

Estudio de propiedades termodinámicas del pistón adiabático mediante dinámica molecular

Guillermo Montaña Valverde

Trabajo Fin de Máster

Máster en Física de Sistemas Complejos

UNED

Tutor: **Jaime Arturo de la Torre**

Resumen

El trabajo reflejado en este documento es una introducción a la física de la dinámica molecular y el estudio de sistemas mediante métodos computacionales aplicados a un pistón adiabático de helio fluido en el equilibrio. Se explicará en detalle en qué consiste este área de investigación así como los algoritmos empleados para la resolución de las ecuaciones de movimiento, además de los observables de interés para el estudio del pistón, entre ellos, la función de distribución radial para determinar el estado de agregación del helio en función del punto termodinámico (temperatura y presión), los diagramas de fases de ecuaciones de estado de modelos ya existentes, o las oscilaciones del pistón en función del tiempo para el estudio de su dinámica. Finalmente, se mostrarán los resultados obtenidos de las simulaciones para diferentes condiciones iniciales de densidad y temperatura, que serán discutidos en base a los modelos teóricos previamente explicados.

I. Introducción

Los problemas físicos en mecánica clásica, electrodinámica o dinámica de fluidos, entre otros, requieren en gran parte cálculos de sumas e integrales sobre un gran número de grados de libertad que hacen muy difícil resolverlos de manera analítica. Si bien la intervención de los ordenadores en el cálculo numérico ha permitido la resolución de ecuaciones complicadas en cantidades de tiempo razonables, la dinámica molecular (DM) junto con el método de Monte Carlo (MC) han sido los grandes protagonistas a la hora de hallar las cantidades físicas sobre sistemas de muchas partículas.

En mecánica clásica las fuerzas de interacción de un sistema de N partículas se pueden expresar como la suma de todos los pares de fuerzas $\mathbf{F}(r)$ cuya magnitud depende únicamente de la distancia r entre los pares. Por ejemplo, la fuerza que actúa sobre una partícula i viene por

$$\mathbf{F}_i(R) = \sum_{j=1, N; j \neq i} F(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \hat{\mathbf{r}}_{ij}, \quad (1)$$

donde R denota las coordenadas \mathbf{r}_i de todas las par-

tículas y $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$ es el vector unitario a lo largo de $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ que apunta desde la partícula i hasta la partícula j . Omitiendo las fuerzas gravitacionales y otras fuerzas debido a agentes externos como fuerzas de rozamiento o fuerzas viscosas, entre otras, las ecuaciones de movimiento en dinámica clásica descritas por las leyes de Newton se escribe

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i(R)}{m_i}, \quad (2)$$

para m_i la masa de la partícula i .

La dinámica molecular resuelve numéricamente las ecuaciones de movimiento clásicas para obtener las posiciones y velocidades de cada partícula para cada instante de tiempo discretizado mediante técnicas de integración. Las partículas interactúan a través de potenciales interatómicos e interatómicos que vienen descritos a partir de modelos teóricos o en forma tabulada.

Por otro lado, el método MC es una técnica que se utiliza para aproximar las soluciones a problemas matemáticos complejos, ya sean estocásticos o deterministas, que difícilmente pueden hallarse con exactitud, mediante un muestreo aleatorio. Dicho

método, basándose en la física estadística, en lugar de estudiar la dinámica de un sistema como en el caso de la DM, genera estados acorde a probabilidades de Boltzmann empleando cadenas de Markov (proceso estocástico discreto para determinar nuevos estados del sistema que dependen únicamente del estado inmediatamente anterior) [1].

El método MC principalmente se utiliza en problemas de optimización, en resolución de integrales definidas y el estudio de sistemas basados en distribuciones de probabilidad. En cambio, en DM la simulación se desarrolla con la evolución de pasos de tiempo lo que permite estudiar fenómenos dinámicos como el transporte de calor o de cargas, o la relajación de sistemas lejos del equilibrio, la cual se ajusta más a nuestro proyecto.

En este trabajo vamos a estudiar el comportamiento de un pistón adiabático mediante un programa en dinámica molecular denominado LAMMPS. Simularemos un sistema formado por un pistón aislado compuesto de átomos de carbono que separa dos gases de helio contenidos en un prisma vertical delimitado por paredes en ambos extremos como se muestra en la figura 1. Los gases estarán térmicamente aislados y en equilibrio termodinámico a igual densidad y presión, y la única interacción entre ambos será a través del movimiento oscilatorio del pistón (en ausencia de fricción).

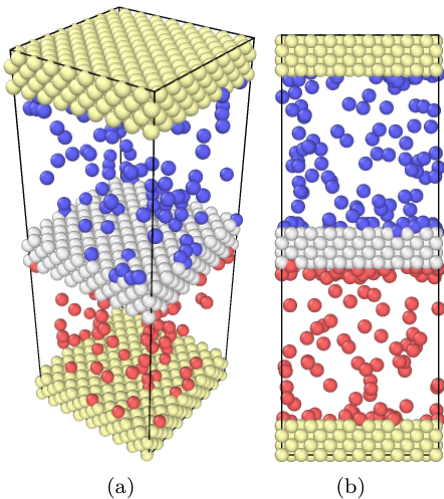


Figura 1: *Modelo del pistón adiabático que simularemos en este trabajo.*

Nos aseguraremos de que el helio esté en una re-

gión fluida para las diferentes densidades y temperaturas a las que estará sometido, estudiaremos los diagramas de fases $p\rho$ (presión-densidad) para diferentes temperaturas y valoraremos la consistencia de la simulación comprobando su similitud con otras ecuaciones de estado correspondientes a modelos ya existentes. Además, se realizarán diversas mediciones de observables como la presión, la temperatura, las energías cinética y potencial, entre otros, que nos ayudarán a comprender la física del pistón adiabático.

Una breve introducción del programa LAMMPS, además de todos los comandos empleados para la simulación y observables del pistón adiabático se encuentran en el apéndice al final de este documento.

II. Dinámica Molecular (DM)

La dinámica molecular puede definirse como una técnica de simulación computacional para predecir la evolución temporal de un sistema de partículas que interactúa mediante un potencial interatómico específico utilizando integraciones numéricas de la ecuación de movimiento de Newton para unas condiciones iniciales y de contorno determinadas. Estas simulaciones aportan información de las posiciones y velocidades de cada partícula en función del tiempo, que a su vez permite determinar las propiedades termodinámicas del sistema como la temperatura y la presión, entre otros [2].

La DM emergió de experimentos realizados por físicos teóricos como Alder y Wainwright en 1957. Se consideran los primeros al estudiar la dinámica de un líquido en un modelo de esferas duras atraídas por pozos de potenciales cuadrados (modelo más simple de atracción de esferas duras) [3]. Los avances en la tecnología y en algoritmos computacionales aportó una aplicación de la DM en numerosas áreas de la física y la química siendo desde 1970 un método de estudio muy útil en la dinámica y estructura de sistemas macroscópicos (proteínas y polímeros como el ADN y el ARN).

Las técnicas de simulación en DM dependen principalmente de la naturaleza del sistema físico en el que estemos trabajando. Se dividen principalmente en dos formalismos; el clásico, que considera las partículas como objetos sujetos a las leyes de la mecánica clásica, y el cuántico. Éste último, consi-

dera los enlaces entre partículas mediante funciones cuánticas de distribución de densidad electrónica. Este tipo de simulaciones suponen un elevado coste computacional y son habituales en la resolución de problemas en biología molecular. Existen también modelos híbridos que combinan ambos formalismos, denominados QM/MM (*Quantum Mechanics/Molecular Mechanics*), y que han aportado importantes avances en modelos teóricos como, por ejemplo, en la enzimología computacional [4]. Para el estudio que vamos a realizar en este trabajo vamos a considerar que las partículas están sujetas a las leyes de la mecánica clásica basadas en las ecuaciones de movimiento de Newton.

La base fundamental de una simulación en dinámica molecular implica, en primer lugar, unas condiciones iniciales de posición y velocidad de las partículas y el potencial de interacción entre ellas. Segundo, resolver las ecuaciones de movimiento que determinarán la evolución del sistema de todas las partículas que lo componen. Como vamos a considerar las partículas sujetas a las leyes de la mecánica clásica, estas ecuaciones serán las ecuaciones de movimiento de Newton. La resolución de éstas se realizan numéricamente mediante algoritmos denominados integradores. El integrador más conocido es el denominado algoritmo de Verlet, que veremos a continuación. Tercero, en una simulación en DM se tiene que indicar las condiciones de contorno y que tomaremos como periódicas. Significa que la simulación sólo tendrá en cuenta las partículas situadas dentro de la región que hemos delimitado pero, en realidad, estará rodeada de otras idénticas con la misma configuración. De este modo, si una partícula sale a través de una cara del volumen de simulación esta es reintroducida en el mismo punto de la cara opuesta con idéntica velocidad. Estaríamos trabajando con un sistema infinito sin que ello suponga un elevado coste computacional. Y, por último, se miden las cantidades físicas relevantes de cara a la investigación que se quiera realizar.

1. Algoritmo de Verlet

Una simulación en dinámica molecular requiere de un modelo estable y preciso que pueda aproximar las soluciones de las ecuaciones de movimiento de un sistema para un elevado número de pasos de tiempo. Cuando se habla de *precisión*, en este ámbito, se refiere a la desviación de la trayectoria

obtenida numéricamente respecto a la trayectoria exacta calculada para cada paso de tiempo. Es el criterio fundamental al considerar un análisis numérico en relación a métodos de integración.

El algoritmo de Verlet, presentado en 1967 por el matemático francés Loup Verlet [5], es un método numérico revolucionario en la resolución de ecuaciones diferenciales ordinarias por su simpleza y estabilidad que permite hallar con muy buena precisión las propiedades termodinámicas del argón. Posteriormente, en 1985, una corrección que recibió el nombre de *algoritmo de Verlet con velocidad* mejoraría la precisión y estabilidad del método [6].

A posteriori surgieron nuevos métodos alternativos como el método de Runge-Kutta y los métodos de pasos múltiples, como los elaborados por Rahman, Admans y Beemans [7], aunque estos últimos no son simplécticos; esto es un integrador que genera soluciones conservando las mismas propiedades geométricas en el espacio de fases partiendo de las ecuaciones de movimiento de Hamilton. En otras palabras, en dos dimensiones una geometría simpléctica asigna una región delimitada a otra con el mismo área y, lo mismo, en términos de volumen si trabajáramos en tres dimensiones [8].

El algoritmo de Verlet es un método simple para integrar ecuaciones diferenciales de segundo orden del tipo

$$\ddot{\mathbf{r}}(t) = \mathbf{F}[\mathbf{r}(t), t], \quad (3)$$

que se ajusta perfectamente al tipo de ecuación que define el movimiento de partículas clásicas de la segunda ley de Newton (2). Para integrar estas ecuaciones son necesarias la posición y velocidad iniciales y las fuerzas que actúan en ese mismo instante de tiempo. El algoritmo es invariante frente al tiempo, es decir, que una vez integradas las ecuaciones, si el tiempo es revertido intercambiando los valores más recientes de \mathbf{r} , se seguiría el mismo camino que si tomáramos el tiempo hacia atrás (que en la práctica puede dar lugar a pequeñas diferencias por la limitada precisión computacional). El éxito del algoritmo de Verlet se debe a su propiedad simpléctica.

A continuación, se va a explicar matemáticamente en qué consiste un integrador simpléctico y cómo deriva en el integrador de Verlet.

Las ecuaciones de movimiento de un sistema de N partículas de coordenadas $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ y momentos $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$ en presencia de un potencial

$V(\mathbf{r})$ parten del Hamiltoniano

$$H(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i) = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2} + V(\mathbf{r}_i), \quad (4)$$

para cada partícula i . Las ecuaciones de movimiento son

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{p}} &= -\frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \\ \dot{\mathbf{r}} &= \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{p}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Para simplificar la anotación conviene introducir una coordenada que combine los momentos y las posiciones por $\mathbf{z} = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ cuya derivada temporal es

$$\dot{\mathbf{z}} = \mathbf{J}\nabla H(\mathbf{z}), \quad (6)$$

donde $\nabla H(\mathbf{z}) = (\partial H(\mathbf{z})/\partial \mathbf{p}, \partial H(\mathbf{z})/\partial \mathbf{r})$ y \mathbf{J} es la matriz

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} 0 & -\mathbf{I} \\ \mathbf{I} & 0 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

para \mathbf{I} la matriz identidad de dimensión $N \times N$.

Expandiendo la ecuación (6) en primer orden obtenemos la evolución de la coordenada \mathbf{z} en el espacio de fases

$$\mathbf{z}(t+h) = \mathbf{z}(t) + h\mathbf{J}\nabla_{\mathbf{z}}H[\mathbf{z}(t)], \quad (8)$$

donde h es el paso de tiempo.

La solución exacta de las ecuaciones de movimiento se escribe

$$\mathbf{z}(t) = \exp(t\mathbf{J}\nabla_{\mathbf{z}}H)[\mathbf{z}(0)] \quad (9)$$

para el tiempo continuo t .

Por otro lado, vamos a denotar como δA una pequeña región del espacio en \mathbf{z} definida por los vectores infinitesimales $\delta \mathbf{z}^a$ y $\delta \mathbf{z}^b$ que se escribe como el producto vectorial de ambos,

$$\delta A = \delta \mathbf{z}^a \times \delta \mathbf{z}^b = \delta \mathbf{z}^a (\mathbf{J}\delta \mathbf{z}^b). \quad (10)$$

Podemos comprobar la conservación de δA derivando respecto al tiempo en $t=0$:

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\delta A}{dt} \right|_{t=0} &= [\mathbf{J}\nabla_{\mathbf{z}}H(\delta \mathbf{z}^a)] (\mathbf{J}\delta \mathbf{z}^b) + \\ &+ (\delta \mathbf{z}^a) [\mathbf{J}\mathbf{J}\nabla_{\mathbf{z}}H(\delta \mathbf{z}^b)]. \end{aligned} \quad (11)$$

Los términos $H(\delta \mathbf{z}^{a,b})$ se pueden expresar como expansión de primer orden de Taylor, por ejemplo, para $H(\delta \mathbf{z}^a)$:

$$\begin{aligned} H(\delta \mathbf{z}^a) &= H(\mathbf{z} + \delta \mathbf{z}^a) - H(\mathbf{z}) = \\ &= \delta \mathbf{z}^a \nabla_{\mathbf{z}}H(\mathbf{z}). \end{aligned} \quad (12)$$

Definimos la matriz Jacobiana \mathbf{L} del operador $\mathbf{J}\nabla_{\mathbf{z}}H$,

$$\begin{aligned} L_{ij} &= \sum_k J_{ik} [\delta^2 H(\mathbf{z})/\delta \mathbf{z}_k \delta \mathbf{z}_j] = \\ &= \begin{pmatrix} -H_{\mathbf{p}\mathbf{r}} & -H_{\mathbf{r}\mathbf{r}} \\ H_{\mathbf{p}\mathbf{p}} & H_{\mathbf{r}\mathbf{p}} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (13)$$

donde, por ejemplo, $H_{\mathbf{r}\mathbf{r}}$ es la segunda derivada parcial respecto a \mathbf{r} . De esta última ecuación podemos ver fácilmente que la matriz \mathbf{L} satisface

$$\mathbf{L}^T \mathbf{J} + \mathbf{J}\mathbf{L} = 0, \quad (14)$$

siendo \mathbf{L}^T la traspuesta de \mathbf{L} .

La ecuación (11) se puede escribir en términos de la matriz Jacobiana

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\delta A}{dt} \right|_{t=0} &= -(\mathbf{L}^T \delta \mathbf{z}^a) (\mathbf{J}\delta \mathbf{z}^b) - \\ &- (\delta \mathbf{z}^a) (\mathbf{J}\mathbf{L}^T \delta \mathbf{z}^b), \end{aligned} \quad (15)$$

y, mediante la propiedad (14) llegamos a la demostración de que δA es una cantidad conservada.

Por tanto, volviendo a la ecuación (9), si definimos la matriz Jacobiana S del operador $\exp(t\mathbf{J}\nabla H)$ como $S = \exp(tL)$ satisfará la relación

$$S^T JS = J. \quad (16)$$

Toda matriz que satisfaga esta relación se denomina simpléctica. Forman grupos de Lie cuya álgebra está compuesta de matrices \mathbf{L} que satisfacen la ecuación (14), [1].

A partir del Hamiltoniano se pueden obtener integradores simplécticos:

$$H = T(\mathbf{p}) + U(\mathbf{r}), \quad (17)$$

para T la energía cinética y U la energía potencial.

En términos de la variable $\mathbf{z} = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ las ecuaciones de movimiento se escriben

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{z}}{dt} &= \mathbf{J}\nabla H(\mathbf{z}) = \left(-\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}}, \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \right) = \\ &= \left(-\frac{\partial U(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}, \frac{\partial T(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} \right) \equiv \tilde{T}(\mathbf{z}) + \tilde{U}(\mathbf{z}) \end{aligned} \quad (18)$$

separando en una contribución cinética y potencial: $\tilde{T}(\mathbf{z}) = \left(0, \frac{\partial T(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}\right)$ y $\tilde{U}(\mathbf{z}) = \left(-\frac{\partial U(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}, 0\right)$, respectivamente.

Sustituyendo en la ecuación exacta (9) resulta

$$\begin{aligned} \mathbf{z}(t) &= \exp(t\mathbf{J}\nabla H) [\mathbf{z}(0)] = \\ &= \exp[t(\tilde{T} + \tilde{U})] [\mathbf{z}(0)]. \end{aligned} \quad (19)$$

El operador temporal $\exp(t\mathbf{J}\nabla H)$ es simpléctico pues ambos $\exp(t\tilde{T})$ y $\exp(t\tilde{U})$ provienen del Hamiltoniano. Entonces, podemos definir el integrador simpléctico de orden n para el paso de tiempo h como un conjunto de números a_k y b_k tal que $k = 1, \dots, m$

$$\begin{aligned} \prod_{k=1}^m \exp(a_k h \tilde{T}) \exp(b_k h \tilde{U}) &= \\ = \exp(h\mathbf{J}\nabla H) + \mathcal{O}(h^{n+1}). \end{aligned} \quad (20)$$

Expresando los operadores en series hasta primer orden

$$\begin{aligned} \exp(ah\tilde{T}) &= 1 + ah\tilde{T} \\ \exp(bh\tilde{U}) &= 1 + bh\tilde{U}, \end{aligned} \quad (21)$$

de modo que, expandiendo en primer orden a partir de las derivadas temporales del momento y la posición de la ecuación (5), tenemos las ecuaciones del integrador de Verlet:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_i(t+h) &= \mathbf{p}_i(t) - h \left\{ \frac{\partial U[\mathbf{r}_i(t)]}{\partial \mathbf{r}_i} \right\} \\ \mathbf{r}_i(t+h) &= \mathbf{r}_i(t) + h \left\{ \frac{\partial T[\mathbf{p}_i(t+h)]}{\partial \mathbf{p}_i} \right\} \end{aligned} \quad (22)$$

con un error de h^2 en el momento \mathbf{p} y h^4 en la posición \mathbf{r} .

Expandiendo en segundo orden tenemos el denominado algoritmo *salto de rana* (*leap-frog algorithm*) que consiste en obtener las velocidades a pasos de tiempo precisamente a la mitad de aquellos en los que se evalúan las posiciones:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_i(t+h/2) &= \mathbf{p}_i(t) - \frac{h}{2} \frac{\partial \tilde{U}(\mathbf{r}_i(t))}{\partial \mathbf{r}_i} \\ \mathbf{r}_i(t+h) &= \mathbf{r}_i(t) + h \frac{\partial \tilde{T}(\mathbf{p}_i(t+h/2))}{\partial \mathbf{p}_i}, \end{aligned} \quad (23)$$

ambos con un error de h^3 .

Para hallar los momentos y posiciones al mismo tiempo surge el algoritmo de Verlet de velocidades definiendo el momento

$$\mathbf{p}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t+h) - \mathbf{r}_i(t-h)}{2h} \quad (24)$$

que por lo tanto da un error de h^4 en $\mathbf{r}_i(t+h)$ y de h^2 en $\mathbf{p}_i(t+h)$.

Es importante en este tipo de métodos tener en cuenta su precisión, es decir, cuánto se desvía la trayectoria resuelta numéricamente del valor exacto para cada paso de integración, además de los posibles errores que puedan acarrear la limitada precisión aritmética del ordenador (como los errores de redondeo numérico). Por eso, es muy importante elegir bien los pasos de tiempo ya que si son muy largos más imprecisos serán los resultados de la simulación desviándose así de la trayectoria real del sistema y si son demasiado cortos la evolución se hará innecesariamente lenta.

2. Potencial interatómico Lennard-Jones

Los métodos de simulación, ya sea de DM o MC, implican evaluar los potenciales interatómicos de todos los átomos, y sus gradientes. La energía potencial de los líquidos y gases se describe comúnmente como la suma de interacciones de dos cuerpos sobre todos los pares de átomos del sistema. Es habitual utilizar la función de potencial de Lennard-Jones (LJ) para reproducir dicha interacción interatómica, la cual es una función de la distancia r_{ij} entre dos átomos i y j [9], y es la que utilizaremos en este trabajo:

$$U = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], \quad (25)$$

donde ϵ es la profundidad del potencial, σ es la distancia a la que el potencial es nulo y r la distancia entre partículas respecto a su centro de masas. El término r^{12} describe la repulsión a cortas distancias debido al solape entre orbitales electrónicos, y r^6 es el término de atracción para distancias largas. El comportamiento de esta fuerza interatómica depende de la distancia r entre las moléculas; a distancias $r < \sigma$ el potencial es repulsivo ($U > 0$), y atractivo para distancias $r > \sigma$ ($U < 0$), acercándose a cero en distancias infinitas.

La fuerza que actúa sobre una partícula es resultado de la interacción de ésta con todas las demás que componen el sistema. El cálculo de estas fuerzas supone mucho tiempo ya que para un total de N partículas se requiere un total de N^2 operaciones (siendo infinito si tomamos las condiciones de contorno periódicas). En general, las fuerzas de interacción entre partículas disminuyen con la distancia y en tal caso aquellas lejanas no contribuyen significativamente sobre la partícula de referencia. Si ignoramos toda partícula más allá de una distancia, denominada distancia de corte r_c , reduciremos significativamente el tiempo de computación al no ser necesario el cálculo de todos los pares de interacción del sistema. Verlet aportó una solución para este tipo de problema elaborando unas listas que reciben su nombre, listas de Verlet, que consiste en que para cada partícula se crea un lista que contiene las posiciones de todos los átomos vecinos (los situados a una distancia inferior a la distancia de corte) que se irá actualizando para cada cierto tiempo sin necesidad de ir creando nuevas listas pues requerirán un mayor número de cálculos.

3. Termostato

En física estadística un colectivo canónico estudia los posibles estados de un sistema en equilibrio termodinámico a escala macroscópica tomando un determinado número de partículas (N), volumen (V) y temperatura (T). También recibe el nombre de colectivo NVT cuyos procesos endotérmicos y exotérmicos de intercambio de calor emanan de un termostato. Si, en cambio, queremos trabajar con un sistema aislado, que no fuera influenciado por ningún sistema externo (como por ejemplo un termostato), nos referimos en este caso a un colectivo microcanónico; cuando no hay intercambio con el exterior el volumen, el número de partículas y la energía del sistema permanecen constantes (NVE). En caso de que se precise de un sistema que mantenga la presión y temperaturas constantes, denominado colectivo NPT , además de un termostato se necesitaría un barostato.

Este proyecto consta principalmente de dos fases correspondientes a dos colectivos. Al comienzo de la simulación, cuando las partículas son liberadas de su configuración inicial se impondrá un periodo de relajación denominado tiempo de equilibrado (procedimiento que se explicará más adelante).

El pistón estará en reposo y las velocidades de las partículas vendrán determinadas por la temperatura establecida incorporando un termostato y manteniendo el volumen total del sistema fijo: colectivo NVT . Después, una vez equilibrado el sistema, eliminamos el termostato, liberamos el pistón, y el sistema pasará a un colectivo NVE .

En algunas situaciones, es preciso realizar simulaciones de un sistema para determinados valores de temperatura. En dinámica molecular a lo mejor que se puede aspirar es a elaborar un método que asegure una temperatura que, aunque no sea fija, oscile alrededor de un promedio establecido. Existen varias técnicas para mantener la temperatura constante entre las que destaca el método de Nosé-Hoover como veremos a continuación.

Inicialmente, en 1980 Hans C. Andersen propuso un método para mantener la temperatura constante que consistía en escoger cada cierto tiempo, de forma aleatoria, una partícula e implementarle una velocidad descrita por la distribución de Maxwell a la temperatura requerida [10]; un método similar al experimental en el que la alteración de la velocidad de las partículas sucede al colisionar con las paredes de un termostato como consecuencia del intercambio de calor. En cambio, debido al cambio brusco de velocidades provocado por colisiones estocásticas, la trayectoria en el espacio de fases es discontinua.

A raíz de este método se fueron proponiendo otros nuevos. Dos años más tarde, en 1982, Hoover [11] y, posteriormente, Evans [12] propusieron añadir un parámetro determinado para mantener constante la energía cinética del sistema. El inconveniente de esta técnica residía en que las ecuaciones ya no tendrían forma de colectividad canónica.

Poco tiempo después, Shuichi Nosé [13] aportó un nuevo planteamiento que supuso un gran avance. Demostró que la distribución canónica podía generarse a partir de trayectorias deterministas y reversibles en el tiempo introduciendo una variable temporal s , asociada al momento \mathbf{p}_s , y un parámetro Q . De esta manera, eligiendo un potencial apropiado $gkT \ln s$ (para g un entero igual al número de grados de libertad del sistema), la función de distribución en el equilibrio es exactamente como en la colectividad canónica.

Finalmente, en 1985 Hoover [14] a partir de las ecuaciones de Nosé, estableció el que actualmente recibe el nombre de termostato de Nosé-Hoover

que, por su eficiencia, ha sido el que más importancia ha cobrado hasta el momento y el que utilizaremos en nuestro trabajo.

Partiendo del hamiltoniano de Nosé [12],

$$H_N = H_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}/s) + gkT \ln s + (\mathbf{p}_s^2/2Q), \quad (26)$$

donde

$$H_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}/s) = \sum_i^N (\mathbf{p}_i/s)^2/2m + \Phi(q). \quad (27)$$

W. G. Hoover encontró la forma de entender las ecuaciones de movimiento de Nosé de una manera más sencilla mediante la transformada del momento

$$\mathbf{p}'_i = \mathbf{p}_i/s, \quad (28)$$

y el tiempo

$$t' = \int_0^t dt/s. \quad (29)$$

Y llegamos a la conclusión de que las ecuaciones de movimiento en momentos y tiempos escalados son:

$$\begin{aligned} d\mathbf{r}_i/dt' &= \mathbf{p}'_i/m, \\ d\mathbf{p}'_i/dt' &= \mathbf{F}_i - \xi\mathbf{p}'_i, \\ \frac{d\xi}{dt'} &= \frac{1}{Q} \left[\sum_i^N \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{m} - gkT \right], \end{aligned} \quad (30)$$

con la constante de fricción $\xi = \frac{P_s}{Q}$.

III. Observables

El estudio del pistón adiabático de este trabajo consta principalmente de cuatro partes. En la primera, determinaremos el rango de temperaturas T y densidades ρ a las cuales el helio permanece en estado fluido analizando la función de distribución radial (FDR). Esto es porque a determinados puntos termodinámicos el sistema puede presentar zonas no homogéneas que no son de nuestro interés para el estudio que queremos realizar y, por tanto, nos hagan llegar a conclusiones erróneas. En segundo lugar, estudiaremos el tiempo que tarda el helio fluido en alcanzar el equilibrio (o tiempo de termalización) en función del punto termodinámico (T, ρ) mediante la observación de la evolución temporal de las energías cinética y potencial. Tercero, se propondrán varios modelos teóricos de ecuaciones de

estado para sistemas fluidos y veremos cuál se aproxima más a nuestro sistema en equilibrio termodinámico y por qué. Y, por último, analizaremos el comportamiento dinámico del sistema obteniendo la temperatura, densidad y movimiento oscilatorio del pistón en función del tiempo una vez finalizado el periodo de termalización.

A continuación, se va a explicar en qué consiste cada parte y qué se va a medir.

Función de distribución radial

La función de correlación de pares $g(r)$, o también denominada función de distribución radial (FDR), nos aporta información sobre la estructura local de nuestro sistema y cobrará gran importancia en este trabajo. La FDR es la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia r de una de referencia que, si tomamos una distancia para la fuerza de interacción, ésta será calculada tomando sólo los pares cuya separación se encuentre dentro de una distancia mínima, r_c .

Otra forma de entenderlo es en términos de la densidad. El valor $\rho g(r)$ es el promedio de la densidad de partículas a una distancia r dada para una partícula de referencia. Es decir, si tenemos que $g(r) = 1$ la densidad promedio será igual que la densidad de nuestro sistema, en otras palabras, el sistema es homogéneo en todo el volumen de simulación [15].

Si estudiamos un material de estructura cristalina (como por ejemplo un sólido) debido a que sus átomos están dispuestos de forma ordenada dicha función tendrá periódicamente máximos puntiagudos correspondientes a las capas de partículas que rodean la partícula de referencia, seguido de una caída de la curva que contrasta con las zonas huecas entre capas. En caso de que fuera un sólido amorfo, cuya estructura no fuera ordenada, los máximos y mínimos no se presentarán de forma periódica. La estructura para distancias cada vez mayores se hace más difusa a causa de las fluctuaciones, y la función de distribución radial se aproximará a la unidad.

En el caso de estudiar un material en estado líquido, debido a los movimientos dinámicos de su estructura la función será más suave, con picos menos pronunciados, y la amplitud de la función será menor. Si el fluido es denso hay una alta probabilidad de que los primeros vecinos se encuentren en un radio igual a la distancia de mínima energía y,

por tanto, habrá una zona excluida de partículas alrededor de $r \approx (3/2)\sigma$. En esta región, $g(r)$ será menor que la unidad, y llegará a su punto máximo en $r \approx 2\sigma$. Como se aprecia en la figura 2, en un líquido el segundo pico corresponde a la zona más probable de localizar los átomos vecinos más próximos. Se muestra una forma oscilatoria de RDF hasta r grandes (varias veces el diámetro de una partícula, σ).

En un gas, las partículas están distribuidas homogéneamente en el espacio y $g(r)$ tendrá un primer pico en un radio $r = \sigma$, menos pronunciado debido a una menor presencia de partículas, e irá aproximándose a la unidad con la distancia.

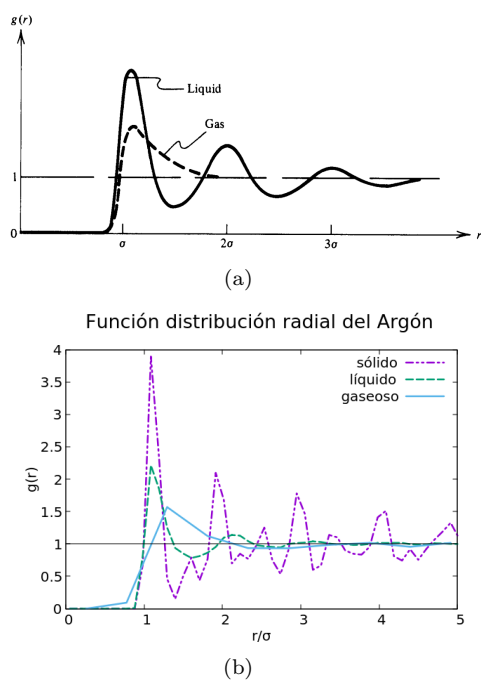


Figura 2: En la gráfica superior se muestran las curvas de la función de distribución radial obtenidas de la lectura de David Chandler [15] para un líquido y un gas genéricos. La imagen inferior muestra las funciones de distribución radial del argón en sus diferentes estados de agregación elaborado en LAMMPS. El argón sólido se ha obtenido para una temperatura $T = 50K$ y presión $p = 0.69atm$, el estado líquido para $T = 100K$ y $p = 39.476atm$, y el gaseoso para $T = 200K$ y $p = 1.0atm$.

Equilibrado

El periodo de termalización depende de la configuración inicial y lo lejos que se encuentra del estado de equilibrio. Un método para determinar si se ha alcanzado el equilibrio es observando algunas cantidades físicas como las energías cinética y potencial y ver cuándo éstas se han nivelado. Esto se puede juzgar tras completar la simulación y representado en una gráfica en función del tiempo estas cantidades. Como veremos en los resultados más adelante, debido a que el termostato no cambia durante este proceso, la energía cinética no sufrirá variaciones y será estable durante todo el periodo de simulación, es decir, si la temperatura es alta la energía cinética se mantendrá elevada, y viceversa. De modo que el periodo de equilibrado t_{eq} se tomará determinando el tiempo que emplea el sistema en que la energía potencial se estabilice.

Ecuaciones de estado

Desde el siglo XVII, cuando Jan Baptista van Helmont introdujo el gas como un estado de la materia se ha ido estudiando sus propiedades y cómo varían éstas al someterla a diferentes presiones y temperaturas. Un cada vez más amplio conocimiento de los gases confirmó que podría obtenerse una fórmula matemática que relacionara la presión, el volumen y la temperatura hasta que en 1834 Émile Clapeyron dedujo la ley de los gases ideales como una combinación de la ley de Boyle y la ley de Charles [16]. Esta ecuación se ha ido ajustando, o creando otras nuevas, con la idea de aproximarse lo más posible a la de un gas real.

Llamamos ecuación de estado a una fórmula matemática que relaciona la temperatura, la presión, el volumen y la densidad, entre otras magnitudes, para describir el estado de agregación de la materia que compone un sistema. Utilizaremos algunas de estas ecuaciones matemáticas para estudiar cuál de ellas se aproxima más a nuestro modelo en el **equilibrio**. Entre ellas se encuentran las más conocidas: la Ley de los gases ideales, la ecuación de van der Waals y el modelo matemático de virial, además de una más reciente (las anteriores se remontan al s. XIX) que es la ecuación de estado modificada de Benedict-Webb-Rubin (MBWR), de la segunda mitad del siglo XX, que fue propuesta para modelos de Lennard-Jones basándose en la energía libre de

Helmholtz.

Ley de los gases ideales

Cuando decimos que un gas es ideal tenemos en cuenta principalmente tres características: primero, que las partículas que lo componen se consideran puntuales, es decir, que no ocupan volumen. Segundo, no se considera ninguna fuerza interatómica, ya sea de atracción o repulsión. Y, por último, los choques son perfectamente elásticos, sin pérdida de energía cinética. En estas circunstancias, la ecuación de los gases ideales se escribe [17]:

$$p = \rho k_B T, \quad (31)$$

donde $k_B = 8.314 \frac{J}{K \cdot mol}$ es la constante de Boltzmann.

La ecuación de los gases ideales no es compatible con el comportamiento de los gases reales principalmente porque no considera el volumen molecular y las fuerzas de atracción-repulsión. Lo que nos lleva a la siguiente: la ecuación de van der Waals.

Ecuación de van der Waals

La ecuación de estado de van der Waals se utiliza habitualmente en física química por su simplicidad y porque explica las características de un gas real teniendo en cuenta los efectos de las fuerzas intermoleculares (atractivas a largas distancias y repulsivas a cortas distancias). La relación pVT viene por la expresión

$$\left[p + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right] (V - Nb) = Nk_B T, \quad (32)$$

donde a y b son constantes características de cada gas que miden las fuerzas atractivas y repulsivas, respectivamente [18].

Van der Waals además, mediante esta ecuación, demostró la existencia del punto crítico [19]; averiguó que a bajas temperaturas, por debajo de la temperatura crítica, $T < T_c$, en el diagrama de fases pV las isoterma muestran estados inestables que desaparecen para $T > T_c$ como se ve en la figura 3. Entonces, el punto crítico se encuentra en la isoterma $T = T_c$ donde hay un punto de inflexión y puede determinarse hallando los valores que hagan cero la primera y segunda derivada de la presión

respecto al volumen:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_c = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_c = 0. \quad (33)$$

Luego,

$$V_c = 3b, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad RT_c = \frac{8a}{27b}. \quad (34)$$

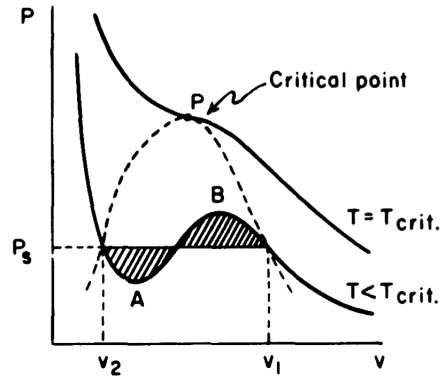


Figura 3: Diagrama de fases pV donde se puede observar que en las isoterma por debajo de la temperatura crítica hay un comportamiento inestable del sistema entre los puntos A y B a la altura de la presión de vapor saturado p_s que van der Waals califica como una división del sistema en dos fases. Ilustración obtenida del libro de G.E. Uhlenbeck y G.W. Ford: *Studies in Statistical Mechanics* [19].

Para hallar la ecuación de van der Waals, como para cualquier ecuación de estado, partimos de la función de partición canónica. En física estadística la función de partición es un funcional de un sistema en equilibrio que contiene toda la información termodinámica del sistema evaluando sobre todos los microestados $(1, 2, \dots, N)$ a temperatura, volumen y número de partículas N fijos. La función de partición canónica $Q(N, V, T)$ [20]:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} Z_N, \quad (35)$$

$$Z_N = \int_V e^{-U(r_1, r_2, \dots, r_N)/k_B T} dr_1 dr_2 \dots dr_N.$$

La energía potencial del sistema se escribe como $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$ y Z_N es la integral de configuración

que, en un gas perfecto, ideal, sin interacciones es igual a $Z_N = V^N$.

Las cantidades termodinámicas se obtienen a partir de la función de partición como sería para la presión

$$p = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T}. \quad (36)$$

Si el gas fuera perfecto de esta expresión obtenemos directamente la ecuación de los gases ideales (ec. (31)).

La teoría de mecánica estadística de van der Waals considera una aproximación de la energía potencial adoptando un término de perturbación $U_N^{(1)}$: $U_N = U_N^{(0)} + U_N^{(1)}$, para $U_N^{(0)}$ la energía potencial del sistema de referencia. La integral de configuración Z_N se puede escribir:

$$\begin{aligned} Z_N &= \int \dots \int e^{-\beta U_N^{(0)}} dr_1 \dots dr_N \\ &\times \frac{\int \dots \int e^{-\beta (U_N^{(0)} + U_N^{(1)})} dr_1 \dots dr_N}{\int \dots \int e^{-\beta U_N^{(0)}} dr_1 \dots dr_N} = \quad (37) \\ &= Z_N^{(0)} \left\langle \exp \left(\beta U_N^{(1)} \right) \right\rangle_0, \end{aligned}$$

donde $\beta = 1/k_B T$. Cuando $\beta U_N^{(1)}$ se toma suficientemente pequeño, se puede aproximar:

$$\left\langle \exp \left(\beta U_N^{(1)} \right) \right\rangle_0 \approx \exp \left(-\beta \left\langle U_N^{(1)} \right\rangle_0 \right). \quad (38)$$

La función de distribución radial g_{HS} (*HS hard spheres*, esferas duras) es cero en $r \leq \sigma_{HS}$, y $g(r) = 1$ en $r \geq \sigma_{HS}$. Para σ_{HS} el diámetro de una partícula o, lo que es lo mismo, la distancia entre el centro de masas de dos partículas a la menor energía potencial (ver figura 5).

El promedio se obtiene tomando $u^{(1)}(r)$ como la energía potencial de interacción entre dos partículas:

$$\begin{aligned} \left\langle U_N^{(1)} \right\rangle &= 2\pi\rho^2 V \int_{\sigma_{HS}}^{\infty} u^{(1)}(r) g_{HS}(r) r^2 dr = \\ &= -aN\rho, \quad (39) \\ a &= -2\pi \int_{\sigma_{HS}}^{\infty} u^{(1)}(r) r^2 dr. \end{aligned}$$

La última aproximación de la teoría de van der Waals consiste en asumir que el volumen efectivo es

igual al volumen del sistema excluyendo el volumen de las N moléculas que lo contiene: $N \times 4\pi\sigma^3/3$. En cambio, tenemos que dividir la cantidad entre 2 porque el factor $4\pi\sigma^3/3$ surge de la interacción a pares, y sólo se puede asociar la mitad del efecto para una partícula dada y podemos escribir [20],

$$Z_N^{(0)} = (V - Nb)^N, \quad (40)$$

que, para esferas duras [23],

$$b = \frac{2\pi}{3} \sigma_{HS}^3. \quad (41)$$

Utilizando esta integral de configuración Z_N llegamos a la ecuación (32). Despejando la presión

$$p = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{kT}{1 - b\rho} - a\rho^2, \quad (42)$$

para $\rho = N/V$ la densidad.

En términos físicos, a es un factor que mide la atracción entre partículas, en unidades de $\text{Pa} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2$, y b es el volumen excluido por cada partícula en unidades de m^3 . Estas dos constantes resumen perfectamente la finalidad de una ecuación de estado que, a diferencia de la ley de los gases ideales, tiene en cuenta el volumen de las partículas y las fuerzas que interactúan entre ellas. Los valores de a y b son característicos de cada gas y pueden consultarse en numerosos libros de texto relacionados con la mecánica estadística o la química como, por ejemplo, en el libro de R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics* donde aparecen los valores experimentales de los puntos críticos (T_c, p_c) que, sustituyendo en la ecuación (34), hallaríamos las constantes a y b . Por otro lado, los coeficientes también pueden hallarse teóricamente aplicando las fórmulas (39) y (41) presentadas en esta sección. Más adelante, en los resultados, compararemos la ecuación de estado de van der Waals frente a los resultados obtenidos en la simulación para los valores de a y b obtenidos de mediante ambos métodos, teórico y experimental.

Por último, debemos tener en cuenta que la ecuación (42) presenta una singularidad cuando $b\rho = 1$, es decir, que no es aplicable para densidades $\rho = 1/b$ como se explicará más adelante en los resultados.

Ecuación de estado de virial

Debido a que con el aumento de la densidad las partículas se encuentran más próximas unas a otras y la interacción interatómica se hace más presente y, como se mencionó previamente, la ecuación de estado de los gases ideales no considera dichas fuerzas, Kamerlingh Onnes, en 1901, expuso una ecuación de estado que expresa las desviaciones del comportamiento ideal como una serie infinita en términos de potencias de la densidad ρ denominada ecuación de virial [21]:

$$\frac{p}{k_B T} = \rho + B_2(T)\rho^2 + B_3(T)\rho^3 + \dots \quad (43)$$

donde las cantidades $B_2(T)$ y $B_3(T)$ son el segundo y tercer coeficiente de virial, respectivamente, y dependen únicamente de la temperatura (independientes de la presión y la densidad).

El n -ésimo coeficiente de virial B_n para un gas con potencial interatómico a pares $u(r_{ij})$ (como el de Lennard-Jones) entre dos partículas i y j se puede expresar en términos de funciones f de Mayer, [22] [23]:

$$B_n = \frac{1-n}{n!} \lim_{V \rightarrow \infty} V^{-1} \int \dots \int dr_1 \dots dr_n V_n, \quad (44)$$

$$V_n \equiv \sum_{\{S_n\}} \prod_{i>j}^n f(r_{ij}),$$

$$f(r_{ij}) \equiv \exp(-u(r_{ij})/k_B T) - 1;$$

donde V_n implica todas las interacciones posibles entre un total de n partículas como indica el esquema de la imagen 4(a) para dos, tres y cuatro partículas ($n = 2, 3, 4$). En cada grafo, cada vértice representa las coordenadas de una partícula. Por ejemplo, el grafo que determina B_3 corresponde a la integral que se muestra en la imagen 4(b).

Por tanto, conociendo el potencial intermolecular $u(r)$ podemos hallar el segundo coeficiente de virial como función de la temperatura. Para hallar analíticamente $B_2(T)$ es conveniente hacer una aproximación del potencial de Lennard-Jones de la forma:

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases} \quad (45)$$

denominado potencial de esferas duras, que no contiene componente de atracción pero sí de repulsión,

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \text{---} \text{---}$$

$$B_3(T) = -\frac{1}{3} \text{---} \text{---} \text{---}$$

$$B_4(T) = -\frac{1}{8} \left[3 \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} + 6 \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} + \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \right]$$

$$\vdots$$

(a)

$$f_{12} f_{13} f_{23} = \frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 f_{12} f_{13} f_{23}$$

(b)

Figura 4: Ilustraciones obtenidas del artículo de Leite et al. [24], de los grafos correspondientes a los tres primeros coeficientes de virial. El primer factor que multiplica a la derecha de la ecuación en la figura 4(a) se obtiene resolviendo $\frac{1-n}{n!}$, ecuación (44), donde $f_{ij} = f(r_{ij})$.

[20]. Resolviendo para el segundo coeficiente de virial

$$B_2(T) = -\frac{1}{2V} \int \int [e^{-u(r_{12})/k_B T} - 1] dr_1 dr_2 =$$

$$= -\frac{1}{2V} \int dr_1 \int [e^{-u(r_{12})/k_B T} - 1] dr_{12}, \quad (46)$$

donde la integración sobre $\int dr_1 = V$ y escribiendo $dr_{12} = 4\pi r^2 dr$ para obtener finalmente:

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int f(r_{12}) dr_1 dr_2 =$$

$$= -2\pi \int_0^\infty (e^{-u(r)/k_B T} - 1) r^2 dr. \quad (47)$$

Sustituyendo en la aproximación de esferas duras, ecuación (45),

$$B_2 = -\frac{1}{2} \int_0^\sigma (-) 4\pi r^2 dr = \frac{2\pi\sigma^3}{3} = b_0. \quad (48)$$

Otra aproximación que puede resolverse analíticamente pero esta vez con términos atractivos es el

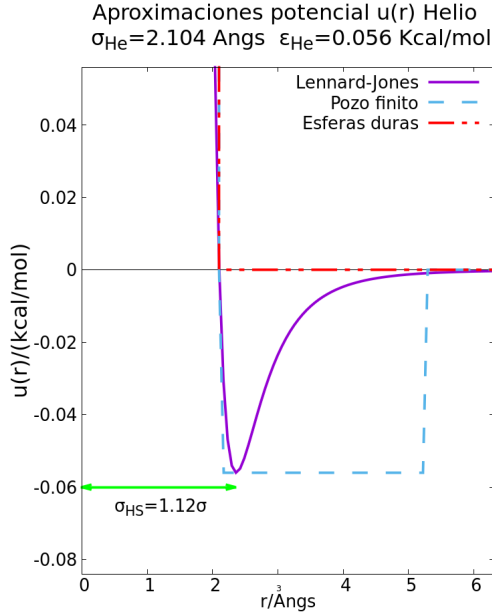


Figura 5: Las funciones del potencial corresponden a las ecuaciones (25) (Lennard-Jones), (45) (esferas duras) y (49) (potencial de pozo finito) para $\lambda = 2.5$. Además se indica el valor de σ_{HS} respecto a σ de esferas duras para hallar el coeficiente b de van der Waals.

pozo de potencial finito (figura 5)

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ -\epsilon, & \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0, & r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (49)$$

y la ecuación (47) resulta

$$B_2(T) = b_0 \left\{ 1 - (\lambda^3 - 1) \left(e^{\epsilon/k_B T} - 1 \right) \right\}, \quad (50)$$

donde la cantidad b_0 es el segundo coeficiente de virial para la aproximación de esferas duras $2\pi\sigma^3/3$. Nótese que para $\lambda \rightarrow 1$ o $\epsilon \rightarrow 0$ obtenemos (48).

El tercer coeficiente de virial, partiendo de las funciones de Mayer (44) es

$$\begin{aligned} B_3 &= -\frac{1}{3V} \int \int \int f(r_{12})f(r_{13})f(r_{23})dr_1dr_2dr_3 \\ &= -\frac{1}{3} \int \int f(r_{12})f(r_{13})f(r_{23})d\tau_1d\tau_2 \end{aligned} \quad (51)$$

para $d\tau_i \equiv dx_i dy_i dz_i$.

Taro Kihara (1953) resuelve el tercer coeficiente de virial para un potencial cuadrado expresándolo como una función cúbica de x [25], que resulta:

$$B_3(T) = \frac{1}{8}b_0^2 (5 - 17x + (32\lambda^3 - 18\lambda^2 - 48)x^2 - 5(\lambda^6 - 32\lambda^3 + 18\lambda^2 + 26)x^3), \quad (52)$$

donde $x = \exp(\epsilon/k_B T) - 1$. El procedimiento matemático se muestra en el apéndice al final de este documento.

Aproximando el potencial de LJ en un potencial de esferas duras o en uno de pozo finito se pueden obtener ecuaciones sencillas para hallar el segundo coeficiente de virial. En cambio, sustituyendo en $u(r)$ una ecuación más compleja como la ecuación de Lennard-Jones (25) es necesario recurrir a métodos de integración numéricos para hallar $B_2(T)$. Y, si se desea calcular $B_3(T)$ el proceso se vuelve todavía más complejo.

A. Segundo coeficiente de virial en potencial Lennard-Jones

Sustituyendo el potencial LJ en la ecuación del segundo coeficiente de virial (47):

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^\infty \left(\exp \left\{ -\frac{4\epsilon}{k_B T} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \right\} - 1 \right) r^2 dr. \quad (53)$$

Expresando en unidades reducidas de distancia $r^* = r/\sigma$, ($dr = \sigma dr^*$), de temperatura $T^* = k_B T/\epsilon$ y definiendo el segundo coeficiente como $B_2^*(T^*) = B_2(T)/b_0$ conseguimos una forma más sencilla de la ecuación anterior

$$B_2^*(T^*) = -3 \int_\epsilon^{2.5} \left(\exp \left\{ -\frac{4}{T^*} [r^{*-12} - r^{*-6}] \right\} - 1 \right) r^{*2} dr^*, \quad (54)$$

y que puede resolverse por tabulación mediante métodos de integración numéricos. Puesto que la ecuación es singular en $r = 0$ y el potencial de LJ se hace nulo a partir de $r \approx 2.5\sigma$ para que la integral anterior converja conviene que los límites sean desde $|\epsilon| \ll 1$ ($\epsilon = 0.0001$) y $r^* = 2.5$.

En la figura 6 se encuentran las soluciones de $B_2^*(T^*)$ obtenidas mediante la regla de integración

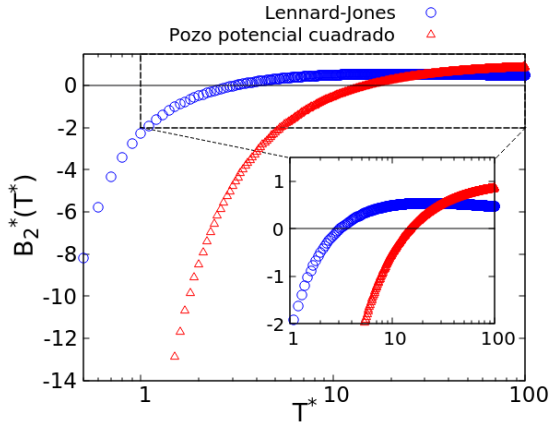


Figura 6: Solución a la ecuación del segundo coeficiente de virial en unidades reducidas en función de la temperatura $T^* = k_B T / \epsilon$ considerando un potencial de LJ (54) y su aproximación de pozo de potencial (49).

numérica de Simpson (en el apéndice B aparece su explicación matemática y el código en C empleado). A bajas temperaturas el segundo coeficiente de virial es negativo y a partir de la temperatura de Boyle se hace positivo (la temperatura de Boyle T_B^* es aquella por la cual se cumple $B_2^*(T_B^*) = 0$) con máximo en $T^* \approx 23$.

La forma de la curva de $B_2(T)$ se debe a la naturaleza del potencial [26]; a bajas temperaturas las energías promedio de las partículas son del mismo orden de magnitud que el pozo de potencial de LJ, es decir, de ϵ . Consecuentemente, los pares de partículas pasan más tiempo en la región atractiva del potencial lo que conlleva un decrecimiento de la presión y, entonces, $B_2(T) < 0$. Si, en cambio, las temperaturas son altas el promedio de las energías es mayor que la energía de atracción ϵ . Las partículas no estarán influenciadas por el potencial atractivo y la contribución predominante del coeficiente de virial es debido al término repulsivo del potencial, lo que supone un aumento de la presión y que $B_2(T) > 0$.

B. Tercer coeficiente de virial en potencial Lennard-Jones

Para resolver $B_3(T)$ con una ecuación más compleja como es el de LJ, además de tener que resolver un mayor número de integrales, su obtención resulta mucho más compleja. En el apéndice C se adjun-

ta el procedimiento matemático elaborado por T. Kihara [25], en el cual mediante cambios de variables y expansiones en series de potencias obtiene:

$$B_3^*(T^*) = \frac{5}{8} \left(\frac{4}{T^*} \right)^{1/4} \sum_{t=0}^{\infty} \gamma_t(12) \left(\frac{4}{T^*} \right)^{t/2}. \quad (55)$$

en unidades reducidas, $B_3^*(T^*) = B_3(T) / b_0^3$, donde los resultados de $\gamma(12)$ aparecen en la tabla 2 en el apéndice D de esta sección.

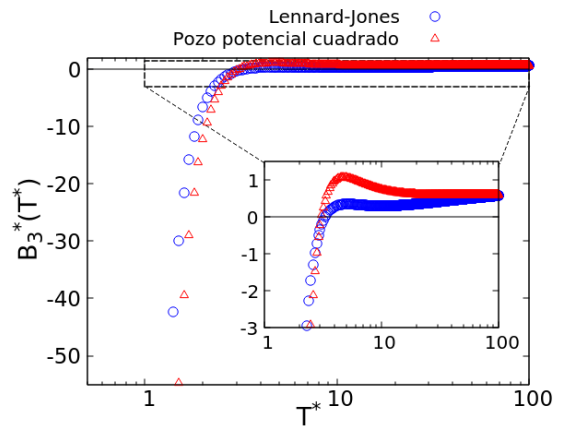


Figura 7: Solución del tercer coeficiente de virial en unidades reducidas dadas por las ecuaciones (52) y (55).

Ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin modificada (BWRM)

La ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin modificada (BWRM) surge de la idea de elegir una ecuación de estado conveniente numéricamente, es decir, con el mínimo de términos no-lineales posibles, y que fuera suficientemente flexible para ajustar los resultados de Lennard-Jones sobre un rango amplio de temperaturas y densidades. La ecuación de BWRM es una expresión de 33 constantes, de las cuales 32 son lineales, lo que permite una mayor precisión en regiones de altas densidades.

Estos parámetros se fueron obteniendo mediante simulaciones por parte de Nicolas et al. [27] y otros trabajos previos en la década de los 60 y principios de los 70.

La ecuación de estado BWRM parte de la expresión de la energía libre de Helmholtz. La energía

libre de Helmholtz es un potencial termodinámico que mide el trabajo obtenido de un sistema a temperatura y volumen constantes [17]. La energía libre residual de Helmholtz, $A_r(N, V, T)$, es la diferencia entre la energía libre de Helmholtz, $A(N, V, T)$, y la del gas ideal, $A_i(N, V, T)$ [28]. En unidades reducidas, $A_r^* = A_r/N\epsilon$,

$$A_r^* = \sum_{i=1}^8 \frac{a_i \rho^{*i}}{i} + \sum_{i=1}^6 b_i G_i, \quad (56)$$

donde los coeficientes a_i y b_i son funciones de la temperatura y contienen los 32 parámetros. Las funciones G_i contienen exponentes de la densidad y el único parámetro no-lineal. Todas las formas de a_i y b_i vienen adjuntas en el apéndice D junto con los parámetros ajustables.

A raíz de la ecuación (56) se derivan todas las demás propiedades termodinámicas. La presión viene por

$$p^* = \rho^* T^* + \rho^{*2} \left(\frac{\partial A_r^*}{\partial \rho^*} \right)_{T^*, N}, \quad (57)$$

en unidades reducidas: $p^* = p\sigma^3/\epsilon$, $\rho^* = \rho\sigma^3$ y $T^* = k_B T/\epsilon$. Y, sustituyendo la ecuación residual de Helmholtz (56) en (57) obtenemos la expresión final

$$p^* = \rho^* T^* + \sum_{i=1}^8 a_i \rho^{*(i+1)} + F \sum_{i=1}^6 b_i \rho^{*(2i+1)}, \quad (58)$$

donde $F = \exp(-\gamma \rho^{*2})$ y γ es el parámetro no lineal. Un estudio realizado por Johnson et al. [28], en el cual realiza varias simulaciones para un γ fijo, $1 \leq \gamma \leq 7$, determina, de acuerdo con Nicolas et al. [27], que el valor más adecuado fuera $\gamma = 3$ (el cual tomaremos en este trabajo).

IV. Nuestro sistema físico

Un método concluyente para conocer los cambios físicos del estado de una sustancia es en términos de su diagrama de fases. Como se muestra en la figura 8 las fases sólida y gaseosa nunca están en equilibrio incluso a bajas temperaturas porque los átomos son tan ligeros que vibran con movimientos muy amplios incluso a bajas temperaturas [17]. El estado sólido del helio se obtiene a altas presiones. En nuestro sistema, debido a la oscilación del pistón, pueden alcanzarse presiones muy elevadas que

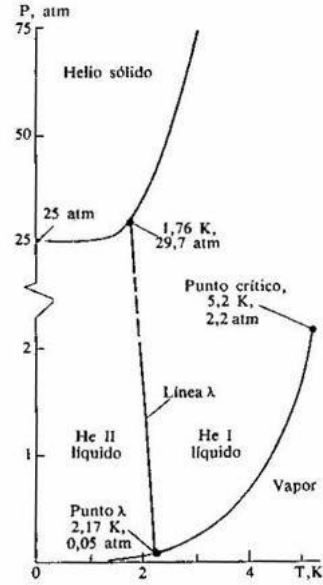


Figura 8: Esquema del diagrama de fases del Helio (^4He) obtenida de la lectura *International Thermodynamic Tables of the Fluid State Helium-4* editado por S. Angus, K. M. de Reuck y R. D. McCarty [29]. Existen dos fases del líquido para el helio-4 separadas por la línea λ : uno cuyo comportamiento es como la de un líquido normal, liq.I, y otro, como un superfluido, liq.II, caracterizado por la ausencia total de viscosidad.

puedan dar lugar a que en determinadas regiones se puedan formar cúmulos densos de partículas, o gotas, que entorpecerían la dinámica del sistema.

La región de estudio de este trabajo es en la región superfluida, más allá del punto crítico ($T_c = 5.5\text{K}$, $p_c = 2.2\text{atm}$), en la cual deja de existir la interfase gas-líquido y el helio ya no se encuentra en estado líquido o gaseoso de manera independiente, sino que ambas conviven en equilibrio vapor-líquido. Este estado de la materia nos permite trabajar en un amplio rango de densidades y temperaturas.

Unidades reducidas

Al realizar un estudio a nivel atómico trabajar con cantidades en unidades del Sistema Internacional puede resultar en gran medida molesto y muy fácilmente nos pueda llevar a error de cálculo. Todo

Unidad	Definición	$m = \sigma = \epsilon = 1$
Tiempo, τ	$\tau^* \sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$	$4.9 \cdot 10^{-2} \tau^* ps$
Temperatura	$T^* \epsilon/k_B$	$502.99 T^* K$
Presión	$p^* \epsilon/\sigma^3$	$6.94 \cdot 10^4 p^* atm$
Volumen	$V^* \sigma^3$	$V^* \text{Å}^3$
Energía	$E^* \epsilon$	$E^* Kcal/mol$
Densidad	ρ^*/σ^{dim}	$\rho^* \text{Å}^{-3}$

Cuadro 1: Unidades reducidas

sistema de unidades es conveniente que sea definido en términos de cantidades fundamentales. En general, en la física tres unidades diferentes son suficientes para derivar cualquier otra cantidad: la unidad de longitud, la unidad de masa y la unidad de tiempo.

En dinámica molecular es costumbre trabajar con unidades reducidas (*reduced units*, r.u.), adimensionales, basadas en las unidades fundamentales de masa, longitud y energía, de modo que el tiempo se escribe en términos de estas tres. Las unidades de longitud y energía vendrán dadas por los parámetros del potencial de Lennard-Jones: σ y ϵ , respectivamente. Cualquier otra cantidad como la energía, la fuerza o la velocidad podrá ser expresada como función de $\{m, \sigma, \epsilon\}$. En el cuadro 1 encontramos definiciones de uso frecuente en función de las unidades adimensionales (con exponente *).

Vamos a tomar como ejemplo el tiempo. El tiempo es el resultado de multiplicar el número de pasos por la longitud de cada uno de estos, que en unidades reducidas es $\tau^* = pasos \cdot dt$. Como se ve en el cuadro 1 para conocer el tiempo real se necesitan las cantidades de masa, longitud y energía. Si m , σ y ϵ están dados por unos u otros valores es irrelevante para la simulación ya que todo estará reescalado acorde a las unidades fundamentales, es decir, si la unidad de longitud está dada en orden de nanómetros, se espera que el tiempo sea del orden de los nanosegundos. En nuestro caso trabajamos de la manera más sencilla tomando valores unidad: $m = 1g/mol$, $\sigma = 1\text{Å}$ y $\epsilon = 1Kcal/mol = 4184 \frac{kg \cdot m^2}{s^2 \cdot mol}$. Entonces, el tiempo de simulación se obtiene resolviendo la ecuación

$$\begin{aligned} \tau &= \tau^* \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}} = \tau^* \sqrt{\frac{1g/mol \cdot (1\text{Å})^2}{1kcal/mol}} \approx \\ &\approx 4.9 \cdot 10^{-2} \tau^* \text{ picosegundos.} \end{aligned} \quad (59)$$

Para determinar la temperatura en unidades Kelvin (K) se necesita la constante de Boltzmann, $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} J/K$, y el número de Avogadro, $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}/mol$ para despejar las unidades mol de la energía ϵ :

$$\begin{aligned} T &= T^* \frac{\epsilon}{k_B} = \\ &= \frac{4.18 \cdot 10^3 J/mol}{1.38 \cdot 10^{-23} J/K} \cdot \frac{1mol}{6.022 \cdot 10^{23}} \approx \\ &\approx 502.99 T^* K. \end{aligned} \quad (60)$$

El procedimiento para obtener cualquier cantidad es prácticamente igual que como se acaba de demostrar para el tiempo y la temperatura. Trabajar en unidades reducidas tiene la ventaja de que se pueden extrapolar en numerosas situaciones diferentes. Si cambiamos las unidades de referencia, entonces todas las cantidades serán diferentes pero sólo tendremos que reescalarlas de manera conforme sin que afecte a la física del sistema.

Datos de entrada

La configuración inicial en la que dispondremos los átomos, previo al comienzo de la simulación, es de una red cúbica *fcc* de Bravais (*face centered cubic*, cristal cúbico centrado en las caras); una configuración del estado fundamental de mínima energía de los gases nobles. Se denomina celda unidad a la porción más simple con el menor número de átomos que al repetirse compone toda la estructura del cristal. La red cúbica *fcc* tiene 4 átomos por celda unidad: uno en la esquina y 3 en el centro de las caras del cubo como se ilustra en la imagen 9. Cada red cúbica estará compuesta de $4M^3$ átomos (4, 32, 108, 256, ...).

Cada uno de los dos gases estará contenido inicialmente en un volumen cúbico de lado L^* . Esta longitud no será impuesta directamente sino que estará determinada por la densidad que impongamos al sistema, $\rho^* = N/L^{*3}$ para un número fijo N de átomos de helio. De esta manera, el volumen del sistema se ajustará para la densidad dada. Es decir, a altas densidades el volumen será más pequeño que a bajas densidades para el mismo número de átomos.

El comando en LAMMPS en relación a la estructura de red que queremos para un sustancia requiere de un factor de escala que en este caso se impondrá valor unidad, 1.0 (en el apéndice A adjunto al final de este documento se explica el código

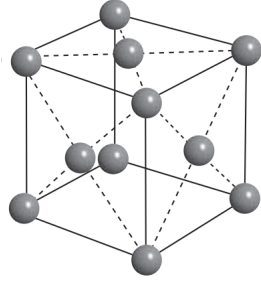


Figura 9: Esquema estructura fcc. Imagen obtenida de la lectura 'Solid state physics: an introduction' de Phillip Hofmann [30].

al detalle). Implica que la densidad del helio en su configuración inicial es de densidad unidad y, consecuentemente, no podemos tomar valores de ρ^* tan altos que reduzcan las paredes del sistema a un volumen más pequeño que el propio cristal. Entonces, para un número constante de partículas N tenemos que tomar $\rho^* < 1.0$. En la práctica, al realizar diversas simulaciones para diferentes densidades, se han comprobado detalles que en la teoría no se han tenido en cuenta: las simulaciones para valores por encima de $\rho^* > 0.5$ no han sido exitosas por la alta concentración de partículas en un volumen tan reducido. Ocurre que, por la fuerza de repulsión, los átomos de helio escapan de nuestro sistema y ello lo hace impracticable. En consecuencia se ha llegado a la conclusión de tomar valores $\rho^* < 0.4$.

Este último experimento nos ha facilitado la tarea de determinar el número de partículas de helio a cada lado del pistón. Al tomar densidades iniciales cada vez más pequeñas, para N invariante, el sistema aumentará de tamaño, lo que supone un número más grande de partículas que componen las paredes y el pistón, en otras palabras, un mayor número de interacciones interatómicas que ralentizarán el proceso de simulación (figura 10). Por tanto, se ha tomado un total de $N = 108$ partículas para cada una de las dos divisiones del pistón, suficientemente grande para favorecer la dinámica del sistema sin que con ello suponga una compilación lenta.

Respecto a los valores mínimos de la temperatura y la densidad se determinarán estudiando la fluidez del helio mediante la función de distribución radial. Veremos más adelante que a densidades $\rho^* \leq 0.001$ y temperaturas $T^* \leq 1$ las condiciones termodinámicas no son favorables para un medio fluido.

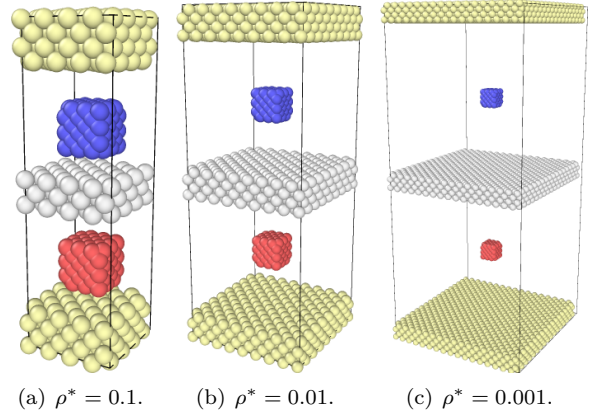


Figura 10: Estas imágenes son obtenidas a través de la herramienta de visualización Ovitto a partir de las coordenadas de las partículas generadas en LAMMPS. Cada configuración consta de 108 partículas de helio a cada lado del pistón contenidas en volúmenes cúbicos de lados 10.26σ , 22.10σ y 47.6σ , respectivamente en el orden en el que están dispuestas las imágenes.

Métodos de medición

Existe un comando en el programa LAMMPS para determinar la función de distribución radial mediante el cual podemos ajustar la distancia de corte sobre la que queremos calcular el promedio de $g(r)$ y que podemos ajustar mediante una serie de parámetros: ver apéndice A.5.2. Puesto que la configuración inicial en la que están dispuestas las partículas de gas no es conveniente para el estudio de esta cantidad, previamente se deja simular el sistema durante un tiempo de $70ps$; suficiente considerando así que el sistema se encuentre en equilibrio termodinámico. En definitiva, se ha promediado las cantidades de fdr un total de 5 veces cada $0.02ps$ hasta que alcanza un tiempo de $0.12ps$ a una distancia máxima de 102.5σ en intervalos de 2.5σ .

Respecto al estudio del tiempo de equilibrado, sencillamente se han seguido los comandos para determinar las energías cinética y potencial (apéndice A.5.1) para un tiempo total de $15ps$, que posteriormente han sido representadas en una gráfica.

El método para determinar la precisión de las ecuaciones de estado respecto a nuestro sistema requiere de un procedimiento más complejo. En primer lugar, mediremos los valores de presión de

nuestra simulación para diferentes puntos termodinámicos correspondientes al helio fluido (rango de temperaturas y densidades determinadas mediante la función de distribución radial) mediante los comandos que se explican en el apéndice A.5.3 y que serán extraídos a un archivo *.txt* externo. En segundo lugar, puesto que los valores de la presión fluctúan, calculamos el promedio hallando su valor medio mediante un ajuste de una función horizontal $f(x) = a$ de los resultados que hemos obtenido para, por ejemplo, el punto termodinámico $T^* = 2$ y $\rho = 0.1$ y que vemos representado en la figura 11. Este ajuste se realiza en el mismo programa de generador de gráficas con el que se trabaja en este proyecto: *Gnuplot*. Para ello, emplea el método de mínimos cuadrados no lineales del algoritmo de Marquadt-Levenberg [31]. Por otro lado, los resultados obtenidos de las ecuaciones de estado para determinar las presiones p_{ID}^* , p_{vdW}^* , p_{vir}^* y p_{bwrn}^* se obtienen de un programa en *C* que resuelve las ecuaciones (31), (32), (43) y (58), para los puntos termodinámicos de interés.

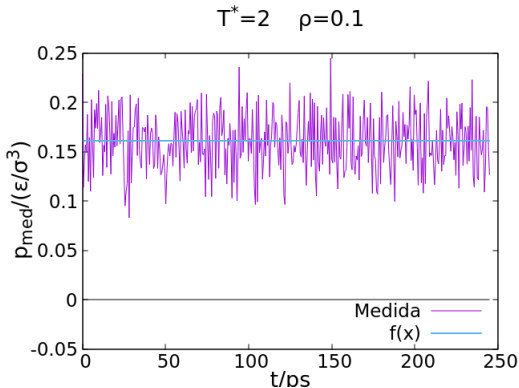


Figura 11: La desviación de la presión dibuja oscilaciones en función del tiempo que no son constantes, de modo que ajustamos los resultados a una recta horizontal $f(x) = a$. El coeficiente a obtenido será el valor promedio de la presión para un determinado punto termodinámico. Aquí se muestra un ejemplo del ajuste para $T^* = 2$ y $\rho^* = 0.1$, cuyo valor es $a = 0.1609142343$ con un error del 0.18%.

Por último, para estudiar la dinámica del pistón, una vez equilibrado el sistema, será liberado (apéndice A.4), y obtendremos la posición del pistón tomando la trayectoria del centro de masas mediante el comando que se explica en el apéndice A.5.4.

Posteriormente, la representaremos en una gráfica para observar el movimiento oscilatorio.

V. Resultados

1. Función de distribución radial

Es importante tener en cuenta que el sistema presentará una dinámica diferente en función de la densidad y temperatura que acondicionemos en nuestro programa. Dado nuestro interés en trabajar con el helio fluido, cuando queremos estudiar el sistema a una densidad dada, debemos previamente estudiar su función de distribución radial (FDR) ya que el sistema puede presentar zonas no homogéneas que puedan perjudicar los resultados. Este método es muy fiable para conocer la estructura de nuestro sistema sin necesidad de recurrir a una herramienta visual. Recordemos, que la función de distribución radial representa el número de partículas por unidad de volumen a una distancia r de una partícula de referencia. Los resultados están normalizados, es decir, que la FDR es igual a la unidad cuando la densidad del sistema es igual que la densidad media.

Un comportamiento oscilatorio de la FDR y la ausencia de picos pronunciados refleja la fluidez con la que circulan las partículas en el interior de una región. Este será el criterio para determinar las densidades y temperaturas mínimas a las que podemos someter al helio para que sea homogéneo y no presente zonas altamente concentradas (figura 12) como se ha estudiado en la gráfica de la figura 13.

Se puede apreciar que las temperaturas están relacionadas directamente con la energía cinética de las partículas, por lo que cuanto mayor sean mayor será su movilidad y por tanto mayor será la fluidez del medio. Respecto a las densidades, puede darse el caso que si son muy pequeñas el amplio volumen en el que se desplazan las partículas conlleva interacciones interatómicas débiles y, consecuentemente, una menor fluidez de estas dando lugar a picos de densidad como se observa para $\rho^* = 0.001$.

Este último estudio permite darnos cuenta de que hay valores mínimos de densidad y temperatura a partir de los cuales $g(r)$ tendrá un comportamiento oscilatorio en los rangos que podemos predecir de la imagen 13: $\rho_{min}^* \in (0.001, 0.01]$ y temperatura $T_{min}^* \in (1, 1.5]$. En las imágenes 14a y 14b vemos

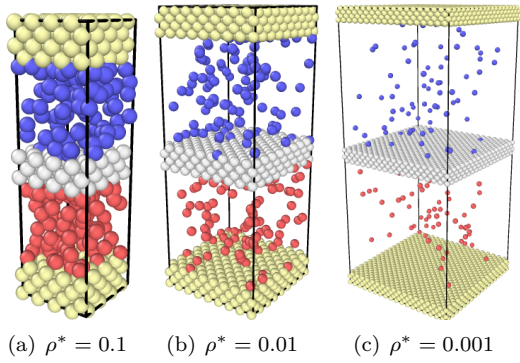


Figura 12: Distribución homogénea de las partículas de helio en estado fluido para diferentes densidades a una temperatura de $T^* = 1.5$. Las imágenes se han tomado para un tiempo de 120ps desde su configuración inicial (figura 10).

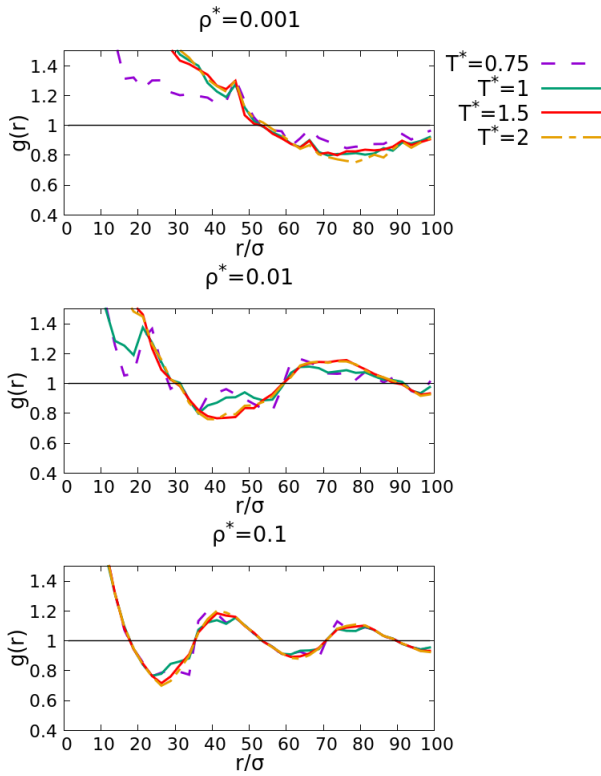
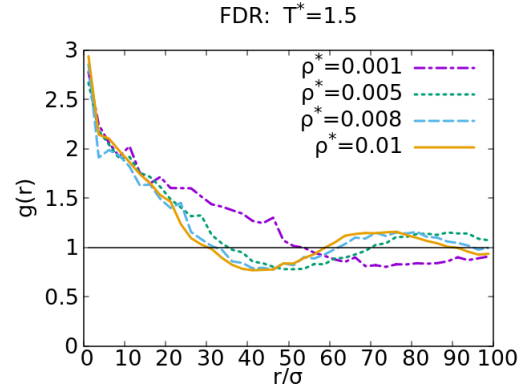
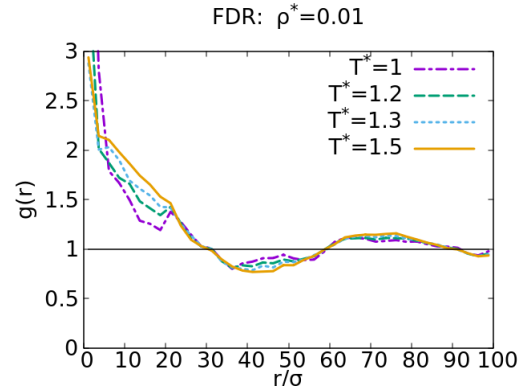


Figura 13: Función de distribución radial que relaciona la temperatura con la fluidez del medio a diferentes densidades.

que el punto termodinámico más bajo para el helio en estado fluido es para $\rho^*_{min} = 0.01$ y $T^*_{min} = 1.5$.



(a)



(b)

Figura 14: A partir de $\rho^* = 0.01$ y $T^* = 1.5$ el medio es fluido como se aprecia una curva oscilatoria más suave de $g(r)$.

Como el aumento de la temperatura favorece a la fluidez del medio la manera en la que podemos determinar su máximo es determinando el mayor T^* posible sin que se pierdan átomos durante la simulación (debido a altas velocidades de partículas de helio). Finalmente, tenemos que el rango termodinámico de nuestro sistema del pistón adiabático es: $\rho^* \in [0.01, 0.4]$ y $T^* \in [1.5, 10]$.

Si estudiamos a bajas temperaturas, la función $g(r)$ (figura 15) presentará picos pronunciados por motivo de la presencia de regiones de alta concentración de átomos, lo que nos indica una carencia de fluidez del helio. Lo que ocurre es que los potenciales de atracción son más dominantes a temperaturas bajas y, consecuentemente, las partículas se pegan entre ellas y las paredes: figuras 16(a), 16(b) y 16(c) para $T^* = 0.5$.

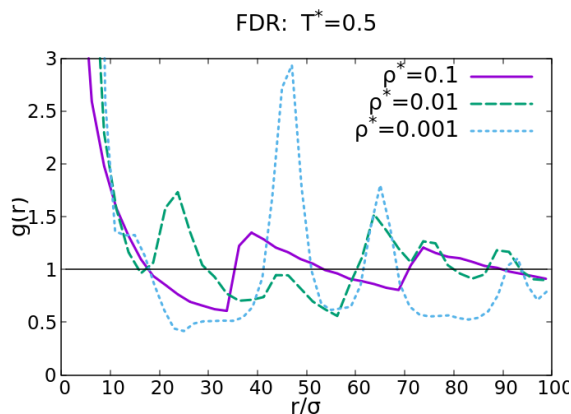


Figura 15: Función de distribución radial $g(r)$ con picos pronunciados cuando el medio no es homogéneo como se muestran en las ilustraciones de la figura 16.

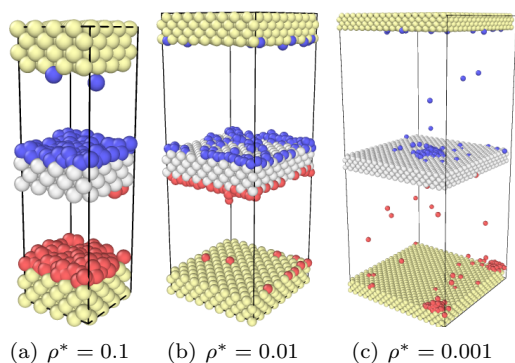


Figura 16: Posiciones de las partículas del pistón después de un tiempo de equilibrio de 120 ps a una temperatura de termostato de $T^* = 0.5$. Por las fuerzas de atracción y la baja velocidad de las partículas estas se pegan entre ellas dando lugar a regiones de alta concentración tanto en las paredes como en el pistón.

2. Equilibrado

El tiempo de equilibrado es el tiempo que emplea el sistema en que las curvas de energías cinética y potencial se normalicen. Durante la presencia del termostato se mantendrá de forma regular una temperatura fija lo que implica que la energía cinética se mantendrá constante en el tiempo.

Debido a la disposición compacta de los átomos en la configuración inicial la energía de repulsión

Energías Cinética ($E > 0$) y potencial ($E < 0$)

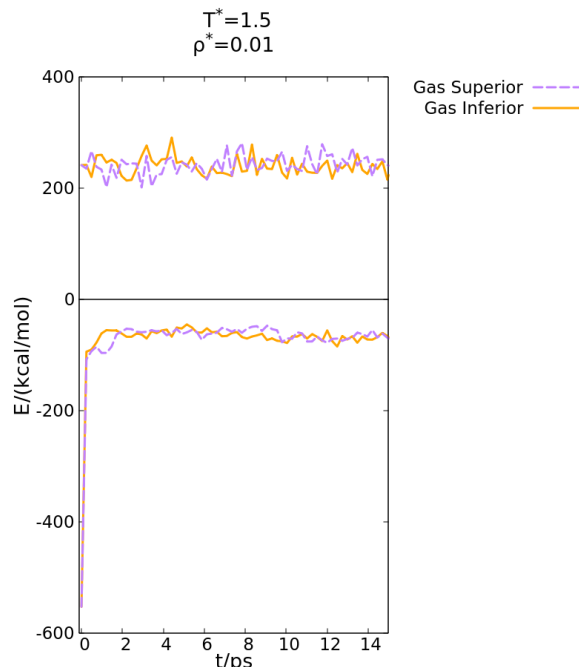


Figura 17: Evolución de las energías cinética y potencial del helio para condiciones iniciales de temperatura y densidad mínimas: $T^* = 1.5$ y $\rho^* = 0.01$. Los datos se han tomado para los gases situados a ambos lados del pistón. Puesto que la composición y número de partículas es el mismo a ambos lados del pistón nos ahorraremos tiempo si sólo estudiamos uno de ellos y suponemos el mismo comportamiento para el otro gas.

entre ellos es muy elevada y esta será liberada al comienzo de la simulación. Este fenómeno se puede apreciar en el aumento exponencial de la energía potencial que alcanza valores estables en un sólo paso de tiempo: 2 picosegundos (figura 17). De modo que determinaremos el periodo de termalización como el preciso instante en el que la curva del potencial finalice su tendencia ascendente y oscile paralelo al eje de abscisas.

Se aprecia en la figura 17 que independientemente de si estudiamos un gas u otro a cada lado del pistón no hay diferencias determinantes, es decir, que impliquen, por ejemplo, una diferencia en el tiempo de equilibrado o valores de potencial y de energía cinética diferentes. Por ello, limitando el estudio a sólo uno de los gases podemos interpretar

dicha información como si del otro gas se tratara pues ambos parten de la misma temperatura, densidad y número de partículas (mientras el pistón se mantenga en reposo).

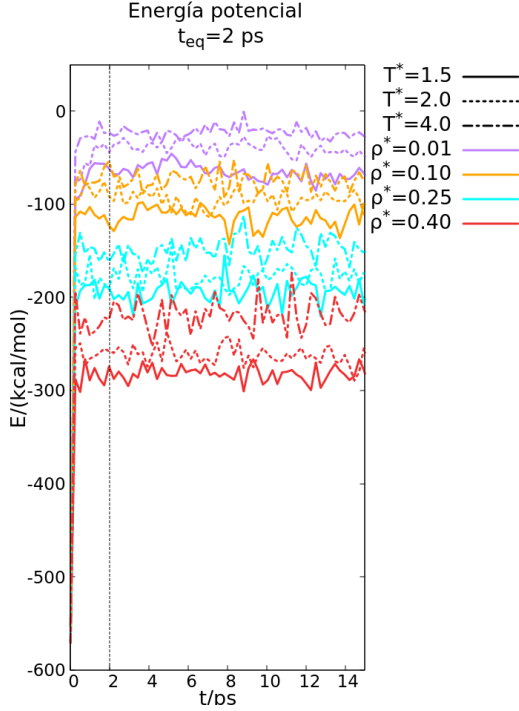


Figura 18: Evolución de la energía potencial a diferentes densidades y temperaturas como demostración de que el tiempo de equilibrado es invariante para el rango termodinámico del helio en estado fluido. La línea vertical corresponde a $t_{eq} = 2ps$ cuando el sistema alcanza el equilibrio.

Se ha estudiado para diferentes puntos termodinámicos el tiempo de equilibrado t_{eq} como refleja la figura 18. Vemos que hay una clara dependencia de la energía potencial con la densidad y la temperatura. A bajas densidades ($\rho^* = 0.01$) los átomos están más dispersos y la energía de interacción es menor traduciéndose así en una energía potencial más pequeña (en valor absoluto) que si el volumen de simulación fuera más pequeño ($\rho^* = 0.4$). Por otro lado, una partícula que se mueva a baja velocidad su desplazamiento estará más influenciado por la interacción del resto de partículas que si su velocidad fuera mayor, razón por la cual a mayores temperaturas la energía potencial es menor que a bajas temperaturas.

Respecto al tiempo de equilibrado resulta el mismo para cualquier punto termodinámico dentro de nuestro rango de temperaturas y densidades: $t_{eq} = 2ps$. Si, en cambio, tomáramos densidades más pequeñas, $\rho^* = 0.0001$, y temperaturas bajas, $T^* = 0.5$, el sistema estaría sometido a unas condiciones que supondrían tiempos de equilibrado mucho mayores. Esto se explica porque una partícula en presencia de un campo del tipo de Lennard-Jones estará más influenciada por los potenciales interatómicos del resto de las partículas si se mueve lentamente que si se desplazara más rápidamente, ya que a mayor velocidad más fácilmente pueda escapar de esas fuerzas. Esto, sumado al resto de nuestras partículas de nuestro pistón, explicaría que a bajas temperaturas el sistema requiera más tiempo para alcanzar el equilibrio. Abordar este tema no tendría sentido y no vamos a profundizar más pues no es de interés para este proyecto de estudio del helio en estado fluido donde el punto termodinámico no baja de $\rho^* = 0.01$ y $T^* = 1.5$.

Una vez tenemos el sistema en equilibrio térmico, retiramos el termostato. Podríamos suponer que hubiera un cambio brusco en la dinámica del sistema y que, consecuentemente, deberíamos imponer un segundo tiempo de equilibrado para estabilizarlo de nuevo. Sin embargo, se ha observado que eliminar el termostato no implica cambios en el promedio de la temperatura ni de las energías (siempre que el pistón esté en reposo). De modo que para el estudio de la dinámica del pistón este será liberado una vez finalizados los últimos pasos mencionados.

3. Ecuaciones de estado (EDE)

Las EDE que vamos a estudiar, como ya se explicó previamente en la teoría, son en unidades reducidas:

-EDE de los Gases Ideales

$$p_{ID}^* = \rho^* T^*, \quad (61)$$

que no es más que una ecuación lineal en función de la densidad ρ^* de pendiente T^* como bien se refleja en la figura 19(a).

-EDE de van der Waals

$$p_{vdW}^* = \frac{\rho^* T^*}{(1 - b^* \rho^*)} - a^* \rho^{*2}, \quad (62)$$

donde $a^* = a/(\epsilon\sigma^3)$ y $b^* = b/\sigma^3$.

La ecuación de van der Waals se evaluará de dos formas diferentes en función de qué valores tomamos para los coeficientes a^* y b^* . Como ya se comentó previamente, los coeficientes bien se pueden obtener mediante las fórmulas teóricas (39) y (41), o bien, mediante tablas de estudios experimentales que podemos obtener de cualquier literatura de física química como por ejemplo el libro de Atkins *Physical Chemistry* [17].

Para obtener el factor de atracción a teórico se resuelve, para el potencial $u^{(1)}$ de Lennard-Jones, la integral:

$$a = -2\pi \int_{\sigma_{HS}}^{\infty} u^{(1)}(r)r^2 dr \approx 1.58\pi\epsilon\sigma^3 \quad (63)$$

con $\sigma_{HS} \approx 1.12\sigma$.

Entonces, los coeficientes de van der Waals teóricos son:

$$\begin{aligned} a_{teor.}^* &= a/(\epsilon\sigma^3) \approx 4.956, \\ b_{teor.}^* &= \frac{2\pi}{3}(\sigma_{HS}/\sigma)^3 \approx 2.942. \end{aligned} \quad (64)$$

Por otro lado, los coeficientes experimentales, obtenidos a partir del punto crítico $T_c = 5.2 \text{ K}$ y $p_c = 2.2 \text{ atm}$ [32]:

$$\begin{aligned} a_{exp.}^* &\approx 1.367, \\ b_{exp.}^* &\approx 39.52. \end{aligned} \quad (65)$$

Es fácil ver que la ecuación de vdW (62) es singular a densidades $\rho_s^* = 1/b^*$, esto es

$$\begin{aligned} \rho_{s,teor.}^* &\approx 0.34, \\ \rho_{s,exp.}^* &\approx 0.025. \end{aligned} \quad (66)$$

Las figuras 19(b) y 19(c) muestran los resultados teóricos y experimentales (de simulación) de la ecuación de estado de vdW donde claramente se pueden apreciar las singularidades, siendo estas mucho más pronunciadas cuando tomamos coeficientes teóricos. En el primer caso se aprecia una curva ascendente desde el origen como razón de la proximidad hacia $\rho_{s,teor.}^*$. En el segundo caso, como $b_{exp}^*\rho^* \gg 1$ se puede aproximar $1 - b_{exp}^*\rho^* \approx -b_{exp}^*\rho^*$ y la ecuación de estado resulta

$$p_{vdW,exp}^* \approx -\frac{T^*}{b_{exp}^*} - a_{exp}^*\rho^{*2}, \quad (67)$$

cuya única dependencia respecto a la densidad viene del término cuadrático, razón por la cual vemos un descenso parabólico del valor de la presión con el aumento de $\rho^* > \rho_{s,exp}^*$ (figura 19(b)).

-EDE de virial

$$p_{vir}^* = T^*\rho^* (1 + B_2^*(T^*)b_0^*\rho^* + B_3^*(T^*)b_0^{*2}\rho^{*2}), \quad (68)$$

hasta el tercer coeficiente de virial con $b_0^* = b_0/\sigma^3 = 2\pi/3$.

A bajas temperaturas, $T^* \leq 2$, las contribuciones de los coeficientes de virial (figuras 6 y 7) son negativas siendo el tercero mucho más pequeño en la aproximación del potencial de pozo finito, $B_3^*(T^* = 1.5) \approx -55$, $B_3^*(T^* = 2) \approx -12.2$, en comparación con la del potencial LJ, $B_3^*(T^* = 1.5) \approx -30$, $B_3^*(T^* = 2) \approx -6.6$, motivo por el cual en $T^* = 1.5$ y $T^* = 2$ la curva descendente de la presión alcanza valores mucho bajos en el primer caso que en el segundo (figuras 19(d) y 19(e)). Cuando las temperaturas son elevadas los valores de los coeficientes son más pequeños (en valor absoluto) y, consecuentemente, los resultados de p_{vir}^* también lo serán.

-EDE de Benedict-Webb-Rubin modificada

$$p_{BWRM}^* = \rho^*T^* + \sum_{i=1}^8 a_i\rho^{*(i+1)} + F \sum_{i=1}^6 b_i\rho^{*(2i+1)}$$

Esta ecuación tiene un comportamiento rectilíneo a bajas temperaturas y curvilíneo con el aumento de T^* . Ello se debe porque los coeficientes b_i son inversamente proporcionales a la temperatura lo que implica que serán cantidades más pequeñas con el aumento de T^* .

3.1. Precisión de las EDE

La manera en la que vamos a evaluar la precisión de las ecuaciones de estado será determinando la desviación de la presión como la diferencia entre la presión medida de nuestro sistema (figura 20) y la obtenida mediante las ecuaciones de estado (figura 19): $p_{med} - p_{EDE}$.

Una vez evaluadas las ecuaciones de estado vemos que debido a los elevados órdenes de magnitud de las presiones obtenidas a partir de la ecuación de van der Waals con coeficientes teóricos (figura

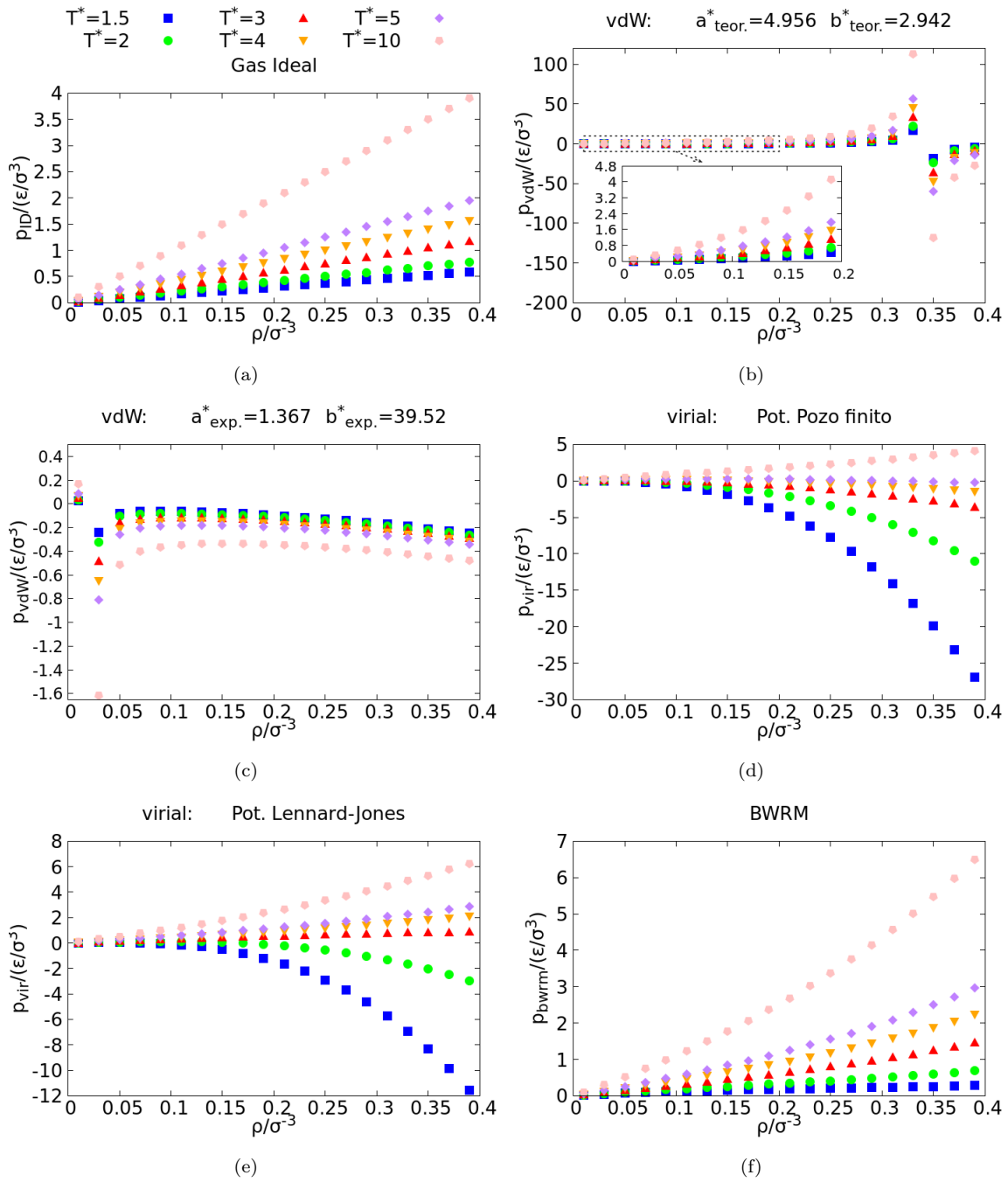


Figura 19: Presiones obtenidas de la resolución de las ecuaciones de estado con sus respectivos parámetros.

19(b)), tanto como en la ecuación de virial tomando un potencial de pozo finito (figura 19(d)), no vamos a tomarlas en cuenta en esta sección hacien-

do más ligero el trabajo evitando así resultados que sabemos no nos van a ser de utilidad. En el primer caso, se debe a que $a^*_{teor.}$ ha sido obtenida median-

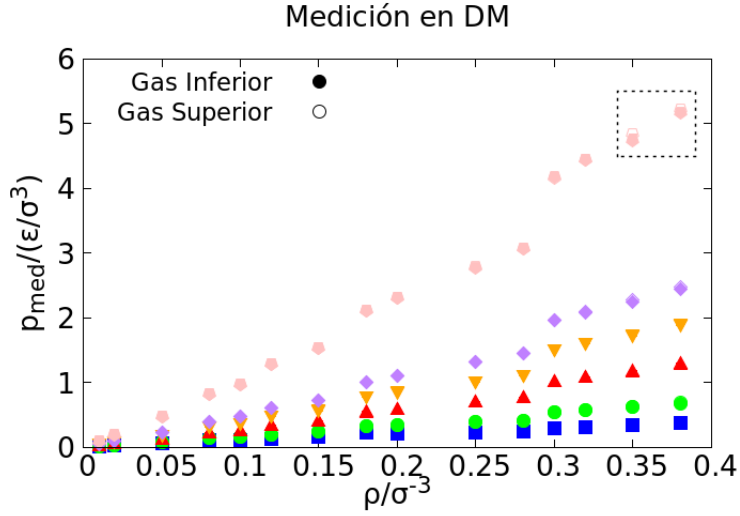


Figura 20: Resultados de la presión obtenidos de la simulación para ambos gases en el equilibrio con el pistón en posición de reposo. Los barras de error en el eje de ordenadas no supera el 3% razón por la que no se aprecian en la gráfica. Los valores para ambos gases son prácticamente los mismos puesto que los datos correspondientes al gas superior no pueden verse pues están superpuestos por los datos del gas inferior exceptuando para determinados puntos como los que aparecen dentro del recuadro a altas temperaturas ($T^* = 10$) pero con una variación despreciable (perfectamente justificable debido a la recta de ajuste por el método de mínimos cuadrados).

te una aproximación de la distribución radial con la finalidad de encontrar una ecuación a partir de la cual fuera sencillo obtenerla, en cambio, sí resulta más fiable hallar dichos coeficientes a través de una medición experimental del punto crítico de la sustancia a estudiar. En segundo lugar, es coherente pensar que la ecuación de virial será más precisa si la evaluamos a partir del potencial que estamos utilizando en la simulación de DM, como es el potencial de Lennard-Jones, que si tomáramos una aproximación de esta como el del potencial de pozo finito.

En los resultados de la figura 21 podemos observar que la temperatura es un factor decisivo a la hora de estudiar la exactitud de las EDE siendo determinante para conocer cuál es la que más se aproxima al sistema de nuestro pistón adiabático; el aumento de la temperatura impacta directamente sobre los resultados causando una notable desviación respecto a la ecuación de van der Waals y una aproximación de la ecuación de virial a los valores medidos que incluso se podría decir que iguala a la ecuación de Benedict-Webb-Rubin modificada

como se aprecian en las figuras 21(c) y 21(d).

Respecto a la ecuación de estado del gas ideal vemos que muestra un comportamiento bastante preciso a bajas densidades pero no cuando estas son elevadas. Ello se debe a que a altas densidades la interacción intermolecular deja de ser insignificante y la aproximación del gas ideal pierde efectividad pues esta no considera dichas fuerzas.

Como se ha visto en la ecuación de vdW vemos que en la figura 19(c) es negativa, descendiendo con la densidad y los valores de la presión son más pequeños con el aumento de T^* . Por tanto, en comparación con los resultados medidos del programa de carácter lineal, ascendente, positiva, es de esperar que la imprecisión de van der Waals se vea más presente cuando mayor sea la temperatura del sistema.

Por último, se tiene que premiar la precisión con la que la ecuación de BWRM se ajusta a nuestro modelo del gas helio encerrado a volumen constante, sin dejar a un lado cuál es el motivo por el que se asemeja tanto respecto a la ecuación de virial a partir de una determinada temperatura. Inten-

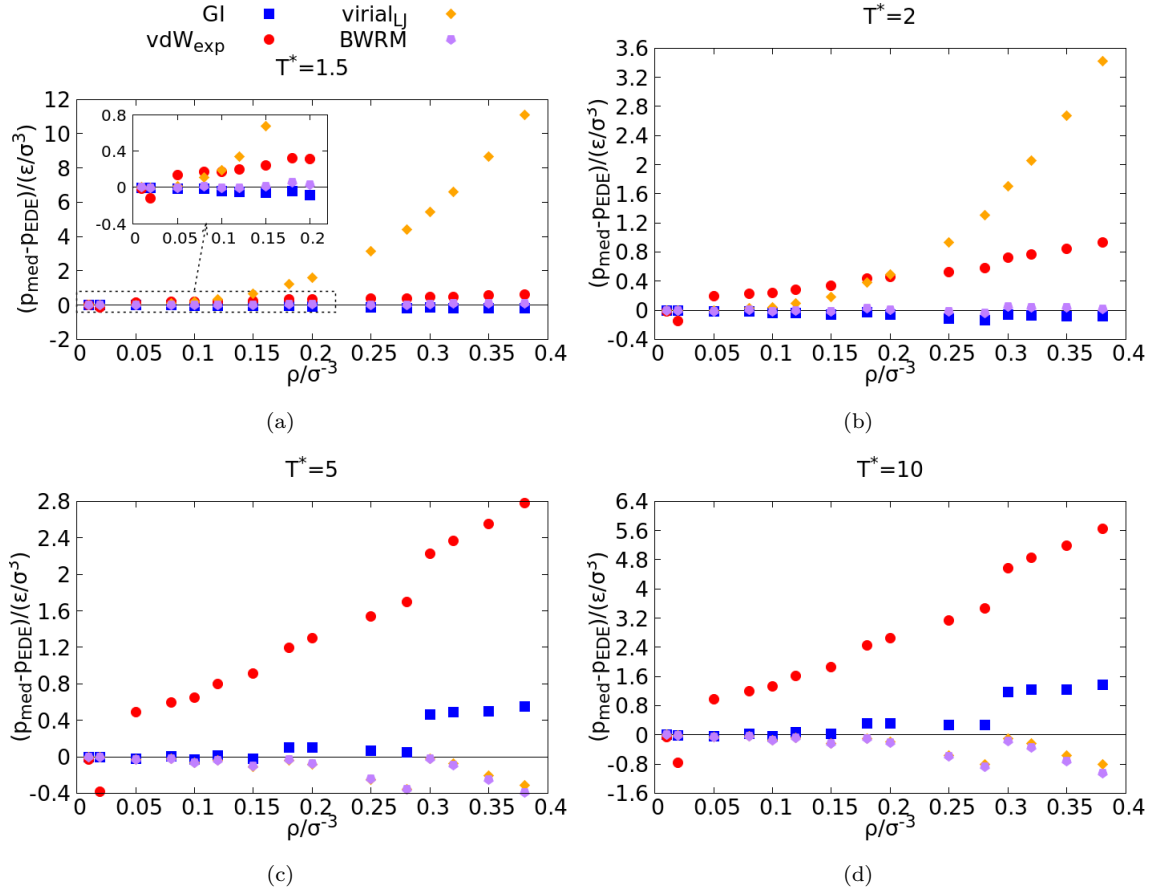


Figura 21: Diferencia de presión de las ecuaciones de estado (figura 19) y la medida (figura 20) en función de la densidad para cuatro temperaturas diferentes. El gas que se ha tomado de referencia en la medida es el situado en la parte inferior del pistón pues los resultados son muy semejantes a si tratáramos con el gas superior. Los puntos alejados del eje de abscisas nos indican una menor precisión que si se encontraran próximos a este.

tar demostrar analíticamente la razón por la que le ecuación de virial se asemeja a la ecuación de BWRM es complicado debido a los numerosos coeficientes que contiene pero a su vez esta propiedad lo convierte en una ecuación más precisa. Estos parámetros ajustables fueron obtenidos mediante el ajuste de mínimos cuadrados por Nicolas et. al [27] que minimiza la suma de cuadrados de las cantidades $p^* - \rho^* T^*$, U^* (energía interna) y B_2^* , junto con resultados obtenidos de varias fuentes por diferentes autores. El trabajo conjunto realizado por científicos durante dos décadas ha dado como fruto una ecuación de estado que a nuestro parecer se ajusta perfectamente al sistema para cualquier den-

sidad y temperatura de helio fluido y que en caso de continuar con este proyecto podría resultar de gran utilidad.

4. Dinámica pistón adiabático

Una vez finalizado el tiempo de equilibrado, retirado el termostato y liberado el pistón de su posición de reposo, el sistema está térmicamente aislado y la única interacción entre ambos subsistemas es a través del movimiento oscilatorio de este último. Un estudio interesante que nos pueda aportar información sobre el comportamiento del sistema es estudiando dicho movimiento.

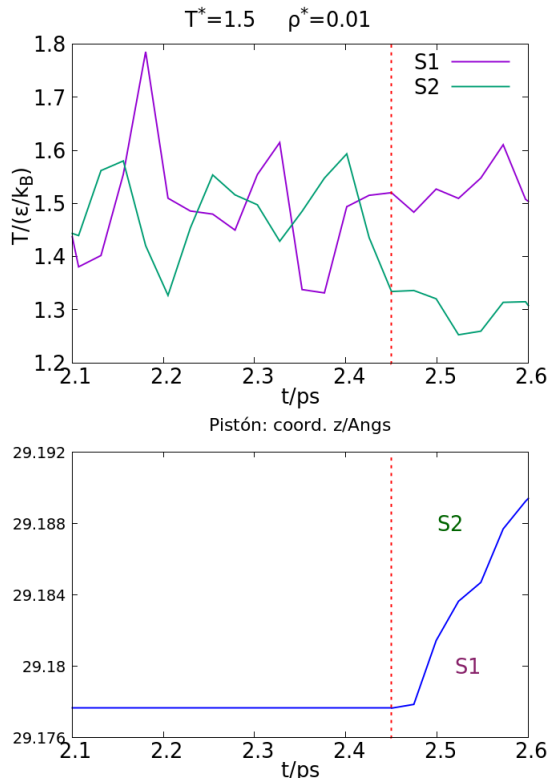


Figura 22: Esta imagen ilustra el momento en el cual finaliza el periodo de equilibrado y el pistón es liberado (marcado por una línea vertical de color rojo): indica el preciso instante en el que el pistón se desplazará hacia arriba o hacia abajo en función de cuál de los dos subsistemas (S1 o S2) tenga menor temperatura. Las imágenes corresponden a una simulación en el punto termodinámico $T^* = 1.5$ y $\rho^* = 0.01$.

Cuando la presión de uno de los subsistemas es mayor que la del segundo, este empuja el pistón hacia el segundo comprimiéndolo y calentándolo, disminuyendo así la presión y temperatura del primero. Llamamos S1 al subsistema situado en la parte inferior del pistón, y S2 al que está en la parte superior. Inicialmente, la temperatura de los subsistemas fluctúan alrededor del valor que imponemos al termostato y, al retirarlo, cuando finaliza el periodo de equilibrio, el pistón se desplazará hacia el subsistema que en ese preciso instante tenga menor temperatura como se aprecia en la figura 22.

En la figura 23 se muestran representadas en función del tiempo la temperatura, la presión y el

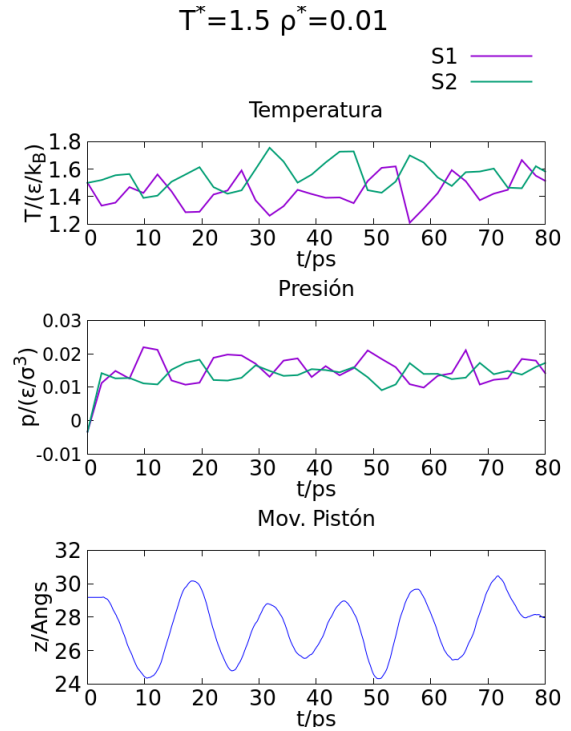


Figura 23: Observables del pistón adiabático en equilibrio termodinámico para una simulación de 80ps a una temperatura de termostato y densidad iniciales de $T^* = 1.5$ y $\rho^* = 0.01$.

movimiento del pistón para el helio en equilibrio termodinámico. Podemos observar que al liberar el pistón ($t = 2.45ps$) S2 tiene mayor temperatura, y por tanto, mayor presión, entonces el pistón se desplazará hacia S1. A medida que el volumen de S1 se va reduciendo su presión va en aumento. Cuando alcanza $p_{S1}^* > p_{S2}^*$ empujará el pistón de vuelta. La repetición consecutiva de esta dinámica supone un movimiento oscilatorio del pistón. Además, es importante saber que como el pistón está aislado térmicamente, debido a la conservación de la energía la suma de las temperaturas de ambos subsistemas se mantiene constante.

Es interesante estudiar cómo varían la frecuencia y la amplitud de la oscilación del pistón con la temperatura y la densidad. Si aumentamos la temperatura el número de colisiones de las partículas que impacten sobre el pistón será más frecuente imprimiéndole así una mayor velocidad. En cambio, la fuerza opuesta ejercida por las partículas

situadas al otro lado del pistón reducirá su velocidad acortando su recorrido. Esto se traduce en altas frecuencias (figura 24). Y lo mismo sucede con la densidad; si esta es mayor implica un volumen más reducido para el desplazamiento de las partículas, provocando colisiones más frecuentes entre ellas y, consecuentemente, al igual que a altas temperaturas, las frecuencias serán mayores (figura 25).

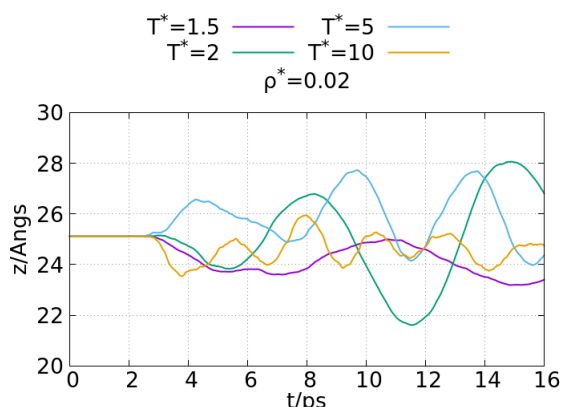


Figura 24: Para una densidad $\rho^* = 0.02$ vemos cómo disminuye la frecuencia con el aumento de la temperatura.

Como vemos en la figuras 24 y 25 las oscilaciones no son uniformes, es decir, no mantienen una amplitud constante. Esto supone una complicación si queremos medir las amplitudes y hallar la dependencia de estas respecto a la densidad. Se han realizado numerosas observaciones a diferentes puntos termodinámicos dando a concluir que la amplitud del pistón no está directamente relacionada con la temperatura pues no se ven diferencias notables al igual que con la densidad (porque variar la densidad implica modificar el volumen del sistema y con ella la escala a la que oscila el pistón: figura 25).

Cabe esperar que, debido a las diferencias de presiones, por el movimiento oscilatorio del pistón, actuarían fuerzas de fricción amortiguando su movimiento hasta que, pasado un tiempo, alcanzaría el reposo. Se han probado simulaciones con tiempos de hasta $14000ps$ y no se han encontrado indicios de una oscilación amortiguada: la amplitud promedio de la oscilación permanece constante. He supuesto que al estar trabajando con volúmenes tan pequeños y temperaturas tan altas hacen difícil el reposo del pistón en un corto periodo de tiempo. Este sis-

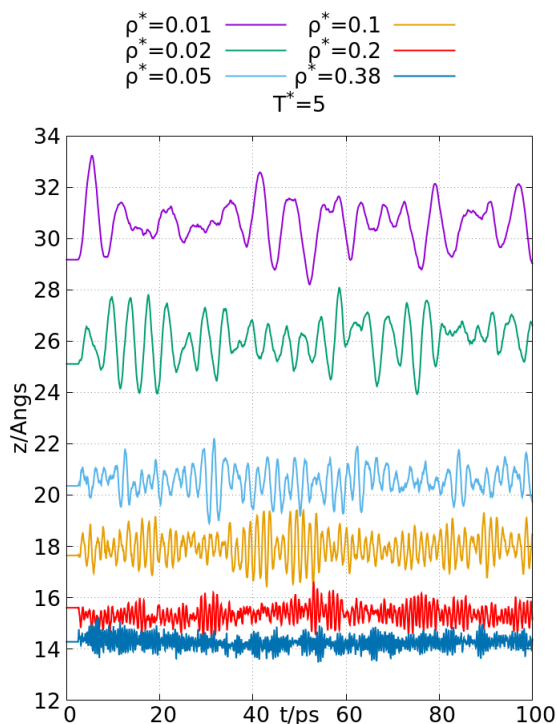


Figura 25: Se observa la dependencia de la frecuencia de oscilación con la densidad. Las oscilaciones se ven a diferentes alturas porque al variar la densidad, varía también el volumen del sistema y con ella las coordenadas del pistón. Esta es la razón por la que a $\rho^* = 0.38$ (volumen reducido) las oscilaciones se ven así de pequeñas.

tema no está diseñado para trabajar con densidades $\rho^* < 0.01$ y temperaturas $T^* < 1.5$ si queremos un medio fluido por lo que nos es inviable investigarlo.

Por otro lado, ha resultado más sencillo medir las frecuencias y su dependencia respecto a la densidad y la temperatura como refleja la figura 26 donde la relación de ambas magnitudes es exponencial creciente. El aumento de la frecuencia respecto a la densidad y la temperatura se debe en ambos casos a lo comentado previamente: el aumento de las colisiones de las partículas del gas sobre ambas caras del pistón. Por un lado, impulsarán el pistón con fuerza desplanzándolo hacia el otro subsistema pero, por otro, este último lo frenará en un breve espacio de tiempo devolviéndolo así de vuelta en sentido opuesto como vemos reflejado en oscilaciones de corta longitud de onda (distancia entre dos

picos), en otras palabras, una mayor frecuencia de oscilación. Esto sucede si aumentamos la densidad, es decir, si reducimos el volumen de simulación para un mismo número de partículas, o bien, si elevamos la velocidad de estas, es decir, aumentando la temperatura.

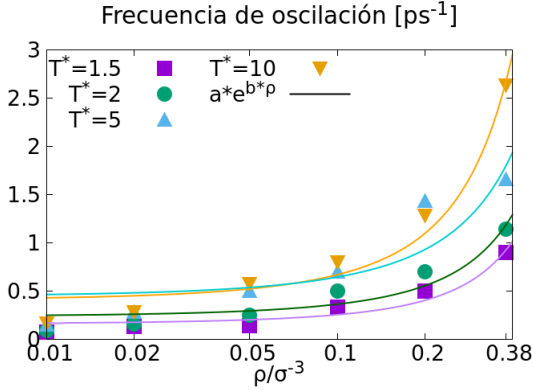


Figura 26: Crecimiento exponencial de la frecuencia en función de la densidad. La frecuencia se ha obtenido calculando la inversa de la longitud de onda, siendo esta la distancia (en unidades de tiempo) que hay entre dos picos consecutivos. El ajuste de la función exponencial de la frecuencia en función de la densidad para cada temperatura se ha realizado por el método de mínimos cuadrados no lineales del algoritmo de Marquadt-Levenberg [31] en Gnuplot.

Hasta ahora hemos tomado la misma temperatura del termostato para ambos subsistemas y cabe preguntarse qué ocurría si fueran diferentes. Si bien, por ejemplo, partimos de $T_{S1} > T_{S2}$ el pistón al liberarse se desplazará hacia donde la presión sea menor, es decir, hacia arriba, S2. A su vez, este último empujará de vuelta el pistón pero con menos fuerza pues parte de una temperatura menor. Consecuentemente, la oscilación del pistón tendría lugar en la región superior del sistema y, en caso contrario, si la temperatura de S1 fuera menor. En la gráfica de la imagen 27 se comparan la temperatura y la oscilación del pistón cuando partimos de temperaturas iguales, $DT = T_{S1}/T_{S2} = 1$ y para cuando la temperatura del subsistema inferior, S1, es el doble, $DT = 2$, y el triple, $DT = 3$, que la del subsistema superior S2.

Se observan dos comportamientos del pistón respecto a DT : con el aumento de la diferencia de tem-

peraturas entre ambos subsistemas, por un lado, la frecuencia es mayor y, por otro lado, la amplitud de oscilación también es mayor a tiempos próximos a la liberación del pistón pero más pequeños a tiempos más largos. Siendo la temperatura, por ejemplo, tres veces mayor ($DT = 3$) implica que al liberarse el pistón este rápidamente se desplace hacia el otro subsistema provocando así una reacción de respuesta rápida ante dicho desplazamiento que lo devuelve en sentido opuesto lo que explica que la frecuencia de oscilación sea mayor y que la amplitud al comienzo de la simulación también lo sea. Respecto a una menor amplitud de oscilación a tiempos largos con el aumento de DT se explica perfectamente si nos fijamos en la temperatura (gráfica superior de la figura 27). Por la conservación de la energía la suma de las temperaturas debe ser la misma en todo momento, es decir, cuando se libera el pistón, si el gas con mayor temperatura, S1, desplaza el pistón hacia el otro subsistema, S2, disminuirá así su temperatura en la misma cantidad en la que aumentará la temperatura del segundo. Lo que ocurre es que cuanto mayor sean las diferencias de temperatura mayor será la disminución (o aumento) de T de S1 (o S2) modificando el valor de DT_f final (cuando se libera el pistón) respecto al inicial DT_0 (pistón en reposo). Podemos comprobar en la gráfica que $DT_0 = 3$ ($T_{S1} = 4.5$ y $T_{S2} = 1.5$) pasa a $DT_f = 2$ ($T_{S1} \approx 4$ y $T_{S2} \approx 2$) y, en el caso de $DT_0 = 2$ pasa a valer $DT_f = 1.5$. Esto quiere decir que con el aumento de DT mayor será el aumento de la temperatura de S2 que contrarestará con mayor energía el desplazamiento del pistón cuando viene impulsado por S1, que implica un menor recorrido de este y, por tanto, una menor amplitud como se aprecia para tiempos $t > 20ps$.

VI. Conclusiones

Mediante este trabajo hemos comprobado la capacidad de la dinámica molecular como herramienta para el estudio evolutivo de sistemas físicos a escalas macro y microscópicas como ha sido en este caso para un pistón adiabático, basado principalmente en tres pilares fundamentales: el algoritmo de Verlet que aproxima las soluciones de las ecuaciones de movimiento, el potencial de interacción interatómico y la implementación del termostato para imprimir energía al sistema por medio de la

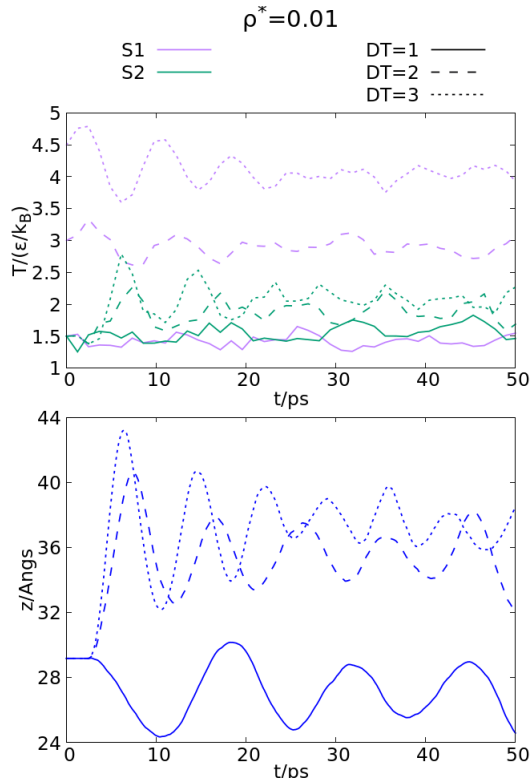


Figura 27: Aquí se muestra el comportamiento oscilatorio del pistón para diferentes relaciones de temperatura entre ambos subsistemas: $DT = T_{S1}/T_{S2} = 1$, $DT = 2$ y $DT = 3$, para $T_{S2} = 1.5$ y $\rho^* = 0.01$.

temperatura.

El código LAMMPS empleado ha resultado ser un programa que, por su gran variedad de comandos, permite trabajar sobre sistemas complejos definiendo cualquier tipo de partículas, parámetros de potencial de interacción entre pares de átomos, condiciones de contorno, o modelar la estructura geométrica de nuestro sistema de múltiples formas mediante regiones.

Los observables extraídos de la simulación nos aportan la información precisa para, en primer lugar, establecer las condiciones a partir de las cuales nuestro sistema pueda ser evaluado, como la función de distribución radial que permite determinar en qué condiciones termodinámicas de temperatura y presión debemos someter al helio para que su estado sea fluido ($\rho^* \in [0.01, 0.4]$ y $T^* \in [1.5, 10]$), además del tiempo que requiere hasta alcanzar el

equilibrio ($t_{eq} = 2ps$). Y, en segundo lugar, para conocer otras propiedades y así realizar un estudio más detallado como, por ejemplo, la presión para comparar la ecuaciones de estado con otros modelos o la posición del pistón para comprender su dinámica.

Se ha demostrado que, comparando con otros modelos, la ecuación de estado más precisa (que más se ajusta a nuestro sistema del pistón adiabático) ha resultado ser la ecuación de Benedict-Webb-Rubin modificada como hemos comprobado midiendo la diferencia de presiones. A diferencia de otros modelos como la ecuación de van der Waals (dificultada por la presencia de singularidades tomando ya sean parámetros teóricos como experimentales) o de los gases ideales (debido a la carencia de consideraciones importantes como el volumen de las partículas o las fuerzas de atracción-repulsión). Por otro lado, y como era de prever, la precisión de la ecuación de virial depende principalmente por el tipo de potencial que definirán el segundo y tercer coeficiente; un potencial aproximado como el de pozo finito, aunque fácil de manejar para la resolución de integrales, resultará menos favorable que si tomamos el de Lennard-Jones, que requiere de métodos de integración más complejos.

Finalmente, liberando el pistón nos ha permitido estudiar su dinámica y comprender que su movimiento depende directamente sobre las temperaturas y presiones de cada uno de los subsistemas: aquel con mayor presión y temperatura (y menor volumen) empujará el pistón hacia el otro hasta que este último alcance una mayor presión, y temperatura, que el primero y devuelva el pistón dibujando así un movimiento oscilatorio con el tiempo cuya frecuencia crece exponencialmente en función de la densidad a una determinada temperatura. Además, hemos podido comprobar que la frecuencia de oscilación aumenta cuanto mayor sea la diferencia de temperaturas entre ambos subsistemas y cómo disminuye su amplitud en un intervalo de tiempo más pequeño a una densidad determinada.

Lo que no ha sido posible conseguir y hubiera sido muy interesante habría sido obtener el tiempo de relajación del pistón y ver cómo afecta en función de las condiciones iniciales del sistema. En cambio, para ello sería necesario efectuar simulaciones mucho más largas y que en caso de continuar con este proyecto sería un experimento a realizar.

Referencias

- [1] J.M. Thijssen. *Computational Physics*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK (1999).
- [2] K. Roy, S. Kar, R. N. Das. *Understanding the basics of QSAR for applications in pharmaceutical sciences and risk assessment*. Academic press (2015).
- [3] B. J. Alder, T. E. Wainwright. *Phase transition for a hard sphere system*. The Journal of chemical physics, vol. 27, no 5, p. 1208-1209 (1957).
- [4] A. Ardèvol. *Métodos de simulación QM/MM y de mecánica estadística: una aproximación teórica a la biología molecular*. In Anales de Química, vol. 109, no 4, p. 268-275 (2013).
- [5] L. Verlet. *Computer 'experiments' on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*. Physical review, vol. 159, no 1, p. 98 (1967).
- [6] William C. Swope, Hans C. Andersen, Peter H. Berens, Kent R. Wilson. *A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters* Journal of chemical physics, vol. 76, no 1, p. 637-649 (1982).
- [7] D. Beeman. *Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations* Journal of computational physics, vol. 20, no 2, p. 130-139 (1976).
- [8] B. J. Leimkuhler, S. Reich, R. D. Skeel. *Integration methods for molecular dynamics*. Mathematical approaches to biomolecular structure and dynamics. Springer, New York, NY, p. 161-185 (1996).
- [9] J.E. Lennard-Jones. *Cohesion*. Proceedings of the Physical Society, vol. 43, no 5, p. 461-482 (1931).
- [10] H. C. Andersen. *Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature*. The Journal of chemical physics, vol. 72, no 4, p. 2384-2393 (1980).
- [11] W. G. Hoover, A. J. Ladd, B. Moran. *High-strain-rate plastic flow studied via nonequilibrium molecular dynamics* Physical Review Letters, vol. 48, no 26, p. 1818 (1982).
- [12] D. J. Evans. *Computer 'experiment' for non-linear thermodynamics of Couette flow*. The Journal of chemical physics, vol. 78, no 6, p. 3297-3302 (1983).
- [13] S. Nosé. *A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods*. The Journal of chemical physics, vol. 81, no 1, p. 511-519 (1984).
- [14] W. G. Hoover. *Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions*. Physical review A, vol. 31, no 3, p. 1695 (1985).
- [15] D. Chandler. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford University Press (1987).
- [16] É. Clapeyron. *Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur*. Journal de l'École polytechnique, vol. 14, p. 153-190 (1834).
- [17] P.W. Atkins. *Physical chemistry*. Oxford University Press, Oxford (1998).
- [18] Y. Kataoka, Y. Yamada. *Van de Waals type equation of state for Lennard-Jones fluid and the fluctuation of the potential energy by molecular dynamics simulations*. Molecular Simulation, vol. 38, no 5, p. 419-424 (2012).
- [19] G.E. Uhlenbeck, G.W. Ford. *Studies in statistical mechanics. Vol. 1, Part B*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands (1962).
- [20] D.A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper Collins (1976).
- [21] J. Wisniak. *Heike Kamerlingh - The virial equation of state*. Indian journal of chemical technology, vol. 10, p. 564-572 (2003).
- [22] J. E. Mayer, M. G. Mayer. *Statistical Mechanics*. John Wiley. New York (1940).
- [23] F.H. Ree, W.G. Hoover. *Fifth and sixth virial coefficients for hard spheres and hard disks*. The Journal of chemical physics, vol. 40, no 4, p. 939-950 (1964).

- [24] R. P. Leite, R. Freitas, R. Azevedo, M. de Koning. *The Uhlenbeck-Ford model: Exact virial coefficients and application as a reference system in fluid-phase free-energy calculations*. The Journal of chemical physics, vol. 145, no 19, p. 194101 (2016).
- [25] T. Kihara. *Virial coefficients and models of molecules in gases*. Reviews on modern physics, vol. 25, no 4, p. 831 (1953).
- [26] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, M. G. Mayer. *Molecular theory of gases and liquids*. New York: Wiley, vol. 165 (1964).
- [27] J.J. Nicolas, K. E. Gubbins, W. B. Streett, D. Tildesley. *Equation of state for the Lennard-Jones fluid*. Molecular physics, vol. 37, no 5, p. 1429-1454 (1979).
- [28] J.K. Johnson, J. A. Zollweg, K. E. Gubbins. *The Lennard-Jones equation revisited*. Molecular physics, vol. 78, no 3, p. 591-618 (1993).
- [29] S. Angus, K. M. de Reuck, R. D. McCarty. *International thermodynamic tables of the fluid state Helium-4* Elsevier (2016).
- [30] P. Hofmann. *Solid state physics: an introduction*. John Wiley and Sons (2015).
- [31] K. Levenberg. *A method for the solution of certain non-linear problems in least squares*. Quarterly of applied mathematics, vol. 2, no 2, p. 164-168 (1944).
- [32] D.R. Lide. *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press (2004).
- [33] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff. *UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations*. Journal of the american chemical society, vol. 114, no 25, p. 10024-10035 (1992).
- [34] R.L. Burden, D.J. Faires, A.M. Burden. *Numerical Analysis*. Cengage Learning, 10^a ed. (2016).

Apéndice

A. Introducción a LAMMPS

LAMMPS es un código de software libre de dinámica molecular clásica enfocada a la simulación de materiales a escala atómica y mesoscópica; es un acrónimo a partir de las iniciales Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator. Mediante este código pueden simularse distintos tipos de partículas ya sean átomos individuales como partículas de grano grueso, polímeros u otras estructuras orgánicas más complejas como proteínas o ADN, entre otros, convirtiéndolo en una herramienta muy útil en campos como la física estadística, la química computacional o la biología molecular. LAMMPS nos permite modelar conjuntos de partículas en estado sólido, líquido o gaseoso ofreciendo una gran variedad de campos de fuerza posibles y condiciones de contorno.

LAMMPS es un programa de los Laboratorios Nacionales Sandia, del departamento de energía de los Estados Unidos, distribuido bajo los términos de la Licencia Pública General de GNU. La versión que utilizaremos es del 24 de Enero del 2020.

Semejante a las listas de vecinos de Verlet, LAMMPS utiliza listas de vecinos optimizadas para sistemas de partículas repulsivas a distancias cortas para que así la densidad local nunca se vuelva demasiado grande y lograr así mayor eficiencia computacional.

Toda documentación sobre LAMMPS viene recogida y explicada al detalle en la web <https://lammps.sandia.gov/>. Será nuestra fuente principal para desarrollar el programa de este trabajo.

Para elaborar un código en LAMMPS se tiene que tener en cuenta cuatro pasos fundamentales. El primero, consta de las bases del sistema a partir del cual elaboraremos nuestro experimento como son el tipo de unidades que vamos a utilizar (unidades reducidas de Lennard-Jones, cuadro 1), las condiciones de contorno o el tipo de partículas con las que vamos a trabajar. Además, en esta primera parte, también se impondrán las condiciones iniciales del sistema : densidad, temperatura, número de partículas, etc.. En segundo lugar, definiremos la geometría de la estructura del pistón y la configuración inicial de las partículas del gas así como las

propiedades atómicas (masas y parámetros del potencial interatómico de Lennard-Jones). En tercer lugar, emplazaremos el termostato a la temperatura que hemos asignado como valor de entrada que proporcionará movilidad a las partículas de gas e impondremos la longitud de los pasos de tiempo de la simulación. Por último, hallaremos las cantidades físicas que queramos estudiar (trayectorias, energías o la función de distribución radial, entre otras, mediante comandos específicos) y el tiempo total de simulación en pasos de tiempo que se quiera emplear.

1. Datos de entrada

Independientemente del estudio que queramos realizar, todo código en LAMMPS debe empezar mediante los comandos de unidades, dimensión, condiciones de contorno y el tipo de partículas que van a componer nuestro sistema que, respectivamente, son:

```
units      lj
dimension  3
boundary   p p p
atom_style atomic
```

donde *boundary* hace referencia a las condiciones de contorno para cada una de las tres dimensiones (*p* periódica) y *atomic* ordena que nuestro sistema estará compuesto de partículas individuales sin ningún atributo adicional como podría ser de carga, espín, o bien, partículas compuestas como una molécula, entre otros.

Cada uno de los dos gases a ambos lados del pistón estará contenido inicialmente en un volumen cúbico de lado L . Esta longitud no será impuesta directamente sino estará determinada por la densidad que elijamos: $\rho = N/L^3$ (para N el número de partículas). Junto con la temperatura del termostato las condiciones termodinámicas iniciales se escriben

```
variable N equal 108
variable rho equal 0.02
variable L equal (v_N/v_rho)^(1/3)
variable T equal 1.5
```

En este caso, como $\rho = \rho^*/\sigma^3$, la densidad es de 0.02\AA^{-3} y la temperatura es de aproximadamente 754.5 K . La razón por la que se ha optado por tomar un número de partículas $N = 108$ viene expli-

cado en la memoria en relación a la configuración inicial del gas helio como una red cúbica *fcc* de Bravais.

2. Geometría de nuestro sistema

El siguiente paso es definir la estructura de nuestro pistón adiabático. Como sabemos, el potencial de Lennard-Jones para las partículas de helio se hace despreciable a distancias $r > 5.2\text{\AA}$ (figura 5) que, en unidades reducidas es $r^* > 2.5r.u.$ (*r.u.*, *reduced units*). Escogiendo un grosor del pistón de $5r.u.$ evitaríamos que los átomos de un gas interactúen con los átomos del otro puesto que nos interesa que ambos gases sólo interactúen a través del movimiento oscilatorio del pistón y no mediante sus potenciales de interacción. El ancho de las paredes (*Th*, *Thickness*), situados a los extremos del sistema, serán del mismo grosor que el pistón. De esta manera, teniendo en cuenta los lados del cubo que contienen los gases podemos determinar la altura total (*H*, *height*) de la estructura y, con ella, la región en la cual se va a desarrollar la simulación que denominamos *box*:

```
variable Th equal 5
variable H equal 3*v_Th+2*v_L
region box block 0 ${L} 0 ${L} 0 ${H}
create_box 4 box
```

El comando *region* establece los límites de nuestro sistema en las tres dimensiones desde el origen de coordenadas: $x_0\ x_{lim}\ y_0\ y_{lim}\ z_0\ z_{lim}$. Mediante *create_box* indicamos cuántos tipos de átomos diferentes tendremos en cuenta en la simulación (cuatro: de los cuales dos son cada uno de los gases, uno el pistón y uno el que componen las paredes).

Para terminar de definir la estructura del pistón adiabático conviene especificar las subregiones, es decir, las regiones de cada una de las partes del sistema, que, en orden ascendente son: pared inferior (*BW*, *Bottom Wall*), gas inferior (situado debajo del pistón, *BG*, *Bottom Gas*), pistón (*Piston*), gas superior (situado encima del pistón, *UG*, *Upper Gas*) y pared superior (*UW*, *Upper Wall*).

Dentro de cada subregión podemos distribuir los átomos que la componen de forma ordenada o aleatoria. En nuestro caso situaremos los átomos en una red cristalina tomando una red del tipo *fcc* (estructura cúbica centrada en las caras) con 4 átomos por celda unidad para cada conjunto de átomos que

componen cada una de las partes del pistón. Para los gases su configuración inicial también será cristalina aunque con un parámetro de red diferente.

```
lattice fcc 1
create_atoms 1 region BG
create_atoms 2 region UG
```

```
lattice fcc 0.2
create_atoms 3 region BW
create_atoms 3 region UW
create_atoms 4 region Piston
```

El comando *lattice* se emplea para indicar el tipo de red y el factor de escala 0.2 que, en unidades lj , es la densidad ρ^* . A cada región le corresponde un número en relación al tipo de átomo que la compone. Aunque los átomos de ambos gases sean iguales no les corresponde el mismo número pues nos interesa diferenciarlos a la hora de interpretar los resultados, al igual que las paredes respecto al pistón. Finalmente, el sistema, en su configuración inicial, nos queda como aparece en la figura 10 para diferentes densidades $\rho^* = N/L^3$.

A continuación, se procede a un paso fundamental del código que es imponer las unidades reducidas a partir de las cuales la física del problema cobrará gran importancia. Esto es la masa y los parámetros de LJ que, como ya se ha mencionado antes, serán valores reducidos. Siendo la masa del helio 4 *umas* (4g/mol) y la del carbono 12 *u*, tres veces mayor, entonces

```
mass 1 1.0
mass 2 1.0
mass 3 3.0
mass 4 3.0
```

Los valores de los parámetros del potencial se han obtenido a través de la tabla elaborada por A.K. Rappé et al. cuya estimación se basa en la hibridación y conectividad de los elementos [33]. Los valores son: $\epsilon_{He} = 0.056Kcal/mol$, $\epsilon_C = 0.105Kcal/mol$, $\sigma_{He} = 2.104\text{\AA}$ y $\sigma_C = 3.431\text{\AA}$. Situamos como parámetros de referencia los del gas helio. Para determinar los valores de interacción entre átomos de helio y carbono se realiza la media aritmética para hallar σ_{He-C} y geométrica para hallar ϵ_{He-C} . De esta manera, y sin olvidarnos de la distancia de corte del potencial de $2.5r.u.$, algunos de los parámetros adimensionales son:

```
pair_style lj/cut 2.5
```

```
pair_coeff 1 1 1 1
pair_coeff 3 3 1.875 1.631
pair_coeff 1 3 1.37 1.32
pair_coeff 3 4 1.875 1.631
```

El comando *pair_coeff*, como mismamente indica su nombre, especifica los coeficientes de la fuerza de interacción entre dos pares de tipo de átomo ya sean iguales o diferentes (1-1, 3-3, 1-3, 3-4) y, en las dos últimas columnas, los valores de ϵ y σ , respectivamente. Evidentemente no está escrita la lista completa pues faltan pares por definir (1-2, 2-2, 2-3, etc.).

3. Velocidades y termostato

Ya a punto de concluir, se necesita indicar las velocidades que se impondrán a los átomos del gas (a través de la temperatura), el termostato y los pasos de integración. Para el gas situado debajo del pistón los comandos son:

```
velocity BG create $T 12345
fix NVT BG nvt temp $T $T $(100*dt)
```

El modo *create* en la velocidad genera un conjunto de velocidades mediante un generador de números aleatorios con la semilla (12345) a la temperatura que hayamos indicado al inicio del código. Después, para iniciar el termostato, realizamos una operación a través del comando *fix* que recibirá la etiqueta que queramos, *NVT*, sobre las partículas de gas *BG*, y que consistirá en la integración temporal en Nosé-Hoover en el sistema canónico *NVT*, es decir, a número de partículas, volumen y temperatura constantes. Las tres últimas columnas indican las temperaturas inicial y final del termostato que se irá actualizando cada $100 \cdot dt$ pasos de tiempo. El tamaño de cada paso de tiempo lo indicamos junto con el reset temporal,

```
reset_timestep 0
timestep 0.005
```

Esto es, que la temperatura del termostato es restablecida cada tiempo $\tau^* = 0.5$ (0.0245 picosegundos).

4. Transición de estado de equilibrio a liberación de pistón

Como se ha comentado hasta ahora en varias ocasiones, se necesita un periodo de termalización para

que el sistema alcance el equilibrio previo al análisis y toma de datos del sistema. Se considerará el tiempo de equilibrado por finalizado cuando se dejan de observar cambios sistemáticos evidentes en las energías.

Una vez alcanzado el equilibrio termodinámico retiraremos el termostato (*nvt*) creando un sistema en colectivo microcanónico; actualizando las posiciones y velocidades conforme a una integración a volumen y energía constantes (*nve*). Y, por último, liberamos el pistón considerando los átomos que lo componen como cuerpos rígidos independientes:

```
fix NVT BG nvt temp $T $T $(100*dt)

run      10000

fix NVE BG nve

fix      ReleasePiston rigid/nve &
         single &
         force * off off on &
         torque * off off off

run 100000

unfix NVT
unfix NVE
unfix ReleasePiston
```

Para liberar el pistón se tiene que tomar dicho cuerpo como uno solo e independiente, *single*, que pueda desplazarse únicamente en el eje z , *force off off on*, y sin fuerzas de torsión, *torque off off off*. El comando *run* indica los pasos de tiempo que emplea el programa para ejecutar la orden establecida, en este caso, 10000 pasos para alcanzar el equilibrio y, posteriormente, 100000 pasos del pistón liberado (esto es un total de 110000 pasos: 27 picosegundos). Es muy importante dar por finalizadas las operaciones *fix* introduciendo *unfix* seguido de la etiqueta que le corresponda.

El símbolo *&* se utiliza para que a falta de espacio en una línea para escribir un comando este pueda continuar en la siguiente línea sin perder el significado de la orden que se quiera imponer.

5. Observables

Por último, sólo queda especificar qué datos queremos extraer de nuestro sistema, operando mediante el comando *fix*.

5.1. Energías

LAMMPS permite obtener las energías cinética y potencial de átomos individuales, del grupo de partículas que indiquemos, mediante el comando *compute pe/atom* y *ke/atom* (*potential and kinetic energy per atom*, respectivamente). Para el gas inferior *BG*:

```
compute UpABG BG pe/atom
compute KpABG BG ke/atom
```

La suma total (*reduce sum*) de todas las energías resultan la energía potencial y cinética totales

```
compute UBG BG reduce sum c_UpABG
compute KBG BG reduce sum c_KpABG
```

Para imprimir los resultados en un archivo externo convertimos las energías en variables

```
variable UBG equal c_UBG
variable KBG equal c_KBG
fix ENERGIES all print 1000 "${time} &
                           ${UBG}  ${KBG}" &
                           file Energies.txt
```

5.2. Función de distribución radial

Mediante el comando *compute rdf* LAMMPS calcula la función de distribución radial (FDR), $g(r)$, y el número de coordinación (número de átomos en función de la distancia), $n(r)$, de un grupo de partículas. Por defecto, el programa calcula hasta la distancia que alcanza la fuerza de interacción, es decir, $2.5r.u.$ en nuestro caso. Si queremos ampliarla, por ejemplo, hasta $r_c = 10r.u.$ le comunicamos al programa la nueva modificación:

```
comm_modify      cutoff  12.5
compute rdfBG BG rdf 100 1 1 &
                 cutoff 10.0
```

La cantidad 100 hace referencia al número de intervalos de 0 a r_c en los que se calcula $g(r)$. Esta cantidad influye en la suavidad de la curva al representarla en una gráfica, por ello, conviene ajustarlo en conveniencia para determinados parámetros de densidad y temperatura iniciales.

La función de distribución radial es promediada con el comando *fix ave/time* mediante los parámetros *Nevery*, *Nrepeat* y *Nfreq*. De modo que el promedio de $g(r)$ se hace para un total de cantidades

Nrepeat, separadas una distancia de pasos de tiempo *Nevery* hasta que se alcanzan los pasos *Nfreq*. Esto significa que, si *Nevery*= 1000, *Nrepeat*= 5 y *Nfreq*= 10000, entonces, la función de distribución radial está siendo promediada en los pasos de tiempo 6000, 7000, 8000, 9000 y 10000. Por lo tanto, *Nevery* tiene que ser múltiplo de *Nfreq*:

```
fix RDF all ave/time 1000 5 10000 &
      c_rdfBG[*] file &
      rdf.txt mode vector
```

El archivo de salida constará de 4 columnas; *Nbin*, distancia, $g(r)$ y $n(r)$. Las gráficas en relación a la función de distribución radial que se ilustran en esta memoria son representación de $g(r)$ (tercera columna) frente a la distancia (segunda columna).

Los índices de átomos vecinos LAMMPS los almacena en páginas con capacidad de hasta 100000 índices cada una. Además, por defecto, LAMMPS permite un total de 2000 vecinos por átomo. De modo que, imponiendo un aumento de la distancia de corte estamos forzando al programa para crear listas de vecinos más largas de las que pueda admitir. Consecuentemente, debemos aumentar la capacidad de las listas para que el programa no nos de error ampliando el número de vecinos, *one*, y el tamaño de las listas, *page*, como se muestra a continuación:

```
neigh_modify    one    10000
neigh_modify    page   300000
```

Es conveniente que el tamaño de las páginas sea, por lo menos, 10 veces mayor que el número máximo de vecinos permitidos.

5.3. Temperatura, volumen y presión

Para determinar la temperatura se aplica el comando específico: *compute temp*,

```
compute TempBG BG temp
```

Antes de hallar la presión a la que está sometida una región es necesario determinar su volumen. Dado que las distancias en el eje x e y son fijas (de lados L), si queremos conocer el volumen que ocupa uno de los gases, sólo nos falta por conocer la altura que vendrá determinada por la posición del pistón. Entonces, por ejemplo, el volumen que ocupa el gas situado debajo del pistón, BG , es L^2 multiplicado por la altura: diferencia entre

la posición de la cara inferior del pistón y la cara superior de la pared inferior (BW) en el eje z . Estas posiciones se determinan mediante el comando *bound(group, zmax/zmin, region)*. El volumen se obtendría así:

```
variable VolBG equal &
      v_L^2(bound(Piston, zmin) &
      -bound(C, zmax, BW))
```

A diferencia de la temperatura y volumen, la presión resulta más compleja de determinar. Primero, se tiene que calcular el tensor de tensión de cada átomo, *stress/atom*. El tensor de tensión para un átomo viene dado por la siguiente fórmula:

$$S_{ab} = -mv_a v_b - W_{ab}, \quad (69)$$

donde a y b toma los valores x, y, z para generar las componentes del vector. El primer término es la contribución de energía cinética y el segundo es la contribución de virial debido a las interacciones intra e intermoleculares. La última contribución de virial W_{ab} es una función mucho más extensa que, en resumen, tiene en cuenta los pares de energías e interacciones con los átomos vecinos, las contribuciones de interacción de Coulomb a largas distancias y las fuerzas de enlace internas del átomo. En nuestro caso, como no incluimos carga a nuestras partículas, sino que sólo interactúan mediante el potencial de LJ, la interacción de Coulomb es nula. El tensor es simétrico con 6 componentes, de las cuales sólo nos interesan xx, yy y zz . (que corresponden a las tres primeras componentes del tensor).

Según se definió en la fórmula se tiene que tener en cuenta dos cosas: la tensión por cada átomo es el tensor de presión por cada átomo con signo negativo, y que las unidades se dan en *presión · volumen*. Si las componentes de la diagonal del tensor de tensión se suman para todos los átomos del sistema y dicha suma se divide entre dV , donde d es la dimensión y V el volumen, el resultado será $-P$, para P la presión total. Luego, escribimos para el gas BG :

```
compute ppABG BG stress/atom NULL
compute pBG BG reduce sum &
      c_ppABG[1] c_ppABG[2] c_PpABG[3]
variable PBG equal &
      -(c_pBG[1]+c_pBG[2]+c_pBG[3]) &
      /(3*v_VolBG)
```

Toda esta información de temperatura, volumen y presión la extraeremos en un archivo para observar y estudiar el comportamiento del sistema en función del tiempo igual que hemos hecho con las energías del apartado anterior.

5.4. Trayectoria del pistón

Para hallar las posiciones del pistón en el tiempo y registrarla en un archivo necesitamos previamente una variable que obtenga el centro de masas del pistón en el eje z , mediante el comando `xcm(group, dimension)`:

```
variable zP equal xcm(Piston, z)
fix outputPiston all print 100 &
    "${step} ${zP}" &
    file TrayPiston.txt
```

```
unfix outputPiston
```

El comando `print`, cada 100 pasos, registra en dos columnas el paso de tiempo y la posición del pistón en un archivo `.txt`, respectivamente.

6. Visualización 3D: OVITO

Para conocer las trayectorias de las partículas es preciso hallar las posiciones de todas las partículas para tiempos determinados y un programa de visualización en 3D capacitado para interpretar los archivos extraídos.

```
dump Tray all custom 500 &
    output.lammpstrj* &
    id type x y z
```

El comando que denominamos `Tray` obtiene las posiciones en las coordenadas x y z de todas las partículas, `all`, cada 500 pasos de tiempo, en archivos con nombre `output.lammpstrj*` (donde `*` corresponde al paso de tiempo). El programa de visualización de nuestro sistema en tres dimensiones que se utiliza en este trabajo se denomina `Ovito`, *Open Visualization Tool* (p.e. imágenes 10 y 16).

B. Regla de integración numérica de Simpson

La regla de Simpson es un método de integración numérica utilizada para obtener la aproximación de

una integral en un intervalo $[a, b]$ mediante el uso de nodos equidistantes $x_0 = a$, $x_2 = b$, y $x_1 = a + h$, donde $h = (b - a)/2$, como se aprecia en la figura 28, [34]:

$$\int_{x_0}^{x_2} f(x)dx = \frac{h}{3} [f(x_0) + 4f(x_1) + f(x_2)] - \frac{h^5}{90} f^{(4)}(\xi). \quad (70)$$

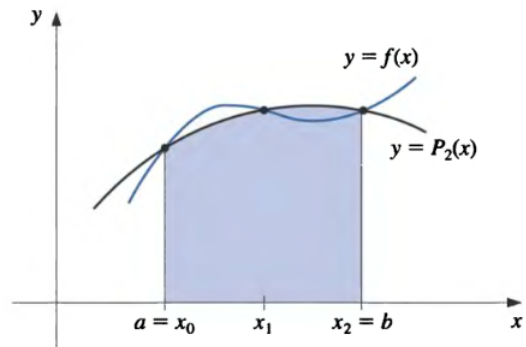


Figura 28: Imagen obtenida de la lectura *Numerical Analysis de R. y A. Burden y J. Faires* [34].

Para llegar a esta expresión en primer lugar se realiza una expansión de Taylor polinómica de tercer orden sobre x_1 . Y, con un $\xi(x)$ en (x_0, x_2) para cada x en $[x_0, x_2]$:

$$f(x) = f(x_1) + f'(x_1)(x - x_1) + \frac{f''(x_1)}{2}(x - x_1)^2 + \frac{f'''(x_1)}{6}(x - x_1)^3 + \frac{f^{(4)}(\xi(x))}{24}(x - x_1)^4 \quad (71)$$

y

$$\int_{x_0}^{x_2} f(x)dx = \left[f(x_1)(x - x_1) + \frac{f'(x_1)}{2}(x - x_1)^2 + \frac{f''(x_1)}{6}(x - x_1)^3 + \frac{f'''(x_1)}{24}(x - x_1)^4 \right]_{x_0}^{x_2} + \frac{1}{24} \int_{x_0}^{x_2} f^{(4)}(\xi(x))(x - x_1)^4 dx. \quad (72)$$

Como $(x - x_1)^4$ nunca es negativa en $[x_0, x_2]$, por el teorema del valor medio para integrales [34] tenemos,

$$\begin{aligned} \frac{1}{24} \int_{x_0}^{x_2} f^{(4)}(\xi(x))(x - x_1)^4 dx &= \\ &= \frac{f^{(4)}(\xi_1)}{24} \int_{x_0}^{x_2} (x - x_1)^4 dx = \\ &= \frac{f^{(4)}(\xi_1)}{120} (x - x_1)^5 \Big|_{x_0}^{x_2}, \end{aligned} \quad (73)$$

para cualquier número ξ_1 en (x_0, x_2) .

Por otro lado, $h = x_2 - x_1 = x_1 - x_0$, entonces

$$\begin{aligned} (x_2 - x_1)^2 - (x_0 - x_1)^2 &= \\ = (x_2 - x_1)^4 - (x_0 - x_1)^4 &= 0, \end{aligned} \quad (74)$$

en cambio,

$$\begin{aligned} (x_2 - x_1)^3 - (x_0 - x_1)^3 &= 2h^3 \\ (x_2 - x_1)^5 - (x_0 - x_1)^5 &= 2h^5. \end{aligned} \quad (75)$$

Consecuentemente, la ecuación (72) se escribe

$$\int_{x_0}^{x_2} f(x) dx = 2hf(x_1) + \frac{h^3}{3} f''(x_1) + \frac{f^{(4)}(\xi_1)}{60} h^5. \quad (76)$$

La segunda derivada se sustituye por la fórmula de punto medio [34], entonces

$$\begin{aligned} \int_{x_0}^{x_2} f(x) dx &= \frac{h}{3} [f(x_0) + 4f(x_1) + f(x_2)] - \\ &- \frac{h^5}{12} \left[\frac{1}{3} f^{(4)}(\xi_2) - \frac{1}{5} f^{(4)}(\xi_1) \right]. \end{aligned} \quad (77)$$

En esta última expresión podemos tomar los valores ξ_1 y ξ_2 como ξ en (x_0, x_2) , que nos da finalmente la regla de Simpson, descrita por la ecuación (70).

Este método resulta muy útil y eficaz para polinomios de segundo orden de Lagrange. En cambio, un método generalizado de la regla de Simpson para una integral arbitraria $\int_a^b f(x) dx$ consistiría en elegir un entero n que divide el intervalo $[a, b]$ en n subintervalos, y que recibe el nombre de regla de Simpson Compuesta (figura 29).

Con $h = (b - a)/n$ y $x_j = a + jh$, para cada

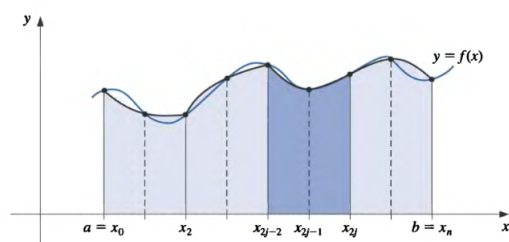


Figura 29: Imagen obtenida de la lectura *Numerical Analysis de R. y A. Burden y J. Faires* [34].

$j = 0, 1, \dots, n$, tenemos

$$\begin{aligned} \int_a^b f(x) dx &= \sum_{j=1}^{n/2} \int_{x_{2j-2}}^{x_{2j}} f(x) dx = \\ &= \sum_{j=1}^{n/2} \left\{ \frac{h}{3} [f(x_{2j-2}) + 4f(x_{2j-1}) + f(x_{2j})] - \right. \\ &\quad \left. - \frac{h^5}{90} f^{(4)}(\xi_j) \right\}, \end{aligned} \quad (78)$$

para algún ξ_j con $x_{2j-2} < \xi_j < x_{2j}$. Por el hecho de que $j = 1, 2, \dots, (n/2) - 1$ tenemos que $f(x_{2j})$ aparece en el término correspondiente al intervalo $[x_{2j-2}, x_{2j}]$ y también al término correspondiente al intervalo $[x_{2j}, x_{2j+2}]$, que nos permite reducir la expresión anterior

$$\begin{aligned} \int_a^b f(x) dx &= \frac{h}{3} \left\{ f(x_0) + 2 \sum_{j=1}^{(n/2)-1} f(x_{2j}) + \right. \\ &\left. + 4 \sum_{j=1}^{n/2} f(x_{2j-1}) + f(x_n) \right\} - \frac{h^5}{90} \sum_{j=1}^{n/2} f^{(4)}(\xi_j). \end{aligned} \quad (79)$$

El error asociado a esta aproximación es

$$E(f) = -\frac{h^5}{90} \sum_{j=1}^{n/2} f^{(4)}(\xi_j). \quad (80)$$

Finalmente, por el teorema del valor medio existe un valor $\mu \in (a, b)$ tal que $f^{(4)}(\mu) = \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n/2} f^{(4)}(\xi_j)$ para el cual la regla de Simpson

Compuesta se escribe con su término de error:

$$\int_a^b f(x)dx = \frac{h}{3} \left[f(a) + 2 \sum_{j=1}^{(n/2)-1} f(x_{2j}) + 4 \sum_{j=1}^{n/2} f(x_{2j-1}) + f(b) \right] - \frac{b-a}{180} h^4 f^{(4)}(\mu). \quad (81)$$

1. Código: Método Simpson Compuesta

El código elaborado para resolver la integral (54) mediante el método de Simpson Compuesta se explica de forma esquemática por los siguientes pasos:

Paso 1 Introducimos los valores de los extremos de la integral a y b , y el número entero de intervalos n .

Paso 2 Establecer $h = (b - a)/n$.

Paso 3 Establecer $I_0 = f(a) + f(b)$, $I_1 = 0$ y $I_2 = 0$.

Paso 4 Para $i = 1, \dots, n-1$ establecer $X = a + ih$ y, si i es par $I_2 = I_2 + f(X)$ y, si i es impar $I_1 = I_1 + f(X)$.

Paso 5 la aproximación a la integral es $I = h(I_0 + 2 \cdot I_2 + 4 \cdot I_1)/3$.

C. Tercer Coeficiente de Vi-rial

1. Potencial Cuadrado

Sea el potencial de la forma

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ -\epsilon, & \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0, & r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (82)$$

la solución a $B_3(T)$

$$B_3 = -\frac{1}{3} \int \int f(r_{12})f(r_{13})f(r_{23})d\tau_1 d\tau_2. \quad (83)$$

para $d\tau_i \equiv dx_i dy_i dz_i$, se puede expresar como una función cúbica de x [25]:

$$3B_3 = I^{(0)} - 3xI^{(1)} + 3x^2I^{(2)} - x^3I^{(3)}, \quad (84)$$

con $x = \exp(\epsilon/k_B T) - 1$. $I^{(i)}$ son las integrales $\int \int d\tau_1 d\tau_2$ sobre las regiones

$$\begin{aligned} I^{(0)} : & \quad r_{12} < \sigma, \quad r_{13} < \sigma, \quad r_{23} < \sigma; \\ I^{(1)} : & \quad \sigma < r_{12} < \lambda\sigma, \quad r_{13} < \sigma, \quad r_{23} < \sigma; \\ I^{(2)} : & \quad \sigma < r_{12} < \lambda\sigma, \quad \sigma < r_{13} < \lambda\sigma, \quad r_{23} < \sigma; \\ I^{(3)} : & \quad \sigma < r_{12} < \lambda\sigma, \quad \sigma < r_{13} < \lambda\sigma, \\ & \quad \sigma < r_{23} < \lambda\sigma. \end{aligned} \quad (85)$$

Sea $W(a, b, c)$ simétrica respecto a a , b y c para W el valor de $\int \int d\tau_1 d\tau_2$ integrado sobre la región $r_{12} < a$, $r_{13} < b$ y $r_{23} < c$, es suficiente calcularla en $a \geq b$, $a \geq c$.

Introduciendo $V(a, b, c)$ como el volumen de solape entre dos esferas de radios a y b a distancia r entre ambas, entonces podemos expresar

$$W(a, b, c) = 4\pi \int_0^c V(a, b, r)r^2 dr, \quad (86)$$

con

$$V(a, b, r) = (\pi/12) [r^3 - 6r(a^2 + b^2) + 8(a^3 + b^3) - 3(a^2 - b^2)^2 r^{-1}] \quad (87)$$

si $a - b \leq r \leq a + b$, y

$$V(a, b, r) = (4\pi/3)b^3 \quad (88)$$

si $r \leq a - b$.

De manera que ya podemos resolver fácilmente la integral (86) que en términos de $I^{(i)}$,

$$\begin{aligned} I^{(0)} &= W(\sigma, \sigma, \sigma), \\ I^{(1)} &= W(\lambda\sigma, \sigma, \sigma) - I^{(0)}, \\ I^{(2)} &= W(\lambda\sigma, \lambda\sigma, \sigma) - I^{(0)} - 2I^{(1)}, \\ I^{(3)} &= W(\lambda\sigma, \lambda\sigma, \lambda\sigma) - I^{(0)} - 3I^{(1)} - 3I^{(2)}. \end{aligned} \quad (89)$$

y obteniendo finalmente

$$\begin{aligned} B_3(T) &= \frac{1}{8} b_0^3 (5 - 17x + \\ &+ (32\lambda^3 - 18\lambda^2 - 48)x^2 - \\ &- 5(\lambda^6 - 32\lambda^3 + 18\lambda^2 + 26)x^3), \end{aligned} \quad (90)$$

$$3B_3 = I^{(0)} - 3xI^{(1)} + 3x^2I^{(2)} - x^3I^{(3)}, \quad (84) \quad \text{para } \lambda \geq 2 \text{ (en este trabajo } \lambda = 2.5).$$

2. Potencial Lennard-Jones

En primer lugar se va a transformar las variables de integración de B_3 de la siguiente forma [25]:

$$\begin{aligned} B_3 &= -\frac{1}{3} \int \int f(r_{12})f(r_{13})f(r_{23})d\tau_1d\tau_2 = \\ &= - \int \int_{r_{12}>r_{13}; r_{12}>r_{23}} f(r_{12})f(r_{13})f(r_{23})d\tau_1d\tau_2 = \\ &= -4\pi^2 \int_0^{3/4} \int_{1-(1-y^2)^{1/2}}^{(1-y^2)^{1/2}} \int_0^\infty f(r_{12})f(r_{13})f(r_{23}) \\ &\quad \times R^5 dR dx d(y^2), \end{aligned} \quad (91)$$

donde las variables

$$\begin{aligned} R &= r_{12}, \quad (x^2 + y^2)R^2 = r_{13}^2 \\ [(1-x)^2 + y^2] R^2 &= r_{23}^2, \end{aligned} \quad (92)$$

se pueden apreciar en el esquema de la figura 30.

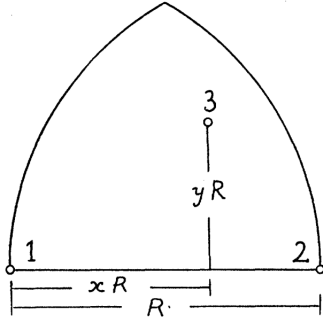


Figura 30: Esquema de variables para tres partículas obtenida del artículo de T. Kihara [25].

T. Kihara utiliza la expresión general del potencial de Lennard-Jones:

$$u(r) = u_0 \left[\frac{m}{n-m} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \frac{n}{n-m} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right], \quad (93)$$

para $n > m > 3$.

De modo que expandiendo las exponenciales de $f(r_{ij})$ en series de potencias resulta

$$\begin{aligned} B_3 &= -\frac{4\pi^2}{n} \left(\frac{\lambda}{k_B T} \right)^{6/n} \sum_{t=0}^{\infty} y^t \int_0^{3/4} \dots \\ &\quad \int_{1-(1-y^2)^{1/2}}^{(1-y^2)^{1/2}} B_{3,t} dx d(y^2) \end{aligned} \quad (94)$$

siendo

$$\begin{aligned} B_{3,t} &= \frac{1}{t!} \Gamma \left(\frac{tm-6}{n} \right) \left[(1 + \xi^n + \eta^n)^{6/n} \right. \\ &\quad \left. \left\{ \frac{1 + \xi^m + \eta^m}{(1 + \xi^n + \eta^n)^{m/n}} \right\}^t - \right. \\ &\quad \left. -(1 + \xi^n)^{6/n} \left\{ \frac{1 + \xi^m}{(1 + \xi^n)^{m/n}} \right\}^t - \right. \\ &\quad \left. -(1 + \eta^n)^{6/n} \left\{ \frac{1 + \eta^m}{(1 + \eta^n)^{m/n}} \right\}^t - \right. \\ &\quad \left. - (\xi^n + \eta^n)^{6/n} \left\{ \frac{\xi^m + \eta^m}{(\xi^n + \eta^n)^{m/n}} \right\}^t + 1 + \xi^6 + \eta^6 \right], \end{aligned} \quad (95)$$

$\xi = R/r_{13} = (x^2 + y^2)^{-1/2}$, $\eta = R/r_{23} = [(1-x)^2 + y^2]^{-1/2}$.

En el caso de $m = 6$, $B_{3,t=1}$ se hace indefinido, entonces, tomando el límite $m \rightarrow 6$

$$\begin{aligned} \lim_{m \rightarrow 6} B_{3,t=1} &= \ln \frac{(1 + \xi^n)(1 + \eta^n)}{1 + \xi^n + \eta^n} + \\ &\quad + \xi^6 \frac{(1 + \xi^n)(\xi^n + \eta^n)}{\xi^n(1 + \xi^n + \eta^n)} + \\ &\quad + \eta^6 \ln \frac{(1 + \eta^n)(\xi^n + \eta^n)}{\eta^n(1 + \xi^n + \eta^n)}. \end{aligned} \quad (96)$$

Fijando un valor $m = 6$ en el potencial de LJ (93) el resultado se puede escribir

$$B_3(T) = \frac{5}{8} b_0^2 \left(\frac{6}{n-6} \frac{u_0}{k_B T} \right)^{3/n} \sum_{t=0}^{\infty} \gamma_t(n) \left(\frac{y}{2} \right)^t, \quad (97)$$

donde

$$\frac{y}{2} = \frac{n}{12} \left(\frac{6}{n-6} \frac{u_0}{k_B T} \right)^{(n-6)/n}, \quad (98)$$

y $\gamma_t(n)$ obtenidos mediante cálculo numérico de las integrales dobles que vienen en la tabla 2, [25].

Con $n = 12$ y $u_0 = 4\epsilon$, finalmente

$$B_3(T) = \frac{5}{8} b_0^2 \left(\frac{4\epsilon}{k_B T} \right)^{1/4} \sum_{t=0}^{\infty} \gamma_t(12) \left(\frac{4\epsilon}{k_B T} \right)^{t/2}. \quad (99)$$

En unidades reducidas $B_3^*(T^*) = B_3(T)/b_0^2$:

$$B_3^*(T^*) = \frac{5}{8} \left(\frac{4}{T^*} \right)^{1/4} \sum_{t=0}^{\infty} \gamma_t(12) \left(\frac{4}{T^*} \right)^{t/2}. \quad (100)$$

t	$\gamma_t(12)$
0	1.383
1	-2.562
2	1.215
3	0.766
4	0.343
5	0.047
6	-0.112
7	-0.168
8	-0.164
9	-0.134
10	-0.098
11	-0.067

Cuadro 2: Resultados de $\gamma_t(n)$ para $n = 12$ hallados mediante cálculo numérico por Brid, Spatz y Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* 18, 1395 (1950).

i	b_i
1	$x_{20}/T^{*2} + x_{21}/T^{*3}$
2	$x_{22}/T^{*2} + x_{23}/T^{*4}$
3	$x_{24}/T^{*2} + x_{25}/T^{*3}$
4	$x_{26}/T^{*2} + x_{27}/T^{*4}$
5	$x_{28}/T^{*2} + x_{29}/T^{*3}$
6	$x_{30}/T^{*2} + x_{31}/T^{*3} + x_{32}/T^{*4}$

Cuadro 4:

D. Parámetros de la ecuación de estado BWRM

La ecuación de la presión en unidades reducidas como ya sabemos es:

$$p^* = \rho^* T^* + \sum_{i=1}^8 a_i \rho^{*(i+1)} + F \sum_{i=1}^6 b_i \rho^{*(2i+1)}, \quad (101)$$

donde los coeficientes a_i y b_i son funciones de la temperatura y vienen dados en los cuadros 3 y 4, [28].

i	a_i
1	$x_1 T^* + x_2 \sqrt{T^*} + x_3 + x_4/T^* + x_5/T^{*2}$
2	$x_6 T^* + x_7 + x_8/T^* + x_9/T^{*2}$
3	$x_{10} T^* + x_{11} + x_{12}/T^{*2}$
4	x_{13}
5	$x_{14}/T^* + x_{15}/T^{*2}$
6	x_{16}/T^*
7	$x_{17}/T^* + x_{18}/T^{*2}$
8	x_{19}/T^{*2}

Cuadro 3:

Los valores de x_j de el cuadro 5 son los parámetros ajustables de la ecuación de estado de BWRM obtenidos mediante simulaciones por Johnson et al. [28].

j	x_j	j	x_j
1	0.8623085097	17	6.3986078524e+01
2	2.9762187658	18	1.6039936732e+01
3	-8.4022301157	19	6.8059166158e+01
4	0.10541366292	20	-2.7912935787e+03
5	-0.85645838281	21	-6.2451283045
6	1.5827594701	22	-8.1168361049e+03
7	0.76394219483	23	1.4887355595e+01
8	1.7531734143	24	-1.0593467546e+04
9	2.7982917721e+03	25	-1.1316076328e+02
10	-4.83942202608e-02	26	-8.8677715404e+03
11	0.99632651977	27	-3.9869828444e+01
12	-3.6980002912e+01	28	-4.6892702999e+03
13	2.0840122994e+01	29	2.5935352774e+02
14	8.3054021247e+01	30	-2.6945235894e+03
15	-9.5747997152e+02	31	-7.2184876315e+02
16	-1.4777462292e+02	32	1.7218020638e+02

Cuadro 5: