



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

LA PRESIÓN, DENSIDAD Y
TEMPERATURA CRÍTICOS DE FLUIDOS
DE LENNARD-JONES

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

PRESENTA:

THOMAS HRISTO LÓPEZ VALDES



ASESORES:

DR. JORGE LÓPEZ LEMUS

DR. BENJAMÍN IBARRA TANDI

TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO 2024

Índice general

1.. <i>Introducción</i>	9
2.. <i>Conceptos Fundamentales</i>	11
1. Teoría de van der Waals	11
2. Teoría de Grupo de Renormalización	19
3.. <i>Metodología de la Simulación</i>	29
1. Mecánica Estadística	29
2. Simulación Computacional	32
3. Dinámica Molecular	33
4. Algoritmo de integración	34
5. Configuración inicial	36
6. Truncamiento del potencial	38
7. Sumas de Ewald	40
8. LAMMPS	42
4.. <i>Propiedades Termodinámicas</i>	44
1. Perfil de densidad	44
2. Tensión superficial	46
3. Punto crítico	47
5.. <i>Resultados y discusión</i>	50
1. Perfil de densidad	53
2. Densidades del equilibrio líquido-vapor	55

3.	Tension superficial	56
4.	Presion de vapor	57
5.	Valores criticos	58
6..	<i>Conclusiones</i>	64

Resumen

En este trabajo, se calcula la densidad y temperatura críticos de fluidos de Lennard-Jones mediante la ley de escala y la ley de diámetros rectilíneos, respectivamente. Además, la presión crítica se estima utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron. Se analiza el efecto de tamaño finito sobre las propiedades termodinámicas ya mencionadas, para ello se usan los datos calculados con dinámica molecular y que están más cerca de los valores críticos. Se exploran diferentes valores de los exponentes críticos para hallar los mejores valores posibles.

Hipótesis

La temperatura, densidad y presión críticas se pueden calcular con mayor precisión con pocos pasos de ajuste, si se obtiene un parámetro crítico adecuado, además de obtener valores numéricos de las densidades del equilibrio líquido-vapor con mejor precisión usando el método de sumas de Ewald. Se verifica, si tomar un término extra en el desarrollo de Wegner es adecuado para conseguir mayor precisión en los datos, o algunos de los datos numéricos del exponencial crítico ya reportados en la literatura es suficiente para determinar propiedades termodinámicas críticas con precisión en un proceso numérico corto y simple.

Objetivo general

Calcular la densidad, temperatura y presión críticos de un fluido de Lennard-Jones de manera precisa, siguiendo un procedimiento de cálculo numérico corto y simple, explorando dos opciones. Particularmente, se estiman las densidades del equilibrio líquido-vapor usando las sumas de Ewald a través de simulación molecular para capturar la interacción completa y también para evitar el efecto de tamaño finito.

Objetivos particulares

Calcular la presión de vapor y las densidades del equilibrio líquido-vapor de fluidos de Lennard-Jones usando un radio de corte de 2.5, 4.0 y 7.0, junto con la aproximación esféricamente truncada del potencial de Lennard-Jones. Esto se llevará a cabo con el objetivo de observar las variaciones en las propiedades termodinámicas críticas en función del radio de corte.

Calcular la presión y las densidades del equilibrio liquido-vapor de fluidos de Lennard-Jones usando un radio de corte de 3.0, junto con el método de sumas de Ewald para tomar en cuenta la interacción completa del potencial de Lennard-Jones y con ello verificar que las propiedades termodinámicas críticas de interés correspondan al fluido donde la función de interacción es tomada de manera completa.

Calcular la exponencial crítica usando un cuarto termino en la expansión de Wegner para determinar un nuevo valor numérico del exponencial crítico, β_e .

Calcular la presión, temperatura y densidad críticas de un fluido de Lennard-Jones usando el exponencial crítico determinado. Para comparar los valores críticos obtenidos con los reportados en la literatura y con ello determinar si hubo mejoras o no.

Calcular la presión, temperatura y densidad críticas de un fluido de Lennard-Jones usando los exponenciales críticos ya determinados y publicados. Esta acción se propone con la intención de reproducir datos ya reportados en la literatura usando el código de simulación usado en este trabajo, con ello verificar que la metodología usada aquí es correcta.

1. INTRODUCCIÓN

La teoría de campo medio determina un valor para el exponente crítico $\beta = 0,5$ y su extensión $\Delta_1 = 0,5$, los cuales no arrojan buenos valores de las propiedades termodinámicas críticas, un estudio posterior donde se usó la teoría de grupo de renormalización arroja un valor para β de 0.325 y $\Delta_1 = 0,5$, que en algunos casos mejora los valores críticos. Sin embargo, continúa siendo insuficiente pues no se consiguen datos críticos precisos con pocas interacciones propias del proceso. Una explicación para esto es que no es posible establecer transferibilidad ni representatividad de campos de fuerza de fluidos simples, lo que llevaría a valores de entrada (input) no precisos. Hasta donde sabemos no hay un trabajo que dirija esfuerzos en esa dirección. La transferibilidad permite que una única parametrización usada en el potencial de interacción permita obtener la presión de vapor, las densidades del equilibrio liquido-vapor y la tensión superficial con precisión.

Una de las primeras propuestas para obtener propiedades termodinámicas críticas es mostrada por Cailletet y Mathias en 1886 [1] después trabajada por Young [2] en 1900. La idea es generar datos de las densidades del equilibrio liquido-vapor a ciertas temperaturas, calculados de alguna manera, por ejemplo, experimentos o teoría y recientemente mediante simulación molecular. Posteriormente se leen dichos datos y se hace una proyección o convolución para predecir donde las curvas del líquido y del vapor se interceptan, lo que nos arroja el dato numérico de la densidad y la temperatura críticas. En las figuras 1 y 2 se muestra el diagrama de fase de un fluido simple, presión vs temperatura; así como presión vs volumen, donde se pueden ubicar las propiedades termodinámicas críticas. La comunidad ha direccionado sus esfuerzos por establecer relaciones matemáticas de los datos conocidos o calculados con parámetros incógnitas, el desafío consiste en hallar o determinar constantes

de ajuste que acompañan a la teoría. Uno de los parámetros importantes es el exponente crítico que es el valor numérico que acompaña a la ley de diámetros rectilíneos [3, 4]. El exponente crítico efectivo fue definido por primera vez por Verschaffelt [5] el cual fue usado como una medición de la forma de una curva de coexistencia líquido- vapor. La expresión del exponente crítico, β_e , en términos de la densidad del vapor y la densidad del líquido

$$\beta_e = \frac{\partial \ln(\rho_L - \rho_V)}{\partial \ln|t|} \quad (1.1)$$

con $t = 1 - T/T_c$, siendo T_c la temperatura crítica, además se usa la expresión

$$(\rho_L - \rho_V) = B_0|t|^\beta \quad (1.2)$$

donde B_0 es el término de amplitud.

Wegner usó la teoría de grupo de renormalización y obtuvo las relaciones siguientes [30, 7]

$$\frac{(\rho_L + \rho_V)}{2} = \rho_c + C_1|t|^\phi + C_2|t|^\phi + C_3|t|^{\phi+\Delta_1} + \dots \quad (1.3)$$

$$(\rho_L - \rho_V) = B_0|t|^\beta + B_1|t|^{\beta+\Delta_1} + B_2|t|^{\beta+2\Delta_1} + \dots \quad (1.4)$$

los C_i y los B_i son coeficientes o también llamados amplitudes de correlación, los cuales se pueden determinar mediante un procedimiento recursivo. Además, β y Δ_1 es un exponente crítico y un exponente de salto o perturbación $\Delta_1 = 0,5$. El primer valor numérico del exponente crítico fue 0.36, luego se obtuvo un valor de 0.3, y otros más. Así también hay variantes del valor numérico usado para Δ_1 , el cual ha sido 0.5 o 0.54 y otros valores numéricos más [8, 9].

En general aún no hay una metodología que permita estimar con alta precisión los valores numéricos de la presión, temperatura y densidad críticas de fluidos simples y complejos, sin necesidad de recurrir a un proceso recursivo largo.

2. CONCEPTOS FUNDAMENTALES

1. *Teoría de van der Waals*

En el transcurso de los milenios, la humanidad ha estado interesada en descubrir sobre las anomalías físicas que se presentan en su camino, preguntándose esencialmente cómo funciona todo.

Gracias a las evidencias que ha plasmado el ser humano a lo largo de su historia de conocimiento, durante los siglos XVII y XVIII las innovaciones tecnológicas iban revolucionando la industria, provocando estudios científicos para su mejor comprensión y progreso, hablando específicamente del estudio de los gases.

Brillantes científicos de aquella época realizaron descubrimientos de gran relevancia, tal es el caso de Robert Boyle y Joseph-Louis Gay-Lussac, que en base a sus experimentos en fluidos lograron obtener aproximaciones para determinar el comportamiento de algunos gases, aportando relaciones matemáticas que describían fenómenos físicos como la presión o temperatura, dando lugar así a las primeras ecuaciones de estado.

Ecuación de estado

Un sistema termodinámico puede ser descrito mediante dos o más variables independientes X_1, X_2, \dots, X_n la forma analítica de la función dependerá de la sustancia de estudio [22].

$$\theta = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (2.1)$$

Existen múltiples ecuaciones que representan distintos sistemas de fluidos, para el caso de los gases reales Garcia-Colin L. (1976) menciona que "independientemente de su naturaleza y temperatura, tienden a obedecer a presiones muy bajas una relación universal"(p. 33).

Por lo que aparece la primera ecuación para un gas ideal

$$PV = nRT \quad (2.2)$$

Este sistema está compuesto de partículas o moléculas que se consideran como masas puntuales, ocupan todo el volumen del medio y no hay interacciones entre estas partículas, donde P es la presión, V el volumen, T la temperatura, n el número de moles y R la constante de los gases.

Ecuación de van der Waals

A diferencia de la ecuación (2.2) que hace referencia a la composición de gases de naturaleza idealizada, el holandés Johannes Diderik van der Waals considero que las teorías propuestas sobre gases se encontraban inconclusas, por lo que en 1873 postuló el desarrollo de una teoría, basándose en que las moléculas ocupan espacio y ejercen atracciones entre estas, por lo que modifíco la Ley Boyle y Gay-Lussac considerando así el tamaño finito para explicar las propiedades físicas de los gases en la región de coexistencia liquido-vapor, a través de lo que él propone son las fuerzas intermoleculares.

Estas fuerzas son de corto alcance, pero aparecen en toda la superficie de contacto entre la interacción de átomos o moléculas, la ecuación (2.3) propuesta por Waals agrega dos propiedades a considerar, la primera es "a" una medida que cuantifica la fuerza de cohesión y la interacción atractiva de la sustancia, y la segunda es "b" que cuantifica el volumen excluido y hace corrección al volumen total del sistema [22].

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (2.3)$$

Desarrollamos a (2.3) e igualamos a cero se tiene la siguiente expresión

$$PV^3 - V^2(Pb + RT) + aV - ab = 0 \quad (2.4)$$

Si la temperatura es constante la ecuación anterior presenta 3 raíces (reales o imaginarias) interceptadas en los puntos en la línea P constante como se muestra en la Figura 2.1.

A temperaturas bajas las 3 raíces son reales, pero cuando aumenta la temperatura solo existe una raíz real en el intervalo de presiones hasta llegar a un valor de $T = T_c$, lo cual, la ecuación (2.3) presenta un punto crítico, que es un punto de inflexión en la isoterma crítica [22].

La presión crítica, el volumen y la temperatura críticos pueden ser escritas en términos de "a" y "b", para lograr esto se despeja a P de la ecuación (2.4)

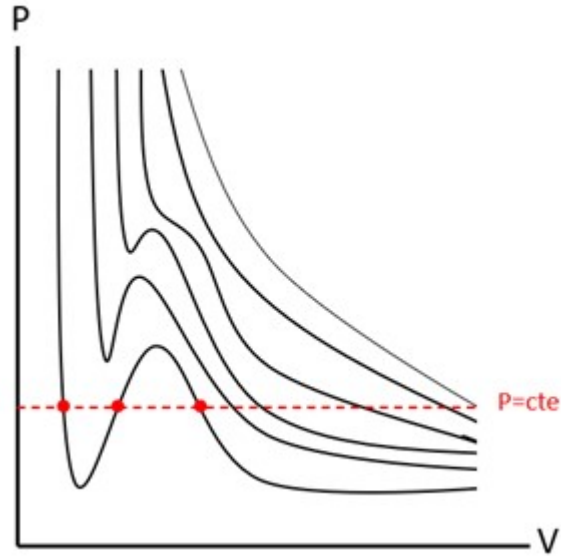


Fig. 2.1: Isothermas (ilustración adaptada de [22])

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (2.5)$$

El punto crítico esta dado por las condiciones

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (2.6)$$

Derivando (2.5) e igualando a cero

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = -\frac{RT_c}{(V_c-b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \quad (2.7)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0 \quad (2.8)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones para obtener V_c y T_c tenemos que

$$V_c = 3b \quad (2.9)$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR} \quad (2.10)$$

Sustituyendo estos resultados a la ecuación (2.5)

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (2.11)$$

Ecuación reducida

Una ecuación de estado puede describirse de manera adimensional con las expresiones de P_c , V_c y T_c que correspondería a un estado reducido de condiciones, de esta manera se definen las variables reducidas de cualquier sistema de estudio, adquiriendo así una forma universal.

$$P^* = \frac{P}{P_c}, \quad V^* = \frac{V}{V_c}, \quad T^* = \frac{T}{T_c} \quad (2.12)$$

Si se introducen los términos de P^* , V^* , T^* en la ecuación (2.3), y acomodando algebraicamente se obtiene

$$\left(P^* + \frac{3}{(V^*)^2} \right) (3V^* - 1) = 8T^* \quad (2.13)$$

La ecuación de van der Waals reducida, en esta expresión desaparecen las constantes "a" y "b", por lo que esta ecuación es aplicable a todos aquellos gases que tengan un comportamiento de forma similar y si los valores de P^* , V^* y T^* son los mismos, se dice que los gases están en estados correspondientes, a este hecho se le denominó la *ley de estados correspondientes* [23].

Ley de los diámetros rectilíneos

Los métodos experimentales usados por los científicos en el siglo XIX, eran un requisito necesario para obtener algunos parámetros de las variables de presión, volumen y temperatura críticos de ciertos compuestos o sustancias, los inicios en el desarrollo de estas mediciones estuvieron a cargo del barón Charles Cagniard de la Tour en 1822 y posteriormente del científico Thomas Andrews, más tarde van der Waals definiría con el principio de estados correspondientes los concepto de punto crítico y variables reducidas.

El interés de la comunidad científica se vio rápidamente atraída por la determinación de propiedades termodinámicas en la región de líquido-vapor, esto al confrontar la continuidad de estados y la indistinción en la condición supercrítica; sobre toda esta polémica, resalto el físico francés Louis Paul Cailletet quien no se centró en la teoría envuelta del tema, si no, en una implementación de las técnicas experimentales. El desarrollo de mejores instrumentos de medición lo llevo a estudiar fenómenos químicos y posteriormente la compresibilidad de gases y líquidos, a través de sus estudios sobre licuefacción en la École Normale Supérieure en Francia, Cailletet conoce al físico Émile Ovide Joseph Mathias.

Ambos compartían el criterio de la noción de no continuidad de estados, por lo que en 1886 empezaron sus investigaciones sobre las densidades de gases licuados, teniendo como objetivo estudiar el principio de estados correspondientes, diseñando así algunos artefactos para sus experimentaciones. Tras su primer informe, Cailletet y Mathias mostraron sus resultados y mencionaron por primera vez una ecuación, con la posibilidad de determinar la densidad y temperatura en el punto crítico a partir de las representaciones graficas de las densidades del líquido y vapor de los sistemas que estudiaron [24].

$$\frac{1}{2}(\rho_L + \rho_V) = \rho_o + \alpha T \quad (2.14)$$

Donde ρ_o es la densidad media, α coeficiente angular, ρ_L la densidad en estado líquido, ρ_V la densidad en estado vapor, T es la temperatura del sistema.

Concluyeron que la intersección de la línea recta con la proyección de unión del perfil de las curvas de densidades les brindaba una estimación del valor de la densidad crítica (Figura 2.2).

$$\rho_C = \rho_o + \alpha T_C \quad (2.15)$$

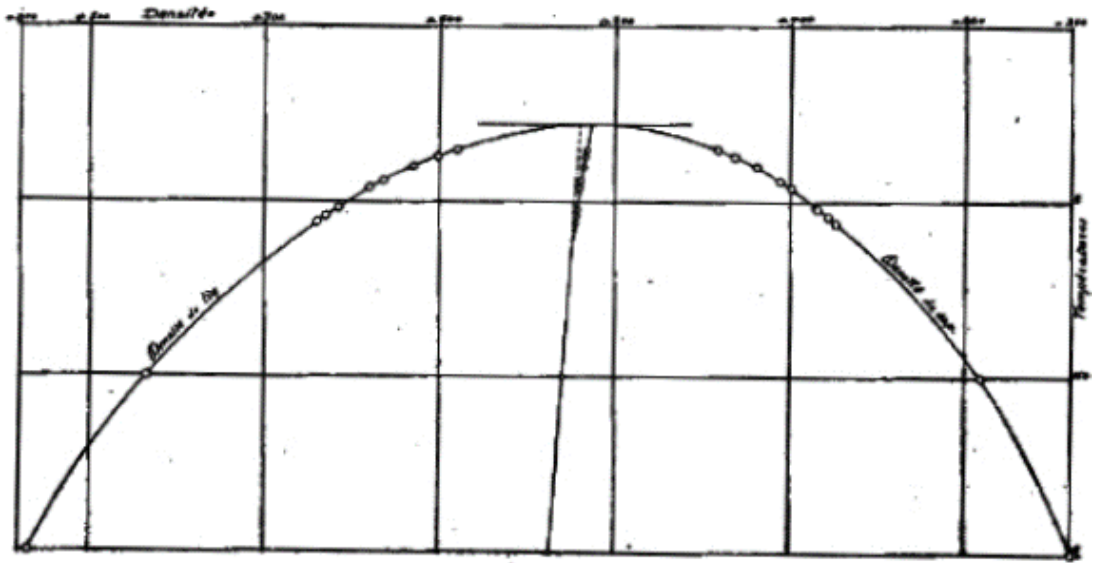


Fig. 2.2: Representación gráfica del diámetro rectilíneo para dióxido de azufre (imagen obtenida de [24])

2. Teoría de Grupo de Renormalización

Transiciones de Orden

Conforme avanzaban los estudios y experimentos, a varios científicos de la época les fue interesando el estudio de la materia en sus diferentes estados de agregación, como el sólido o líquido de diversas sustancias, pero lo intrigante era cuando cambiaban de un estado a otro por medio de una fase, y esto modificaba las propiedades del sistema.

Las transiciones de fases más comunes que se encuentran en una sustancia son evaporación, fusión y sublimación, estas pueden clasificarse analíticamente según la continuidad en las derivadas del potencial termodinámico de Gibbs (G) o Energía libre de Helmholtz (A) los cuales Huang, Kerson (1987) "son útiles para determinar el estado de equilibrio de un sistema que no está aislado" (p.22).

$$G = A + VP \quad (2.16)$$

$$A = U - ST \quad (2.17)$$

Teorema 1: *Para un sistema que mantiene temperatura y presión constantes, el potencial de Gibbs nunca aumenta [25].*

$$dG = -SdT + VdP \quad (2.18)$$

En el momento en que ocurren cambios no continuos en la entropía (S) y volumen (V) del sistema, las primeras derivadas del potencial termodinámico de Gibbs son discontinuas (2.19), a este hecho se le conoce como **transición de primer orden**. Pero si en el sistema, tanto la entropía como el volumen se mantienen de forma continua indicando que las primeras derivadas también lo son, esto modifica que otras propiedades del sistema asociadas a las segundas derivadas sean discontinuas (2.20), por lo cual se le denomina **transición de segundo orden** [26].

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (2.19)$$

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P, \quad \kappa = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T, \quad \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right) \quad (2.20)$$

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Al considerar un sistema donde un gas en mezcla con un líquido comienza a interactuar, después de un determinado tiempo llegan a un equilibrio termodinámico donde la presión y temperatura se mantienen constantes, a lo que el sistema puede absorber o ceder cierta cantidad de energía, esto se conoce como **calor latente** "q" (transición de primer orden) [27].

Para determina la condición de equilibrio de fase se pueden tomar dos magnitudes, ya sea la temperatura, la presión o el potencial químico. Partiendo del potencial termodinámico de Gibbs (2.18)

$$G_1(P, T) = G_2(P, T) \quad (2.21)$$

$$\left(\frac{\partial(G_2 - G_1)}{\partial P} \right)_T = V_2 - V_1 \quad , \quad \left(\frac{\partial(G_2 - G_1)}{\partial T} \right)_P = -(S_2 - S_1) \quad (2.22)$$

Dividiendo las dos relaciones anteriores

$$\frac{\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T} = - \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (2.23)$$

Donde P y T son parte de G como función, se tiene la siguiente relación

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{\Delta G} \left(\frac{\partial P}{\partial \Delta G} \right)_T = -1 \quad (2.24)$$

$$\frac{\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T} = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\Delta G} \quad (2.25)$$

Bajo la condición de equilibrio "G" se mantiene fija en el valor de cero, entonces la derivada de la presión con respecto a la temperatura

$$\frac{dP}{dT} = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\Delta G=0} \quad (2.26)$$

Reacomodando y sustituyendo con (2.23), (2.25) y (2.26)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (2.27)$$

Además, "q" calor latente se define como

$$q = T\Delta S \quad (2.28)$$

Por lo que se obtiene una de las expresiones de la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T\Delta V} \quad (2.29)$$

Menciona L. D. Landau, E. M. Lifshitz. (1950) que la ecuación anterior "determina la variación de la presión de las fases que se encuentran en equilibrio al variar la temperatura" (p.318).

Ahora tómense dos casos en particular, donde la ecuación anterior corresponde al equilibrio de un líquido con su vapor, en la mayor parte de los casos el volumen del gas es mucho mayor que el volumen del líquido. Por lo que puede considerarse el primer caso en que $V_2 > V_1$ y expresando su volumen en función de la presión y temperatura $V_2 = T/P$ la ecuación (1.29) queda de la siguiente manera

$$\frac{dP}{dT} = \frac{qP}{T^2} \quad (2.30)$$

Para el segundo caso, considere que el $V_1 > V_2$, hay más cantidad de volumen condensando que de volumen de gas, y considerando $V_1 = T/P$, la ecuación (1.29) toma la forma de

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{qP}{T^2} \quad (2.31)$$

Exponentes críticos

Un aspecto relevante para las sustancias que se encuentran en las proximidades de una transición de fase, es que el comportamiento de ciertas propiedades del sistema se pueden llegar a representar mediante los **exponentes críticos**, los cuales Huang, Kerson. (1987) "describen la naturaleza de las singularidades en varias cantidades medibles en el punto crítico" (p. 396).

Estas singularidades son magnitudes físicas conocidas de diversas formas, como la capacidad calorífica, el parámetro de orden o la susceptibilidad (véase Figura 2.3) estas dependen de una cantidad llamada temperatura reducida t , la cual estará relacionada a una función de potencia en las cercanías de la temperatura crítica.

$$t = \frac{T - T_C}{T_C} \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} \text{Heat capacity:} & \quad C \sim |t|^{-\alpha} \\ \text{Order parameter:} & \quad M \sim |t|^\beta \\ \text{Susceptibility:} & \quad \chi \sim |t|^{-\gamma} \\ \text{Equation of state (} t = 0 \text{):} & \quad M \sim H^{1/\delta} \end{aligned}$$

<i>Exponent</i>	<i>TH</i>	<i>EXPT</i>	<i>MFT</i>	<i>ISING2</i>	<i>ISING3</i>	<i>HEIS3</i>
α		0-0.14	0	0	0.12	-0.14
β		0.32-0.39	1/2	1/8	0.31	0.3
γ		1.3-1.4	1	7/4	1.25	1.4
δ		4-5	3	15	5	
ν		0.6-0.7	1/2	1	0.64	0.7
η		0.05	0	1/4	0.05	0.04
$\alpha + 2\beta + \gamma$	2	2.00 ± 0.01	2	2	2	2
$(\beta\delta - \gamma)/\beta$	1	0.93 ± 0.08	1	1	1	
$(2 - \eta)\nu/\gamma$	1	1.02 ± 0.05	1	1	1	1
$(2 - \alpha)/\nu d$	1		4/d	1	1	1

^aTH, theoretical values (from scaling laws); EXPT, experimental values (from a variety of systems); MFT, mean field theory; ISING d , Ising model in d dimension; HEIS3, classical Heisenberg model, $d = 3$.

Fig. 2.3: Magnitudes escalares de exponentes críticos de diversos modelos matemáticos (tabla obtenida de [25])

Un aspecto relevante del sistema es la región crítica en el que se encuentra abordado, debido a que presenta dos características importantes que es la **universalidad** y la **escala** las cuales permiten ayudar a describir mejor el comportamiento del punto crítico.

Derivado de que las fluctuaciones que hay en el sistema son de mayor alcance que del potencial de interacción, los detalles microscópicos dejan de ser relevantes, por lo que se presenta una misma dimensionalidad espacial. La hipótesis de escala para Huang, Kerson. (1987) es que "el valor de una cantidad con dimensión debe expresarse en términos de unidad estándar de longitud, y cambia cuando cambia ese estándar. Así, una cantidad adimensional será invariante; otros cambiarán según sus dimensiones" (p. 399-400).

Aceptando esta hipótesis surgen diversas leyes de escala dependiendo de las funciones termodinámicas, donde la única característica del sistema cerca del punto crítico es la longitud de correlación ξ , que es el tamaño mínimo que se puede alcanzar sin tener cambios en el sistema, para un gas dependerá de la temperatura y la presión.

Campo medio de Landau

La concepción de esta teoría se debió a las irregularidades teóricas y experimentales que existían sobre los sistemas magnéticos, así como los fluidos, en 1937 el físico soviético Lev D. Landau logro de cierta manera integrar estos marcos mediante la **Teoría de Campo Medio** la cual postula que, en la vecindad de una transición de fase, el comportamiento del sistema puede ser descrito mediante el desarrollo de la energía libre en una serie de potencias del parámetro de orden [28].

Su estudio principalmente se concentró en las transiciones de segundo orden, tal como menciona R. K. Pathria. (1996) “en el sentido de las segundas derivadas de la energía libre, es decir, el calor específico y la susceptibilidad magnética (o compresibilidad isotérmica, en el caso de los fluidos), muestran una divergencia” (p. 341).

Además, la simetría fue una importancia fundamental en su trabajo, donde el enfoque fenomenológico radica en cantidades macroscópicas, la cual también aplica a un amplio campo de sistemas independientemente de su estructura microscópica, pero por otro lado, la teoría de Landau no es totalmente confiable cuantitativamente y predice un grado demasiado alto de universalidad, donde actualmente existen muchas clases de universalidad diferentes, cada una definida por los parámetros “ d ” la dimensión y “ n ” el número de componentes internos [28].

En esos años varios científicos propusieron modelos matemáticos para brindar un mejor soporte al estudio de sistemas ferromagnéticos y fluidos en general, de los cuales el modelo más destacado fue creado por los físicos Wilhelm Lenz y Ernst Ising, nombrado como **Modelo Ising** (1923) el cual, consiste en una red de átomos constituidos por una base de vectores de spin, donde presentan dos configuraciones (alineado y antialineado), y la interacción entre ellos es de corto alcance. Así como argumenta R. K. Pathria. (1996) “Nos ayuda a desarrollar técnicas matemáticas para tratar redes en dimensiones superiores, lo cual es esencial para comprender el comportamiento crítico de una variedad de sistemas físicos que se encuentran en la naturaleza” (p. 367). Desafortunadamente tanto la teoría de Landau como el modelo Ising no funcionaban completamente ya que arrojaban datos de escalamiento no comprensibles en los puntos críticos, aun había fallas tanto cuantitativas como analíticas, pero eso a su vez aumenta la curiosidad de los científicos de la época en mejorar estas entidades matemáticas.

Grupo de renormalización

Aún faltaba una teoría que en el proceso no se desmoronara y que a su vez, lograra explicar la física de sistemas con enormes cantidades de partículas o átomos, por lo que tiempo después llega la **teoría de grupo de renormalización**, el cual es un método matemático para abordar problemas físicos con gran cantidad de grados de libertad, donde incluye la teoría relativista de campos cuánticos o los fenómenos críticos.

En el año de 1971 el físico teórico Kenneth G. Wilson cambio totalmente ese panorama, aplicando el grupo de renormalización a las escalas de longitud, tal como explica Wilson K. (1983). “El enfoque del grupo de renormalización consiste en integrar las fluctuaciones en secuencia, comenzando con las fluctuaciones a escala atómica y luego pasando a escalas sucesivamente mayores hasta que se hayan promediado las fluctuaciones en todas las escalas” (p. 584). Lo que prácticamente hizo fue realizar promedios estadísticos de las fluctuaciones térmicas en todas las escalas de tamaño.

Por lo que genero una explicación de la universalidad del comportamiento crítico para diferentes tipos de sistemas a niveles cuánticos, las transiciones liquido-gas, transiciones magnéticas, transiciones de aleaciones etc. Muestran experimentalmente los mismos exponentes críticos [29].

Años después hubo transformaciones en el grupo de renormalización, por lo que también hubo varios involucrados en esos procesos y uno relevante fue el físico alemán Franz J. Wegner que en 1976 modifico parte del modelo de grupo de renormalización. El concepto de Wegner se basa en la simetría y la escala, la cual busca que las propiedades del sistema a una gran escala sean invariantes bajo ciertas transformaciones, lo que permite estudiar los sistemas críticos y las transiciones de fase independientemente de la escala en la que se esté estudiando.

Además, Wegner F. (1972) menciona que “una forma linealizada de las ecuaciones del grupo de renormalización conduce a leyes de escalamiento para fenómenos críticos” (p. 4530). A partir de la cual se desprende una expresión relevante para el cálculo de los exponentes críticos.

$$\rho_{\pm} = \rho_C + C_1 |t|^{\psi} + C_2 |t| + C_3 |t|^{\psi+\Delta_1} + \dots \pm \frac{1}{2} (B_0 |t|^{\beta} + B_1 |t|^{\beta+\Delta_1} + \dots) \quad (2.33)$$

La cual puede reducirse a

$$\rho_{\pm} = \rho_C + C_2 |t| \pm \frac{1}{2} (B_0 |t|^{\beta} + B_1 |t|^{\beta+\Delta_1}) \quad (2.34)$$

$$t = 1 - \frac{T}{T_C} \quad (2.35)$$

donde ρ_- y ρ_+ son las densidades del equilibrio en fase vapor y fase líquida, respectivamente. Los C_i y los B_i son coeficientes o también llamados amplitudes de correlación. Además, β y Δ_1 son el exponente crítico y un exponente de salto o perturbación el cual toma el valor numérico de 0.5 según la teoría de grupo de renormalización.

Dando lugar a la **ley de escalamiento** para el modelo de grupo de renormalización de Wegner

$$\rho_L - \rho_V = B(T - T_C)^{\beta} \quad (2.36)$$

donde B es una constante de ajuste, ρ_L y ρ_V son las densidades del líquido y de vapor, ρ_C es la densidad crítica, T_C es la temperatura crítica y T es la temperatura del sistema.

Para el cálculo del exponente crítico β , se usa la ecuación (2.34) con el objetivo de conocer los distintos resultados que arroja la expresión, se considera primero hasta el tercer término y posteriormente el cuarto término, como se muestra enseguida.

Tercer término.

$$\rho_{\pm} = \rho_C + C_2 |t| \pm \frac{1}{2} (B_0 |t|^{\beta}) \quad (2.37)$$

$$\pm |t|^{\beta} = \left[\frac{2}{B_0} \right] [\rho_C + C_2 |t| - \rho_{\pm}] \quad (2.38)$$

Tenemos dos casos, el primero para la densidad en fase liquida

$$\beta_+ = \log_{|t|} \left(\left[\frac{2}{B_0} \right] [-\rho_C - C_2 | t | + \rho_+] \right) \quad (2.39)$$

El segundo caso para la densidad en fase de vapor

$$\beta_- = \log_{|t|} \left(\left[\frac{2}{B_0} \right] [\rho_C + C_2 | t | - \rho_-] \right) \quad (2.40)$$

Cuarto termino.

$$\rho_{\pm} = \rho_C + C_2 | t | \pm \frac{1}{2} [(B_0 + B_1 | t |^{\Delta_1}) (| t |^{\beta})] \quad (2.41)$$

$$\pm | t |^{\beta} = \left[\frac{2}{B_0 + B_1 | t |^{\Delta_1}} \right] [\rho_C + C_2 | t | - \rho_{\pm}] \quad (2.42)$$

De igual manera dos casos, para la densidad en fase liquida

$$\beta_+ = \log_{|t|} \left(\left[\frac{2}{B_0 + B_1 | t |^{\Delta_1}} \right] [-\rho_C - C_2 | t | + \rho_+] \right) \quad (2.43)$$

Para la densidad en fase de vapor

$$\beta_- = \log_{|t|} \left(\left[\frac{2}{B_0 + B_1 | t |^{\Delta_1}} \right] [\rho_C + C_2 | t | - \rho_-] \right) \quad (2.44)$$

3. METODOLOGÍA DE LA SIMULACIÓN

1. *Mecánica Estadística*

En el estudio del manejo de grandes cantidades de partículas, hay una rama de la física que específicamente se encarga de esto y se trata de la **mecánica estadística**, la cual, permite conectar el comportamiento microscópicos de un sistema con las propiedades termodinámicas que lo rigen, tal y como menciona Chandler D. (1944). “sí un observable de un sistema de muchas partículas puede especificarse mediante un pequeño número de otras propiedades macroscópicas, asumimos que el observable puede describirse mediante mecánica estadística” (p. 55).

El marco esencial de la mecánica estadística está en la base que lo conforma, llamado como espacio fase, este contendrá las coordenadas \mathbf{r}_i y los momentos \mathbf{p}_i de las partículas i . Cada punto del espacio caracteriza al estado microscópico y el flujo temporal será determinado por las ecuaciones de movimiento de Newton, proporcionando así condiciones iniciales [31].

$$(r^N, p^N) = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \quad (3.1)$$

Un concepto básico es que si durante las interacciones de las partículas, si se espera lo suficiente, el sistema puede pasar por todos los estados microscópicos disponibles, dada la configuración a la que se someta o se restrinja. Al tener muchos cuerpos en el sistema, las trayectorias pueden ser controladas por algunas variables, como la energía total E , el número de partículas N , el volumen V .

Estas variables pueden estar relacionadas a un término relevante para distinguir o diferenciar ciertos sistemas, a lo que se conoce como un ensamble, el cual, sería un conjunto de todos

los microestados posibles o coherentes con las características macroscópicas del sistema, estas características por supuesto son las propiedades termodinámicas del estudio que quiera realizarse.

Al contener demasiada información se realizan promedios que surgen de las mediciones hechas en un rango de tiempo largo, debido al flujo a través del espacio de estados, por lo que el promedio de tiempo se considera lo mismo que el promedio estadístico del ensamble. A este tipo de sistemas dinámicos se les conoce como ergódicos.

$$\langle E \rangle_{\text{tiempo}} = \langle E \rangle_{\text{ensamble}} \quad (3.2)$$

Algunos de estos ensambles, por ejemplo, son el **microcanónico**, que es el conjunto de todos los estados con energía total fija y el sistema se encuentra aislado. También está el **canónico**, en este la energía de los estados si puede variar y el sistema está cerrado, pero en contacto con un baño térmico.

$$\Omega(N, V, E) = \text{numero de microestados con } N, V, E$$

Potencial de Lenard-Jones

Uno de los modelos más utilizados para conocer la interacción a pares entre dos partículas es el conocido potencial intermolecular de Lennard-Jones, que fue propuesto en el año de 1924 por el matemático y profesor de física teórica John Edward Lennard-Jones, posteriormente en 1931 hizo la mención en uno de sus trabajos al realizar un estudio sobre la energía de cohesión, en varias moléculas como el argón [32].

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.3)$$

La ecuación anterior describe la energía potencial de interacción entre dos partículas en función de la distancia que las separa, la cual, a su vez esta contiene dos términos que representan las fuerzas atractivas de largo alcance $\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6$ y las fuerzas repulsivas de corto alcance $\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12}$.

Donde r_{ij} es la distancia escalar entre la partícula i y la partícula j , σ diámetro efectivo de las partículas y ϵ la profundidad del pozo de potencial.

Actualmente este potencial es muy utilizado en el ámbito de la simulación computacional debido por su conveniencia al ser uno de los modelos más confiables si se cuenta con las condiciones apropiadas, y también porque puede llegar a describir el comportamiento de átomos, partículas, moléculas incluso llegar con cuerpos más grandes como proteínas complejas.

2. Simulación Computacional

Durante varias décadas del siglo XX la revolución de información fue en subida gracias a los avances científicos por la tecnología, uno de los más importantes fue el desarrollo de equipos informáticos.

Estos equipos ayudaron esencialmente a realizar tareas complejas de la sociedad, para hacerlas más eficientes y sencillas, hubo varios propósitos para estos, desde realizar textos hasta hacer cálculos matemáticos.

Para la década de 1970 varios personajes lograron realizar simulaciones computacionales para diversos propósitos académicos. Además, menciona Rapaport D. (2004) que “la simulación se basa en fundamentos teóricos básicos, pero intenta evitar gran parte de la aproximación normalmente asociada con la teoría, reemplazándola por un esfuerzo de cálculo más elaborado” (p. 2).

La relevancia de hacer simulaciones de diversos eventos es que requiere que todo el cálculo se reproduzca varias veces para asegurar un buen muestreo, si no se logra concretar este proceso adecuadamente, es complejo esperar resultados confiables del estudio.

Por lo que la simulación está basada tanto en teoría como en experimentación, aunque es más costosa en presupuesto y tiempo, ya que es necesario contar con las herramientas necesarias y esperar los resultados. En este contexto, el propósito de la simulación se logra cuando un modelo es plausible, capaz de reproducirse y predecir la observación experimental [33].

3. Dinámica Molecular

Existen muchas formulaciones derivadas de la simulación computacional, pero hay una a gran detalle que se encarga de calcular el equilibrio y las propiedades de un sistema que obedece a las leyes de la mecánica clásica, la cual se denomina **dinámica molecular**. La base está constituida principalmente de los resultados de Euler, Hamilton, Lagrange y Newton los cuales se encargaron de darle forma a la teoría de la mecánica analítica. Este tipo de simulación abarca dos formas, la primera para sistemas en equilibrio y la segunda para sistemas que no están en equilibrio.

Para medir una cantidad observable menciona Frenkel D., Smit B. (1996) “primero debemos poder expresar este observable en función de las posiciones y momentos de las partículas en los sistemas” (p. 64).

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (3.4)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = -\frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (3.5)$$

Para sistemas en equilibrio, aplica a los sistemas que se encuentran aislados, que tienen un número fijo de moléculas N y volumen V , manteniendo su energía E constante. Lo que se conoce como ensamble NVE y las posiciones de \mathbf{r}^N se obtienen al resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento de Newton

$$\mathbf{F}_i(t) = m \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = -\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (3.6)$$

Donde \mathbf{F}_i es la fuerza sobre i causada por las otras moléculas N , m es la masa molecular, además la ecuación está relacionada con una derivada parcial de la energía potencial intermolecular, al realizar una integración repetida durante miles de veces, esta produce trayectorias atómicas individuales de las cuales se pueden hacer promedios de tiempo, hasta que las propiedades del sistema no cambien, para que esto funcione el tiempo se discretiza en intervalos de ancho Δt a lo que conduce a distintos algoritmos de integración [35].

4. Algoritmo de integración

Un aspecto relevante de las simulaciones es que existen varios métodos para la resolución de las ecuaciones de movimiento clásicas, pero muy pocos son los que concretamente pueden integrar estas ecuaciones debido a que el cálculo más pesado es la evaluación de la fuerza, entonces cualquiera que sea el método de integración si este requiere un cálculo extra y más pasos de tiempo, entonces es innecesario. A lo cual Rapaport D. (2004) menciona unas conjeturas importantes “los criterios para elegir un método numérico se centran en la conservación de la energía y en la capacidad de reproducir ciertas correlaciones dependientes del tiempo y del espacio con un grado suficiente de precisión” (p. 60).

Una vez que se han calculado todas las fuerzas entre las partículas, se procede a integrar la ecuación de movimiento por lo que se utiliza un algoritmo, hay varios algoritmos diseñados de distintas maneras, pero el que se considera como el mejor es el llamado **algoritmo de Verlet** porque es simple y cumple con su propósito de producir trayectorias idénticas. Por lo que se utiliza una expansión de Taylor de la coordenada de una partícula alrededor del tiempo t

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{r} + \vartheta(\Delta t^4) \quad (3.7)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{r} + \vartheta(\Delta t^4) \quad (3.8)$$

Por lo que si se suman las ecuaciones anteriores se obtiene

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2 + \vartheta(\Delta t^4) \quad (3.9)$$

Donde Δt es el paso de tiempo, el algoritmo no utiliza la velocidad para calcular la nueva posición, pero se puede derivar la velocidad a partir del conocimiento de la trayectoria

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \vartheta(\Delta t^2) \quad (3.10)$$

Ya que se calculan las nuevas posiciones, las posiciones en el tiempo t se convierten en las antiguas, y las nuevas posiciones se convierten en las actuales y así sucesivamente, después de cada paso de tiempo, las velocidades se utilizan para calcular la energía cinética, se calculan las temperaturas, la energía potencial y la energía total, la cual debe conservarse. Siendo así todo este proceso hasta que se llegue al tiempo destinado de la simulación [35].

5. Configuración inicial

Cada sistema tiene su propósito de estudio, por lo que al elegir condiciones iniciales lo hace específico a los detalles como el seleccionar que tipo de fluido, escoger un ensamble, un potencial de interacción o los pasos de integración, entonces principalmente la condición inicial viene dada a como menciona Rapaport D. (2004) “Al elegir las coordenadas iniciales, el método habitual es colocar los átomos en los sitios de una red cuyo tamaño de celda unitaria se elige para garantizar una cobertura uniforme de la región de simulación” (p. 67).

Entonces prácticamente es escoger una red base en la que se colocaran las partículas, donde lo más importante es seleccionar la geometría de esta red, ya sean celosías cuadradas o triangulares (puede haber más tipos), además de asignar el tipo de dimensión de longitud, esto dependerá del objetivo del estudio.

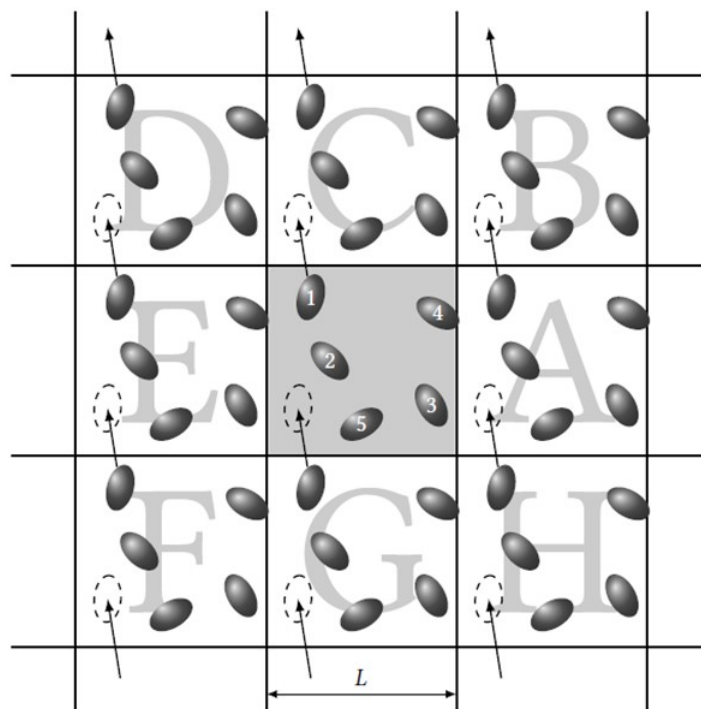


Fig. 3.1: Representación gráfica visual de la celda primaria y las celdas de imagen para un sistema bidimensional (imagen obtenida de [37])

Condiciones de borde periódicas

Aunado a la condición inicial hay otro tipo de requisito de alta relevancia, ya que en sistemas pequeños en donde solo contienen unos cientos o miles de partículas, predominan los efectos superficiales, lo cual proporciona información sobre las interacciones del fluido solamente en las paredes de la superficie, no sobre el fluido en general, para evitar esta circunstancia se utilizan condiciones de borde periódicas.

Esta condición consiste en tomar un volumen pequeño del fluido de interés, el cual se le llamara celda primaria, que será una representación del fluido en cuestión de materia, a su vez es rodeada de replicas exactas de sí misma y que se les denominara celdas de imagen. Estas celdas de imagen contienen el mismo número de átomos, el tamaño y la forma que la celda primaria (véase Figura 3.1).

La celda primaria será rodeada y replicada periódicamente en todas las direcciones, esto dependerá de las dimensiones del sistema, además la periodicidad se expandirá en las posiciones y momentos de las celdas de imagen, formando así una muestra macroscópica. Para conocer como es la relación de las posiciones y momentos de las partículas de las celdas de imagen con las partículas de la celda primaria, se le asigna un marco de referencia que incluye un vector de dimensión.

Debe aclararse que las celdas están separadas por límites abiertos esto para que las partículas y las celdas puedan entrar y salir libremente al interactuar, cabe mencionar que como cada celda de imagen contiene el mismo número de partículas que la celda primaria, al momento que una partícula de la celda primaria sale del borde entra una partícula de la celda de imagen simultáneamente y de manera opuesta a esta.

Por lo que en el transcurso de la simulación se almacenan las posiciones solo de las partículas de la celda primaria, para las posiciones de las celdas de imagen se calcula la posición de la partícula más el vector de dimensión de la celda [36].

6. Truncamiento del potencial

Una parte esencial de la dinámica molecular está implicada en el cálculo de la energía potencial de cualquier tipo de sistema, y más relevante aún, son las fuerzas que actúan en todas las partículas, pero hay un inconveniente en esto, y es que al realizar los cálculos de todas las interacciones se trata de un número infinito de términos, por lo que los cálculos se vuelven inalcanzables. Lo que se hace para resolver este asunto, es que se puede restringir la suma de todos los términos haciendo una aproximación.

Para cierta función de energía potencial de corto alcance, se toma una región del sistema que tiene la misma forma y tamaño de la caja de simulación, se hacen réplicas iguales de la región principal en todas las direcciones y se designa una distancia de interacción, en la cual cada partícula interactuara con las otras partículas más cercanas y cuyo centro se encuentra dentro de la distancia límite, a lo que más convencionalmente se le conoce como **radio de corte** " R_c ".

$$R_c \leq \frac{L}{2} \quad (3.11)$$

También menciona Allen M., Tildesley D. (1987) que "la mayor contribución al potencial y a las fuerzas proviene de los vecinos más cercanos y para las fuerzas de corto alcance se aplica un límite esférico"(p. 40). Por lo que prácticamente se designa una longitud de interacción para que el potencial se pare a ciertos valores y sea más viable el cálculo de las aproximaciones. Esta técnica es una consecuencia de las condiciones de borde periódicas y se le denomina **convención de mínima imagen** (véase Figura 3.2).

$$U_{Truncamiento}(r) = \begin{cases} U_{LJ}(r), & r < R_c \\ 0, & r > R_c \end{cases} \quad (3.12)$$

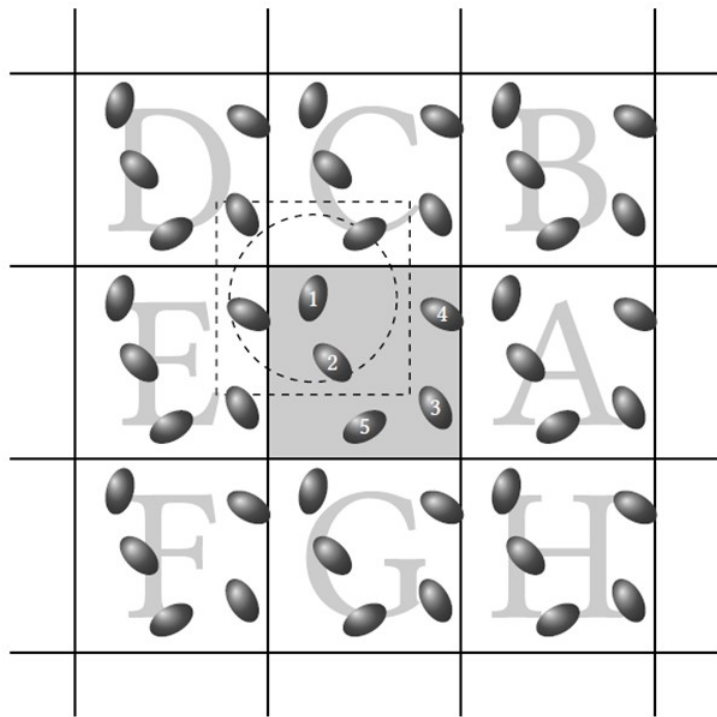


Fig. 3.2: Representación gráfica visual del límite esférico de la condición de mínima imagen (imagen obtenida de [37]).

7. Sumas de Ewald

Las interacciones de corto alcance son de gran relevancia, pero infortunadamente básicas, ya que no ofrecen un amplio margen de estudio para sistemas complejos, debido a que excluyen diversos problemas que involucran cargas eléctricas o dipolos (entre otros más), por tanto, las interacciones que abarcan todo el sistema para su análisis se les conoce como interacciones de largo alcance, las cuales no son truncadas.

Existen distintos métodos para los cálculos de las interacciones a largo alcance, uno de estos métodos es conocido como **Sumas de Ewald**, el cual, reorganiza las sumas de interacciones sobre imágenes periódicas del sistema e incorpora límites periódicos, esto debido a que las fuerzas de largo alcance no pueden truncarse sin caer en errores a la hora de simular.

Tal como menciona Rapaport D. (2004) el método de Ewald “puede aprovechar la estructura reticular periódica para reorganizar la expresión de la energía total en una forma que pueda evaluarse fácilmente” (p. 345). De esta forma, las sumas de Ewald eliminan las discontinuidades que surgen de las fuerzas truncadas, pero existe la posibilidad de afectar las propiedades del sistema conforme a la elección de las condiciones de contorno.

Ya que se escoge la matriz (cuadrangular, triangular, etc.) y que se replica en todas las direcciones, junto con las condiciones de contorno periódicas, debido a las interacciones de largo alcance, la energía del sistema contiene contribuciones de todas las réplicas ya que no hay ningún truncamiento, de modo que la energía total de interacción se expresa como

$$U_{qq} = \frac{1}{2} \sum_n \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_m} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|} \quad (3.13)$$

donde q_i es la carga del átomo i y L es la longitud del borde (se supone una región cúbica). La suma es sobre todos los vectores enteros \mathbf{n} , y el número primo indica que los términos

con $i = j$ se omiten cuando $|n| = 0$ se evita la autointeracción, pero los átomos interactúan con sus imágenes réplica [49].

La ecuación anterior se basa en reorganizar esta suma de réplicas en sumas sobre capas esféricas concéntricas, asumiendo neutralidad de carga $\sum_j q_j = 0$

$$U_{qq} = \sum_{i \leq i < j \leq N_m} q_i q_j \left[\sum_n \frac{erfc(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|} + \frac{1}{\pi L} \sum_{n \neq 0} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2}{\alpha^2 L^2} + \frac{2\pi i}{L} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_{ij}\right) \right] \\ + \frac{1}{2} \left[\sum_{n \neq 0} \left(\frac{erfc(\alpha L n)}{L n} + \frac{1}{\pi L n^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2}{\alpha^2 L^2}\right) \right) - \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \right] \sum_{j=1}^{N_m} q_j^2 + \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{j=1}^{N_m} q_j \mathbf{r}_j \right|^2 \quad (3.14)$$

Donde

$$erfc(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt \quad (3.15)$$

es la función de error complementaria. Hay varias derivaciones de la ecuación (3.14) la cual, puede desarrollarse agregando términos y factores para que sea condicionalmente convergente, las sumas reordenadas incluyen el parámetro α , donde su valor maximizara la precisión numérica, dando de esta manera la siguiente expresión

$$U_{qq} = \sum_{1 \leq i < j \leq N_m} \frac{q_i q_j erfc(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^{N_m} q_j^2 \\ + \frac{1}{2\pi L} \sum_{n \neq 1} \left[\frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2}{\alpha^2 L^2}\right) \left| \sum_{j=1}^{N_m} q_j \exp\left(\frac{2\pi i}{L} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j\right) \right|^2 \right] \quad (3.16)$$

Ahora los términos para el espacio real de la ecuación (3.16) son de corto alcance, por lo que se puede usar un corte esférico ($r_c < L/2$) junto con límites periódicos .

8. LAMMPS

LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) fue desarrollado en Sandia National Laboratories, en el Departamento de Energía de los Estados Unidos, y es un software de código abierto distribuido bajo los términos de la Licencia Pública GNU Versión 2 (GPLv2).

LAMMPS es un código clásico de dinámica molecular que se centra en el modelado de materiales, el cual, el propósito es hacer modelos de diversas colecciones de partículas en los estados sólido, líquido o gaseoso.

Los modelos pueden ser en 2 dimensiones o 3 dimensiones, con tamaños desde unas cuantas partículas hasta millones de partículas, además, estos modelos de sistemas van desde esferas sólidas pequeñas hasta llegar a polímeros complejos con varias estructuras.

La base de LAMMPS es integrar las ecuaciones de movimiento de Newton para un conjunto de partículas que interactúan, que en su mayoría son interacciones de corto alcance, asimismo pueden incluirse modelos de largo alcance.

Un aspecto interesante es que también está diseñado para ser fácil de modificar o ampliar con nuevas capacidades, tales como nuevos campos de fuerza, tipos de átomos, condiciones de contorno o diagnósticos [38].

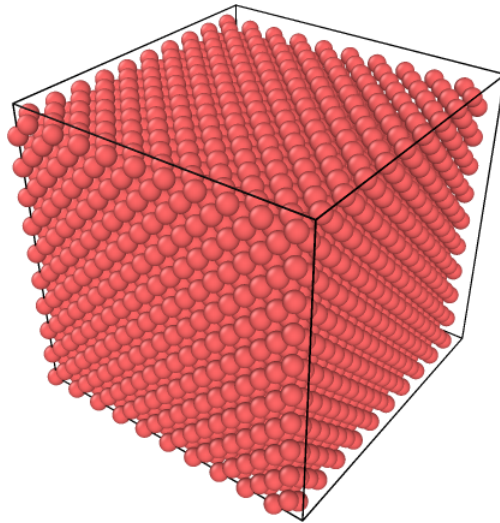


Fig. 3.3: Representación grafica visual de una caja de simulación en LAMMPS mediante el visualizador OVITO.

4. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

Conociendo el contexto de la teoría y como sea desarrollado el estudio de la materia en sus diversos estados durante los últimos siglos, ya se puede entrar más a detalle sobre aspectos relevantes y es que para este trabajo el sistema elegido es un fluido de Lennard-Jones, el método que se utilizara es una simulación de dinámica molecular en el software LAMMPS para generar un conjunto de cuerpos esféricos y obtener las densidades de coexistencia líquido-vapor a temperaturas cercanas al punto crítico; Esto nos arrojará resultados como presión, tensión superficial, o más a detalle algún exponente crítico.

1. *Perfil de densidad*

La simulación estará conformada por una caja central de dimensiones L , la cual contiene los cuerpos esféricos, se harán dos replicas vacías de la caja central (una a cada lado) con las mismas dimensiones solamente a lo largo de un eje (ya sea X , Y o Z), formando así un rectángulo como celda final de simulación, posteriormente el sistema evoluciona para emplear el método de la interfase explícita en la formación de una fase líquida y una fase de vapor, esto con la finalidad de analizar el comportamiento y las propiedades termodinámicas del sistema (véase Figura 4.1).

El propósito del **perfil de densidad** consiste en localizar si en el sistema existe la coexistencia de fases, esto se observaría al encontrar regiones de alta densidad así como regiones de baja densidad. Para determinar el perfil de densidad, el cálculo de las densidades del líquido y vapor se estiman a través de la ecuación (4.1), la clave consiste en dividir un ancho de tamaño δ en n rebanadas perpendiculares en la dirección de la interfase en este caso en la dirección z [39].

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho_L + \rho_V) - \frac{1}{2}(\rho_L - \rho_V) \tanh \left[\frac{2(z - z_0)}{\delta} \right] \quad (4.1)$$

donde $\rho(z)$ es el perfil de densidad, z_0 es la posición media de la interfase, ρ_L y ρ_V son las densidades del líquido y del vapor.

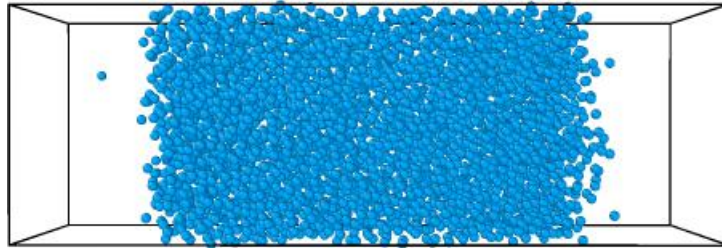


Fig. 4.1: Caja rectangular de simulación en LAMMPS, región de coexistencia de líquido-vapor.

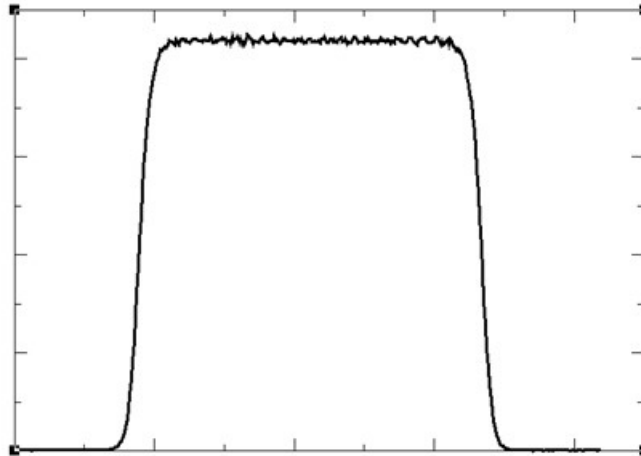


Fig. 4.2: Representación gráfica del perfil de densidad respecto a la caja de simulación, la región de densidad alta corresponde a la fase líquida y las dos regiones de densidad baja son correspondientes a la fase de vapor.

2. Tensión superficial

La tensión superficial se calcula a través de su definición mecánica que a continuación se escribe

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left[\langle P_{zz} \rangle - \frac{1}{2} \langle P_{xx} + P_{yy} \rangle \right] \quad (4.2)$$

$\langle P_{zz} \rangle$ es el promedio de la componente de la presión que es normal a la interfase y $\frac{1}{2} \langle P_{xx} + P_{yy} \rangle$ es la componente de la presión que es tangente a la interfase. L_z es la dimensión de la caja de simulación más larga, tomando en cuenta que la forma de la celda de simulación es un paralelepípedo. Las componentes de la presión se calculan usando el término virial, la expresión matemática que se sigue es la siguiente

$$VP_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N m_i (v_i)_\alpha (v_i)_\beta + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N (\mathbf{r}_{ij})_\alpha (\mathbf{f}_{ij})_\beta \quad (4.3)$$

donde m_i y v_i son las masas y velocidad de átomo i , \mathbf{r}_{ij} y \mathbf{F}_{ij} son la distancia y la fuerza entre los átomos i y j , respectivamente. N es el número de átomos y V es el volumen de la celda de simulación.

3. Punto crítico

Para cualquier sistema que este conformado por algún tipo de fluido y este interactúe en un estado líquido y a su vez en un estado de vapor, durante el proceso con las condiciones termodinámicas requeridas, se puede llegar a un punto donde no existe diferencia entre ambos estados, coexisten las fases, a este sitio se le denomina **punto crítico** [40].

Una de las maneras de estudiar el punto crítico es por medio de diagramas de equilibrio, tales diagramas pueden estar en distintas coordenadas, como (T^*, V^*) o (P^*, V^*) . Y estas figuras por lo general presentan una forma tipo de parábola inclinada, cabe mencionar que los diagramas se basan en los modelos teóricos, ya que en la práctica experimental es complejo llegar a esta forma en su totalidad (véase Figura 4.3).

Así mismo L. D. Landau, E. M. Lifshitz. (1950) mencionan que “Solo es posible hablar de dos fases cuando ambas existen simultáneamente, en contacto la una con la otra, es decir, cuando se encuentran sobre la curva de equilibrio” (p. 231).

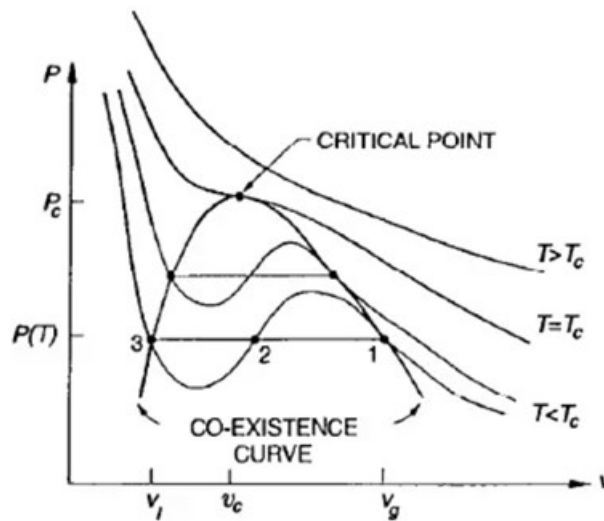


Fig. 4.3: Representación gráfica de la curva de coexistencia líquido-vapor (imagen obtenida de [41])

Un aspecto relevante es que el sistema al estar en las proximidades del punto crítico, las variables como volumen, temperatura, presión, etc. Presentan una cantidad crítica, la cual se detallará más adelante.

Densidad crítica

La densidad es una magnitud escalar que refiere a la cantidad de materia que hay en un determinado volumen, entonces para la densidad crítica sería ese valor de porción de materia que se encuentra en el espacio crítico. Para determinar la densidad crítica se usa la ley de diámetros rectilíneos, la cual está definida por la combinación de la ecuación (2.14) y (2.15)

$$\frac{1}{2}(\rho_L^* + \rho_V^*) = \rho_C^* + C(T^* - T_C^*) \quad (4.4)$$

Temperatura crítica

La temperatura es una manifestación estadística sobre la cantidad de energía que contiene un cuerpo expresado en forma de calor a sus exteriores. Por tanto, la temperatura crítica es el testimonio de energía de las partículas del sistema que interactúan en el punto crítico. Para estimar la temperatura crítica se usa la ley de escalamiento (2.36)

$$\rho_L^* - \rho_V^* = B(T^* - T_C^*)^\beta \quad (4.5)$$

Presión crítica

El módulo de la fuerza que actúa sobre una unidad de área se conoce como presión, de modo que la presión crítica es la magnitud de la energía ejercida en la coordenada de área crítica. La presión crítica P_C^* , se determina a través de los valores numéricos calculados cercanos al punto crítico. Particularmente, una vez determinada la temperatura crítica, la presión crítica se calcula a través de la ecuación de Clausius-Clapeyron, para el caso de $V_1 > V_2$, se tiene la ecuación (2.31)

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{qP}{T^2}$$

Al atender en las proximidades del punto crítico, se procede a integrar y resolver la ecuación anterior, quedando como

$$\ln |P_C^*| = A + \frac{B}{T_C^*} \quad (4.6)$$

De las ecuaciones (3.2), (3.3) y (3.4) se tiene que T^* es la temperatura, ρ_L^* la densidad de líquido y ρ_V^* la densidad de vapor del sistema, ρ_C^* es la densidad crítica, β un exponente crítico, P_C^* es la presión crítica, T_C^* es la temperatura crítica, A , B y C son constantes de ajuste.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presenta el producto final de las actividades realizadas, para el cálculo de los datos y gráficos que se obtuvieron sobre el estudio de la presión, densidad y temperatura críticas de fluidos de Lennard-Jones. Se calculan las tres propiedades termodinámicas mencionadas anteriormente como función del radio de corte.

Se comienza con escoger el ensamble de estudio, el rango de temperaturas y el radio de corte. En consecuencia, en el programa LAMMPS, se introduce la serie datos de inicio en el archivo *in.uno* donde principalmente se determina el tipo de simulación, las dimensiones de la caja, el tipo de partículas o átomos y las condiciones termodinámicas del sistema.

Posteriormente se corre la simulación y el programa arroja los archivos de salida que tienen la información de la presión de vapor, la tensión superficial o el perfil de densidad, en los que se encuentran los resultados de las simulaciones a diversas temperaturas. Para este punto ya se obtuvo la base de datos principal para seguir con los demás cálculos de las propiedades termodinámicas. Cabe mencionar que se realizaron diversas pruebas de las simulaciones, ya que se debe ingresar un rango adecuado de valores numéricos en algunos comandos, como la variable *timestep* que establece el tamaño del período de tiempo, el comando *run* que es el número especificado del período de tiempo, o el comando *thermo* que calcula e imprime la información termodinámica (temperatura, energía, presión, etc.) en un cierto intervalo de tiempo. Si no son elegidos acertadamente provoca que no se logren adecuadamente los perfiles que se buscan durante la simulación y, por tanto, los datos no sean confiables.

Datos de la simulación.

Se muestran los datos obtenidos a través de simulaciones de dinámica molecular a diversas temperaturas T^* , usando un radio de corte de $R_c = 2,5$ el rango de temperaturas reducidas que se consideró es de 0.6 a 1, donde ρ_V^* es la densidad del vapor, ρ_L^* la densidad del líquido, γ^* es la tensión superficial y P_V^* la presión de vapor, estas mismas propiedades termodinámicas están escritas en variables reducidas, ver Tabla 5.1.

ρ_V^*	T^*	ρ_L^*
0.2489	1.0	0.5580
0.0725	0.95	0.6225
0.0490	0.9	0.6635
0.0345	0.85	0.6975
0.0245	0.8	0.7280
0.0195	0.75	0.7525
0.0075	0.7	0.7745
0.0043	0.65	0.8120
0.0002	0.6	0.8360

Tab. 5.1: Datos de las distintas densidades en fase líquida y en fase de vapor a diferentes temperaturas.

En la Tabla 5.2 se muestran los datos obtenidos después de realizar simulaciones de dinámica molecular usando también un radio de corte de $R_c = 2,5$

T^*	γ^*
1.0	0.0422
0.95	0.1467
0.9	0.1983
0.85	0.3172
0.8	0.3692
0.75	0.4764
0.7	0.5751
0.65	0.6729
0.6	0.7610

Tab. 5.2: Datos de la tensión superficial a diferentes temperaturas.

T^*	P_V^*
1.0	0.0480
0.95	0.0453
0.9	0.0314
0.85	0.0214
0.8	0.0130
0.75	0.0089
0.7	0.0042
0.65	0.0023
0.6	0.0004

Tab. 5.3: Datos de la presión de vapor a diferentes temperaturas.

1. Perfil de densidad

Ya con los archivos de salida se procede al análisis del comportamiento de las propiedades termodinámicas por medio de los gráficos en el software XMGRACE, primero con el archivo “profileDensidad.dat” que contiene los datos de la densidad en su fase líquida y en su fase vapor, después se localiza y se determina el punto de cambio de estas dos fases. Estos puntos son clave esencial para el cálculo de la densidad crítica y temperatura crítica. El perfil de densidad tiene una gran relevancia en el estudio, ya que se encuentra la información sobre la distribución de las esferas a lo largo de la caja y cómo evolucionan con los pasos de tiempo. En secuencia también se analizan los archivos “Pvapor.dat” que contiene los datos de la presión de vapor y “SurfTension.dat” que tiene los datos de la tensión superficial de toda la simulación.

En la figura 5.1 se observa la distribución de partículas en la caja de simulación, se calcula la densidad del sistema a través del eje z , a diversas temperaturas reducidas en un rango de 0.6 a 1.1. En la parte elevada del perfil se nota la distribución en la fase líquida, mientras que en las partes descendentes se observa la fase en vapor.

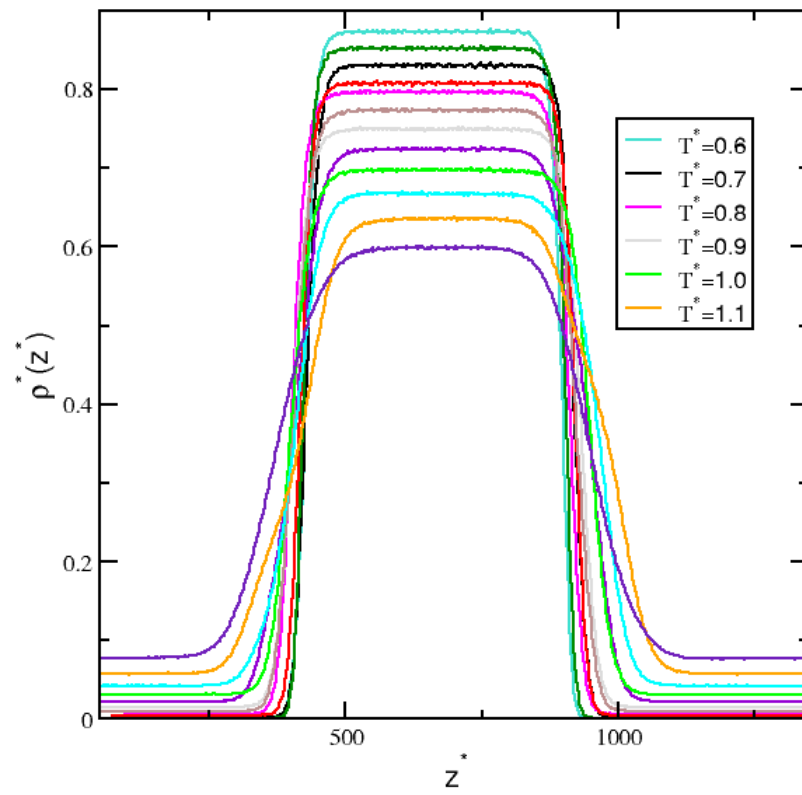


Fig. 5.1: Conjunto de perfil de densidad que corresponden a diferentes temperaturas, a lo largo del eje "z"

2. Densidades del equilibrio líquido-vapor

Al escoger los puntos de la densidad del vapor (parte izquierda) y de la densidad del líquido (parte derecha), se hace un gráfico, el cual, muestra el comportamiento de la densidad conforme varía la temperatura del sistema, este grafico es la curva de coexistencia líquido-vapor que se busca. De igual manera se hacen gráficos de presión de vapor contra temperatura y tensión superficial contra la temperatura reducida.

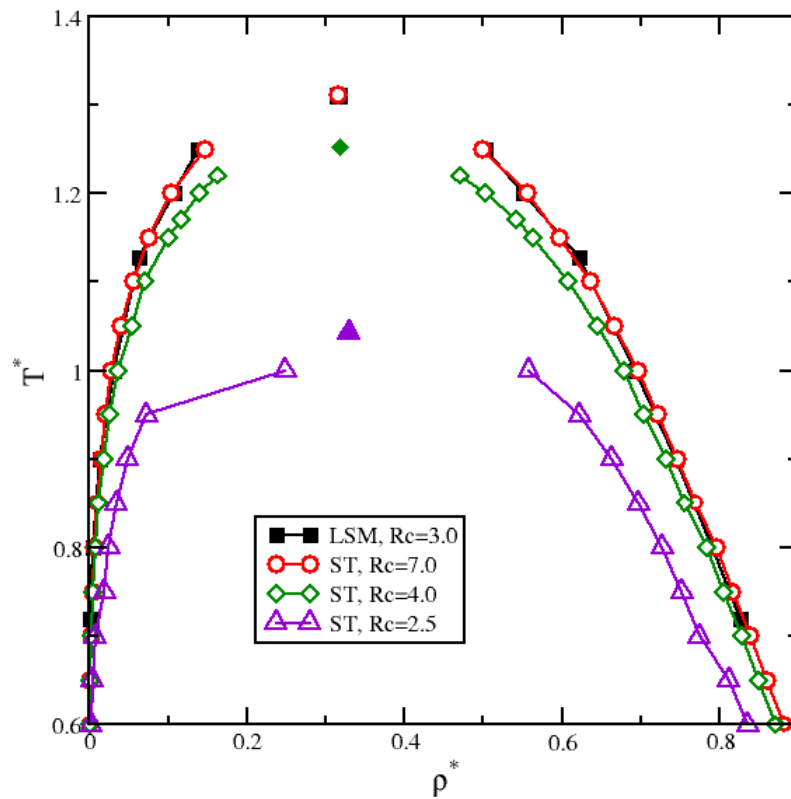


Fig. 5.2: Densidades del equilibrio líquido-vapor como función de la temperatura, variando el radio de corte.

En la figura 5.2 se observa que cuanto más grande es el radio de corte se obtiene una temperatura crítica más grande, es decir, al usar un radio de corte cada vez más grande se aumenta la cohesión entre los átomos lo que fomenta la fase líquida, al final se observa que se requiere una mayor temperatura para evaporar el líquido.

3. Tension superficial

La tensión superficial del fluido de Lennard-Jones se calcula a través de su expresión mecánica, que está escrita en función de las componentes normal y tangente de la presión.

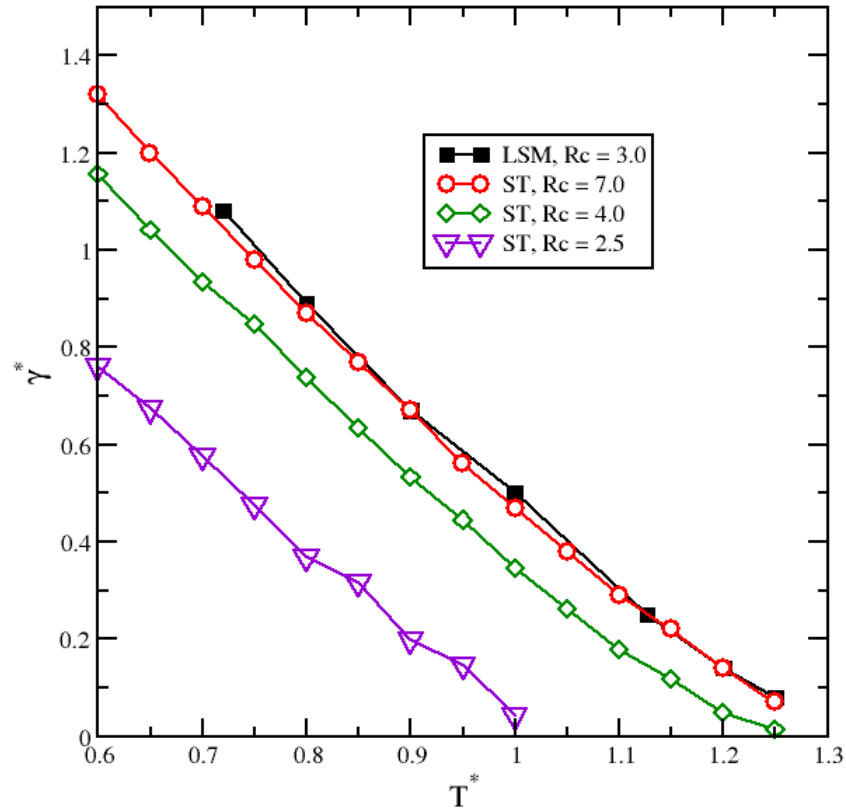


Fig. 5.3: Tensión superficial de fluidos de Lennard-Jones a diferentes radios corte como función de la temperatura.

La figura 5.3 muestra la tensión superficial de fluidos de Lennard-Jones variando el radio de corte. Es decir, se usa el potencial de Lennard-Jones y se trunca de manera que las propiedades termodinámicas de interés dependen del radio de corte. Se emplean los radios de corte adimensionales de 2.5, 4.0 y 7.0. También se incluye la curva de tensión superficial obtenida con el método de sumas de Ewald con el cual se toma en cuenta la interacción

completa, empleando un radio de corte en el espacio real de 3.0. De hecho, la interacción completa del potencial de Lennard-Jones se alcanza con un radio de corte adimensional de 7, se obtiene el mismo resultado al usar el método de sumas de Ewald. En ambos casos el tiempo de cómputo es grande, el cual se puede disminuir al implementar la lista de vecinos y el procedimiento llamado tiempo de paso múltiple (múltiple time step). La tensión superficial toma el valor de cero en la temperatura crítica, lo que indica que cuando el radio de corte usado crece, entonces la tensión superficial también lo hace. Es la tendencia que se observa en la figura 5.3.

4. Presión de vapor

La presión de vapor de fluidos de Lennard-Jones se calcula como función de la temperatura, fijando el radio de corte a valores numéricos 2.5, 4, 7, y de 3 usando el método de sumas de Ewald.

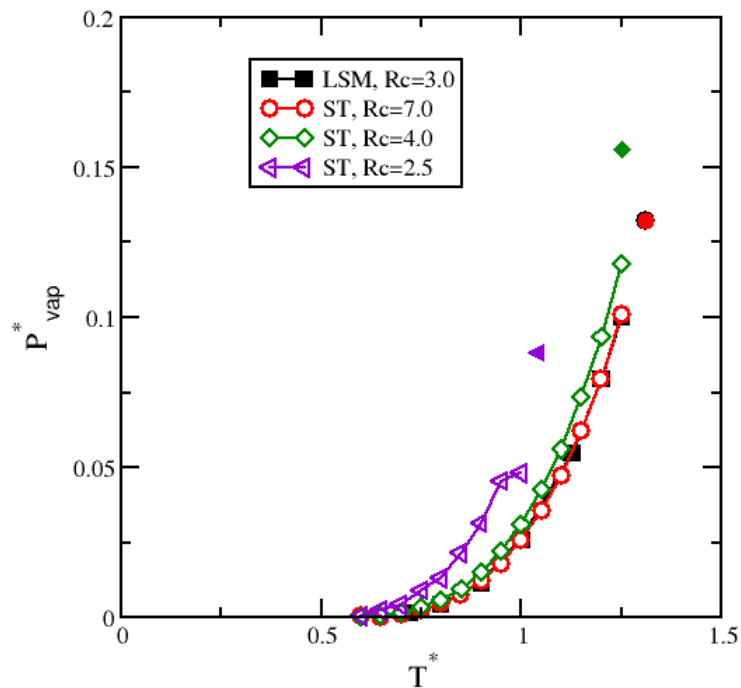


Fig. 5.4: Presión de vapor de fluidos de Lennard-Jones como función de la temperatura.

La componente de la presión que es normal a la interfase formada por la fase líquido y vapor, se identifica como la presión de vapor. Si el eje z es el eje normal a la interfase entonces la componente P_{zz} es la presión de vapor P_{vapor} .

5. Valores críticos

El procedimiento para calcular la temperatura y la densidad crítica se describe a continuación, después de calcular los datos de densidad contra temperatura se procede a calcular los valores críticos, se usan los cuatro valores de las densidades del equilibrio líquido-vapor que corresponden a los valores más altos de temperatura, y se lleva a cabo un procedimiento recursivo para ajustar los valores óptimos de las constantes Bi , y con ello se obtienen la densidad y la temperatura críticas usando la ley de escalamiento y el método de diámetros rectilíneos, respectivamente. Contando ya con los valores críticos del sistema, se continúa con la operación para obtener el exponente crítico por lo que se hace uso de las ecuaciones (2.39), (2.40), (2.43) y (2.44) a distintas temperaturas.

Por último, se realiza el cálculo de la presión crítica a través de la ecuación (4.6) y toma los valores de la presión de vapor con las distintas temperaturas.

En la tabla 5.4 se pueden apreciar los valores correspondientes a las densidades, temperaturas y presiones críticas a distintos radios de corte, se observa que los datos que se obtuvieron (final de la tabla) corresponden de buena manera a los diversos resultados de la literatura, esto da a entender que tanto las simulaciones como los cálculos, arrojan amables cifras de información con gran éxito, las cuales, expresan numéricamente el comportamiento del sistema tal como predice la teoría en las proximidades del punto crítico.

Tab. 5.4: Temperatura, presión y densidad críticas del fluido Lennard-Jones a diferentes radios de corte, se usó la aproximación esféricamente truncada (ST).

R_c	ρ_c^*	T_c^*	P_c^*	<i>referencia</i>
2.0σ	0.32	1.061	—	[42]
2.5σ	0.33	1.176	—	[42]
2.5σ	0.3197	1.1876	—	[43]
2.5σ	0.319	1.186	0.1098	[44]
4.4σ	0.307	1.295	0.1297	[44]
5.0σ	0.32	1.281	—	[42]
5.0σ	0.316	1.3145	—	[45]
5.5σ	0.307	1.309	0.1303	[44]
$\geq 5,7\sigma$	0.314	1.310	0.126	[46]
$\frac{L_x}{2}\sigma$	0.317	1.313	—	[47]
$\frac{L_x}{2}\sigma$	0.3174	1.3126	—	[47]
3.0σ	0.316	1.310	0.132	este trabajo ^a
7.0σ	0.315	1.311	0.131	este trabajo
4.0σ	0.318	1.252	0.156	este trabajo
2.5σ	0.3295	1.0422	0.0883	este trabajo

^a se usó el método de sumas de Ewald [48]

Caso particular: sin tomar la temperatura de simulación $T^* = 1$

Para esta parte se hizo la prueba para conocer los valores del exponente crítico sin la temperatura de 1, y con gran sorpresa arroja mejores datos en las ecuaciones (2.39), (2.40), (2.43) y (2.44), los cuales son más parecidos a los reportados en la literatura.

Esto puede ser debido a que en el punto crítico, la temperatura crítica ronda alrededor del valor de 1, se conoce que en esa región la convivencia de interacciones entre cuerpos coexiste en ambas fases (líquido y vapor), cuando se toma la temperatura de 1 en consideración en la ecuación de Wegner, los datos a esa temperatura no son claros en exactitud por la cercanía crítica, esto modifica los resultados del exponente crítico como se ve en las tablas 5.5 y 5.6, entonces al considerar temperaturas menores a 1, los valores que arroja la ecuación son más aproximados a la literatura.

Además, el objetivo del exponente crítico es que, al conocer ese dato, sea más accesible obtener el valor de la densidad o temperatura crítica en la ecuación de Wegner. Por lo que si al dar un valor cercano a esa región crítica, la ecuación tenga un límite en la temperatura reducida de $t = 1 - \frac{T^*}{T_C^*}$ y por tanto difieran los datos que arroje. En conclusión, los datos obtenidos del exponente crítico sin la temperatura 1 son más aproximados y parecidos, esto basándose conforme a la literatura (ver las tablas 5.8 y 5.9).

En base a los resultados mostrados en las tablas 5.8 y 5.9, podemos decir que incluir el tercer término en el desarrollo de Wegner nos da variaciones al exponente crítica β sin clara la tendencia a temperaturas cercanas a la temperatura crítica, sin embargo, cuando el cuarto término del desarrollo de Wegner es incluido se observa una clara tendencia del valor del exponente crítico β , al menos a las temperaturas usadas para este ejercicio, tomando como promedio el valor numérico $\beta = 0,325$. En resumen, mencionamos que incluir el cuarto término del desarrollo de Wegner es mejor que incluir el tercer término, pues se observa estabilidad.

Calculo del exponente crítico.

En esta sección mostramos los valores calculados del exponente crítico, al considerar dos casos particulares: al tomar en cuenta el tercer término del desarrollo de Wegner, y también cuando se toma en cuenta el tercer y cuarto términos del desarrollo de Wegner, en ambos casos se analizan los resultados obtenidos y su alcance.

Tomando el tercer término de la ecuación (2.34), se despeja la variable β y al realizar los cálculos pertinentes los cuales son las ecuaciones (2.39) y (2.40), estas arrojan dos valores, que sería el exponente crítico cercano a la fase vapor β_- y el exponente crítico cercano a la fase líquida β_+ . Por lo que es claro observar en la tabla 5.5 que, a las temperaturas cercanas al punto crítico, el valor del exponente crítico varía conforme a la literatura. Únicamente la temperatura de 1 el valor del exponente crítico de 0.38 y 0.12 son los más próximos a 0.3 como mencionan los diversos estudios de la comunidad científica, para los demás valores el exponente crítico cambia significativamente.

Tercer termino.

β_-	T^*	β_+
0.3814	1.0	0.1274
0.0465	0.95	0.0857
-0.0091	0.9	0.0602
-0.0647	0.85	0.0365

Tab. 5.5: Valores del exponente crítico en un rango de temperaturas de 0.85 a 1, considerando hasta el tercer termino, ecuación (2.39) y (2.40) .

Es evidente que hay diferencias a las distintas temperaturas, pero tomando el cuarto término de la ecuación (2.34) y desarrollando se obtienen las ecuaciones (2.43) y (2.44), donde los valores para β_+ y β_- mejoran demasiado y son más próximos al exponente crítico de 0.3 de la literatura, como puede observarse a la temperatura de 0.9 y 0.85 (tabla 5.6).

Cuarto termino.

β_-	T^*	β_+
0.4958	1.0	0.2417
0.2541	0.95	0.2933
0.2895	0.9	0.3588
0.3288	0.85	0.4300

Tab. 5.6: Valores del exponente crítico en un rango de temperaturas de 0.85 a 1, considerando el cuarto termino, ecuación (2.43) y (2.44).

ρ_V	T^*	ρ_L
0.0725	0.95	0.6225
0.0490	0.9	0.6635
0.0345	0.85	0.6975
0.0245	0.8	0.7280
0.0195	0.75	0.7525
0.0075	0.7	0.7745
0.0043	0.65	0.8120
0.0002	0.6	0.8360

Tab. 5.7: Datos de las distintas densidades en fase líquida y en fase de vapor a diferentes temperaturas (no se considera la $T=1$).

Tercer termino.

β_-	T^*	β_+
0.3567	0.95	0.3551
0.3697	0.9	0.3708
0.3868	0.85	0.3875
0.4057	0.8	0.4039

Tab. 5.8: Valores del exponente crítico a distintas temperaturas considerando hasta el tercer termino, ecuación (2.39) y (2.40).

Cuarto termino.

β_-	T^*	β_+
0.3257	0.95	0.3241
0.3240	0.9	0.3252
0.3249	0.85	0.3255
0.3257	0.8	0.3238

Tab. 5.9: Valores del exponente crítico a distintas temperaturas en un rango de 0.8 a 0.95, considerando el cuarto termino, ecuación (2.43) y (2.44).

6. CONCLUSIONES

Se llevaron a cabo simulaciones de dinámica molecular para calcular las densidades del equilibrio líquido-vapor, presión de vapor y tensión superficial de fluidos de Lennard-Jones. A partir de los datos obtenidos con la simulación molecular se calcularon los valores críticos para densidad, la presión y la temperatura. Se usaron 3 radios de corte diferentes: 2.5, 4, y 7. Se obtuvieron diferentes valores críticos y se observó que los valores críticos dependen del radio de corte, entre más grande el radio de corte es más grande son los valores numéricos de los valores críticos de las propiedades termodinámicas antes mencionadas.

Por otro lado, se llevaron a cabo simulaciones de dinámica molecular de fluidos de Lennard-Jones usando un radio de corte de 3, pero también se incluyó el método de sumas de Ewald con el objetivo de calcular las interacciones completas, no solo hasta el radio de corte. Se observa que se obtienen los mismos resultados mediante la simulación molecular al usar un radio de corte 7 y al usar las sumas de Ewald con un radio de corte de 3. Se usaron la ley de escalamiento y la ley de diámetros rectilíneos para calcular la densidad y temperatura crítica, respectivamente. Para la presión crítica se usó la ecuación de Clausius-Clapeyron para determinar los valores reportados en este trabajo.

Se exploraron dos casos al incluir más términos en el desarrollo de Wegner, cuando se incluyó solo el tercer término y cuando se incluyó hasta el cuarto término, en cada caso se obtuvieron valores numéricos del exponente crítico, para el caso en que se incluyó hasta el cuarto término en el desarrollo de Wegner se obtuvo un resultado de $\beta = 0,325$, mostrando consistencia para todas las temperaturas exploradas, es importante mencionar que es preferible usar temperaturas cercanas al punto crítico pero no pueden ser consideradas

las temperaturas extremadamente cercanas a la temperatura crítica debido a que método presenta inestabilidades.

Bibliografía

- [1] Cailletet and Mathias E (1886) C. R. Acad. Sci. Paris 102 1202
- [2] Young S. On the Law of Caillete and Mathias and the Critical Density, Proc. Phys. Soc. London 17 (1899) 480. Recuperado el 4 de noviembre de 2011, de <http://iopscience.iop.org/1478-7814/17/1/331>
- [3] A.C: Biswas, The law of rectilinear diameter for the liquid-gas phase transition, Pramana 1 (1973) 109
- [4] P.E. Duque-Vega and J. Gracia-Fadrique, Van del Waals, más que una ecuación cubicas de estado, Educación Química, 26 (2015) 187-194
- [5] J. Verschaffelt, Commun. Lab. Phys. Univ. Leiden 28 (1986) 1
- [6] F.J. Wegner, Corrections to Scaling Laws, Phys. Rev. B 5 (1972) 4529-4536
- [7] J.V. Sengers and J. M. H. Levelt-Sengers, Progress in Liquid Physics, edited by C.A. Croxton Wiley, Chichester, (1978), Chap. 4, pp. 103–174.
- [8] K. Okamoto and K. Fuchizaki, Accurate critical parameters for the modified Lennard-Jones Model, J. Phys. Soc. Japan 86 (2017) 034003
- [9] L. Vega, E. de Miguel, L.F. Rull, G. Jackson and I.A. McLure, Phase equilibria and critical behavior of square-well fluids of variable width by Gibbs ensemble Monte Carlo simulations, J. Chem. Phys. 96 (1992) 2296

-
- [10] A. Martínez-Valencia, M. González-Melchor, P. Orea and J. López-Lemus, Liquid- vapour interface varying the softness and range of the interaction potential, *Molec. Sim.* 39 (2013) 64-71
- [11] J.G. Bringas, J. López-Lemus, B. Ibarra-Tandi and P. Orea, Liquid-vapour interface of simple fluids interacting by the modified Morse potential, *Molec. Sim.* 37 (2011) 449-456
- [12] Trokhymchuk and J. Alejandre, Computer simulations of liquid/vapor interface in Lennard-Jones fluids: some questions and answers, *J. Chem. Phys.* 11 (1999) 8510
- [13] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, (1987) Clarendon Press, Oxford.
- [14] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulations from Algorithms to Applications*, (2002) San Diego: Academic Press.
- [15] D.M Heyes, *The liquid state: Applications of molecular simulations*, (1998) University of Surrey, U.K.
- [16] A.R. Leach, *Molecular modelling*. (2001) Prentice Hall, U.S.A.
- [17] J.C. Moran, *The automatic allocation of tolerances through cost optimization*, Bachelor's Degree Thesis, M.I.T. (1982)
- [18] Benjamin, *Chemical reactions, and solvation at liquid interfaces: A microscopic perspective*, *Chem. Rev.* 96 (1996), pp. 1449–1475.
- [19] J.S. Rowlinson and B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, Dover, New York, 1982.
- [20] V.M. Aguilera, J. Pellicer, and M. Aguilera-Arzo, Gibbs' dividing surface between a fixed-charge membrane and an electrolyte solution. Application to electrokinetic phenomena in charged pores, *Langmuir* 15 (1999), pp. 6156– 6162.

-
- [21] J. Alejandre, D.J. Tildesley, and G.A. Chapela, Molecular dynamics simulation of the orthobaric densities and surface tension of water, *J. Chem. Phys.* 102 (1995), pp. 4574–4583
- [22] Garcia-Colin S, L. (1976). Cap. 11 Aplicaciones de la termodinámica. *Introducción a la termodinámica clásica* (p. 131-136). México: Editorial Trillas S.A.
- [23] Landau D, L. y Lifshitz M, E. (1969). Cap. VII Non-Ideal Gases. *Statistical Physics* (p. 222). Institute of Physical Problems, USSR Academy of Sciences: Editorial Pergamon Press.
- [24] Reif-Acherman S. (2010). The history of the Rectilinear Diameter Law. Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, A. A. 25360 Unicentro, Cali, Colombia
- [25] Huang, Kerson. (1987). Cap. 2 Some applications of thermodynamics. *Statistical Mechanics* (p. 31-35). John Wiley and Sons.
- [26] Garcia-Colin S, L. (1976). Cap. 14 Transiciones de fase. *Introducción a la termodinámica clásica* (p. 175-180). México: Editorial Trillas S.A.
- [27] Landau D, L. y Lifshitz M, E. (1969). Cap. VIII Phase Equilibrium. *Statistical Physics* (p. 261). Institute of Physical Problems, USSR Academy of Sciences: Editorial Pergamon Press.
- [28] R. K.Pathria. (1996). Cap. 11 Phase Transitions: Criticality, Universality and Scaling. *Statistical Mechanics* (p. 344). Butterworth Heinemann.
- [29] Wilson K. (1983). The renormalization group and critical phenomena. Laboratory of Nuclear Studies, Cornell University, Ithaca, New York 14853. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 55, No. 3, p. 588.
- [30] Wegner F. (1972). Corrections to Scaling Laws. Department of Physics, Brown University, Providence, Rhode Island 02912. *Physical Review B.*, Vol. 5, No. 11.

-
- [31] Chandler D. (1944). Cap. 3 Statistical Mechanics. *Introduction to modern statistical mechanics*. (p. 55). University of California, Berkeley. Oxford University Press.
- [32] Wang X., Ramírez S., Dobnikar J., Frenkel D. (2019). The Lennard-Jones potential: when (not) to use it. Royal Society of Chemistry.
- [33] Rapaport D. (2004). Cap. 1 Introduction. Subcap. 1.2 Computer simulation. *The art of molecular dynamics simulation*. (p. 3). Cambridge University Press.
- [34] Frenkel D., Smit B. (1996). Cap. 4 Molecular Dynamics Simulations. *Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications*. Academic Press.
- [35] Haile J. (1976). Cap. 1 Introduction. *Molecular Dynamics Simulation*. (p. 15, p. 71). John Wiley and Sons.
- [36] Haile J. (1976). Cap. 2 Fundamentals. *Molecular Dynamics Simulation*. (p. 82). John Wiley and Sons.
- [37] Allen M., Tildesley D. (1987). Cap. Introduction. *Computer Simulation of Liquids*. (p. 39). University Press, Oxford.
- [38] Sandia Corporation. (2003-2023). LAMMPS. Recuperado el 11 de octubre del 2023 de <https://docs.lammps.org/Manual.html>
- [39] Allen M., Tildesley D. (1987). Cap. Inhomogeneous Fluids. *Computer Simulation of Liquids*. (p. 451). University Press, Oxford.
- [40] L. D. Landau, E. M. Lifshitz. (1950). Cap. 8 Fases en equilibrio. *Física Estadística*. Volumen 5 Academia de Ciencias U.R.S.S. Editorial Reverté, S.A.
- [41] R. K.Pathria. (1996). Cap. 11 Phase Transitions: Criticality, Universality and Scaling. *Statistical Mechanics* (p. 311). Butterworth Heinemann.
- [42] A.Z. Panagiotopoulos, Int. J. Thermophys. **15** (1994) 1057

-
- [43] N.B. Wilding, Phys. Rev. E, **52** (1995) 602
- [44] A. Trokhymchuk and J. Alejandre, Computer simulations of liquid/vapor interface in Lennard-Jones fluids: some questions and answers, J. Chem. Phys. **111** (1999) 8510-8523
- [45] W. Shi and J.K. Johnson, Fluid Phase Equilib. **171** (2001) 187-188
- [46] A. Lotfi, J. Vrabec, and J. Fischer, Mol. Phys. **76** (1992) 1319
- [47] J. Pérez-Pellitero, P. Ungerer, G. Orkoulas, A.D. Mackie, Critical point estimation of the Lennard-Jones pure fluid and binary mixtures, J. Chem. Phys. **125** (2006) 054515
- [48] J. López-Lemus and J. Alejandre, Thermodynamic and transport properties of simple fluids using lattice sums: bulk phases and liquid-vapour interface, Molec. Phys. **100** (2002) 2983-2992
- [49] Rapaport D. (2004). Cap. 13 Long-range interactions. Subcap. 13.2 Ewald method. *The art of molecular dynamics simulation*. (p. 346). Cambridge University Press.