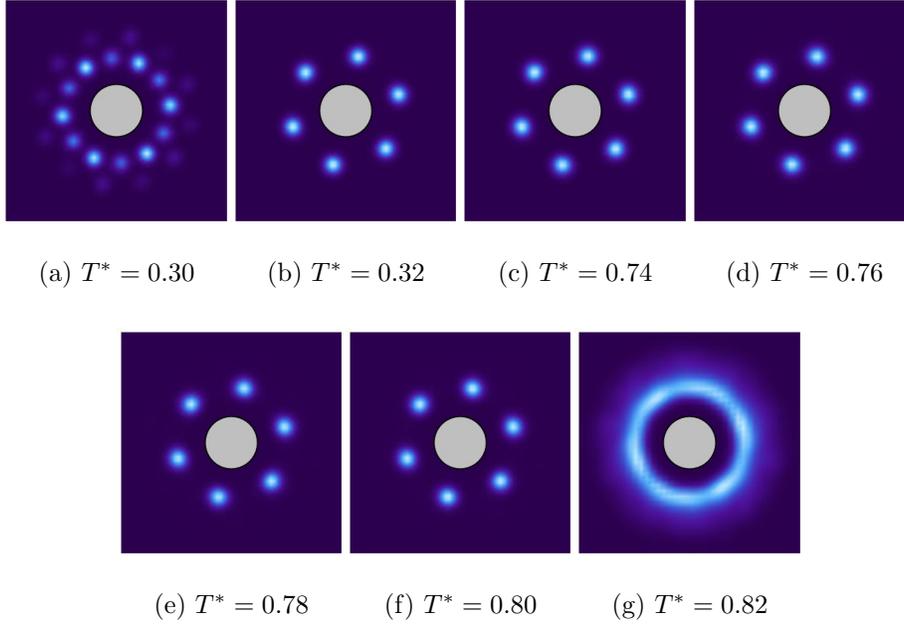


Figura 4.20: Parámetro de orden orientacional angular para presión  $P^* = 1.0$

#### 4.2.1. Propiedades termodinámicas semipozo 2D

A continuación se muestran los datos de las propiedades críticas obtenidas mediante las simulaciones por DM usando el ensamble NVT para el modelo potencial dado por la ecuación (2.1) donde se realizó un estudio sistemático variando la longitud característica  $\lambda_1$  y los parámetros:  $\sigma = 1.0$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = -1.0$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$  y  $n = 300$  se mantienen fijos. Se presentan los valores numéricos de las propiedades críticas como la temperatura, densidad y pre-

sión para cada uno de los sistemas en 2D. Se observa que la temperatura crítica aumenta conforme va creciendo el parámetro  $\lambda_1$ , ver la figura (4.21).

$\rho_c^*$	$T_c^*$	$P_c^*$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$
0.298	0.542	0.036	1.00	2.0	-1.0	1.0
0.319	0.612	0.028	1.25	2.0	-1.0	1.0
0.323	0.705	0.042	1.50	2.0	-1.0	1.0
0.292	0.759	0.025	1.75	2.0	-1.0	1.0
0.298	0.911	0.037	2.00	2.0	-1.0	1.0

Tabla 4.4: Valores numéricos de las propiedades termodinámicas de los sistemas en 2D con la variación de  $\lambda_1$ .

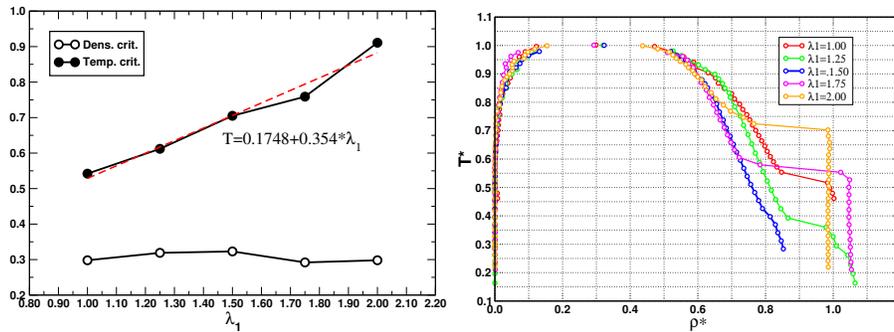


Figura 4.21: (a) Dependencia de la  $T^*$  y la  $\rho^*$  como función del parámetro  $\lambda_1$  en 2D.

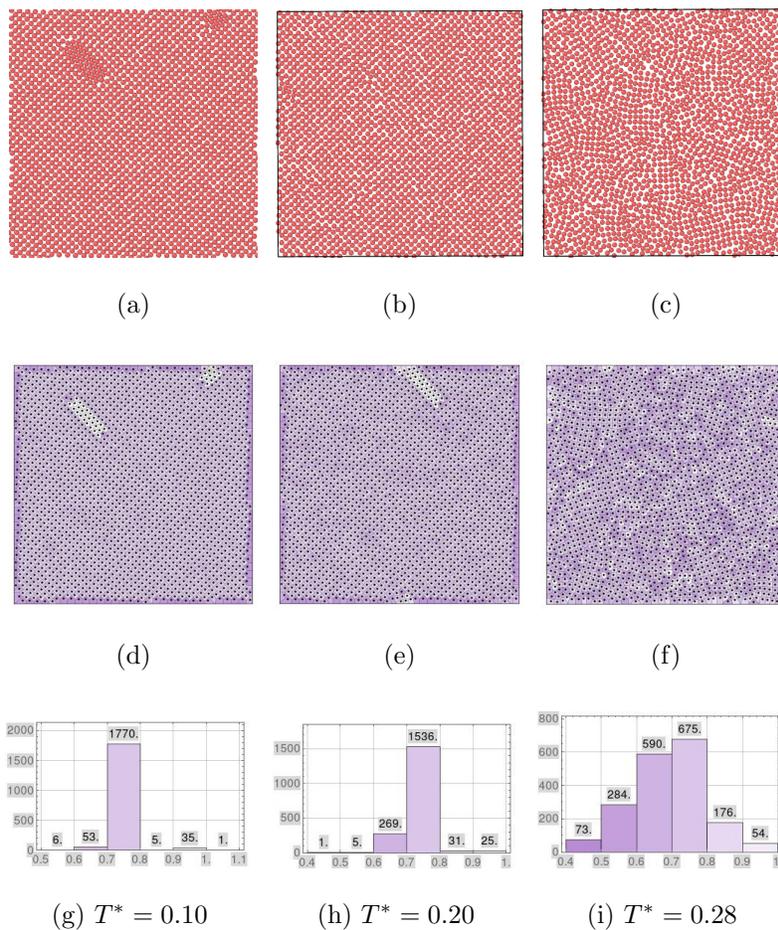


Figura 4.14: Panel superior: Configuraciones finales instantáneas. Panel medio: Diagramas de Voronoi. Panel inferior: Histogramas del parámetro de orden de enlace a tres distintas temperatura y a  $P^* = 0.10$ .

### 4.3. Potencial de Jagla en 3D.

En esta sección se muestran los resultados obtenidos al modelar el Potencial (2.1) en su forma de Jagla. Para obtener el potencial de Jagla utilizamos parámetros fijos en la ecuación (2.1), estos fueron:  $\lambda_1 = 1.5$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$  y  $\lambda_2 = 2.0$ , en la cual se vario la altura de la energía de atracción,  $\epsilon_1$ . La tabla (4.5) muestra los parámetros utilizados en el Potencial de Jagla para los diferentes sistemas simulados en 2D y 3D.

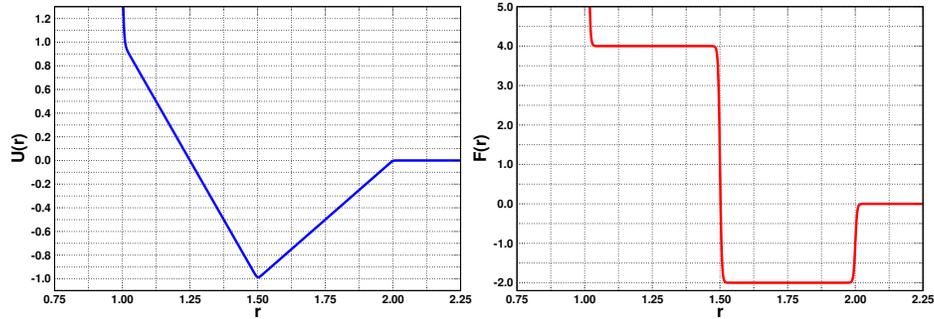
$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$
1.5	2.0	1.0	1.0
1.5	2.0	0.5	1.0
1.5	2.0	0.0	1.0
1.5	2.0	-0.5	1.0

Tabla 4.5: Parámetros del potencial de Jagla en 3D.

#### 4.3.1. $\epsilon_1 = 1.00$

En la figura (4.22) se muestra de lado izquierdo y en color azul la gráfica de interacción intermolecular dado por el modelo (2.1) con parámetros  $\sigma = 1.0$ ,

$\lambda_1 = 1.5$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = 1.0$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$  y  $n = 300$ . El modelo representa un potencial de Jagla de forma continua. De lado derecho se muestra la gráfica de la fuerza en color rojo con una interacción repulsiva entre las distancia de 1.0 a 1.5 entre pares de partículas que sufren una fuerza repulsiva constante  $F_{repulsiva}(r) = 4$ . Para la distancia 1.5 a 2.0 entre pares de partículas sufren una fuerza atractiva  $F_{atractiva}(r) = -2$ . Las fuerzas son constantes debido a la pendiente del potencial.



(a) Potencial de Jagla continuo

(b) Gráfica de la fuerza

Figura 4.22: Gráficas del potencial Jagla y la fuerza modelado por la ecuación (2.1) con parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $\lambda_1 = 1.5$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = 1.0$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$  y  $n = 300$ .

En la figura (4.23) se muestran los resultados de las simulaciones de DM de los ensambles NVT y NPT para el modelo (4.22) en 3D. Del diagrama de fases se obtuvieron la densidad crítica ( $\rho_c^* = 0.266$ ), la temperatura crítica

( $T_c^* = 0.769$ ) y presión crítica ( $P_c^* = 0.001$ ). Se muestran dos curvas de coexistencia la primera es donde coexiste líquido y vapor, en la segunda curva se muestra más pequeña que la primera y a densidades más altas. Para el ensamble NPT se realizaron varias presiones 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 muestran un comportamiento continua. Las presiones 1 – 3 muestran la formación de la segunda curva de coexistencia en la parte líquida. La presiones 4 – 9 muestran un comportamiento lineal de modo que la transición al estado sólido se muestra a partir de la presión 10, 12, 14, 16.

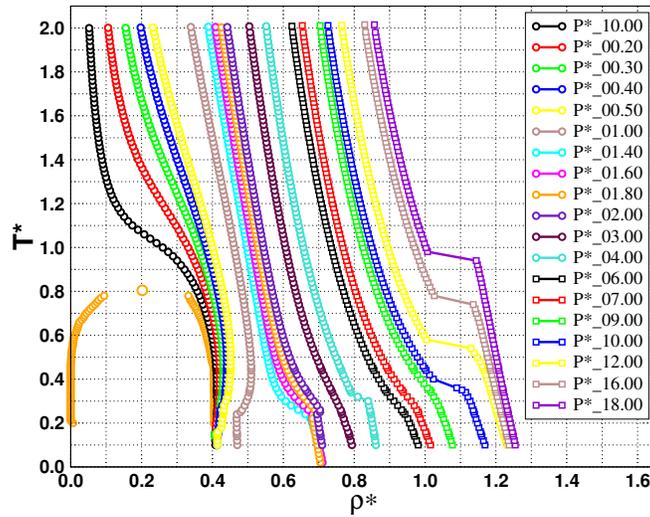


Figura 4.23: Diagrama de fase para un sistema con interacción del modelo de potencial (2.4) con parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $n = 300$ ,  $\lambda_1 = 1.0$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = 1.0$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$

En la figura (4.24) se muestran dos configuraciones finales instantáneas a dos distintas temperaturas y además se muestra el comportamiento de la función de distribución radial. La temperatura  $T^* = 0.20$  la gdr se muestra en color rojo y se compara con la de color azul que muestra una estructura FCC y a temperatura  $T^* = 0.70$  se muestra al sistema en estado líquido en color rojo.

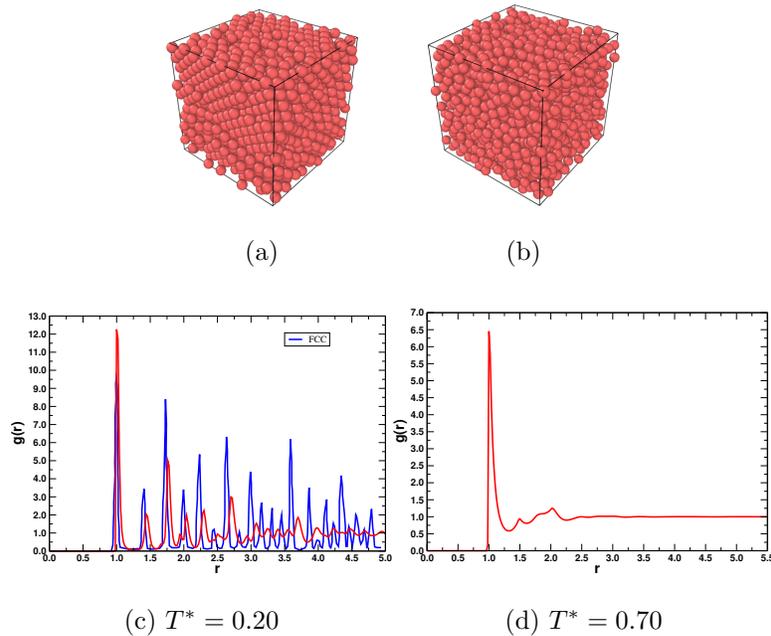


Figura 4.24: Función de distribución radial de la presión  $P^* = 12.0$  entre la transición del líquido al sólido. Figura (a) muestra la estructura sólida del sistema con estructura FCC y (b) la distribución del estado líquido.

Las siguientes configuraciones obtenidas en el ensamble NVT a una densidad de  $\rho^* = 0.6$ , muestran que el sistema presenta una segunda curva de coexistencia que se observa en el diagrama de fases mostrado de la figura (4.23). Se observa que para las temperaturas  $T^* = 0.2$  y  $T^* = 0.3$  que son incisos (b) y (d) respectivamente, se encuentra en la parte donde hay dos tipos de fases coexistiendo que es el líquido y sólido. Además se muestran las configuraciones donde se muestran los enlaces de los vecinos más cercanos para identificar de manera más clara las estructuras formadas, se observa que una parte forma enlaces ordenados y estructurados, y la otra forma enlace dispersos y sin orden.

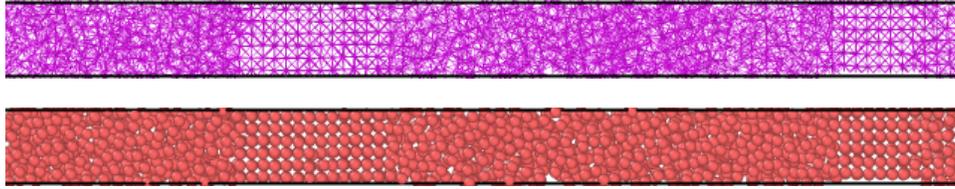
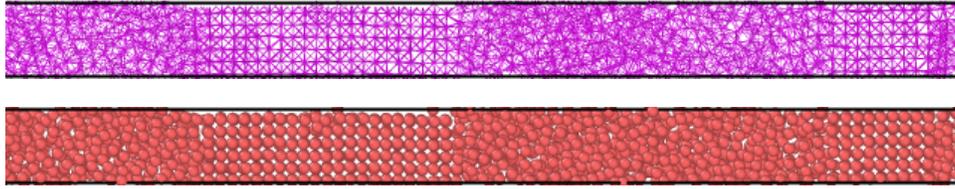
(b)  $T^* = 0.20$ (d)  $T^* = 0.30$ 

Figura 4.25: Diagramas del sistema para una densidad  $\rho^* = 0.60$  donde se muestra que hay una segunda curva donde coexisten dos líquidos a la transición del sólido.

#### 4.3.2. $\epsilon_1 = 0.50$

En la figura (4.26) se muestra de lado izquierdo en color azul la gráfica de interacción intermolecular dado por el modelo (2.1) con parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $\lambda_1 = 1.5$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = 0.5$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$  y  $n = 300$ . El modelo representa un potencial de Jagla de forma continua con menor energía de repulsión. De lado derecho se muestra la gráfica de la fuerza en color rojo con una interacción repulsiva entre las distancias 1.0 a 1.5 entre pares de partículas que sufren

una fuerza repulsiva constante  $F_{repulsiva}(r) = 3$ . Para la distancia 1.5 a 2.0 entre pares de partículas sufren una fuerza atractiva  $F_{atractiva}(r) = -2$ . Las fuerzas son constantes debido a la pendiente del potencial.

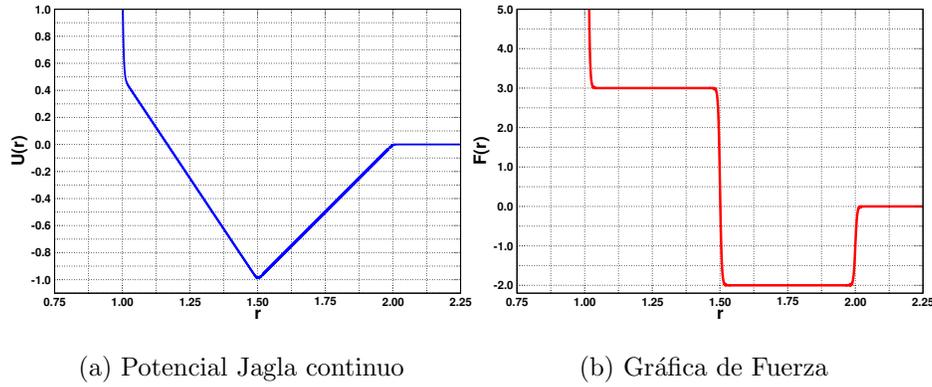


Figura 4.26: Gráfica del potencial de Jagla y la fuerza modelada por la ecuación (2.4) con parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $\lambda_1 = 1.5$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = 0.5$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$  y  $n = 300$ .

En la figura (4.27) se muestran los resultados de las simulaciones de DM de los ensambles NVT y NPT para el modelo (4.26) en 3D. Se obtuvieron las propiedades críticas como la densidad, temperatura y presión ( $\rho_c^* = 0.284, T_c^* = 0.97, P_c^* = 0.032$ ) para la curva de coexistencia LV. Se muestran dos curvas de coexistencia, la primera es la de LV donde coexiste líquido y vapor, la segunda curva se muestra a densidades más altas y a

menores temperaturas, cerca de la transición al sólido. En el ensamble NPT se realizaron varias presiones, las presiones 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 se muestran la formación de una segunda curva de coexistencia a mayor densidad en la cual se encuentra lo que podría ser polimorfismo de líquidos. Las presiones 1 – 5 tienen un comportamiento lineal en las isóbaras y no muestra una transición o discontinuidad. En las presiones 6 – 30 si se tiene una transición entre el estado líquido al sólido.

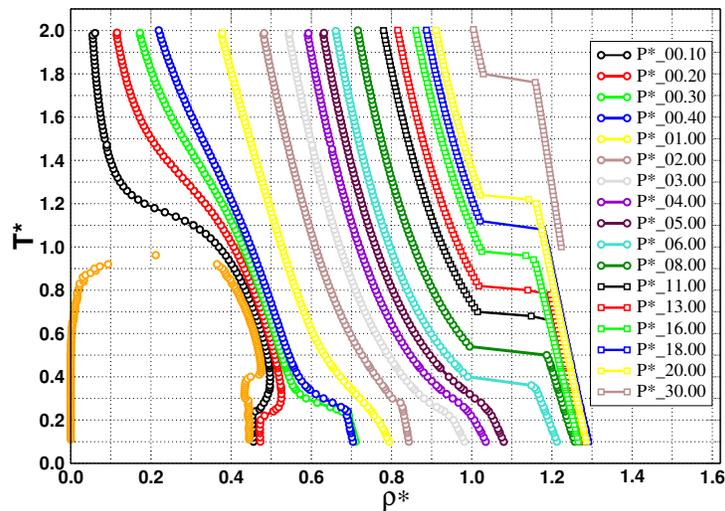


Figura 4.27: Diagrama de fases para un sistema con interacción del modelo de potencial (2.1) con parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $n = 300$ ,  $\lambda_1 = 1.0$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = 0.5$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$

Las siguientes configuraciones instantáneas muestran el comportamiento

del fluido a la densidad de  $\rho^* = 0.6$ , figura 4.28. Se observa a temperaturas de la segunda curva ( $T^* = 0.28$  y  $T^* = 0.34$ ) mostradas en los incisos (c) y (d) la conformación de las partículas en el sistema. Se tiene dos tipos de estructuras en la parte líquida. En las imágenes (a) y (b) se muestran los enlaces entre partículas en donde la parte con mayor densidad representa arreglos lineales y la parte con menor densidad arreglos más espaciados con un orden distinto.

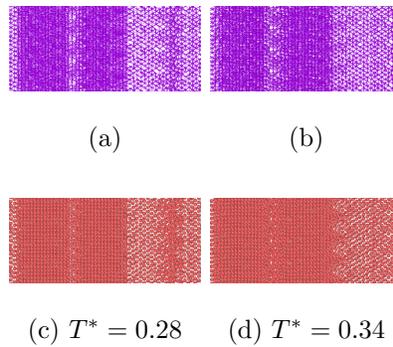


Figura 4.28: Diagrama en 3D para sistema con  $\rho = 0.6$  mostrando que hay una interfaz mostrando dos tipos de líquidos.

### 4.3.3. $\epsilon_1 = 0.0$

En la figura (4.29) se muestran de lado izquierdo y en color azul la gráfica de la interacción intermolecular dado por el modelo (2.1), con parámetros

$\sigma = 1.0$ ,  $\lambda_1 = 1.5$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = 0$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$  y  $n = 300$ . El modelo representa un potencial del tipo Jagla aunque sin altura de la energía repulsiva positiva con una función continua. De lado derecho se muestra la grafica de la fuerza en color rojo con una interacción repulsiva entre las distancias 1.0 a 1.5 entre pares de partículas que sufren una fuerza repulsiva constante  $F_{repulsiva}(r) = 2$ . Para la distancia 1.5 a 2.0 entre pares de partículas sufren una fuerza atractiva  $F_{atractiva}(r) = -2$ . Las fuerzas son constantes debido a las pendientes del potencial.

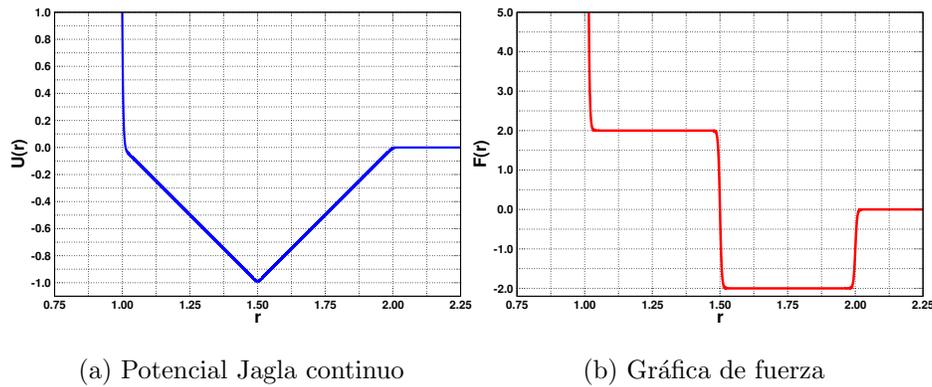


Figura 4.29: Gráfica del potencial intermolecular con parámetros  $\epsilon_1 = 5.0$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$ .

En la figura (4.30) se muestran los resultados de las simulaciones de DM para los ensambles NVT, NPT para el modelo 4.29 en 3D. Se obtuvieron las

propiedades características como la densidad crítica  $\rho_c^* = 0.250$ ,  $T_c^* = 1.207$  y la presión crítica  $P_c^* = 0.059$  para la fase de coexistencia LV. Se muestra la curva de LV y la línea de la coexistencia no muestra una transición. Para el ensamble NPT se exploran varias presiones, para bajas presiones 0.1 – 1 las líneas se muestran continuas. En las presiones 2 – 15 presentan transición a la fase sólida.

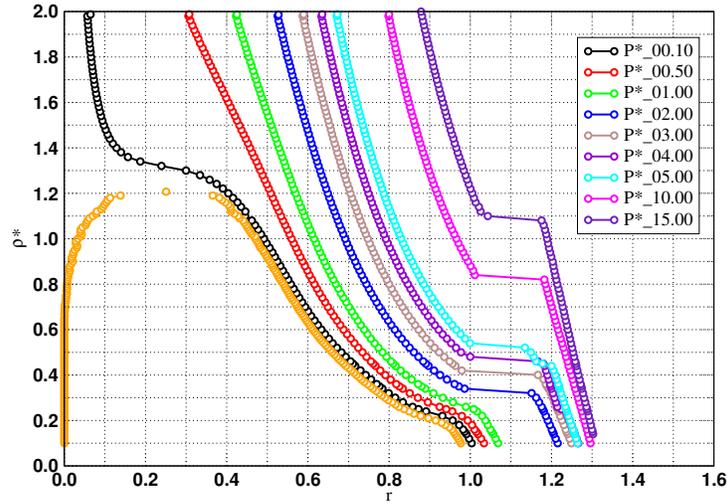


Figura 4.30: Diagrama de fases para un sistema con interacción del modelo de potencial (2.1) con parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $n = 300$ ,  $\lambda_1 = 1.5$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = 0.0$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$ .

**4.3.4.**  $\epsilon_1 = -0.50$ 

En la figura (4.31) se muestra de lado izquierdo en color azul la gráfica de la interacción intermolecular dado por el modelo (2.1) con parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $\lambda_1 = 1.5$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = -0.5$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$  y  $n = 300$ . El modelo representa un potencial del tipo Jagla con una altura negativa en la rampa repulsiva mediante una función continua. De lado derecho se muestra la gráfica de la fuerza en color rojo con una interacción repulsiva entre las distancias 1.0 a 1.5 entre pares de partículas que sufren una fuerza repulsiva constante  $F_{repulsiva}(r) = 1$ . Para las distancias 1.5 a 2.0 entre pares de partículas sufren una fuerza atractiva  $F_{atractiva}(r) = -2$ . Las fuerzas son constantes debido a las pendientes del potencial.

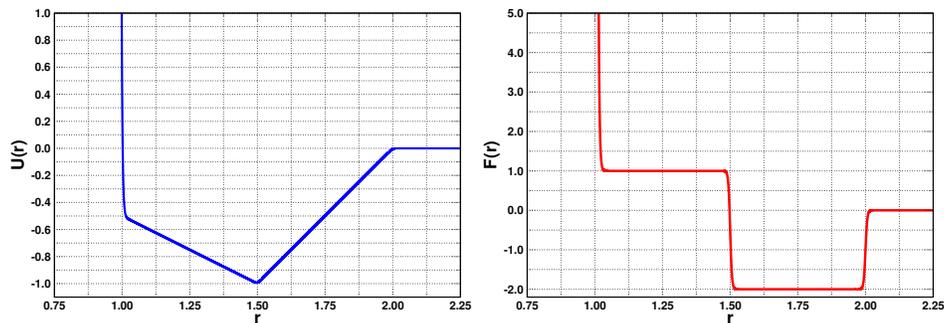


Figura 4.31: Gráfica del potencial intermolecular con parámetros  $\epsilon_1 = -0.50$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$ .

En la figura (4.32) se muestran los resultados de las simulaciones de DM para los ensambles NVT, NPT para el modelo (4.31) en 3D. Se obtuvieron las propiedades características como la densidad crítica  $\rho_c^*$ , temperatura crítica  $T_c^*$  y presión crítica  $P_c^*$  para la fase de coexistencia LV. Se muestra la curva de LV con transición al estado sólido. Para la DM con el ensamble NPT se realizaron las presiones  $P^*=0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10$  y todas muestran transición al estado sólido.

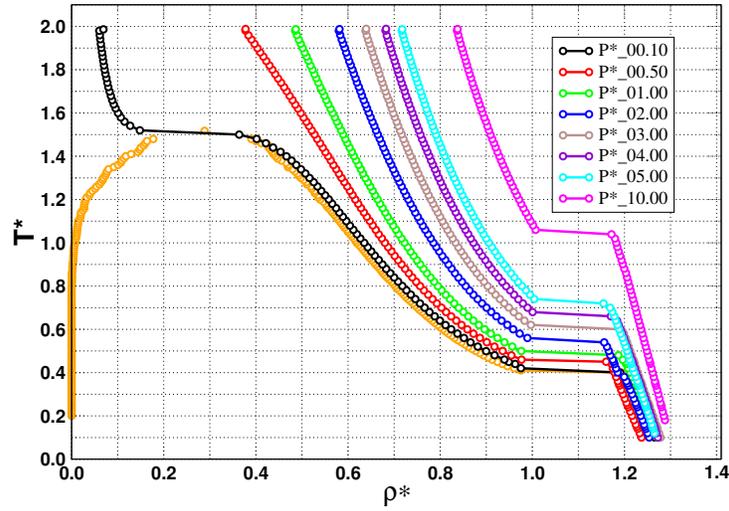


Figura 4.32: Diagrama de fases para un sistema con interacción del modelo de potencial 2.1 con parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $n = 300$ ,  $\lambda_1 = 1.5$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = -0.5$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$ .

### 4.3.5. Resumen de las propiedades termodinámicas del Potencial de Jagla continuo en 3D.

A continuación se muestran los datos obtenidos mediante las simulaciones por DM usando el ensamble NVT mediante el modelo (2.1) en donde la energía repulsiva característica  $\epsilon_1$  fue variando, manteniendo fijos los parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $\lambda_1 = 1.5$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$  y la rigidez del potencial con  $n = 300$ . Se obtuvieron las propiedades críticas como la temperatura, la densidad y la presión para cada uno de los sistemas en 3D. Se encuentra que la temperatura crítica aumenta conforme se disminuye el valor de la altura repulsiva  $\epsilon_1$ , de hecho la temperatura máxima ocurre cuando  $\epsilon_1 = -0.5$  y la mínima para  $\epsilon_1 = 1.0$ . Debido a que la fuerza atractiva se mantiene constante, la causante del punto crítico se debe a la fuerza repulsiva que va cambiando. Una fuerza repulsiva menor indica que las partículas estarán determinadas por fuerzas atractivas y entonces se necesita una energía alta para poder separarlas de modo que cuando la fuerza de repulsión es alta y el valor de repulsión  $\epsilon_1$  alto, y si se tiene un sistema con poca energía las partículas salen de la interacción potencial y rompen su interacción atractiva.

$\rho_c^*$	$T_c^*$	$P_c^*$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$
0.266	0.769	0.001	1.50	2.0	1.0	1.0
0.284	0.970	0.032	1.50	2.0	0.5	1.0
0.250	1.207	0.059	1.50	2.0	0.0	1.0
0.288	1.517	0.107	1.50	2.0	-0.5	1.0

Tabla 4.6: Propiedades termodinámicas críticas del potencial Jagla 3D al variar el parámetro  $\epsilon_1$ .

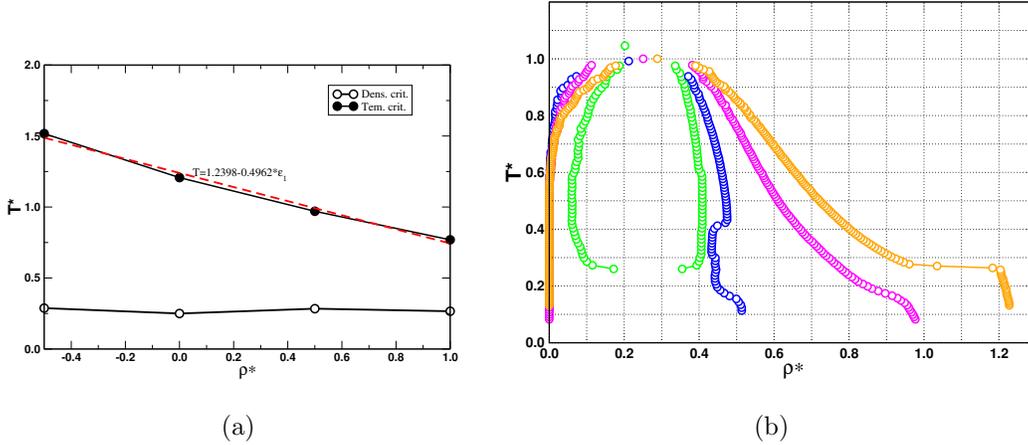


Figura 4.33: (a) Dependencia de la  $T_c^*$  y la  $\rho_c^*$  como función del parámetro  $\epsilon_1$ .  
 (b) Diagramas de fases escalados con su respectiva temperatura crítica  $T_c^*$ .

Al realizar simulaciones moleculares con DM tenemos acceso tanto a las

propiedades estáticas así como también a las propiedades dinámicas que gobiernan a los sistemas; una de las cantidades termodinámicas que se calculó también para el sistema semipozo 3D fue la tensión interfacial, utilizando la fórmula siguiente:

$$\gamma = \frac{1}{2}L_z \left[ \langle P_{zz} \rangle - \frac{1}{2}(\langle P_{xx} \rangle + \langle P_{yy} \rangle) \right] \quad (4.4)$$

Los resultados de la tensión interfacial obtenidos para cada sistema al variar el parámetro  $\epsilon_1$  se muestran en la figura (4.34). Se puede observar que conforme se va aumentando el parámetro  $\epsilon_1$  la tensión superficial del sistema incrementa, al igual que su temperatura crítica, eso indica que la interfaz entre la coexistencia líquido-vapor tiende a tener mayor estabilidad.

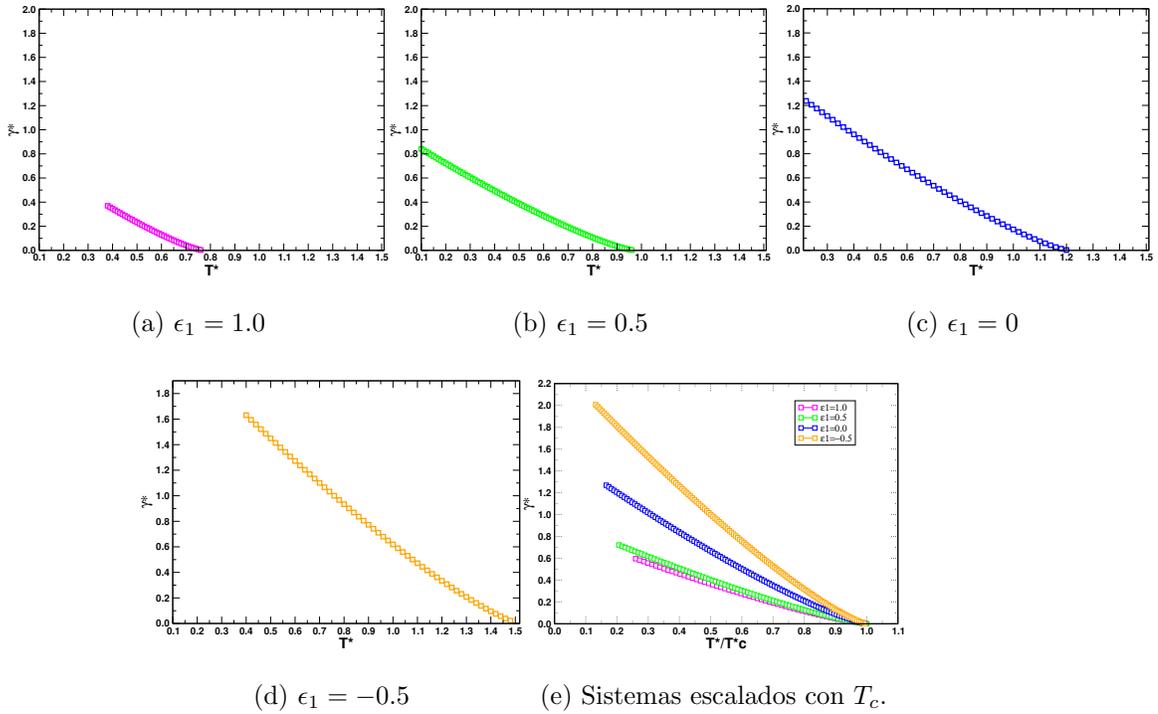


Figura 4.34: Comportamiento de la tensión interfacial como función de la temperatura para los distintos sistemas estudiados en 3D de Jagla.

## 4.4. Potencial de Jagla continuo en 2D.

### 4.4.1. $\epsilon_1 = 1.0$

En la figura (4.35) se muestra el diagrama de fases para un sistema en 2D con interacción dado por la ecuación (2.1) y con los parámetros  $\sigma = 1.0$ ,

$\lambda_1 = 1.5$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = 1.0$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$  y  $n = 300$ . En el diagrama de fases se muestra la coexistencia del sistema obtenida por DM en el ensamble NVT y la transición a la fase sólido con el ensamble NPT. Se obtuvieron los puntos críticos para la curva LV como es la densidad crítica  $\rho_c = 0.249$ , temperatura  $T_c^* = 0.418$ , presión crítica  $P_c^* = 0.056$ . Se realizó la simulación de las isóbaras a distintas presiones de las cuales se encontró una segunda curva semejante a la de líquido-vapor con mayor densidad y bajas presiones, y con menor punto crítico. La segunda curva se muestra alrededor de la densidades de  $\rho^* = 0.65$  entre las presiones de  $P^* = 2.4$ ,  $P^* = 2.6$  y además hay dos transiciones, una en la parte izquierda de la curva en las presiones  $P^* = 2, 2.2, 2.4$  y la otra en la parte derecha en la curva en las presiones  $P^* = 2.6, 2.8, 4$ . En las isóbaras  $P^* = 6$  y  $P^* = 8$  se observa un quiebre a temperatura de  $T^* = 0.5$  con una transición invertida.

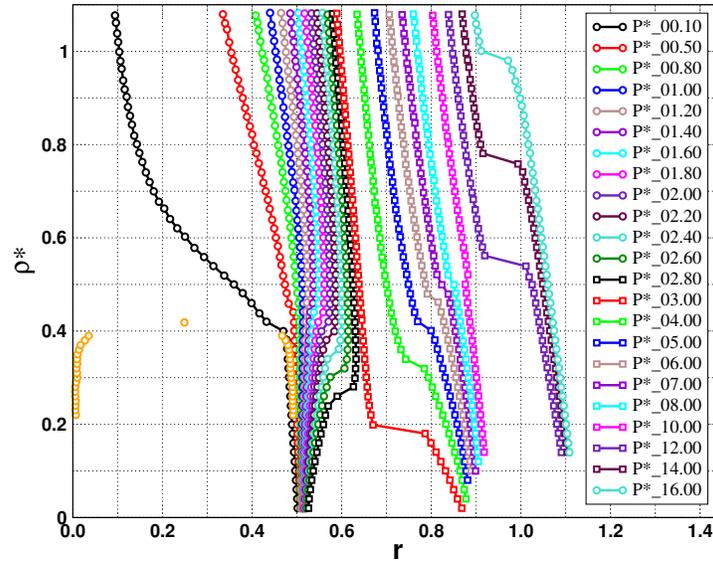
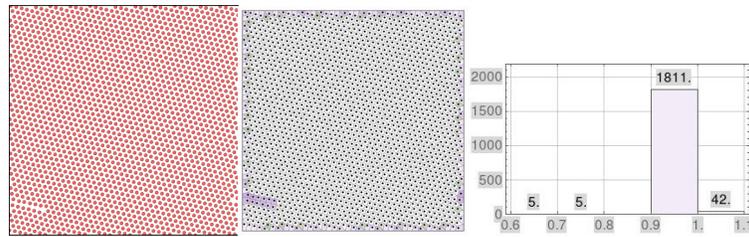


Figura 4.35: Diagrama de fase para un sistema con interacción del modelo (2.1) con parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $n = 300$ ,  $\lambda_1 = 1.5$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = 1.0$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$ .

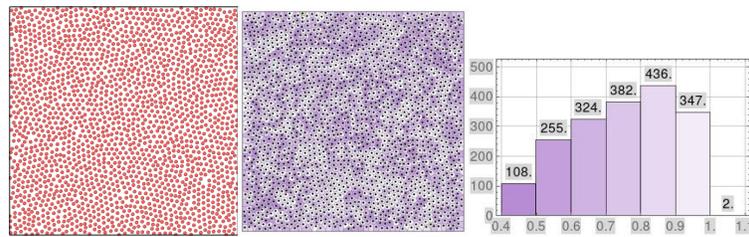
En el diagrama de fase (4.23) se muestra distintos comportamientos de las presiones y se realizó un estudio del sistema al obtener diagramas de Voronoi y diagramas de enlace entre partículas para distintas presiones para poder visualizar mejor el tipo de estructura y orden que adquiere el sistema. Si se considera la presión  $P^* = 1.2$  que se encuentra antes de la segunda curva se observa un comportamiento lineal al decrecer la temperatura; en la figura (4.36) se muestra en (a), (b) las fotos de las partículas; a una temperatura  $T^* = 0.5$  se encuentra en el estado líquido (b) en tanto que a una temperatura

$T^* = 0.1$  al sistema se muestra en el estado sólido (a). El diagrama de Voronoi (e) muestra las regiones formadas y ordenadas a una temperatura de  $T^* = 0.1$  y en la gráfica (e) muestra que las regiones se encuentran a distancias de 0.9 a 1 lo que indica que el sistema se estructuró de forma hexagonal, y para (f) y (h) muestran las regiones del Voronoi sin simetría en donde el sistema se encuentra desordenado. La presión  $P^* = 2.8$  se muestran en la figura (4.37) para la cual se observa una transición en la línea del diagrama (4.23), y muestra además un comportamiento en la cual a bajas temperaturas se estructura de forma hexagonal (e), (i), (m) por ejemplo para  $T^* = 0.1$ . Por otra parte para altas temperaturas el sistema se encuentra en la fase líquida (h), (l), (o), por ejemplo para  $T^* = 0.5$  también se logra observar una transición entre las temperaturas  $T^* = 0.28$  a  $T^* = 0.26$ . Para la presión  $P^* = 12$  se muestran los diagramas difieren en la figura 4.39 las cuales a bajas temperaturas en los diagramas (i), (m). Se observan arreglos hexagonales, en tanto que para a altas temperaturas como (j), (k), (l), (n), (ñ), (o) regiones de Voronoi deformes y sin orden en la fase líquida fueron encontradas. La presión  $P^* = 4$  se encuentra después de la segunda curva y muestra un comportamiento lineal en el diagrama (4.23) pudiendo observar en los diagramas de Voronoi una estructura cuadrada y ordenada, cuando las

temperaturas on bajas, ver figura (g), por su parte en la figura (j) muestra una intensidad en distancias entre 0.7 a 0.8 de modo que a altas temperaturas el sistema es desordenado en las regiones de Voronoi (i), (l). En la figura 4.39 se muestran los diagramas de la presión  $P^* = 12$  mostrando una transición entre el estado líquido al sólido en (b), (c), (d) a altas temperaturas y en estado sólido (a) a temperatura baja. En los diagramas (i), (j), (k), (l) se muestra el orden del sistema, para altas temperaturas (j), (k), (l) se muestra al sistema desordenado en tanto que en (i) el sistema está ordenado con estructura hexagonal y una parte deforme en tipo cuadrada. En la figura (4.36) se muestra los diagramas a la presión de y muestran un comportamiento distinto a las presiones anteriores, ya que a bajas temperatura exhiben un tipo de arreglo cuadrado. En (d) se observa que los enlaces entre partículas forman tipo de estructura cuadrada.



(a)  $T^* = 0.10$



(d)  $T^* = 0.50$

Figura 4.36: Diagramas para la presión  $P^* = 1.20$

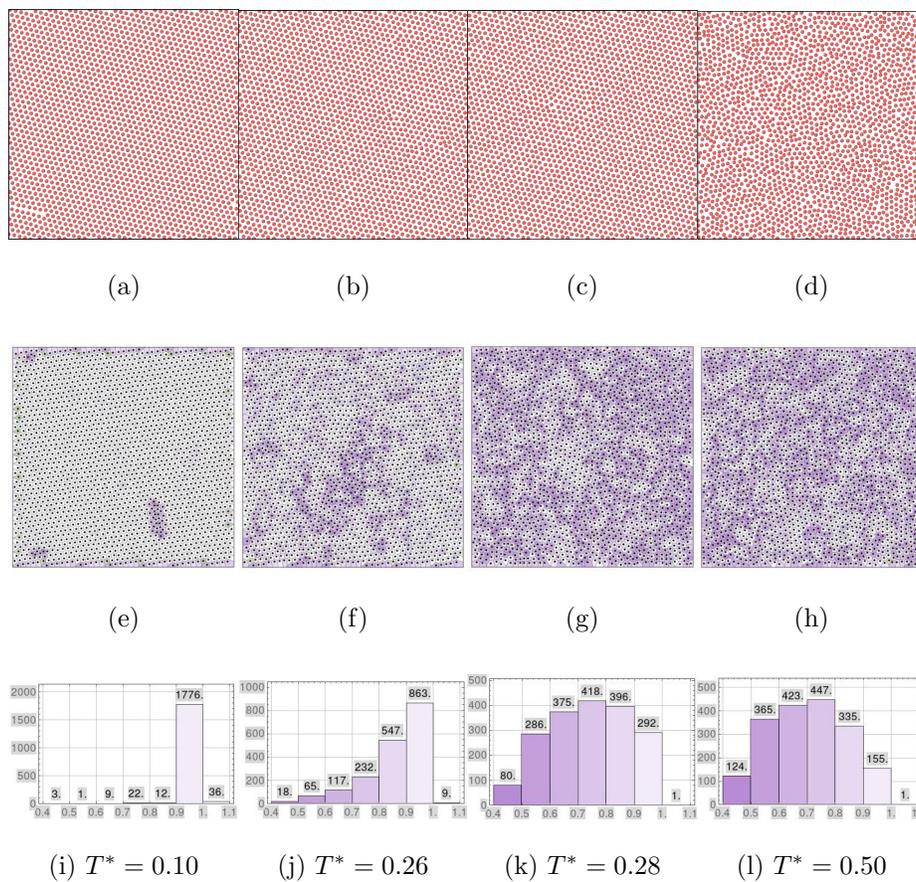
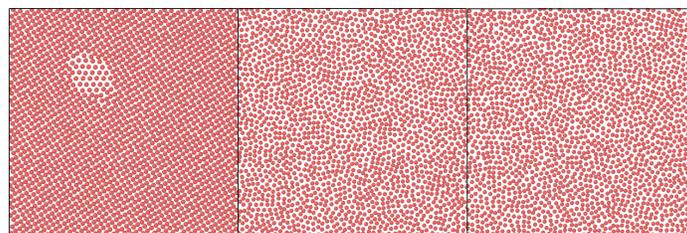


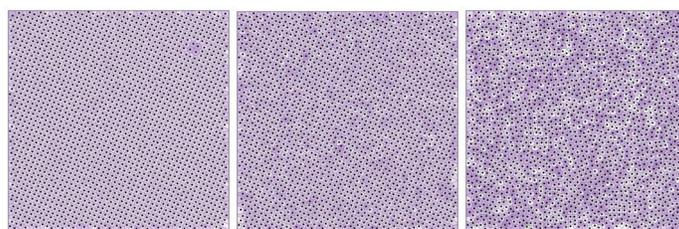
Figura 4.37: Diagramas de Voronoi para la presión  $P^* = 2.80$



(a)

(b)

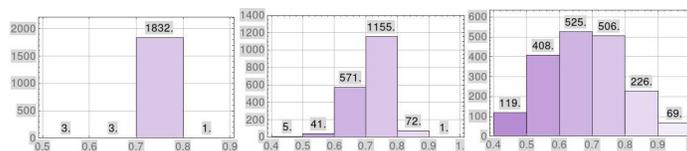
(c)



(d)

(e)

(f)

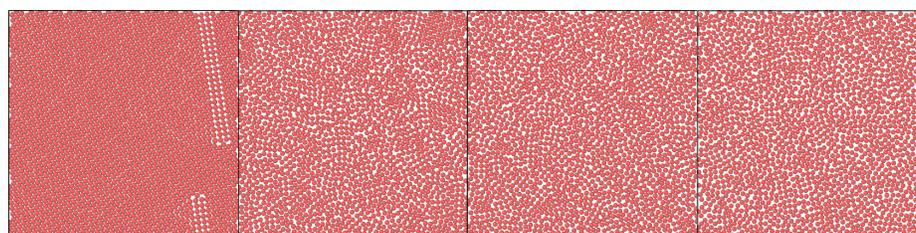


(g)  $T^* = 0.10$

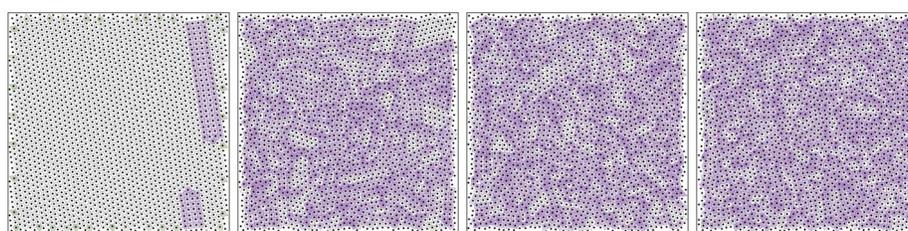
(h)  $T^* = 0.34$

(i)  $T^* = 0.50$

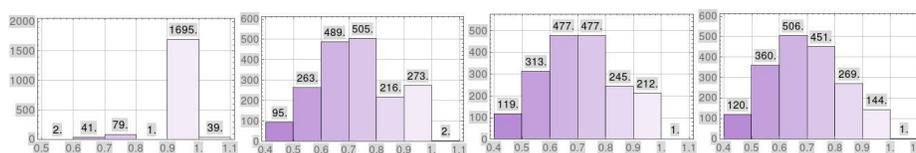
Figura 4.38: Diagramas de Voronoi para la presión  $P^* = 4.0$



(a) (b) (c) (d)



(e) (f) (g) (h)



(i)  $T^* = 0.20$  (j)  $T^* = 0.56$  (k)  $T^* = 0.58$  (l)  $T^* = 0.80$

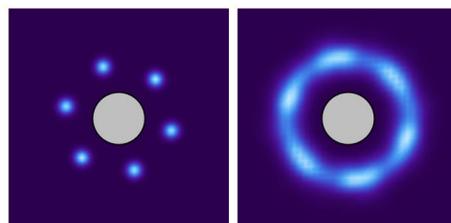
Figura 4.39: Diagramas de Voronoi para la presión  $P^* = 12.0$

$P^*$	$T^*$	Parámetro de orden de enlace.
$P^* = 1.20$	0.10	$0.992 \pm 0.023$
$P^* = 1.20$	0.50	$0.749 \pm 0.148$
$P^* = 2.80$	0.10	$0.979 \pm 0.045$
$P^* = 2.80$	0.26	$0.860 \pm 0.115$
$P^* = 2.80$	0.28	$0.739 \pm 0.141$
$P^* = 2.80$	0.50	$0.704 \pm 0.134$
$P^* = 4.0$	0.10	$0.767 \pm 0.018$
$P^* = 4.0$	0.34	$0.719 \pm 0.055$
$P^* = 4.0$	0.50	$0.685 \pm 0.100$
$P^* = 12.0$	0.10	$0.978 \pm 0.068$
$P^* = 12.0$	0.56	$0.722 \pm 0.139$
$P^* = 12.0$	0.58	$0.708 \pm 0.136$
$P^* = 12.0$	0.80	$0.695 \pm 0.132$

Tabla 4.7: Promedio del parámetro de orden.

En seguida se muestra la probabilidad de orden angular para las presiones 1.2, 2.8, 4, 12. Se puede observar que para bajas temperaturas en las pre-

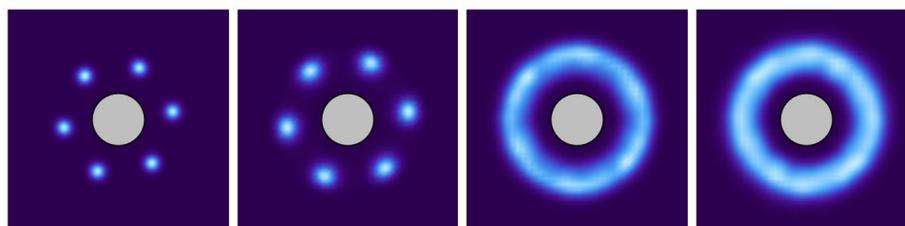
siones  $P^* = 1.2$  figura (4.40),  $P^* = 2.8$  figura (4.41),  $P^* = 12$  figura (4.43) tienen una probabilidad de  $2\pi/6$ , lo que indica que se su estructura es en forma hexagonal aunque desfasadas y con orientaciones distintas en tanto a altas temperaturas todos muestran probabilidades angulares en todas las direcciones en representación de círculo, lo que indica es que están en la fase líquida a estas temperaturas. La presión  $P^* = 4$ , figura (4.42), presenta a bajas temperaturas una probabilidad angular  $2\pi/4$  para los vecinos primeros próximos mientras que para los segundos vecinos próximos una probabilidad angular de  $2\pi/4$ , este sistema se estructuró de forma cuadrada.



(a)  $T^* = 0.10$       (b)  $T^* = 0.10$

Figura 4.40: Parámetro de orden orientacional angular para presión  $P^* =$

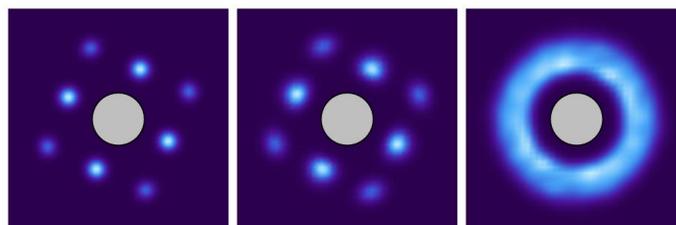
1.20



(a)  $T^* = 0.10$       (b)  $T^* = 0.26$       (c)  $T^* = 0.28$       (d)  $T^* = 0.50$

Figura 4.41: Parámetro de orden orientacional angular para presión  $P^* =$

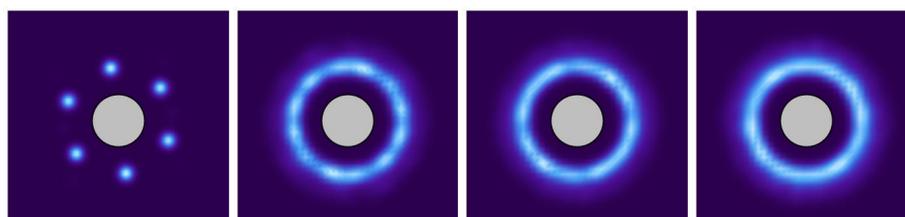
2.80



(a)  $T^* = 0.10$       (b)  $T^* = 0.34$       (c)  $T^* = 0.50$

Figura 4.42: Parámetro de orden de la orientación angular de vecinos para

presión  $P^* = 4.0$



**4.4.2.**  $\epsilon_1 = 0.5$ 

En la figura (4.44) se muestra el diagrama de fases para un sistema en 2D con modelado a través de la interacción (2.1) con parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $\lambda_1 = 1.5$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = 0.5$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$  y  $n = 300$ . En el diagrama se muestra la coexistencia del sistema obtenida por DM en el ensamble NVT y la transición al estado sólido con el ensamble NPT. Se obtuvieron los puntos críticos como la densidad crítica  $\rho_c^* = 0.269$ , temperatura crítica  $T_c^* = 0.401$  y presión crítica  $P_c^* = 0.032$ . Se realizó la simulación de las isóbaras a distintas presiones y se encontró a presiones bajas una curva semejante a la de líquido-vapor con mayor densidad y presiones bajas, y con menor punto crítico. La segunda curva se muestra alrededor de la densidad  $\rho^* = 0.65$  entre las presiones  $P^* = 1.6$  y  $P^* = 1.8$ , se muestra que hay dos transiciones, una en la parte izquierda de la curva en las presiones  $P^* = 1.2$ ,  $P^* = 1.6$  y otra en la parte derecha de la curva en las presiones  $P^* = 1.8$ ,  $P^* = 2$ ,  $P^* = 2.4$

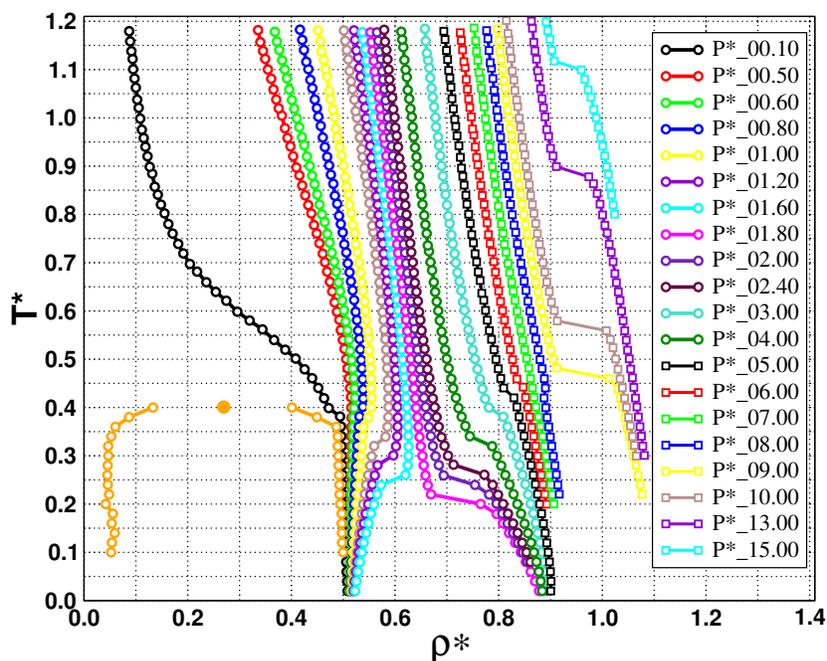
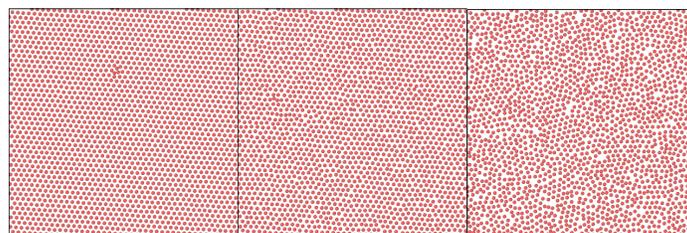


Figura 4.44: Diagrama de fase para un sistema con interacción del modelo de potencial 2.1 con parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $n = 300$ ,  $\lambda_1 = 1.5$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = 0.5$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$ .

En el diagrama de fases 4.27 se muestra distintos comportamientos de las presiones, y se realizó un estudio por medio de fotos y diagramas de Voronoi para distintas presiones. Se considera la presión  $P^* = 0.5$  que se encuentra antes de la segunda curva la cual tiene un comportamiento lineal al decrecer la temperatura. En la figura 4.45 (a), (b), (c) se ven las fotos de las partículas cuando  $T^* = 0.1$  el sistema se encuentra en estado sólido

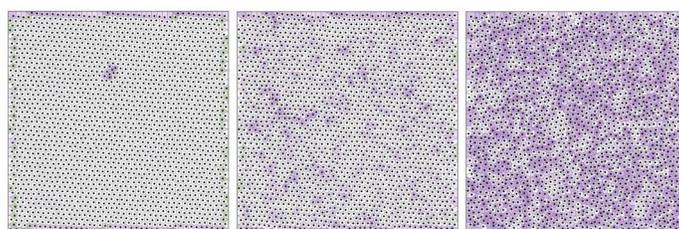
mientras que en  $T^* = 0.5$  esta en estado líquido. En la figura 4.45 (b) se muestran las regiones de Voronoi ordenadas y (color blanco) y a temperaturas altas en (f) se muestra un total desorden del sistema. En la figura 4.46 se muestra una transición en la línea del diagrama 4.27, y se muestra además un comportamiento en el cual a bajas temperaturas se estructura de forma hexagonal (e), (i) cuando  $T^* = 0.1$ ; para altas temperaturas el sistema se encuentra en estado líquido (h), (l) cuando  $T^* = 0.5$ , y además muestra un transición entre temperaturas  $T^* = 0.28$  a  $T^* = 0.26$ . En la figura 4.48 muestra también un comportamiento hexagonal en la estructura para bajas temperaturas (e), (i) y una transición entre las temperaturas  $T^* = 0.48$  a  $T^* = 0.46$ , en tanto que la parte líquida se muestra en la temperaturas  $T^* = 0.48$  por encima de la misma.



(a)

(b)

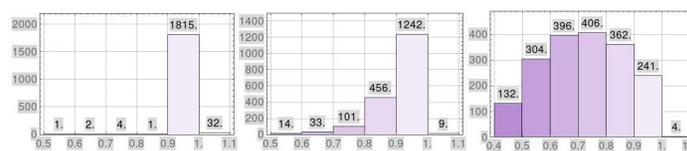
(c)



(d)

(e)

(f)



(g)  $T^* = 0.10$

(h)  $T^* = 0.30$

(i)  $T^* = 0.50$

Figura 4.45: Diagramas de Voronoi para presión  $P^* = 0.50$ .

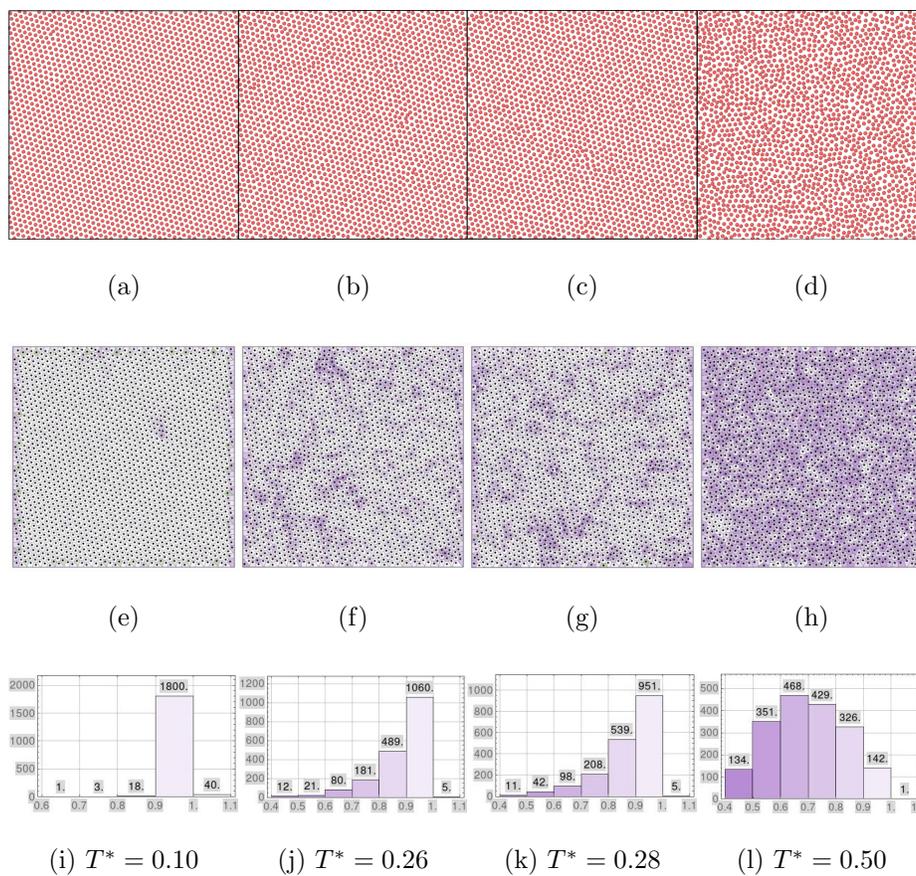


Figura 4.46: Diagramas de Voronoi para presión  $P^* = 1.60$

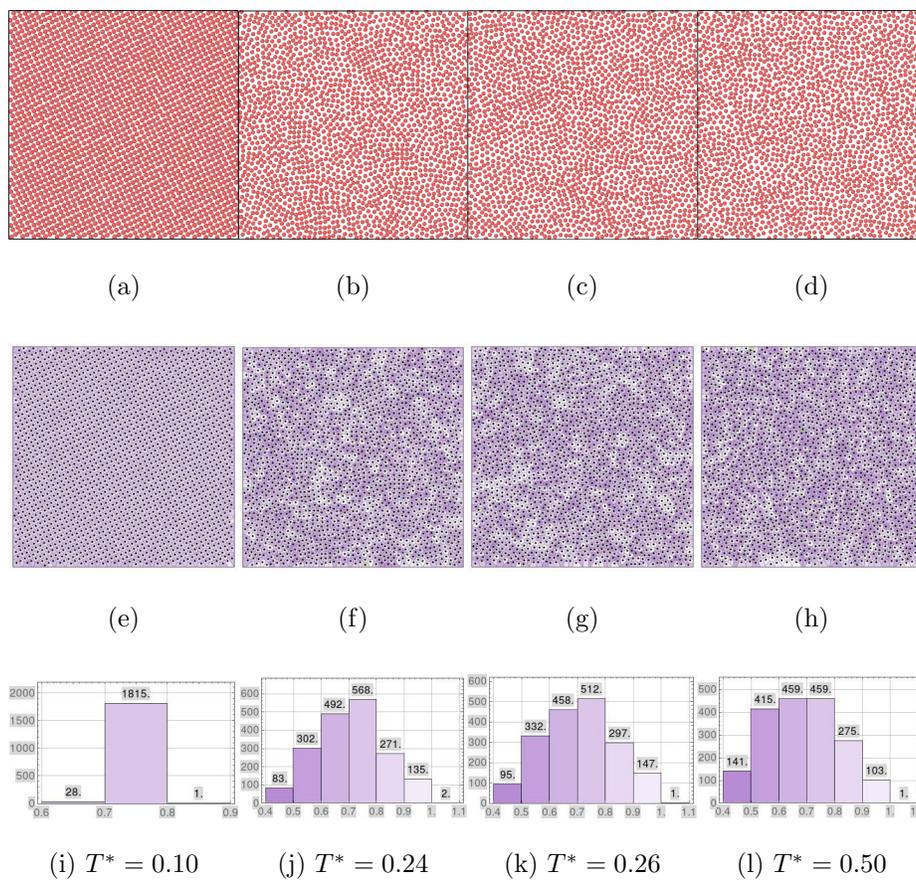


Figura 4.47: Diagramas de Voronoi para presión  $P^* = 2.0$ .

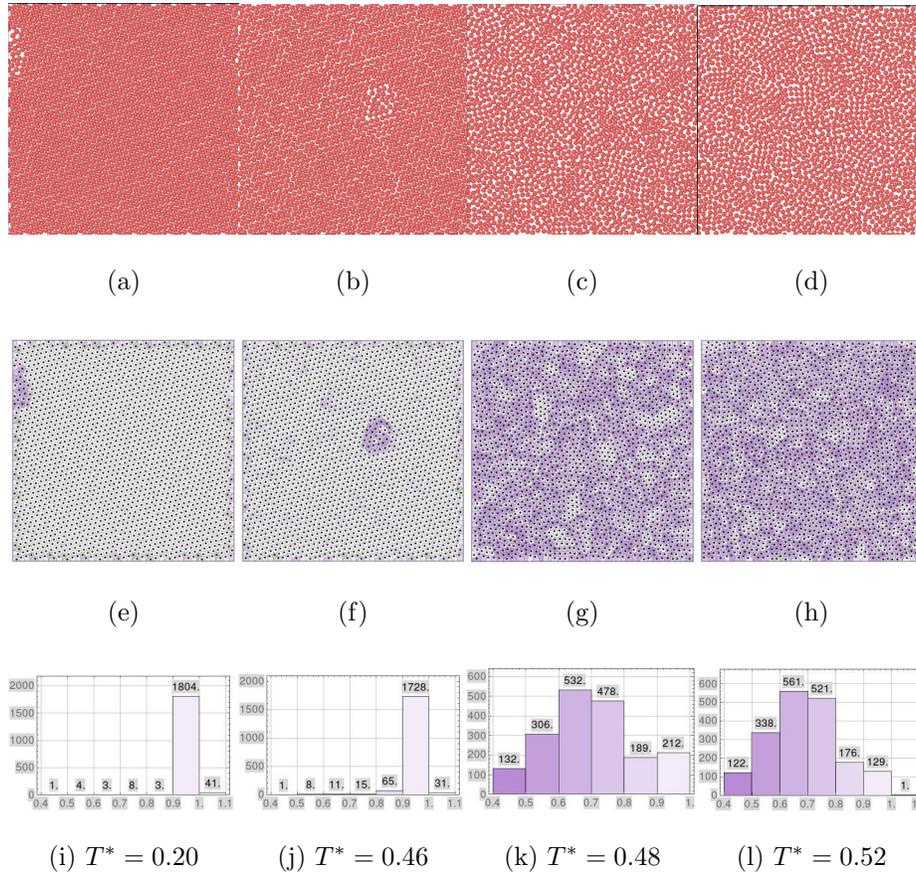


Figura 4.48: Diagramas de voronoi para presión de  $P^* = 9.0$ .

En la tabla 4.8 se muestra el valor promedio del parámetro de orden para la presión  $P^* = 9$  a distintas temperaturas. El valor  $q_l/q_6$  indica el promedio de las partículas que se encuentran en estructura hexagonal. A la temperatura de  $T^* = 0.52$  el valor del parámetro de orden es de 0.687 lo cual es bajo e indica que el sistema esta en parte líquida, en la temperatura 0.48

aún continuará en la fase fluida con valor de 0.702 antes de pasar a la parte sólida cuando  $T^* = 0.46$  con valor de 0.965; cuando el sistema se encuentra completamente ordenado es a la temperatura de 0.20 con un valor de 0.989 que es muy próximo a 1 lo que indica que el sistema esta completamente ordenado en un arreglo hexagonal.

$P^*$	$T^*$	Parámetro de Orden ( $q_l/q_6$ )
0.50	0.10	$0.989 \pm 0.022$
0.50	0.30	$0.911 \pm 0.076$
0.50	0.50	$0.720 \pm 0.144$
1.60	0.10	$0.982 \pm 0.023$
1.60	0.26	$0.887 \pm 0.098$
1.60	0.28	$0.873 \pm 0.104$
1.60	0.50	$0.720 \pm 0.134$
2.0	0.10	$0.759 \pm 0.022$
2.0	0.24	$0.708 \pm 0.123$
2.0	0.26	$0.706 \pm 0.128$
2.0	0.50	$0.684 \pm 0.129$
9.0	0.20	$0.989 \pm 0.033$
9.0	0.46	$0.965 \pm 0.052$
9.0	0.48	$0.702 \pm 0.137$
9.0	0.52	$0.687 \pm 0.124$

Tabla 4.8: Promedio del parámetro de orden  $P^* = 9.0$ .

En seguida se muestra la probabilidad de orden angular para las presiones 1.2, 2.8, 4, 12. Se observa que para bajas temperaturas en las presiones  $P^* = 0.5$  figura 4.49,  $P^* = 1.6$  figura 4.50,  $P^* = 9$  figura 4.52 tienen una probabilidad de  $2\pi/6$ , lo que indica que su estructura es en forma hexagonal aunque desfasadas y con orientaciones distintas; a altas temperaturas todos los sistemas muestran probabilidades angulares en todas las direcciones angulares representando un círculo, lo que indica es que están en la fase líquida a estas temperaturas. La presión  $P^* = 1.6$  figura 4.50 presenta a bajas temperaturas una probabilidad angular  $2\pi/4$  para los vecinos primeros próximos en tanto, que para los siguientes vecinos próximos. La probabilidad angular es de  $2\pi/4$ , este sistema se estructuró de forma cuadrada.

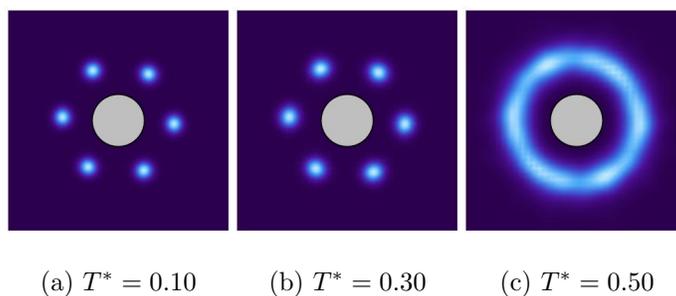


Figura 4.49: Parámetro de orden de orientación angular para presión  $P^* = 0.50$

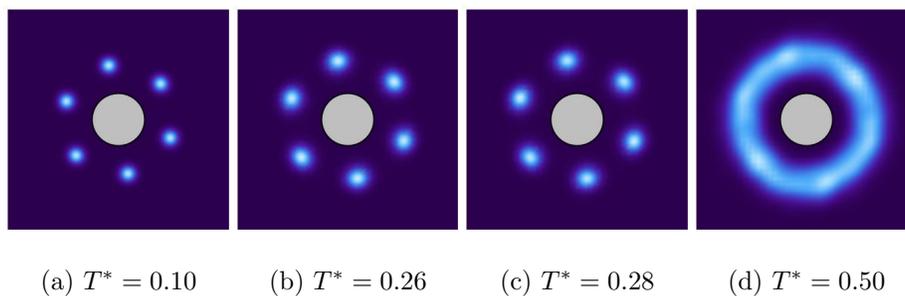


Figura 4.50: Parámetro de orden de orientación angular para presión  $P^* = 1.60$

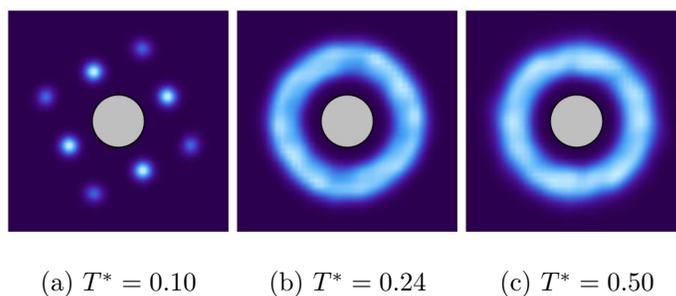
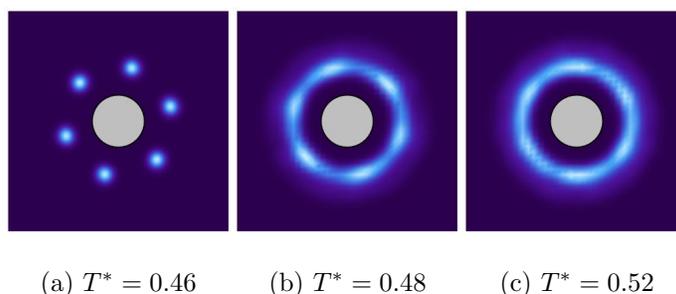


Figura 4.51: Parámetro de orden de orientación angular para presión  $P^* = 2.0$



En seguida se muestra la función de distribución radial a dos presiones, para  $P^* = 2.0$  y temperatura de  $T^* = 0.10$  el sistema muestra una correlación de una estructura cuadrada mientras que a  $P^* = 9.0$  y  $T^* = 0.10$  muestra una estructura hexagonal.

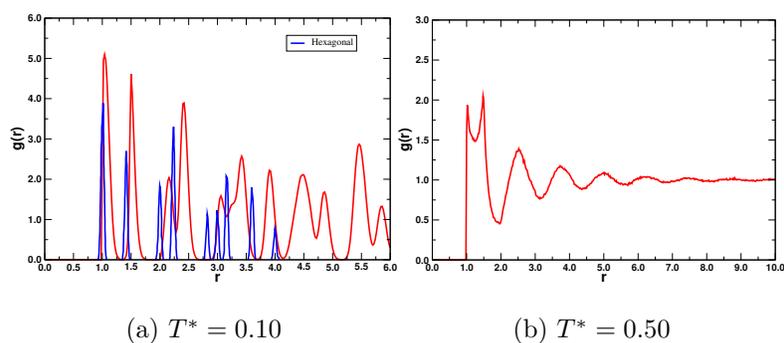


Figura 4.53: Función de distribución radial para  $P^* = 2.0$

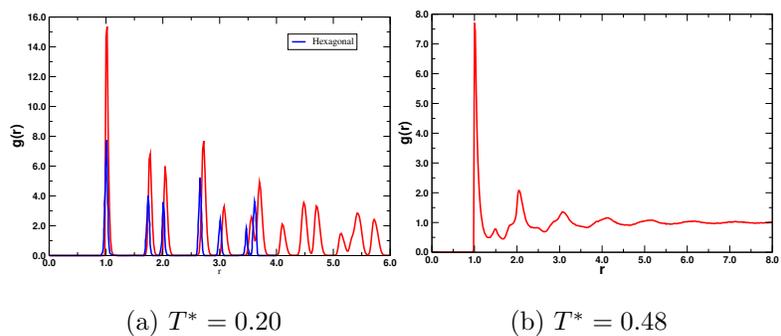


Figura 4.54: Función de distribución radial para  $P^* = 9.0$

**4.4.3.**  $\epsilon_1 = 0.0$ 

En la figura 4.55 se muestra el diagrama de fases para un sistema en 2D con interacción del modelo 4.29 de la ecuación 2.1 con los parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $\lambda_1 = 1.5$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = 0$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$  y  $n = 300$ . En el diagrama se muestra la coexistencia LV obtenida a través de DM en el ensamble NVT y la transición a la fase sólida con el ensamble NPT. Se obtuvieron los puntos críticos para la curva de coexistencia: densidad crítica  $\rho_c^* = 0.275$ , temperatura crítica  $T_c^* = 0.441$ , presión crítica  $P_c^* = 0.012$ . Realizando además las simulaciones de las isóbaras a distintas presiones de las cuales se encontró una segunda curva de coexistencia semejante a la del LV con una mayor densidad y a bajas presiones, y la cual exhibe menor punto crítico. La segunda curva se muestra alrededor de la densidad  $\rho^* = 0.6$  entre las presiones  $P^* = 0.8$ ,  $P^* = 2$ ; además se encontraron dos transiciones, la primera se muestra en la parte izquierda a las presiones de 0.8, 0.9 y la segunda transición se muestra en las presiones 1.0, 1.5, 2.0; en tanto que en las presiones 4.0, 5.0 se muestran que las isóbaras son continuas y no hay transiciones. A presiones altas desde 6.0 se muestra que hay transición del estado líquido al estado sólido.

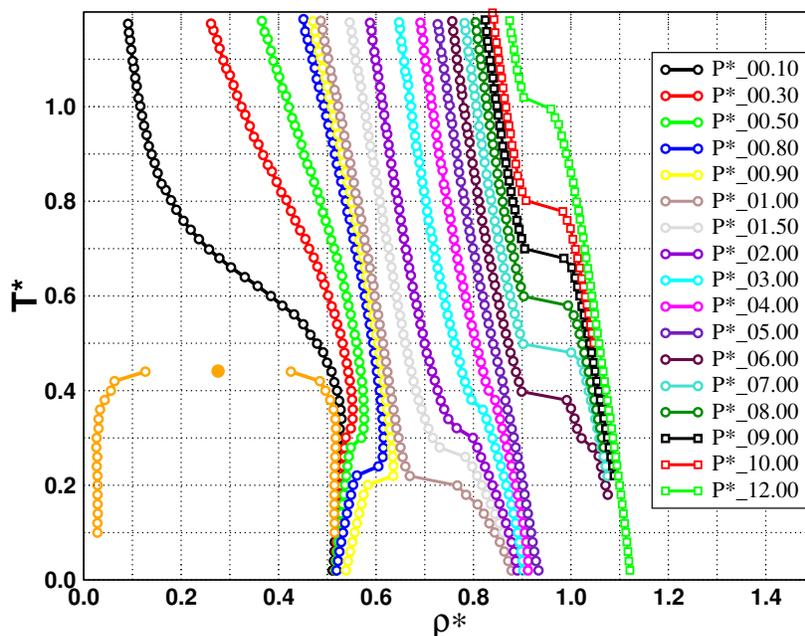
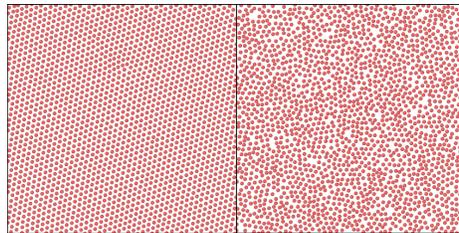


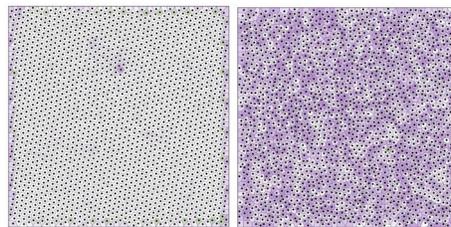
Figura 4.55: Diagrama de fases para un sistema con  $\sigma = 1.0$ ,  $n = 300$ ,  $\lambda_1 = 1.5$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = 0.0$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$ .

En el diagrama de fase 4.55 se muestra que las presiones tienen comportamientos distintos y por ellos se realizó un estudio de su tipo de estructura y orden por medio de las fotos de cada sistema y los diagramas de Voronoi, las cuales fueron realizadas para las presiones  $P^* = 0.3, 0.5, 0.8, 4, 7$ . En la figura 4.56 se muestran las temperaturas  $T^* = 0.1$ ,  $T^* = 0.5$ , donde exhibe la parte de la fase líquida en (b) y la parte sólida en (a). Los diagramas de Voronoi muestran el orden del sistema, para (c) muestra que las regiones de

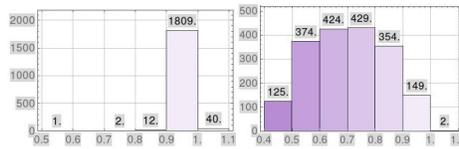
Voronoi están simétricamente bien arregladas y el sistema tiene un orden en su estructura y para (d) muestra que las regiones de Voronoi están dispuestas y sin simetría, lo que indica que el sistema está en un orden estructural. Esto se puede comprobar con la intensidad en (e) ya que muestra que a bajas temperaturas el sistema se encuentra a distancias de 0.9 a 1 entre las regiones de Voronoi y en (f) muestra que todas están a distintas distancias entre regiones. Para la presión de  $P^* = 0.8$  figura 4.57 se muestra un comportamiento a bajas temperaturas de estructura hexagonal y con un alto orden en tanto que a altas temperaturas el sistema exhibe dispersión y sin orden, lo que muestra al sistema en estado líquido. Para la presión  $P^* = 7$  muestra lo mismo, a bajas temperaturas orden estructural en forma hexagonal. Por otra parte la presión  $P^* = 4$  muestra un orden distinto a bajas temperaturas y la distancia entre regiones de Voronoi son entre 0.7, 0.8 lo que indica que en esta región del sistema se encuentra en la fase sólida en una estructura cuadrada.



(a)  $T^* = 0.10$       (b)  $T^* = 0.50$

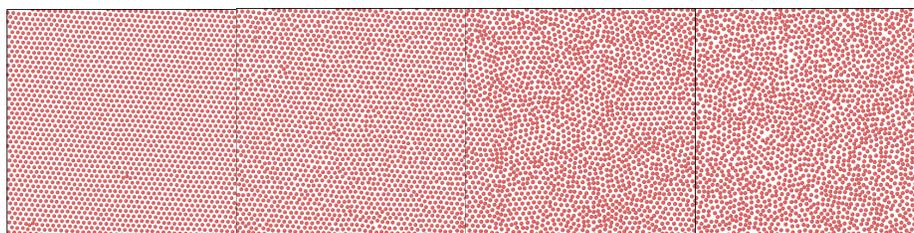


(c)  $T^* = 0.10$       (d)  $T^* = 0.50$

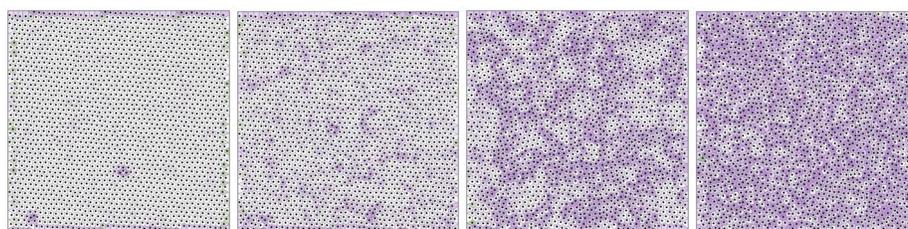


(e)  $T^* = 0.10$       (f)  $T^* = 0.50$

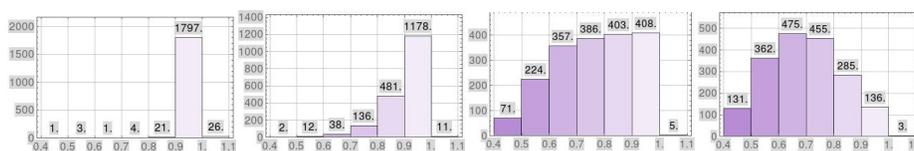
Figura 4.56: Diagrama de Voronoi para presión  $P^* = 0.30$



(a)  $T^* = 0.10$       (b)  $T^* = 0.22$       (c)  $T^* = 0.24$       (d)  $T^* = 00.50$

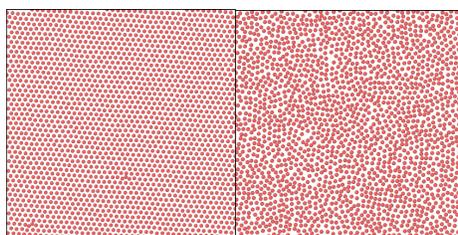


(e)  $T^* = 0.10$       (f)  $T^* = 0.22$       (g)  $T^* = 0.24$       (h)  $T^* = 00.50$

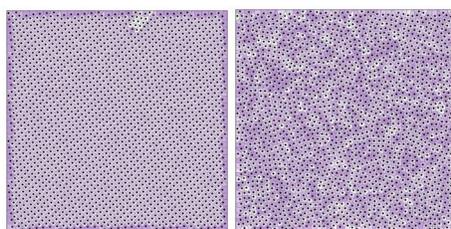


(i)  $T^* = 0.10$       (j)  $T^* = 0.22$       (k)  $T^* = 0.24$       (l)  $T^* = 00.50$

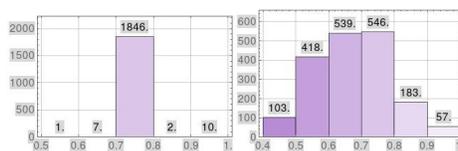
Figura 4.57: Diagrama de Voronoi para presión  $P^* = 0.80$ .



(a)  $T^* = 0.10$       (b)  $T^* = 0.50$



(c)  $T^* = 0.10$       (d)  $T^* = 0.50$



(e)  $T^* = 0.10$       (f)  $T^* = 0.50$

Figura 4.58: Diagramas de Voronoi para presión  $P^* = 4.0$ .

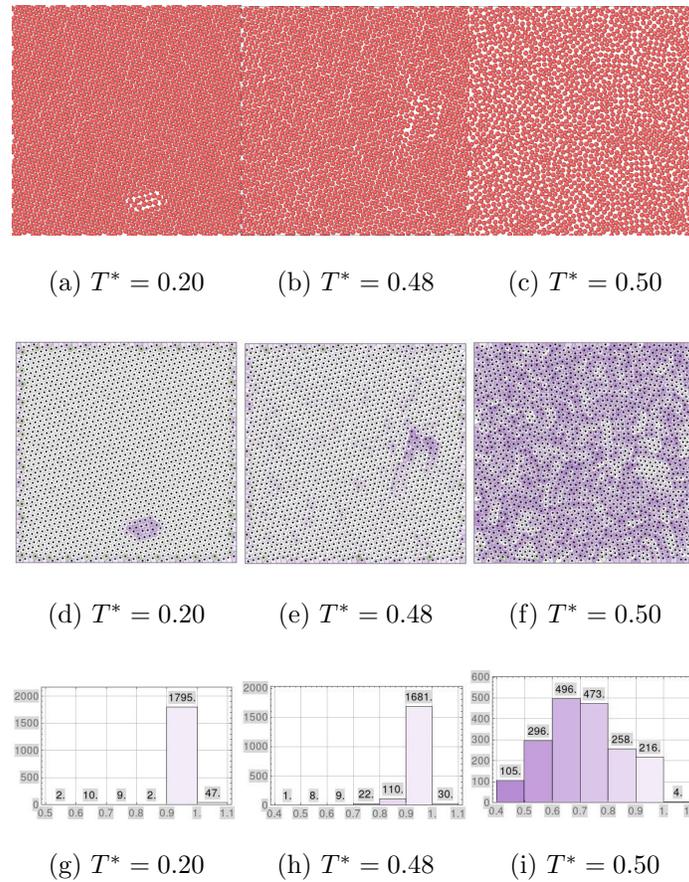


Figura 4.59: Diagramas de Voronoi para presión de  $P^* = 7.0$ .

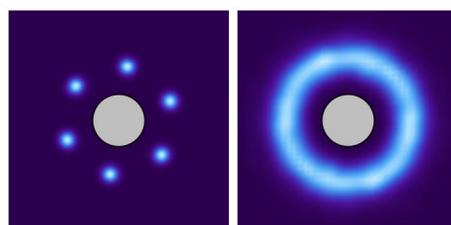
El sistema a temperaturas altas como se observa en (f) muestra un valor bajo en el parámetro de orden, 0.714, que indica que el sistema estas desarreglado y sin simetría y con movimiento en las partículas. Cuando el parámetro de orden es de 0.989 casi 1 en el caso de la temperatura de 0.20 el sistema muestra un alto grado en orden y simetría hexagonal.

$P^*$	$T^*$	Parámetro de Orden.
0.30	0.10	$0.963 \pm 0.022$
0.30	0.50	$0.701 \pm 0.136$
0.80	0.10	$0.977 \pm 0.033$
0.80	0.22	$0.904 \pm 0.079$
0.80	0.24	$0.762 \pm 0.144$
0.80	0.50	$0.693 \pm 0.132$
4.0	0.10	$0.769 \pm 0.023$
4.0	0.50	$0.674 \pm 0.114$
7.0	0.20	$0.989 \pm 0.034$
7.0	0.48	$0.958 \pm 0.053$
7.0	0.50	$0.714 \pm 0.136$

Tabla 4.9: Promedio del parámetro de orden.

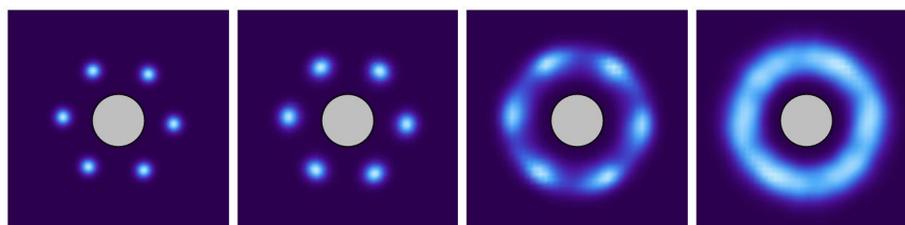
En seguida se muestra la probabilidad de orden angular para las presiones 0.3, 0.8, 4, 7. Se puede observar que a bajas temperaturas en las presiones  $P^* = 0.3$  figura 4.60,  $P^* = 0.8$  figura 4.61,  $P^* = 7$  figura 4.63 estas tienen una probabilidad de  $2\pi/6$ , lo que indica que se su estructura es en forma

hexagonal aunque desfasadas y con orientaciones distintas en tanto que a altas temperaturas todos muestran probabilidades angulares en todas las direcciones angulares en representación de un círculo, lo que indica es que están en la fase líquida a estas temperaturas. La presión  $P^* = 4$ , figura 4.62, presenta a bajas temperaturas una probabilidad angular  $2\pi/4$  para los vecinos primeros próximos y los seguidos vecinos próximos una probabilidad angular de  $2\pi/4$ , este sistema se estructuró de forma cuadrada.



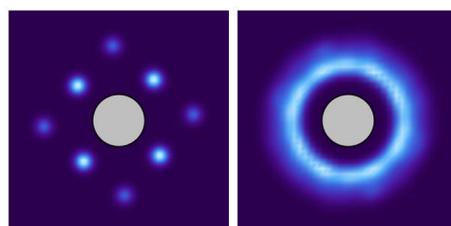
(a)  $T^* = 0.10$       (b)  $T^* = 0.50$

Figura 4.60: Parámetro de orden de orientación angular para  $P^* = 0.30$



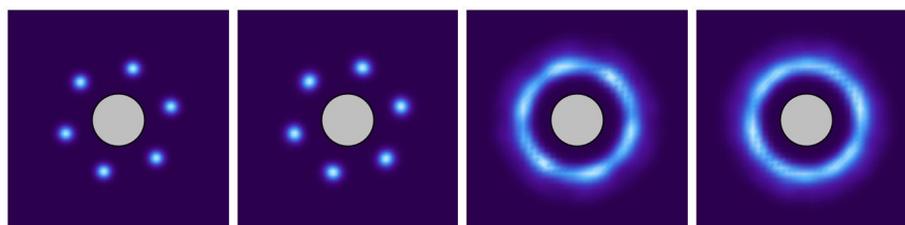
(a)  $T^* = 0.10$       (b)  $T^* = 0.22$       (c)  $T^* = 0.24$       (d)  $T^* = 0.50$

Figura 4.61: Parámetro de orden de orientación angular para  $P^* = 0.80$



(a)  $T^* = 0.10$       (b)  $T^* = 0.50$

Figura 4.62: Parámetro de orden de orientación angular para  $P^* = 4.0$



(a)  $T^* = 0.20$       (b)  $T^* = 0.48$       (c)  $T^* = 0.50$       (d)  $T^* = 0.54$

Figura 4.63: Parámetro de orden orientacional angular para presión  $P^* = 7.0$

En seguida se muestra la función de distribución radial a dos presiones distintas, para la presión de  $P^* = 4.0$  a  $T^* = 0.10$  el sistema muestra una correlación de una estructura cuadrada y a una presión de  $P^* = 7.0$  a  $T^* = 0.10$  muestra una hexagonal.

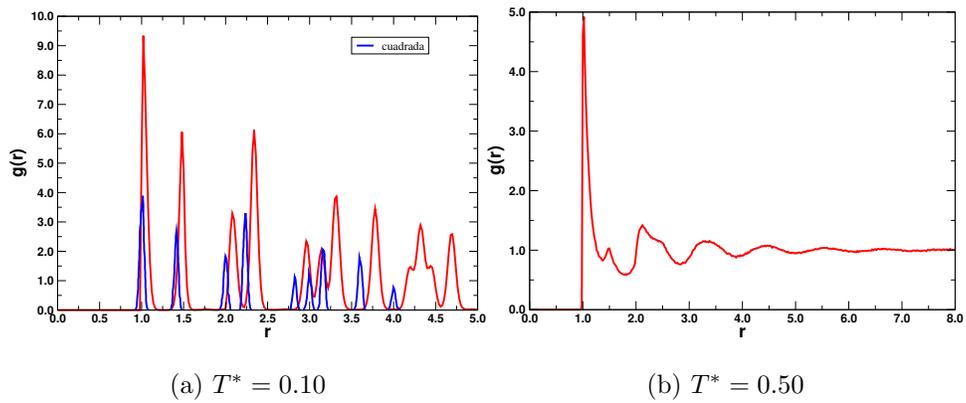


Figura 4.64: Función de distribución radial para presión  $P^* = 4.0$

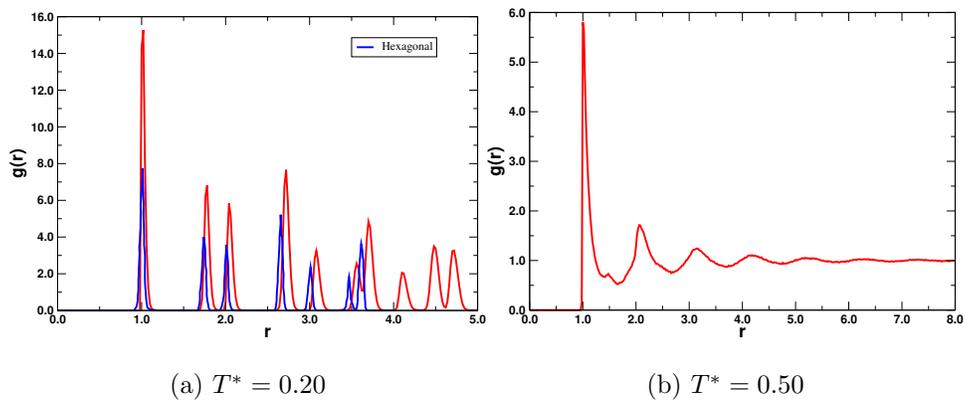


Figura 4.65: Función de distribución radial para presión  $P^* = 7.0$

**4.4.4.**  $\epsilon_1 = -0.5$ 

En la figura 4.66 se muestra el diagrama de fases para un sistema en 2D con interacción del modelo 4.31 de la ecuación 2.1 con los parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $\lambda_1 = 1.5$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = -0.5$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$  y  $n = 300$ . En el diagrama se muestra la coexistencia LV obtenida por DM en el ensamble NVT y la transición a la fase sólida con el ensamble NPT. Se obtuvo los puntos críticos para la curva LV como es la densidad  $\rho_c^* = 0.286$ , temperatura crítica  $T_c^* = 0.544$ , presión crítica  $P_c^* = 0.035$ . Se realizó la simulación de las isóbaras a distintas presiones y se encontró que el sistema a bajas presiones muestra una primera transición entre las presiones  $P^*=0.1 - 1$ , luego presenta líneas continuas entre las presiones  $P^*=2 - 3.2$  y por ultimo presenta la transición del estado líquido a sólido entre las presiones  $P^*=3.4 - 10$ .

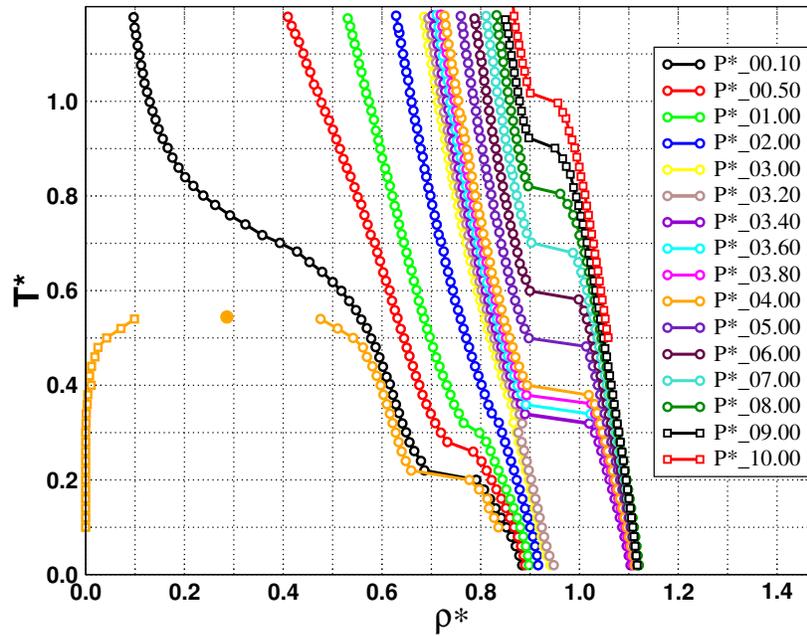
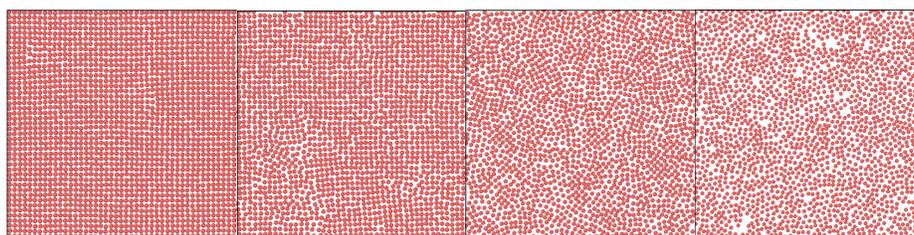


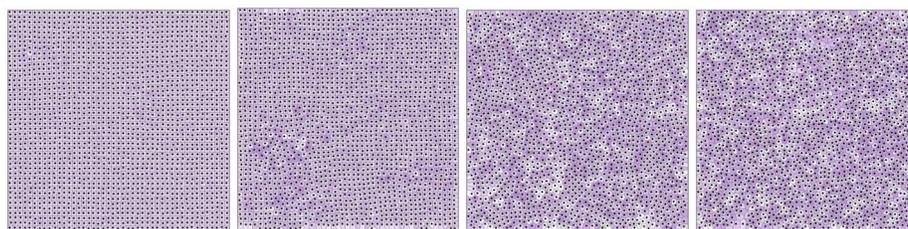
Figura 4.66: Diagrama de fases para un sistema con  $\sigma = 1.0$ ,  $n = 300$ ,  $\lambda_1 = 1.5$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = -0.5$ ,  $\epsilon_2 = 1.0$

En la figura 4.67 se muestran las fotos, diagramas de Voronoi para la presión  $P^* = 0.1$  que tiene una transición entre las temperaturas  $T^* = 0.24$  a  $T^* = 0.22$  pasando de la fase líquida a la fase sólida. Para las regiones de Voronoi en (e) se muestra que el sistema se arregla de forma distinta a la hexagonal ya que si tiene orden pero no muestra el color blanco además de que las distancias a la cual se encuentran las regiones de Voronoi son de 0.7 a 0.8 lo cual exhibe un arreglo cuadrado. Antes de la transición se muestra

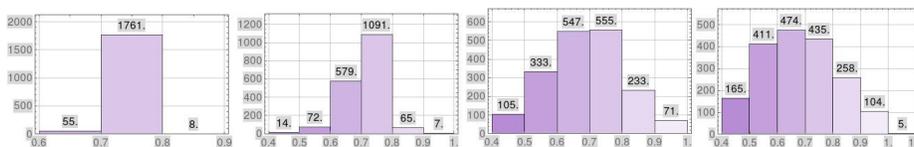
al sistema (h) en desorden variando las regiones del Voronoi



(a)  $T^* = 0.10$       (b)  $T^* = 0.22$       (c)  $T^* = 0.24$       (d)  $T^* = 0.50$

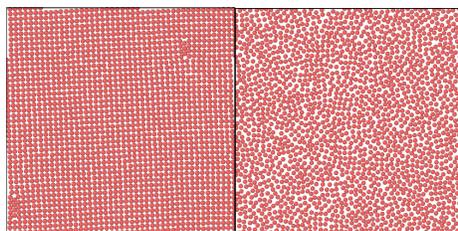


(e)  $T^* = 0.10$       (f)  $T^* = 0.22$       (g)  $T^* = 0.24$       (h)  $T^* = 0.50$

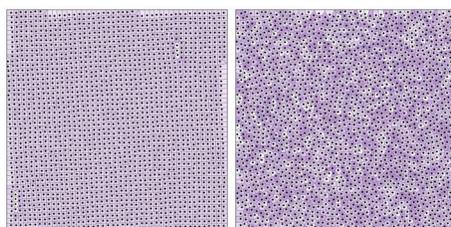


(i)  $T^* = 0.10$       (j)  $T^* = 0.22$       (k)  $T^* = 0.24$       (l)  $T^* = 0.50$

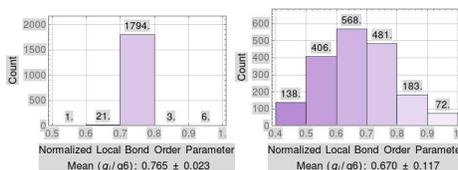
Figura 4.67: Diagramas para la presión  $P^* = 0.10$ .



(a)  $T^* = 0.10$       (b)  $T^* = 0.50$

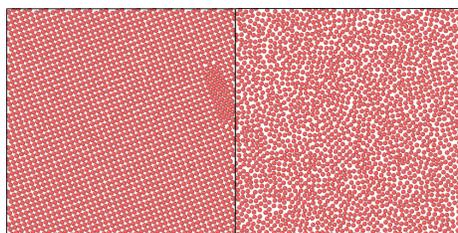


(c)  $T^* = 0.10$       (d)  $T^* = 0.50$

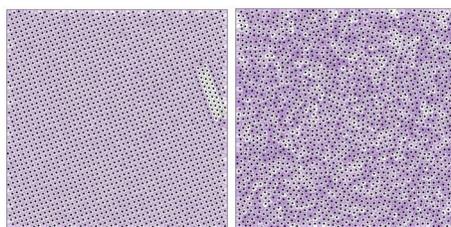


(e)  $T^* = 0.10$       (f)  $T^* = 0.50$

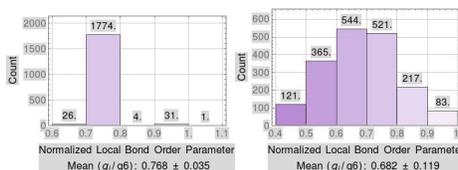
Figura 4.68: Diagramas de Voronoi para la presión  $P^* = 2.0$



(a)  $T^* = 0.10$       (b)  $T^* = 0.50$

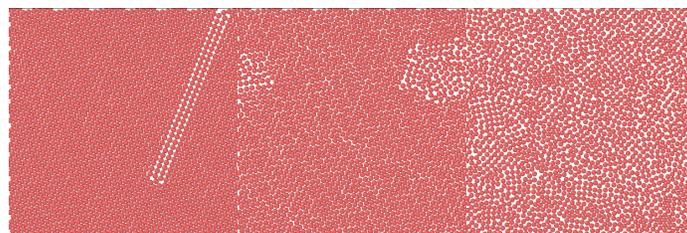


(c)  $T^* = 0.10$       (d)  $T^* = 0.50$

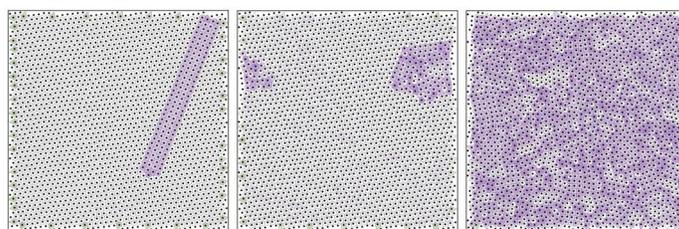


(e)  $T^* = 0.10$       (f)  $T^* = 0.50$

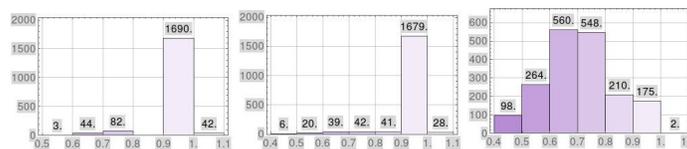
Figura 4.69: Diagramas de Voronoi para la presión  $P^* = 3.0$



(a)  $T^* = 0.10$       (b)  $T^* = 0.32$       (c)  $T^* = 0.34$



(d)  $T^* = 0.10$       (e)  $T^* = 0.32$       (f)  $T^* = 0.34$



(g)  $T^* = 0.10$       (h)  $T^* = 0.32$       (i)  $T^* = 0.34$

Figura 4.70: Diagramas de Voronoi para presión  $P^* = 3.40$

$P^*$	$T^*$	Parámetro de Orden ( $q_l/q_6$ )
0.10	0.10	$0.756 \pm 0.025$
0.10	0.22	$0.714 \pm 0.063$
0.10	0.24	$0.688 \pm 0.116$
0.10	0.50	$0.680 \pm 0.132$
2.0	0.10	$0.765 \pm 0.023$
2.0	0.50	$0.670 \pm 0.117$
3.0	0.10	$0.768 \pm 0.035$
3.0	0.50	$0.682 \pm 0.119$
3.4	0.10	$0.979 \pm 0.070$
3.4	0.32	$0.957 \pm 0.081$
3.4	0.34	$0.706 \pm 0.126$

Tabla 4.10: Promedio del parámetro de orden.

En las siguientes figuras se muestra la probabilidad de orden angular para las presiones  $P^* = 0.1, 1.0$  en su fase sólida y líquida. En la figura 4.71 se muestra la presión  $P^* = 0.1$ ; y para temperaturas bajas (a), (b) se muestra que el sistema tiene una probabilidad para los primeros vecinos de  $2\pi/4$  y una

segunda probabilidad para los segundos vecinos de  $2\pi/4$  uno con respecto al otro de  $45^\circ$  mostrando un arreglo cuadrado en su estructura y líquido en las temperaturas (c), (d) ya que su probabilidad angular de encontrar vecinos es en todas direcciones angulares. La presión  $P^* = 3.4$  es mostrada en figura (4.71) la cual exhibe a bajas temperaturas (a), (b) una probabilidad angular de  $2\pi/6$  indicando que el sistema se encuentra estructurado en forma hexagonal, de modo que antes de la transición en (c) el sistema aún esta con una probabilidad de encontrar a sus vecinos en todas direcciones anulares

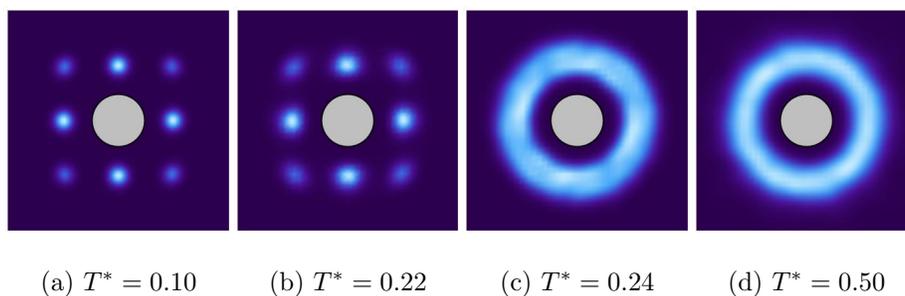


Figura 4.71: Parámetro de orden orientacional angular para presión  $P^* = 0.10$

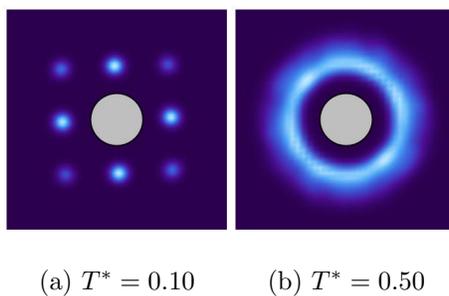


Figura 4.72: Parámetro de orden orientacional angular para presión  $P^* = 2.0$

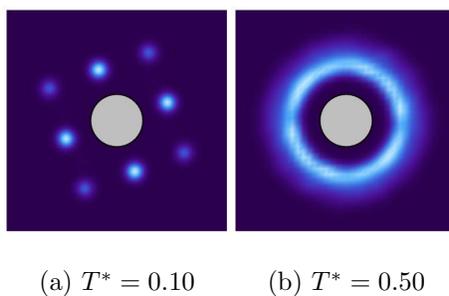


Figura 4.73: Parámetro de orden orientacional angular para presión  $P^* = 3.0$

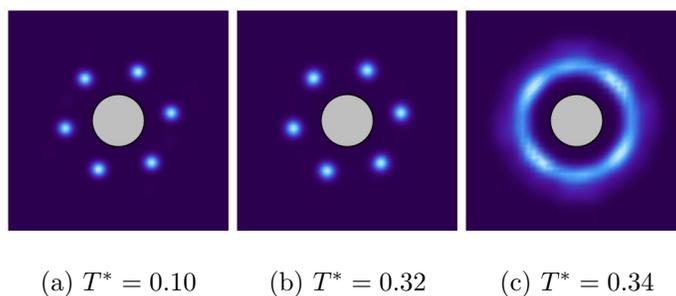


Figura 4.74: Parámetro de orden orientacional angular para presión  $P^* = 4.0$

En seguida se muestra la función de distribución radial a dos presiones, para la presión de  $P^* = 1.20$ , a la temperatura de  $T^* = 0.10$  el sistema muestra una correlación de una estructura cuadrada en tanto que a la presión de  $P^* = 4.0$  a la temperatura de  $T^* = 0.10$  muestra una estructura hexagonal.

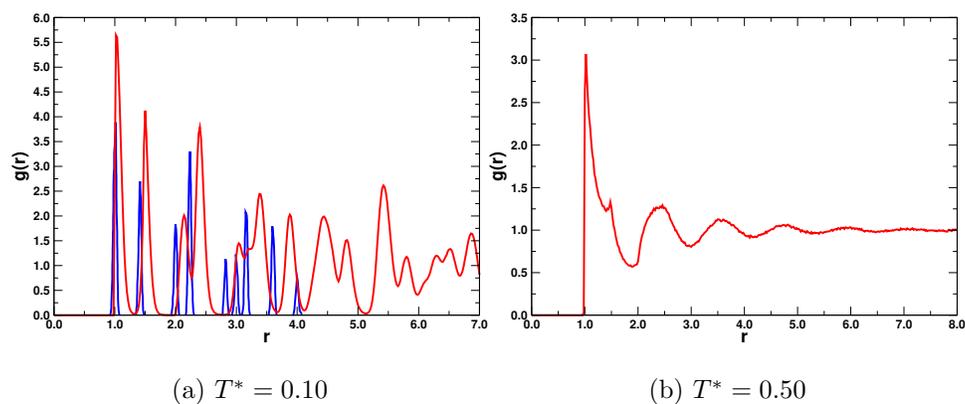


Figura 4.75: Función de distribución radial para presión  $P^* = 0.10$

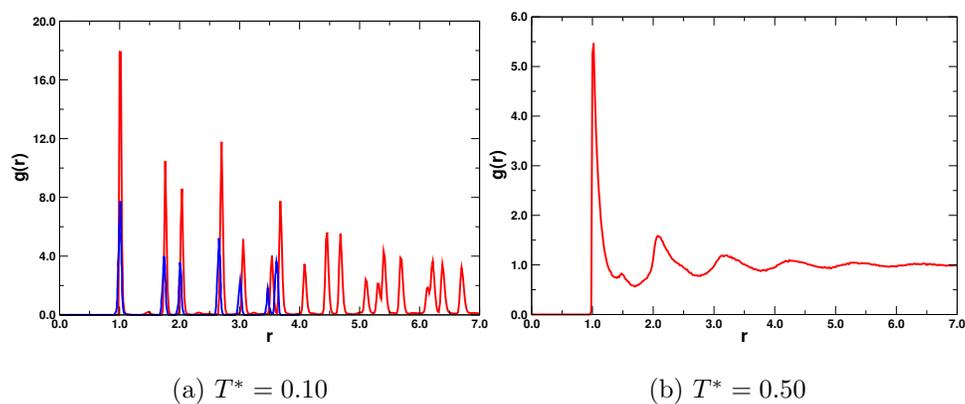


Figura 4.76: Función de distribución radial para presión  $P^* = 3.40$

#### 4.4.5. Propiedades termodinámicas para Jagla en 2D

A continuación se muestran los datos obtenidos en 2D mediante las simulaciones por DM usando el ensamble NVT mediante el modelo 2.1 cambiando la energía repulsiva característica  $\epsilon_1$  y manteniendo los parámetros  $\sigma = 1.0$ ,  $\lambda_1 = 1.5$ ,  $\lambda_2 = 2.0$ ,  $\epsilon_1 = 1.0$  y  $n = 300$  fijos. Se obtuvieron las propiedades críticas como la temperatura, densidad y presión.

$\rho_c^*$	$T_c^*$	$P_c^*$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$
0.249	0.418	0.056	1.50	2.0	1.0	1.0
0.269	0.401	0.032	1.50	2.0	0.5	1.0
0.275	0.441	0.012	1.50	2.0	0.0	1.0
0.286	0.544	0.035	1.50	2.0	-0.5	1.0

Tabla 4.11: Se muestran las propiedades termodinámicas de los sistemas con la variación de  $\lambda_1$

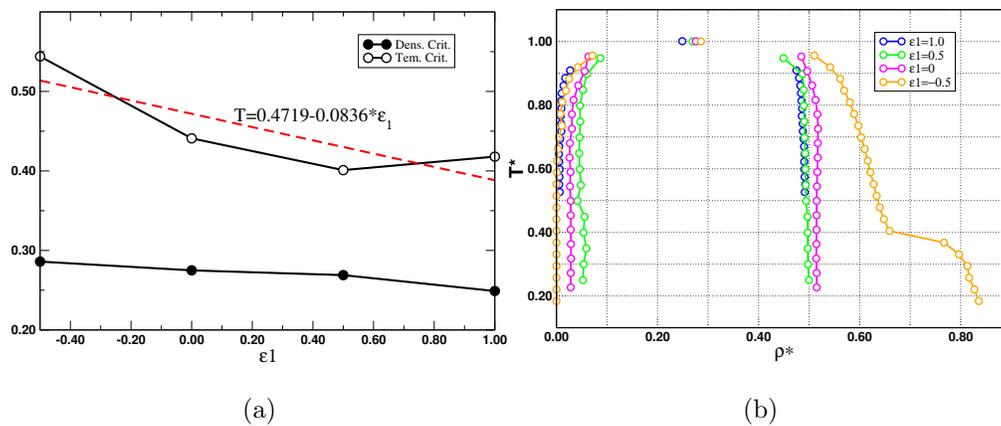


Figura 4.77: (a) Dependencia de la  $T^*$  y la  $\rho^*$  como función del parámetro  $\epsilon_1$  en 2D

# Capítulo 5

## Conclusiones

En este trabajo proponemos un modelo de potencial a pares cuya versatilidad nos permite reproducir con gran exactitud el Potencial de Jagla discontinuo, además dado que la propuesta de potencial en el presente trabajo de tesis es continua se pueden utilizar las herramientas de una simulación de DM en los distintos ensambles. Todas las simulaciones las realizamos con los códigos de DM en distintos ensambles. Para el potencial llamado semi-pozo (que en realidad asemeja más aún potencial tipo trapezoidal) obtuvimos las fases estables en sistemas de 2D y 3D. El sistema en 2D se encuentra una rica variedad de fases nuevas que no se pudieron explorar en este trabajo, quedando como material de estudio en un futuro inmediato; mientras que

para el fluido en 3D se vario el parámetro de interacción a fin de tener un mejor entendimiento de las fases obtenidas a partir de un modelo molecular de pozo triangular hasta pozo cuadrado. Los resultados que obtivimos concuerdan con los ya reportados en la literatura para dichos modelos. En este estudio se utilizaron distintos parámetros de orden para caracterizar las fases obtenidas. Para el potencial que reproduce a Jagla en su forma discontinua también caracterizamos a los sistemas en 2D y 3D además de explorar la región sólida que ha sido poco estudiada para el potencial de Jagla en 3D. Un resultado nuevo fue el diagrama de fases para el modelo continuo de Jagla en 2D. También se obtuvieron y caracterizaron ciertas fases que se presenaron con el desarrollo de las simulaciones de NPT y NVT, quedando por explorar detalles de esas regiones espaciales donde se observa fases nuevas. En este trabajo de tesis solamente estudiamos esos dos modelos de potencial, pero al ser nuestra propuesta muy versatil este logro se obtuvo un gran número de formas de potencial no exploradas aún.

Al realizar el análisis de los sistemas en 2D y 3D se obtuvieron las propiedades críticas características de cada uno de ellos, logrando reproducir sistemas que generalmente son representados por potenciales discontinuos como lo son el modelo de Pozo cuadrado y pozo triangular, todo ello a traves

de la aproximación de un potencial continuo. Para el modelo de semipozo se hizo que el potencial continuo recorriera el parámetro  $\lambda_1$  para ir desde un potencial de pozo triangular continuo hasta un potencial de pozo cuadrado e ir viendo como cambian las propiedades de cada sistema. Para el caso de 2D, semipozo, cuando  $\lambda_1 = 1.5$  se encontraron sistemas que muestran dos tipos de estructuras a distintas temperaturas tanto en diagramas de NVT como en el NPT. Para el modelo de Jagla se encontró que los diagramas de coexistencia forman dos tipos de transiciones, la primera es LV y la segunda se encuentra a mayores densidades que es en la parte L-S casi al llegar a densidades de estructuras del sólido. El modelo de potencial continuo tiende representar con buena aproximación sistemas ya estudiados como son los potenciales discontinuos. También se logro reproducir propiedades termodinámicas al hacer el potencial más rígido incrementando el parámetro de suavidad.

Los resultados más relevante de este estudio se reportarán en un artículo de investigación científica y se expondrán en algunos foros nacionales e internacionales.

# Bibliografía

- [1] J. Russo, K. Akahane y H. Tanaka. “Water-like anomalies as a function of tetrahedrality”. En: *PNAS* 10 (2017), pág. 1073.
- [2] I. Brovchenko, A. Geiger y A. Oleinikova. “Liquid-liquid phase transitions in supercooled water studied by computer simulations of various water models”. En: *The Journal of Chemical Physics* 123 (2005), pág. 044515.
- [3] I. Brovchenko y A. Oleinikova. “Effect of confinement on the liquid-liquid phase transition of supercooled water”. En: *The Journal of Chemical Physics* 126 (2007), pág. 214701.
- [4] J. L. Yarger y G. H. Wolf. “Polymorphism in Liquids”. En: *Science* 306 (2004), pág. 820.
- [5] Y. Katayama y col. “Macroscopic Separation of Dense Fluid Phase and Liquid Phase of Phosphorus”. En: *Science* 306 (2004).

- [6] S. Sastry y C. A. Angell. “Liquid-liquid phase transition in supercooled silicon”. En: *Nature* 11 (2003), págs. 739-743.
- [7] F. Sciortino, E. La Nave y P. Tartaglia. “Physics of the Liquid-Liquid Critical Point”. En: *Physical Review Letters* 91 (2003).
- [8] G. D. Mukherjee y R. Boehler. “High-Pressure Melting Curve of Nitrogen and the Liquid-Liquid Phase Transition”. En: *The American Physical Society* 99 (2007), pág. 225701.
- [9] A. Cadien y col. “First-Order Liquid-Liquid Phase Transition in Cerium”. En: *American Physical Society* 110 (2013), pág. 125503.
- [10] R. Kurita y H. Tanaka. “Critical-Like Phenomena Associated with Liquid-Liquid Transition in a Molecular Liquid”. En: *Science* 306 (2004), pág. 845.
- [11] O. Mishima y H. E. Stanley. “The relationship between liquid, supercooled and glassy water”. En: *Nature* 396 (1998), págs. 329-335.
- [12] O. Mishima. “Volume of supercooled water under pressure and the liquid-liquid critical point”. En: *The Journal of Chemical Physics* 133 (2010), pág. 144503.

- [13] J. K. Singh, D. A. Kofke y J. R. Errington. “Surface tension and vapor-liquid phase coexistence of the square”. En: *J. Chem. Phys.* 119 (2003), pág. 3405.
- [14] P. F. McMillan. “Polyamorphic transformations in liquids and glasses”. En: *J. Mater. Chem* 14 (2004), págs. 1506-1512.
- [15] <https://lammmps.sandia.gov/>.
- [16] A.L Benavides, L.A. Cervantes y J. Torres-Arenas. “Analytical equations of state for triangle-well and triangle-shoulder potential”. En: *Journal of Molecular Liquids* 271 (2018), págs. 670-676.
- [17] F. F. Betancourt-Cárdenas, L. A. Galicia-Luna y S. I. Sandler. “Thermodynamic properties for the triangular-well fluid”. En: *Molecular Physics* 105 (2007), págs. 23-24.
- [18] F. F. Betancourt-Cárdenas y col. “Thermodynamics of a long-range triangle-well fluid”. En: *Molecular Physics* 106 (2007), págs. 113-126.
- [19] W. R. Smith, D. Henderson y J. A. Barker. “Perturbation Theory and the Triangular Well Potential”. En: *J. Phys* 55 (1975).
- [20] M. Ausloos y col. “Zwanzig’s perturbation theory for the triangular-potential fluid”. En: *Molecular Physics* 37 (2006), págs. 643-658.

- [21] G. A. Chapela y col. “Effect of flexibility on liquid-vapor coexistence and surface properties of tangent linear vibrating square well chains in two and three dimensions”. En: *J. Chem. Phys* 138 (2013), pág. 224509.
- [22] S. Bravo-Yuste. “A model for the structure of square-well fluids”. En: *The Journal of Chemical Physics* 101 (1994).
- [23] G. A. Méndez-Maldonado and G. A. Chapela, J. A. Martínez-González y J. A. Moreno-Razo. “Fluid-solid coexistence from two-phase simulations: Binary colloidal mixtures and square well systems”. En: *The Journal of Chemical Physics* 142 (2015), pág. 054501.
- [24] L. Xu y col. “Thermodynamics and dynamics of the two-scale spherical symmetric Jagla ramp model of anomalous liquids”. En: *Physical Review* 74 (2006), pág. 031108.
- [25] L. Xu y col. “Relation between the Widom line and the dynamic crossover in systems with a liquid-liquid phase transition”. En: *PNAS* 102 (2005), págs. 16558-16562.
- [26] M. López de Haro. “Structural properties of the Jagla fluid”. En: *Physical Review E* 98 (2018), pág. 012138.

- [27] L. Vega y col. “Phase equilibria and critical behavior of square-well fluids of variable width by Gibbs ensemble Monte Carlo simulation”. En: *The Journal of Chemical Physics* 96 (1992), pág. 2296.
- [28] K. L. Wu, C. C. Chang y S. K. Lai. “Phase diagram for an attractive square-well plus a linear tail potential within the van der Waals-like theory”. En: *Physical Chemistry Chemical Physics* 6 (2004), págs. 1369-1374.
- [29] S.-H. Chen y col. “Experimental evidence of fragile-to-strong dynamic crossover in DNA hydration water”. En: *The Journal of Chemical Physics* 125 (2006), pág. 171103.
- [30] S-H Chen, F. Mallamace y C-Y Mou. “The violation of the Stokes–Einstein relation in supercooled water”. En: *PNAS* 103 (2006), págs. 12974-12978.
- [31] A. M. Montero y A. Santos. “Triangle-Well and Ramp Interactions in One-Dimensional Fluids: A Fully Analytic Exact Solution”. En: *Journal of Statistical Physics* 175 (2019), 269–288.
- [32] B. Smit. “Phase diagrams of Lennard-Jones fluids”. En: *The Journal of Chemical Physics* 96 (1992), pág. 8639.

- [33] J. Adhikari y D. Kofke. “Monte Carlo and cell model calculations for the solid-fluid phase behaviour of the triangle-well model”. En: *Molecular Physics* 100 (2001), págs. 1543-1550.
- [34] J. Chang y S. I. Sandler. “A completely analytic perturbation theory for the square-well fluid of variable well width”. En: *Molecular Physics* 81 (2006), págs. 745-765.
- [35] L. Xu y col. “Relationship between the liquid-liquid phase transition and dynamic behaviour in the Jagla model”. En: *J. Phys: Condens. Matter* 18 (2006), págs. 2239-2246.
- [36] A. Barros de Oliveira y col. “Thermodynamic and dynamic anomalies for a three-dimensional isotropic core-softened potential”. En: *The Journal of Chemical Physics* 124 (2006), pág. 084505.
- [37] G. Franzese y col. “Generic mechanism for generating a liquid-liquid phase transition”. En: *Nature* 409 (2001), págs. 692-695.
- [38] P.C. Hemmer y G. Stell. “Fluids with several phase transitions”. En: *Physical Review Letter* 24 (1970), págs. 1284-1287.
- [39] E. B. Tadmor y R. E. Miller. *Modeling Materials: Continuum, Atomistic and Multiscale Techniques*. Cambridge, 2011.

- [40] M. P. Allen y D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford, 2017.
- [41] M. Bumstead y col. “disLocate: tools to rapidly quantify local intermolecular structure to assess two-dimensional order in self-assembled systems”. En: *Nature* 8 (2018), pág. 1554.
- [42] J. MThijssen. *Computational Physics*. Cambridge, 1999.
- [43] M. Bárcenas y col. “Coexistence and interfacial properties of a triangle-well mimicking the Lennard-Jones fluid and a comparison with noble gases”. En: *The Journal of Chemical Physics* 142.7 (2015), pág. 074706.
- [44] .I. Halperin y D.R. Nelson. “Theory of Two-Dimensional melting”. En: *Physical Review Letters* 41 (1978), pág. 121.
- [45] J. Nakakura, P. Zihlerl y J. Matsuzawa. “Metallic-mean quasicrystals as aperiodic approximants of periodic crystals”. En: *Nature Commun.* 10 (2019), pág. 4235.
- [46] P. G. Debenedetti, F. Sciortino y G. H. Zerze. “Second critical point in two realistic models of water”. En: *Science* 369 (2020), págs. 289-292.

- [47] C. G. Salzmann. “Advances in the experimental exploration of water’s phase diagram”. En: *The Journal of Chemical Physics* 150 (2019), pág. 060901.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00107

Matrícula: 2191802910

Simulaciones Moleculares con Potenciales Discontinuos



Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 11:00 horas del día 16 del mes de diciembre del año 2021 POR VÍA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del posgrado:

DR. JOSE ANTONIO MORENO RAZO  
DR. BENJAMIN IBARRA TANDI  
DR. SAUL IVAN HERNANDEZ HERNANDEZ

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)

DE: LUIS ENRIQUE ALCAZAR HERNANDEZ

LUIS ENRIQUE ALCAZAR HERNANDEZ  
ALUMNO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

## APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ  
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. JOSE ANTONIO MORENO RAZO

VOCAL

DR. BENJAMIN IBARRA TANDI

SECRETARIO

DR. SAUL IVAN HERNANDEZ HERNANDEZ

El presente documento cuenta con la firma –autógrafa, escaneada o digital, según corresponda- del funcionario universitario competente, que certifica que las firmas que aparecen en esta acta – Temporal, digital o dictamen- son auténticas y las mismas que usan los c.c. profesores mencionados en ella