



*Facultad  
de  
Ciencias*

**Modelizando interacciones complejas en  
fluidos mediante potenciales simples:  
Búsqueda de transiciones líquido-líquido  
mediante interacciones de doble pozo  
(Modelling complex interactions in fluids  
using simple potentials: Search of liquid-liquid  
transitions by means of double-well  
interactions)**

Trabajo de Fin de Grado  
para acceder al

**GRADO EN FÍSICA**

Autor: Andrés Marí Valle

Director: Julio Largo Maeso

Co-Director: J. R. Solana Quirós

Junio - 2017

## Resumen

En el presente trabajo se han estudiado diagramas de fase para sistemas de tipo coloidal utilizando potenciales de doble pozo cuadrado que dan lugar a interacciones competitivas. Para este fin, ha sido necesario realizar simulaciones por ordenador, mediante Towhee, para hallar curvas de coexistencia entre fase líquida y gas. Se han hallado también los puntos críticos para cada caso simulado y se ha estudiado su comportamiento al variar el alcance y profundidad del segundo pozo. Se han calculado las curvas de coexistencia por medio de una teoría perturbativa. Dicha teoría precisa de cálculo simbólico y resolución numérica, para lo cuál se ha utilizado el programa Matlab. De forma adicional, se ha buscado la posibilidad de predecir transiciones líquido-líquido con esta teoría para dos tipos de potencial, uno de doble pozo, donde no se encontraron, y uno de tipo hombro-pozo donde sí que se han encontrado este tipo de transiciones. Con lo que se ha determinado bajo qué circunstancias se puede encontrar un segundo equilibrio fluido- fluido.

*Palabras clave:* interacciones competitivas, simulación, Monte Carlo, coloides, equilibrio de fases.

## Summary

In the present project, it has been studied the phase diagrams of colloidal systems that present double square well potentials which give rise to competitive interactions. So as to achieve this objective, computer simulations were required, using Towhee, to obtain liquid-vapor coexistence curves. It has also been calculated and studied the behaviour of the critical points for each case when range and depth of the second well were modified. Another objective was to obtain the coexistence curves with a perturbative theory. As this theory needed symbolic calculus and numerical resolutions Matlab was the software chosen. In addition, it has been studied in two cases the possibility of finding liquid-liquid transitions using this perturbative theory. The first case was a double well potential, in which they could not be found, and the other one a square-shoulder square-well in which these transitions were found.

*Key words:* competing interactions, simulation, Monte Carlo, colloids, phase equilibria.

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Estado líquido . . . . .	1
1.2. Coloides . . . . .	4
1.3. Potencial intermolecular con interacciones competitivas . . . . .	8
<b>2. Simulación por Monte Carlo</b>	<b>11</b>
2.1. Introducción . . . . .	11
2.2. Método de Metrópolis . . . . .	13
2.3. Colectivo NpT . . . . .	14
2.4. Colectivo de Gibbs . . . . .	16
<b>3. Towhee</b>	<b>18</b>
3.1. Archivos de entrada de Towhee . . . . .	18
3.2. Archivos de salida de Towhee . . . . .	20
3.3. Movimientos Monte Carlo . . . . .	21
3.4. Definiendo un potencial discontinuo: Multiwell . . . . .	22
<b>4. Teoría Perturbativa de segundo orden</b>	<b>23</b>
<b>5. Resultados</b>	<b>25</b>
5.1. Resultados de simulación y comparación con la teoría . . . . .	25
5.2. Predicciones teóricas . . . . .	39
<b>6. Conclusiones</b>	<b>45</b>
<b>A. Anexo: Teoría de Perturbaciones: parametrización</b>	<b>51</b>
<b>B. Anexo: Código MATLAB</b>	<b>54</b>

# 1. Introducción

## 1.1. Estado líquido

Para describir las interacciones entre partículas<sup>1</sup> en Física Estadística, frecuentemente se consideran potenciales a de simetría esférica aditivos por pares. Cuando se tienen más de dos partículas se considera un potencial efectivo que tiene en cuenta (en promedio) el efecto debido a la presencia de muchas partículas. La asunción de aditividad por pares quiere decir que la energía potencial intermolecular de  $N$  moléculas con coordenadas  $\vec{r}_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) se puede escribir como:

$$U(\vec{r}^N) = \sum_{i < j}^N u(r_{ij}) \quad r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| = r \quad (1)$$

Los potenciales a dos cuerpos se idearon inicialmente para estudiar moléculas aproximadamente esféricas, químicamente inertes y neutras. Este tipo de sistemas, para muchas propiedades, se pueden modelizar con potenciales isótropos que dependen únicamente de la distancia entre partículas  $r$ . Las interacciones intermoleculares se caracterizan por una fuerte repulsión a cortas distancias debida a los solapamientos de las capas electrónicas más externas, y una atracción que surge de las interacciones dispersivas multipolares cuyo término dominante, de la interacción dipolo-dipolo, varía como  $r^{-6}$ .

Comúnmente la repulsión a corto alcance y la atracción a largo alcance se suelen escribir matemáticamente como  $1/r^\gamma$  donde  $\gamma$  es una potencia que indica la intensidad de esta repulsión o de la atracción según el caso. Como ejemplo  $\gamma$  toma el valor 2 en el caso de la Ley de Gravitación de Newton o en la Ley de Coulomb. De este modo los efectos de repulsión a corto alcance y de atracción pueden incorporarse en una función energía potencial de la forma

$$u(r) = 4\varepsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (2)$$

que es el conocido potencial de Lennard-Jones [1].

---

<sup>1</sup>En este trabajo el término partícula se refiere como un término general a los constituyentes de un compuesto y puede entenderse como átomo, molécula, etc según el caso.

El potencial de Lennard-Jones da lugar a un diagrama de fases que permite explicar el comportamiento de sustancias monocomponentes típicas que tienen un punto crítico gas-líquido y un punto triple en el que conviven las fases sólida, líquida y vapor (Figura 1). Cuando los parámetros del punto crítico se expresan en unidades reducidas de Temperatura  $T^* = k_B T/\varepsilon$ , densidad numérica  $\rho^* = \rho \sigma^3$ , y presión  $p^* = p \sigma^3/\varepsilon$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann, se observa que toman valores similares para un gran número de sustancias.

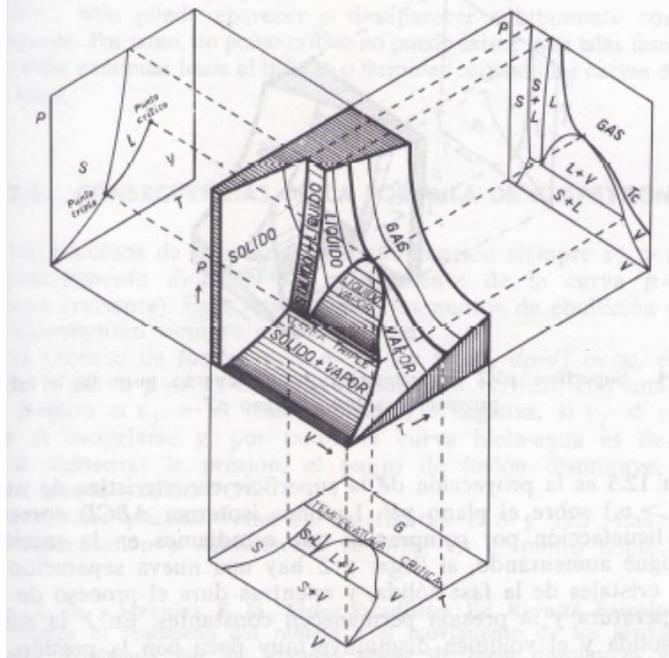


Figura 1: Diagrama de fases de una sustancia monocomponente típica obtenido de la referencia [2]. Se muestran los límites entre las fases sólida (S), líquida (L), y vapor (V), las regiones donde coexisten dos fases se nombran como L+S para líquido-sólido, etc.  $T_c$  y  $\rho_c$  son la temperatura y densidad del punto crítico respectivamente.

El diagrama de fases de la Figura 1 se puede entender en base al papel que juegan las interacciones repulsivas y atractivas. Van der Waals dio una explicación sobre la separación líquido-gas en fluidos moleculares simples. Para ello presentó una ecuación de estado que no tiene en cuenta los efectos de correlación entre las partículas y establece un efecto promediado de la interacción atractiva (teoría de campo medio), por lo que es “exacta” en el límite de atracciones intermoleculares

muy débiles y de muy largo alcance. Así todo, la ecuación de van der Waals indica la existencia de un punto crítico y por tanto la condensación por medio de un modelo simple. También aporta un mecanismo de separación de fase líquido-vapor por competición entre la repulsión de esferas duras a distancias cortas y atracción entre partículas a distancias mayores.

Para que se produzca la condensación y que exista una fase líquida, es necesaria la presencia de una interacción atractiva. El rango en el que puede existir la fase líquida se encuentra por debajo de la temperatura del punto crítico  $T_c$ , y por encima de la temperatura del punto triple  $T_t$ . La relación  $R = T_c/T_t$  da cuenta de la extensión de la fase líquida que para los gases nobles es de 1.8. El valor de  $R$  depende de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares y varía con la importancia relativa de las fuerzas repulsivas y atractivas. Para el potencial de Lennard-Jones  $R \approx 1.96$  que es un resultado no demasiado alejado del de los gases nobles.

La fuerza de la atracción resultante depende de la fuerza de la interacción así como de su alcance. El variar la intensidad de la interacción afecta a la energía de referencia, lo que se traduce en un reescalado de la temperatura que no afecta a las propiedades principales del diagrama de fases. Por el contrario, variar el alcance de la parte atractiva tiene efectos notables en la localización de cada una de las fases. Variaciones pequeñas sobre el potencial de Lennard-Jones puedan dar lugar a resultados sorprendentes en el diagrama de fases [3].

Desde los años 90 el interés en los nuevos materiales como fullerenos y materia blanda (sistemas coloidales, polímeros, etc) llevó a intentar entender el comportamiento de fases de estas sustancias mediante potenciales simplificados con respecto a los potenciales reales. Debido a su estructura molecular, estas sustancias tienen grados de libertad internos que se pueden tener en cuenta en un potencial efectivo de interacción.

El diagrama de fases se complica enormemente a medida que el número de especies involucradas aumenta, o a medida que se aumenta la complejidad de las interacciones (interacciones direccionales [4], potenciales efectivos [5], etc...). Pero cabe mencionar que incluso los fluidos monocomponentes que interactúan con potenciales de simetría esférica pueden llegar a mostrar un diagrama muy complejo e interesante. Tal es el caso, por ejemplo, de un fluido cuyas partículas interaccionan

con un potencial de simetría esférica pero con un “núcleo suavizado” (“softened core”), esto es, la introducción de una contribución repulsiva finita añadida a la repulsión originada por el volumen excluido y la interacción intermolecular atractiva [6].

El estudio de transiciones líquido-líquido en fluidos monocomponentes es interesante debido a que existen evidencias experimentales de ellas como en el caso del fósforo. Además las simulaciones por ordenador de modelos realistas del carbono, fósforo, SiO<sub>2</sub> y Si sugieren la existencia de una transición de fase de primer orden en estas sustancias [7].

## 1.2. Coloides

Se conoce como sistema coloidal un sistema formado por dos o más fases donde una de las fases actúa de medio dispersivo y otra de fase dispersa, el coloide, que generalmente está constituido por pequeñas partículas dispersas de entre 10 nm y 1  $\mu$ m de diámetro. En general los coloides son agregaciones de varios átomos o moléculas por lo tanto son más grandes que las moléculas pero no tanto como las nanoestructuras. Este tipo de partículas (coloides) se pueden diseñar de forma específica para producir materiales con propiedades concretas y características [8, 9].

Dependiendo de las fases involucradas se tienen distintos tipos de sistemas coloidales como se muestra en la Tabla 1 [10]:

Cuando el medio dispersante es líquido, lo más habitual, los sistemas coloidales pueden ser clasificados según la magnitud de la atracción entre este medio y la fase dispersa:

- Liófilos o termodinámicamente estables: son los que presentan gran atracción entre la fase dispersa y el medio dispersante. La estabilidad del coloide liófilo es una consecuencia de las interacciones favorables entre disolvente y soluto. Por ejemplo: las soluciones acuosas de proteínas y almidón o las soluciones jabonosas.
- Liófilos o termodinámicamente inestables: presentan poca atracción entre la

Fase dispersiva	Fase dispersa	Tipo	Ejemplos
Líquido	Sólido	Sol líquido o gel	Pintura, engrudo, jalea, gelatina
	Líquido	Emulsión líquida	Mayonesa, leche, cremas faciales
	Gas	Espuma líquida	Espuma de cerveza
Sólido	Sólido	Sol sólido	Perla, ópalo, rubí
	Líquido	Emulsión sólida	Queso, mantequilla
	Gas	Espuma sólida	Esponja, poliestireno expandido
Gas	Sólido	Aerosol sólido	Humo
	Líquido	Aerosol líquido	Niebla, spray

Tabla 1: Tipos de sistemas coloidales, según las fases dispersa y dispersiva que presenta el sistema.

fase dispersa y el medio dispersante. Pertenecen a esta clase las dispersiones coloidales que consisten en suspensiones de sustancias insolubles en el medio en forma de agrupaciones de muchas partículas individuales. Ejemplos de éstas son: las dispersiones coloidales, emulsiones (aceite en agua).

Desde el punto de vista de la Física Estadística, en muchas ocasiones se pueden considerar únicamente las partículas dispersas integrando todos los grados de libertad del medio dispersante (si son no relevantes), resultando por ejemplo en una interacción “ficticia” entre las partículas [11] permitiendo muchas veces definir unos potenciales de interacción efectiva. Estos potenciales pueden ser obtenidos en casos complejos por métodos de Monte Carlo específicos [12].

Una de las razones del amplio uso de los sistemas coloidales tanto a nivel industrial como de investigación es básicamente que, debido a la gran variedad de tamaños, formas e interacciones, presentan, entre otras muchas propiedades, una gran variedad de diagramas de fase muy diferentes, topológicamente hablando, que son imposibles de imaginar mediante potenciales atómicos o moleculares clásicos.

Un fenómeno característico de muchos sistemas coloidales es la atracción por repulsión y por lo tanto la posibilidad de generar fases líquidas (generalmente metaestables) mediante contribuciones repulsivas. Esto es, la transición se produce por la contribución entrópica y no energética a la energía libre [13]. Se puede inducir una atracción entre partículas añadiendo un polímero no adsorbente a la

suspensión de coloides. Estos polímeros son expulsados de las regiones entre las superficies de coloides cercanos dando lugar a una presión osmótica que los acerca unos a otros.

Si la interacción entre los polímeros es despreciable, entonces pueden modelarse como puntos geométricos (o esferas) frente a la interacción con los coloides. Sin embargo, si los coloides se acercaran entre sí a una distancia menor del orden del radio de giro de los polímeros,  $r_g$ , aumentaría el volumen disponible para los polímeros (al compartir los coloides volumen excluido a los polímeros), lo cuál aumentaría su entropía configuracional. Por lo tanto si estos polímeros se interpusieran entre dos coloides situados a una distancia del orden de  $r_g$ , de la superficie de un coloide se perdería entropía configuracional por lo que son repelidos dando lugar a una atracción efectiva entre coloides. Esta atracción efectiva se puede describir analíticamente con un alcance de  $2r_g$  y su profundidad proporcional a la actividad del polímero,  $a_p$ , que es la densidad numérica de polímeros enrollados en una solución de polímero puro en equilibrio osmótico con la mezcla coloide-polímero.

Asakura-Oosawa [11] modelaron así este efecto y una forma aproximada de representar el potencial es:

$$u_{AO}(r) = -\eta_p k_B T \frac{3}{2} \left( \frac{1 + \xi}{\xi^3} \right) \left( \frac{r}{2a} - 1 - \xi \right)^2 \quad (3)$$

Donde  $\eta_p$  es la fracción de empaquetamiento de polímeros en la mezcla coloide-polímero,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura,  $a$  el radio del coloide, y  $\xi = \frac{r_g}{a}$  que es la relación entre el tamaño de los polímeros y los coloides y que determina el alcance adimensional.

Por lo tanto, en este sistema simple en el que sólo intervienen fuerzas repulsivas, se ve que el factor de Boltzmann resultante del potencial de interacción es independiente de la temperatura. Además se pueden controlar el alcance y la magnitud de la interacción atractiva independientemente controlando la diferencia de tamaño y concentración de polímeros. Estas propiedades no se pueden obtener mediante potenciales de interacción atómicos.

Entonces se puede jugar con este potencial para controlar la interacción cambiando los parámetros de alcance  $r_g$ , radio de giro del polímero, y, profundidad,

$\eta_p$  y la existencia de una fase líquida termodinámicamente estable depende de que esta interacción tenga un alcance lo suficientemente grande.

En la Figura 2 recogida de la referencia [14] se observa que existe un volumen en torno a cada esfera impenetrable para los polímeros enrollados. Cuando se acercan estos volúmenes excluyentes solapan lo que hace que aumente la entropía de los polímeros a cambio de la pérdida de ésta por parte de los coloides. Los diagramas de fase son sensibles al tamaño del polímero, como se ve en la figura.

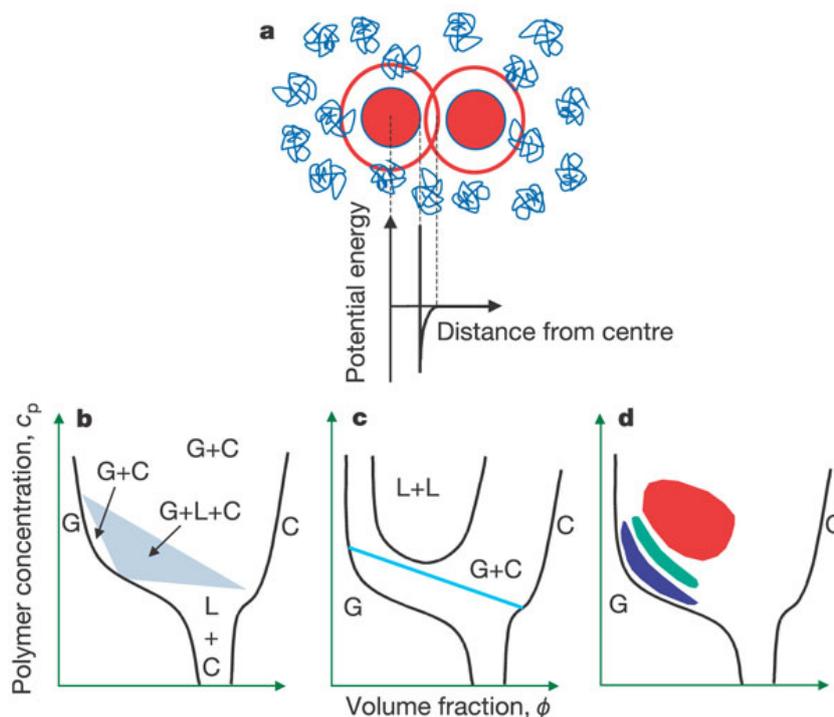


Figura 2: Diagrama de fases de una mezcla de esferas de muy diferente tamaño [14]. b es el caso de polímeros grandes y c el de pequeños. b es similar al caso de un sistema atómico, presenta varias regiones, una de equilibrio triple de fases (zona sombreada). c es similar a los sistemas que se encuentran en las proteínas con dos fases coexistentes y una región metaestable líquido-líquido. d es la situación que se encuentra experimentalmente para polímeros cortos. El área azul indica la región donde se forman cristales; la verde agregación; y la roja formación de geles. Así sólo se tiene equilibrio de fases en la estrecha región cercana al contorno de fases.

### 1.3. Potencial intermolecular con interacciones competitivas

La investigación de sistemas coloidales y de proteínas presta atención al estudio del comportamiento de los diagramas de fases en los sistemas que presentan potenciales atractivos de corto alcance y a la importancia que tiene el alcance de la interacción en el control de las propiedades dinámicas y termodinámicas del sistema. Los coloides, debido a su tamaño nanoscópico o microscópico, se suelen modelizar con interacciones efectivas [15] cuyo alcance es significativamente menor que el diámetro de la partícula. Bajo estas condiciones, se propone que la forma real del potencial no es relevante y que las propiedades dinámicas y termodinámicas de distintos sistemas obedecen a una ley de estados correspondientes [14]. Esta ley permite comparar diferentes sistemas una vez que se conoce el diámetro de la partícula (se conoce el tamaño de la parte repulsiva y atractiva, y se tiene un diámetro equivalente  $\sigma$  de esfera dura). Como variable de escala de la interacción atractiva, se propone [16] el segundo coeficiente del virial en unidades de  $\sigma^3$ ,  $B_2^*$ . Entonces, los sistemas similares que tengan los mismos valores de diámetro efectivo y segundo coeficiente del virial deben tener propiedades termodinámicas similares [17].

Entre los potenciales más utilizados para su uso en la modelación de las interacciones en un sistema se encuentra el constituido por un término repulsivo debido a esferas duras sumado a uno atractivo de valor constante y alcance determinado. Esto es el potencial de pozo cuadrado.

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ -\epsilon & \sigma < r \leq \lambda \sigma \\ 0 & \lambda \sigma < r \end{cases} \quad (4)$$

Este modelo tiene dos rangos de acción a tener en cuenta, el diámetro de esfera dura  $\sigma$  y la anchura del pozo cuadrado  $\lambda \sigma$ . En función de estos valores y de la temperatura del sistema, el sistema se encontrará en una fase u otra.

También se puede utilizar este mismo tipo de potencial invirtiendo el papel del pozo cuadrado, en lugar de aportar una interacción atractiva, proporcionar una interacción repulsiva mucho menos intensa que la de esferas duras. Por ejemplo,

existen sistemas caracterizados por tener un núcleo duro impenetrable rodeado por una corona más “blanda”. Esto es lo que ocurre en una gran variedad de sistemas coloidales y macromoleculares.

El uso de potenciales efectivos de este tipo ha ganado mucho peso recientemente debido a su capacidad de representar de una forma simple interacciones muy complicadas. A pesar de lo simple que puedan parecer los modelos con este tipo de potenciales, contienen la información sobre los grados de libertad internos de la macromolécula y dan lugar a la posibilidad de observar y entender comportamientos en las fases que son totalmente diferentes de aquellas que caracterizan a las sustancias monoatómicas típicas.

Para potenciales atractivos con un rango  $\lambda$  suficientemente amplio, el diagrama de fases presenta una transición de primer orden entre las fases gas-líquido, terminando en un punto crítico. Al mismo tiempo también aparece una transición de primer orden líquido-sólido. Cuando  $\lambda$  es muy pequeño ( $\leq 1.25$ ), la fase líquida y el punto crítico son metaestables con respecto a la fase sólida..

Como ya se ha mencionado anteriormente, existen estudios que sugieren que los sistemas que interactúan con una zona de interacción “suave” pueden presentar una transición fluido-fluido adicional y anomalías en la densidad [7].

En la física de líquidos existen numerosos ejemplos (como el agua) de fluidos que presentan comportamientos termodinámicos complejos, fundamentalmente debido al conjunto de interacciones presentes y el carácter colectivo de las mismas. Dos formas complementarias de proceder al estudio de estos sistemas es por un lado generar modelos lo más detallados posible (representación atomística) de tal manera que reproduzcan con la mayor precisión posible el diagrama de fases y las propiedades estructurales de ese sistema. Otra aproximación igualmente válida es el estudio de sistemas lo más sencillos posibles que de forma cualitativa reproduzcan al menos alguna característica de ese comportamiento complejo, que ayude a entender los mecanismos que originan ese comportamiento. Este es el enfoque que se asume en este trabajo.

Se van a estudiar fluidos cuyas partículas/constituyentes interactúan mediante potenciales discretos de núcleo duro y con interacciones competitivas entre sí.

Se opta por utilizar el potencial de pozo cuadrado-hombro para diferentes configuraciones de posiciones y fuerza de la interacción. En diferentes artículos presentes en la literatura se puede comprobar el papel tan importante que juega la forma del potencial y en concreto la localización y altura del hombro, sobre el diagrama de fases. Cuando este pozo hace el papel de barrera del pozo atractivo se produce un líquido más denso en equilibrio con el vapor más diluido y en muchas ocasiones se presenta una metaestabilidad con respecto a las fases condensadas. Es decir, al alargar la interacción repulsiva, se disminuye la temperatura crítica y aumenta la densidad crítica.

En este trabajo se considera un potencial con un pozo cuadrado y un segundo pozo cuadrado pero de mayor energía que el primero (menos negativo).

Se considera entonces un sistema formado por partículas de diámetro  $\sigma$ , impenetrables que interaccionan mediante un potencial de doble pozo cuadrado:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ \epsilon_1 & \sigma < r \leq \lambda_1 \sigma \\ \epsilon_2 & \lambda_1 \sigma < r \leq \lambda_2 \sigma \\ 0 & \lambda_2 \sigma < r \end{cases} \quad (5)$$

donde  $r$  es la distancia entre las partículas,  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  definen la anchura del hombro (potencial repulsivo) y del pozo (potencial atractivo), la profundidad y altura energética de éstos son  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$ . En este trabajo se centra la atención en anali-

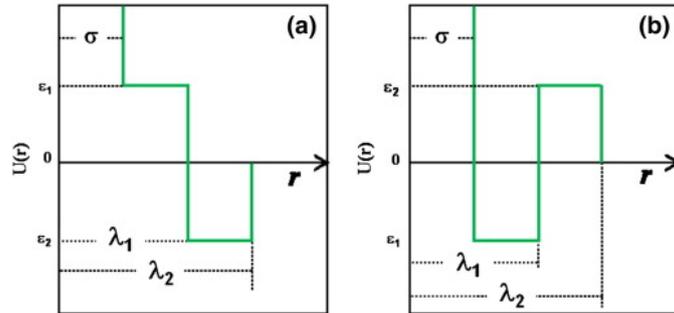


Figura 3: Representación de la familia de potenciales objeto de este estudio, obtenida de [18].

zar la localización de la transición líquido-vapor, la posibilidad de encontrar una

transición líquido-líquido, y la posible explicación de la misma. Una de las características importantes de la aparición de una transición líquido-líquido es la existencia de una contribución atractiva, la cual también modifica las transiciones sólidas, convirtiéndolas en más abruptas que en el caso de interacciones puramente repulsivas. En diversos sistemas se ha manifestado la relevancia sobre el diagrama de fases de la competición de las interacciones atractivas/repulsivas a diferentes distancias características de interacción.

Para conseguir estos objetivos se realiza un estudio de los diagramas de fase para un fluido con un potencial de doble pozo cuadrado y variando la profundidad y alcance del segundo pozo.

Para ello en este trabajo se utilizaran dos aproximaciones:

1. Simulación molecular por Monte Carlo.
2. Teoría de Perturbaciones de segundo orden.

## 2. Simulación por Monte Carlo

### 2.1. Introducción

En este capítulo se tratará de dar una ligera idea sobre los fundamentos de la simulación por métodos de Monte Carlo. Se trata de un método basado en probabilidades cuyo fin es calcular las distintas propiedades termodinámicas de un sistema concreto. Lo principal de una simulación que utiliza este tipo de métodos es generar una secuencia de estados, con una serie de configuraciones, que tienen una distribución de probabilidad determinada [19].

Las propiedades termodinámicas se obtienen a partir de los promedios de las mismas en las distintas configuraciones. Sin embargo, hay que tener en cuenta el caso de que una nueva configuración dependiera de todas las anteriores por lo que, antes de pasar a la nueva configuración, será necesario tener en cuenta todos los estados anteriores para comprobar la accesibilidad a ese nuevo estado. En el caso de tener pocos pasos esto parece algo sencillo y realizable, pero en un caso realista, en el que se tienen cientos de configuraciones, la evaluación de todas estas

configuraciones se complica enormemente. Para facilitar la obtención de nuevas configuraciones, se establece que la probabilidad de un estado no depende de su toda su etapa evolutiva, sino sólo de unas pocas configuraciones anteriores. El criterio que se utiliza en este trabajo es que esta dependencia es únicamente con la configuración inmediatamente anterior. El tipo de procesos que obedecen este criterio se dice que siguen una cadena de Markov [19].

Es necesario destacar la importancia del muestreo en este método para poder tener una buena idea de la magnitud o propiedad que se quiere obtener. El muestreo se realiza de la siguiente manera: se tiene una función  $f(x)$  distribuida en un rango  $L$  dentro de un intervalo  $[a, b]$  donde se distribuyen, aleatoriamente, valores de  $x$  y se quiere evaluar numéricamente esa integral, teniendo en cuenta una distribución de probabilidad  $\rho(x)$  que se impone con el fin de dar un mayor peso a los puntos cuyos valores en  $f(x)$  contribuyen más a la integral.

Como ejemplo se considera una función  $f(x)$  que obedece a una forma de campana gaussiana, los puntos de mayor peso para la integral de esta curva se encuentran en un intervalo  $2\sigma$  centrado en  $x = 0$ . A medida que  $x$  toma valores más alejados su peso en la integral es cada vez menor. También se puede entender en términos de áreas de manera que a medida que un  $dx$  se sitúa más alejado del máximo de la función, el diferencial de área que encierra es cada vez más pequeño.

Un ejemplo dentro de la Física Estadística es considerar el colectivo canónico. La función de partición del colectivo canónico viene dada por [20]:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int e^{-\beta U(\vec{r}^N)} d^N \vec{r} \quad (6)$$

donde  $\Lambda \equiv \left( \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{1/2}$  es la longitud de onda de De Broglie,  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  y  $U(\vec{r}^N)$  la energía configuracional para una configuración dada por  $\vec{r}^N$ . La función de partición  $Q$  depende del factor de Boltzmann  $e^{-\beta U}$  por lo que si  $U \rightarrow \infty$  entonces  $e^{-\beta U} \rightarrow 0$  por lo que apenas contribuye a la integral. Por lo tanto no es interesante muestrear en esta región y sí interesa hacerlo en las regiones donde  $e^{-\beta U}$  tenga un valor significativo.

El uso de un método Monte Carlo queda pues, justificado ya que el objetivo de este trabajo es obtener las propiedades termodinámicas de un fluido en equilibrio

conocido el potencial de interacción entre sus componentes para lo cual es necesario evaluar la integral configuracional que tiene en cuenta las distintas configuraciones del sistema.

## 2.2. Método de Metrópolis

El cálculo del valor medio de una propiedad viene dado por la siguiente expresión:

$$\langle A \rangle = \frac{\int \dots \int A e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{\int \dots \int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N} \quad (7)$$

donde ambas integrales son independientes y sus integrandos se anulan rápidamente en aquellas zonas donde la energía es muy pequeña [19]. No obstante, la integral del denominador no siempre se puede calcular por lo que es necesaria una alternativa que se pueda utilizar siempre. Esta alternativa es el método de Metrópolis.

El método de Metrópolis genera una cadena de Markov, una secuencia de procesos aleatorios que permite crear configuraciones de manera aleatoria cuya distribución tenderá en el límite a una función concreta. Cada configuración será una de las permitidas por el sistema y, según el criterio de Markov que se estableció anteriormente, la probabilidad de que el sistema evolucione de una configuración a otra sólo dependerá del estado inmediatamente anterior.

Cada configuración tiene una probabilidad relativa de ser visitada. Es necesaria la existencia de algún algoritmo que permita realizar a las partículas movimientos para evolucionar de un estado antiguo ( $old \equiv o$ ) a otro nuevo ( $new \equiv n$ ). Aplicando la condición de reversibilidad “(*detailed balance*)” [20] se puede demostrar que, si se tiene una distribución inicial aleatoria con el tiempo acabará evolucionando hasta una distribución de equilibrio. Dicha condición se puede expresar como:

$$P_{eq}(o) \alpha(o \rightarrow n) P_{acc}(o \rightarrow n) = P_{eq}(n) \alpha(n \rightarrow o) P_{acc}(n \rightarrow o) \quad (8)$$

donde  $P_{eq}$  indica la probabilidad en el equilibrio de encontrar el sistema en un estado,  $\alpha$  indica la probabilidad de intentar un movimiento de un estado determinado a otro también determinado y  $P_{acc}$  indica la probabilidad de que ese movimiento se acepte. En el equilibrio, el flujo desde un estado antiguo  $o$  a un estado nuevo  $n$

es idéntico al flujo desde un estado nuevo  $n$  a uno antiguo  $o$ . Se suele considerar que la probabilidad de intentar un movimiento entre dos estados es simétrica, es decir, se cumple que:

$$\alpha(o \rightarrow n) \equiv \alpha(n \rightarrow o) \quad (9)$$

por lo que la ecuación (8) queda de la forma:

$$P_{eq}(o) P_{acc}(o \rightarrow n) = P_{eq}(n) P_{acc}(n \rightarrow o) \quad (10)$$

que, despejando correctamente, queda de la forma:

$$\frac{P_{acc}(o \rightarrow n)}{P_{acc}(n \rightarrow o)} = \frac{P_{eq}(n)}{P_{eq}(o)} \quad (11)$$

La probabilidad de encontrar el sistema en un estado antiguo ( $o$ ) o nuevo ( $n$ ) dependen del factor de Boltzmann por lo que la ecuación anterior queda de la forma:

$$\frac{P_{acc}(o \rightarrow n)}{P_{acc}(n \rightarrow o)} = \frac{e^{-\beta U(n)}}{e^{-\beta U(o)}} = e^{-\beta(U(n)-U(o))} \quad (12)$$

Además, no todos los movimientos de las partículas están permitidos, por lo que se necesita un criterio que determine si el movimiento de la partícula es aceptado o no. El criterio que se sigue es aceptar la nueva configuración si  $U(n) \leq U(o)$ , entonces la configuración pasa a formar parte del promedio que realizará el método Monte Carlo [19]. Por otra parte, si  $U(n) > U(o)$ , el método de Metrópolis utiliza el criterio de aceptación:

$$P_{acc}(o \rightarrow n) = \min \left( 1, \frac{P_{eq}(n)}{P_{eq}(o)} \right) = \min \left( 1, e^{-\beta(U(n)-U(o))} \right) \quad (13)$$

### 2.3. Colectivo $NpT$

El colectivo  $NpT$  (isotérmico-isobárico) [20] está compuesto por un gran número de sistemas idénticos en el mismo estado termodinámico, con el número de partículas  $N$ , la presión  $p$  y la temperatura  $T$  constantes. Por tanto, en este colectivo fluctuará la energía interna  $U$  y el volumen  $V$  tomando valores distintos en cada sistema. Las variaciones de volumen deben estar de acuerdo con el cambio de entalpía:

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V \quad (14)$$

En el colectivo  $NpT$  el volumen de los sistemas termodinámicos no es constante, por lo que entre cada sistema se tiene una variación de volumen:  $V \rightarrow V' = V + \Delta V$ , donde  $\Delta V$  es un número aleatorio de la variación del volumen que se encuentra en el intervalo  $[\Delta V_{min}, \Delta V_{max}]$ . Si se tienen en consideración todas estas propiedades, se puede definir la función de partición del colectivo  $NpT$  como:

$$Q_p(N, P, T) = \frac{\beta p}{\Lambda^{3N} N!} \int V^N e^{-\beta p V} \left( \int e^{-\beta U(\vec{s}^N; \vec{h})} d^N \vec{s} \right) dV \quad (15)$$

donde  $U(\vec{s}^N; \vec{h})$  indica la dependencia del Hamiltoniano con las posiciones de las partículas  $\vec{s}$  en unidades relativas del tamaño de la caja de simulación  $\vec{h}$ . El argumento para expresarlo de esta manera, es que al modificar las dimensiones y/o forma de la caja ante un cambio de volumen del sistema, de esta manera se reescalán automáticamente las posiciones de las partículas.

Se puede obtener el promedio de una propiedad  $A$  dentro del colectivo  $NpT$  por medio de la siguiente expresión:

$$\langle A \rangle_{NpT} = \frac{1}{Q_p(N, p, T)} \int e^{-\beta p V} V^N \int A(\vec{s}^N) e^{-\beta U(\vec{s}^N; \vec{h})} d^N s dV \quad (16)$$

Dentro de la simulación de Monte Carlo, el cambio de entalpía  $\Delta H$  debido al paso de un estado  $o \rightarrow n$  producido por el cambio de volumen  $V^n = V^o + \Delta V$  viene dado por:

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V - \frac{N}{\beta} \ln \left( \frac{V_n}{V_o} \right) \quad (17)$$

A partir de la ecuación 11 y operando adecuadamente se tiene el criterio de aceptación de movimiento:

$$\frac{P_{acc}(o \rightarrow n)}{P_{acc}(n \rightarrow o)} = \left( \frac{V_n}{V_o} \right)^N e^{-\beta p (V_n - V_o)} e^{-\beta (U_n(\vec{s}^N; \vec{h}) - U_o(\vec{s}^N; \vec{h}))} \quad (18)$$

el factor  $V^N$  proviene del cambio a coordenadas de caja desde las globales. El criterio de aceptación para el cambio de volumen es:

$$P_{acc}(V_o \rightarrow V_n) = \min(1, e^{-\beta \Delta H}) \quad (19)$$

En el caso del colectivo  $NpT$  se puede trabajar en lugar de considerar cambios de  $V$  considerando cambios del  $\ln(V)$  y ahora la función de partición se puede expresar como:

$$Q_p(N, p, T) = \frac{\beta p}{\Lambda^{3N} N!} \int V^{N+1} e^{-\beta p V} \left( \int e^{-\beta U(\vec{s}^N; \vec{h})} d^N \vec{s} \right) dV \quad (20)$$

Entonces ahora la variación de entalpía se define de la siguiente manera:

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V - \frac{N+1}{\beta} \ln \left( \frac{V_n}{V_o} \right) \quad (21)$$

Si se compara esta ecuación con la ecuación (17), se observa que la variación de entalpía afectará un poco la aceptación o no del cambio de volumen que sigue teniendo el mismo criterio de aceptación según la ecuación (19).

## 2.4. Colectivo de Gibbs

El colectivo de Gibbs se trata de una combinación de los colectivos  $NVT$ ,  $\mu VT$  y el  $NpT$  [20], por lo que aporta un buen marco teórico de estudio. Las simulaciones del colectivo de Gibbs se realizan en dos regiones microscópicas separadas (dos cajas), cada una con sus propias condiciones de contorno. Para que estas dos fases (regiones I y II) coexistan, es necesario que la presión de ambas fases sean iguales,  $p_I = p_{II} = p$ , la temperatura  $T_I = T_{II} = T$  y el potencial químico  $\mu_I = \mu_{II} = \mu$ .

El sistema<sup>2</sup>, a temperatura  $T$ , volumen  $V$  y número de partículas  $N$  constantes, se divide entre las dos regiones, de forma que tenemos una región con volumen  $V_I$  y la otra con volumen  $V_{II} = V - V_I$ , de forma que el volumen de una región y otra puede variar siempre y cuando  $V$  siga constante. El número de partículas también se divide entre las dos regiones  $N_I$  y  $N_{II} = N - N_I$ , variando de un sistema a otro pero siempre manteniendo  $N$  constante. Atendiendo a esto, la función de partición viene dada por:

$$\Xi(\mu, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!}.$$

$$\sum_{N_I=0}^N \binom{N}{N_I} \int_0^V V_I^{N_I} V_{II}^{N_{II}} \left( \int e^{-\beta U(\vec{s}_{II}^N; \vec{h})} d^{N_{II}} \vec{s}_{II} \int e^{-\beta U(\vec{s}_I^N; \vec{h})} d^{N_I} \vec{s}_I \right) dV_I \quad (22)$$

Por otra parte, la probabilidad de encontrar una configuración con  $N_I$  partículas en la región I, con volumen  $V_I$  y posiciones  $\vec{s}_I^{N_I}$  y  $\vec{s}_{II}^{N_{II}}$  viene dado por:

$$P_{eq}(N_I, V_I, \vec{s}_I^{N_I}, \vec{s}_{II}^{N_{II}}) \propto \frac{V_I^{N_I} V_{II}^{N_{II}}}{N_I! N_{II}!} e^{-\beta(U(\vec{s}_I^N; \vec{h}) + U(\vec{s}_{II}^N; \vec{h}))} \quad (23)$$

---

<sup>2</sup>por simplicidad se considera formado por una sólo especie, aunque podría extenderse a  $n$  componentes.

Esta ecuación sugiere que el método de Monte Carlo debe tener en cuenta una serie de reglas para que un movimiento aleatorio pueda intentarse o no:

1. Se permite el desplazamiento de cualquier partícula.
2. El cambio de volumen de las regiones I y II debe ser de tal manera que el volumen total  $V = V_I + V_{II}$  permanezca constante.
3. Se permite el intercambio de una partícula de una caja a otra.

Atendiendo a esto, el criterio de aceptación que tiene en cuenta la condición 2 se puede expresar de la forma:

$$P_{acc}(o \rightarrow n) = \min \left( 1, \left( \frac{V_I(n)}{V_I(o)} \right)^{N_I} \left( \frac{V_{II}(n)}{V_{II}(o)} \right)^{N_{II}} e^{-\beta \Delta U(\vec{s}^N)} \right) \quad (24)$$

donde  $\Delta U(\vec{s}^N) = U(\vec{s}_n^N) - U(\vec{s}_o^N)$ .

Por su parte, la condición 3 sugiere que se pueden generar nuevas configuraciones si intercambiamos partículas desde la región I hasta la región II, o viceversa, desde una configuración inicial antigua  $o$ . Por otro lado, uno puede seleccionar una partícula de entre todas las  $N$  partículas que tiene el sistema formado por estas dos regiones y moverla a otra región distinta. El criterio de aceptación para este movimiento es:

$$P_{acc} = \min \left( 1, \frac{V_{II}}{V_I} e^{-\beta (U(\vec{s}_n^N) - U(\vec{s}_o^N))} \right) \quad (25)$$

Estos intercambios de volumen y de partículas entre las cajas garantizan que estas se encuentran en equilibrio a la misma presión e igualdad de potenciales químicos. El movimiento de las partículas dentro de cada caja garantiza en el equilibrio la igualdad de temperaturas.

## 3. Towhee

Towhee es un programa de código libre que realiza simulaciones moleculares por Monte Carlo [21]. En sus inicios fue diseñado para predecir los equilibrios de fase en fluidos utilizando potenciales basados en átomos y el colectivo de Gibbs con especial detalle en los algoritmos que se refieren al muestreo de configuraciones moléculas. El programa se ha ido ampliando a más colectivos, potenciales y fases de estado sólido. El programa tiene implementados diferentes colectivos, como pueden ser NVT, NpT,  $\mu$ VT, Gibbs-ensemble...

La versión actual de Towhee se encuentra disponible para su descarga en la página web de SourceForge MCCCOS Towhee <http://towhee.sourceforge.net>. Para poder compilar el programa se necesita tener instalados compiladores de C y Fortran.

### 3.1. Archivos de entrada de Towhee

El sistema a simular en cada caso, viene determinado a través de dos ficheros:

1. **towhee\_input**: este es el principal archivo de entrada, generalmente sólo es necesario modificar este archivo. Tiene una forma reglamentada de cómo debe estar organizado. Para la explicación del formato preciso ver uno de los ejemplos proporcionados con el código. [http://towhee.sourceforge.net/input/towhee\\_input\\_v7\\_2\\_x.html](http://towhee.sourceforge.net/input/towhee_input_v7_2_x.html)

El fichero `towhee_input` determina prácticamente todo, define desde el colectivo, el número de moléculas, su estructura, incluso establece qué moléculas van a ser simuladas. Para ello se basa en al menos un fichero `forcefield` (`ff`) que puede utilizar potenciales clásicos definidos dentro del propio código.

2. **towhee\_ff (input file)**, define el potencial (force field) a utilizar. Este archivo contiene todos los parámetros de los potenciales de todos los potenciales definidos por el usuario. También están disponibles varios potenciales descargados con el código. Este fichero sigue un formato estricto que se describe en la documentación de Towhee Force Field <http://towhee.sourceforge.net>.

[net/towhee\\_ff.html](http://net.towhee_ff.html). En la Tabla 2 se describen los principales parámetros que se encuentran en el archivo `towhee_input`:

Parámetro	Descripción
<code>ensemble</code>	colectivo que se usa en la simulación ( $NpT, NVT, \mu VT$ )
<code>nmolty</code>	número de tipos de moléculas diferentes
<code>nmolctyp</code>	número de moléculas de cada tipo
<code>numboxes</code>	número de cajas de simulación
<code>stepstyle</code>	tipo de paso, <i>cycles</i> , un paso es un intento de movimiento para cada partícula, <i>moves</i> , un paso es <i>nstep</i> intentos de movimiento
<code>nstep</code>	número de pasos para el método Monte Carlo
<code>printfreq</code>	frecuencia para mostrar la información en pantalla o en el archivo redirigido de salida
<code>blocksize</code>	tamaño de bloque para el cuál se calculan las propiedades del sistema
<code>moviefreq</code>	n° de pasos para guardar las configuraciones del sistema en el archivo <i>towhee.movie</i>
<code>backupfreq</code>	n° de pasos para guardar una copia de seguridad del estado de la simulación en el archivo <i>towhee.backup</i>
<code>pdb_output_freq</code>	n° de pasos para los cuáles se crean los ficheros <i>pdb</i>
<code>pressure_virial_freq</code>	n° de pasos para calcular la presión según el método del virial
<code>trmaxdispfreq</code>	n° de pasos para actualizar los movimientos de traslación y rotación máximos
<code>volmaxdispfreq</code>	n° de pasos actualizar los movimientos de volumen máximos
<code>ff_number</code>	cantidad de archivos necesarios para el potencial
<code>ff_filename</code>	ruta del fichero del potencial a utilizar
<code>linit</code>	- <i>true</i> , no se utiliza el archivo <i>towhee_initial</i> para comenzar la simulación; - <i>false</i> , sí se utiliza
<code>potentialstyle</code>	si su valor es <i>internal</i> utiliza las rutinas de Towhee
<code>initboxtype</code>	- <i>unit cell</i> se obtiene estructura de la caja duplicando la celda unitaria; - <i>dimensions</i> el usuario introduce las dimensiones de la caja; - <i>number density</i> cajas cúbicas con la densidad numérica especificada
<code>initmol</code>	n° inicial de cada tipo de molécula en cada caja
<code>box_number_density</code>	densidad numérica inicial en cada caja de simulación
<code>pmvol</code>	generado un número aleatorio, número menor o igual al cuál se intenta un movimiento de volumen
<code>pm2boxcswap</code>	generado un número aleatorio, número menor o igual al cuál se intenta un intercambio de una molécula de una caja a la otra
<code>pmtracm</code>	generado un número aleatorio, número menor o igual al cuál se intenta una traslación de centro de masas

Tabla 2: Principales parámetros que se definen en el archivo `towhee_input`

- Otro fichero importante es **preproc.h**. Este fichero contiene los parámetros que controlan las dimensiones de muchas de las matrices importantes en Towhee. Dependiendo de la configuración en `preproc.h` y de la simulación que se intenta realizar, el programa lanzará un mensaje de error informando de que una variable excede a otra, en este caso, se necesita modificar la variable apropiada de manera que se ajuste al sistema.
- towhee\_initial**: este archivo contiene la información sobre los tamaños de las cajas, los máximos desplazamientos y las coordenadas del sistema. Este archivo se utiliza cuando se quiere retomar el trabajo desde la última configuración de una simulación realizada anteriormente. Para esto se copia la información de los archivos de salida “**towhee\_final**” o “**towhee\_backup**”

y la siguiente simulación partirá de esta configuración. Cuando se quiera reiniciar la simulación por este procedimiento se debe poner la variable “linit” a `.false` y también se realiza una comprobación de errores para asegurar que la información en “`towhee_initial`” coincide con la de “`towhee_input`”. Cuando se utiliza “`towhee_initial`” se ignoran los parámetros de “`towhee_input`”: “`hmatrix`” y los que describen el tamaño máximo de los movimientos.

Más información disponible en: [http://towhee.sourceforge.net/code/code\\_manual.html](http://towhee.sourceforge.net/code/code_manual.html)

## 3.2. Archivos de salida de Towhee

El programa proporciona a la salida los siguientes ficheros importantes:

- **standard output:** Towhee muestra bastante información de la ejecución y normalmente se prefiere redirigir esta información a un archivo.
- **towhee\_backup:** este archivo recoge la información del tamaño de las cajas, los máximos desplazamientos y las coordenadas del sistema. Se obtiene la información periódicamente del programa y se puede utilizar para volver a arrancar la simulación desde la configuración guardada.
- **towhee\_final:** este archivo recoge la información del tamaño de las cajas, los máximos desplazamientos y las coordenadas del sistema al final de la simulación.
- **towhee\_movie:** este archivo recoge una serie de instantáneas de las posiciones de todos los átomos en cada caja a simular. La frecuencia de esto se controla con la variable `moviefreq` que se fija en el archivo “`towhee_input`”. Esta serie de configuraciones permite al usuario trabajar con las magnitudes que dependen de las posiciones una vez terminada la simulación.
- **box\_xx\_step\_nnn.pdb (output file):** este archivo guarda la salida para cada caja de simulación (`xx` es el número de caja y `nnn` el número de paso) al principio, final y puntos intermedios con la frecuencia especificada en la variable `pdb_output_freq` en el archivo `towhee_input`. Estos archivos son los que se utilizan para poder hacer una representación del estado del sistema

a cada momento con un programa de visualización de moléculas como por ejemplo VMD <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>.

### 3.3. Movimientos Monte Carlo

En este apartado se describen brevemente los tipos de movimientos y valores medios más relevantes que se obtienen durante la ejecución del programa Towhee en sus simulaciones Monte Carlo.

volnpt.F: realiza un movimiento de cambio de volumen en una caja y se acepta en base al cambio de energía, densidad numérica y la presión externa especificada. Las posiciones de las moléculas se escalan en función de sus centros de masas por lo que no modifica las energías de enlace.

volnvt.F: actúa igual que volnpt.F pero el movimiento de cambio de volumen se aplica a una pareja de cajas.

updatevolmaxdisp.F: actualiza periódicamente los desplazamientos máximos de volumen para obtener la tasa de aceptación indicada por el usuario.

swapmoves.F: realiza todos los movimientos de intercambio de moléculas: estableciendo la configuración de la misma introduciendo un sesgo para facilitar su inserción (configurational-bias).

cbregrow.F: realiza recrecimiento configurational-bias.

tranatom.F: realiza un movimiento de traslación sobre un átomo aleatorio de una molécula. El criterio de aceptación se basa en el cambio de energía.

trancom.F: realiza intentos de movimiento de moléculas completas en una dirección aleatoria. El criterio de aceptación se basa en el cambio de energía.

rotate.F: realiza intentos de rotar una molécula alrededor de un eje aleatorio que pase por el centro de masas de la molécula. El criterio de aceptación se basa en el cambio de energía.

updatetrmaxdisp.F: actualiza periódicamente los valores máximos de rotación y traslación para obtener la tasa de aceptación indicada por el usuario.

averages.F: esta subrutina lleva cuenta de las estructuras de datos que se utilizan para realizar los promedios normales y de caja durante la simulación.

accumulateaverages.F: esta subrutina controla las operaciones de los promedios que se realizan al final de cada movimiento.

pupdate.F: esta subrutina controla las operaciones de los promedios que se realizan al final de cada bloque.

### 3.4. Definiendo un potencial discontinuo: Multiwell

En el archivo de potencial (Force Field) a utilizar por Towhee para realizar la simulación, se debe incluir la variable `table_pair` que es necesaria solo en los potenciales tipo “tabular”. Esto ocurre, por ejemplo en los casos: “Multiwell”, “Repulsive Multiwell”, “Tabulated Pair”.

En el fichero `forcefield`, para cada átomo se debe incluir cómo interacciona con el resto de especies. Así `table_pair` indica qué par de interacciones se van a tabular. En una sola línea, se indica el número que se quiere asignar a ese primer átomo, el número de átomo asignado a la especie del segundo átomo que participa en la interacción y el número de líneas (intervalos) que debe leer.

```
table_pair (a11) [integer, integer, integer]
```

A continuación, en el fichero `forcefield` aparece la tabla de valores que determinan el potencial interactivo por pares, hay dos entradas por línea (alcance y profundidad) (`table_pair(1,n)` and `table_pair(2,n)`) y el número de líneas (1.... n) que debe ser igual al valor indicado en `table_pair`

```
“table_pair_data” (a15) [double precision, double precision]
```

```
Ejemplo: table_pair
1 1 3
table_pair_data
0.1000000000E+01 0.1000000000E+11
0.1250000000E+01 -0.0500000000E+01
0.1500000000E+01 -0.1000000000E+01
```

## 4. Teoría Perturbativa de segundo orden

Entre las teorías más frecuentemente utilizadas para obtener las propiedades termodinámicas de fluidos simples, se encuentran las teorías de perturbaciones, en particular, las basadas en el desarrollo de la energía libre en serie de potencias del inverso de la temperatura absoluta el denominado *desarrollo de altas temperaturas* inicialmente propuesto por Zwanzig [22].

El objetivo de una teoría perturbativa como la que aquí se presenta es obtener las propiedades de un fluido conocidas las propiedades de un fluido similar [23]. Para este tipo de casos normalmente se toma como referencia un fluido que obedece a un potencial de simetría esférica como el de esferas duras debido a que su ecuación de estado responde bien a la de Carnahan-Starling [24]:

$$Z_{CS} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} = \frac{pV}{N k_B T} \quad (26)$$

con  $\eta = \frac{\pi}{6} \frac{N}{V} \sigma^3$  que es la fracción de empaquetamiento. Esto se traduce, por ejemplo, en que el potencial de un pozo cuadrado se puede escribir como  $u(r) = u_0(r) + u_1(r)$  y  $u_0(r)$  donde:

$$u_0(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ 0 & \text{si } r \geq \sigma \end{cases} \quad (27)$$

y  $u_1(r)$ :

$$u_1(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r < \sigma \\ -\varepsilon & \text{si } \sigma \leq r \leq \lambda\sigma \\ 0 & \text{si } r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (28)$$

Y la energía libre entonces se puede escribir en un desarrollo en serie de potencias del inverso de la temperatura:

$$\frac{F}{Nk_B T} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{F_n}{Nk_B T} \frac{1}{T^{*n}} \quad (29)$$

donde  $F_n$  es el término perturbativo de orden  $n$ . El término de orden cero en el desarrollo (29) puede obtenerse fácilmente integrando la ecuación de estado del

fluido de referencia de esferas duras, que viene dada con suficiente precisión por la ecuación de Carnahan-Starling.  $F_1$  y  $F_2$  pueden obtenerse bien por simulación, bien teóricamente. El término de primer orden viene dado por:

$$\frac{F_1}{Nk_B T} = 2\pi\rho \int_0^\infty u_1^*(r) g_0(r) r^2 dr \quad (30)$$

donde  $u_1^*(r) = u_1(r)/\varepsilon$  y  $g_0(r)$  es la función de distribución radial del fluido de referencia de esferas duras, para la cuál se disponen de diversas expresiones analíticas muy precisas, tales como la proporcionada por la solución de la teoría de Percus-Yevick [25] con la corrección de Verlet-Weis [26]. Sin embargo, el uso de aproximaciones puede ser relativamente complejo para aplicaciones prácticas.

Barker y Henderson propusieron una serie de aproximaciones para hallar el segundo término de forma teórica[23]. Sin embargo, cuando se comparan los resultados de las aproximaciones de Barker y Henderson para  $F_2$  con los resultados de simulación para el fluido de pozo cuadrado de rango  $\lambda$  variable, se encuentra [27] que, en general, los resultados teóricos son poco satisfactorios. Existen aproximaciones teóricas mucho más precisas para obtener los términos perturbativos de segundo orden y superiores, pero resultan demasiado complejas para su aplicación práctica. Por esta razón se recurre a menudo a correcciones semiempíricas, frecuentemente basadas en datos de simulación como en el caso de Cervantes [28] que cita a F. del Rio en su artículo [29]. F. del Rio da una parametrización válida para  $1.3 < \lambda < 1.9$  para los resultados que se obtienen por simulación para pozo cuadrado. Cervantes extiende su uso a potenciales que sean continuos, por ejemplo, el potencial de Lennard-Jones [30], discretizándolos.

Si se conoce la energía libre, se pueden obtener a partir de ella el resto de propiedades termodinámicas, como la presión o el potencial químico, y por tanto, imponiendo las condiciones de coexistencia para dos fases: misma presión y mismo potencial químico, se pueden obtener las densidades de coexistencia.

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} ; \mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (31)$$

En el siguiente apartado, utilizando el código Matlab recogido en el anexo, se comprueba el buen comportamiento y capacidad de predicción de la teoría

perturbativa lejos del punto crítico al comparar con las simulaciones realizadas, y también, que los puntos críticos que se obtienen de ambas maneras difieren en un 10 % lo cuál es aceptable. Partiendo de esto, el objetivo de esta teoría es poder predecir la influencia en el diagrama de fases debida a la presencia de interacciones competitivas provenientes de dos pozos cuadrados y también estudiar la posibilidad de observar más de una transición fluido-fluido, es decir, de varios puntos críticos (aunque estos sean metaestables) en fluidos monocomponentes, como se puede observar en ejemplos como el fósforo, el agua y el silicio de los cuáles existen evidencias experimentales de ello. Para calcular los puntos críticos se requiere que se verifique:  $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = 0$  y  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_T = 0$ , es decir, que el punto crítico sea un punto de inflexión de la isoterma.

## 5. Resultados

### 5.1. Resultados de simulación y comparación con la teoría

Se han realizado simulaciones en el colectivo de Gibbs para 500 moléculas del mismo tipo distribuidas inicialmente en dos cajas de simulación con densidades numéricas distintas, una correspondiente a una densidad baja (vapor), y otra intermedia (líquido), por medio del programa Towhee que utiliza métodos Monte Carlo. Las simulaciones se realizan en dos fases, la primera de equilibrado, en la que se realizan ciclos Monte Carlo con movimientos de volumen (5 %), intercambios de partículas entre cajas (10 %) y traslaciones de centro de masas (85 %). La probabilidad de intento de cada tipo de movimiento varía un poco de unos casos a otros según cómo de cerca se esté del punto crítico y del tamaño de la caja. El desplazamiento máximo o variación de volumen máximo, según el caso, se ajusta de tal manera que la aceptación de cada movimiento sea de  $\sim 50\%$  para movimientos de volumen y de traslación de centros de masas, para cada una de las cajas. Para el intercambio de partículas, se ajusta un poco la probabilidad de elección de ese movimiento para que el intercambio de partículas sea efectivo. En la segunda fase, cuando el sistema ya está equilibrado, se realiza la producción de resultados, en esta fase se obtienen por ejemplo, los valores para la densidad numérica de cada caja. El número de ciclos utilizados en cada fase varía según la necesidad de cada

caso, punto y precisión, siendo del orden de entre 10000 y 40000 en equilibrado y de entre 10000 y 20000 en producción. Durante la producción se utilizan bloques de 1000 ciclos cada uno para obtener una estimación del error. Cada bloque aporta un resultado y se calcula la media del valor y su desviación estándar.

Primero, para validar el programa de simulación, se han reproducido los datos de simulación de [31] para el caso de doble pozo cuadrado con parámetros  $\lambda_1 = 1.25$ ,  $\varepsilon_1 = -1$ ,  $\lambda_2 = 1.50$ ,  $\varepsilon_2 = -0.5$ . Seguidamente se han realizado simulaciones reduciendo el alcance del segundo pozo ( $\lambda_2$ ) a 1.40, 1.35, y 1.30, hasta llegar al caso límite de pozo cuadrado con  $\lambda = 1.25$  y  $\varepsilon = -1$ . De este caso límite también se contrastan los resultados obtenidos con bibliografía [32]. Por completar, se ha realizado el mismo proceso con la profundidad del segundo pozo con valores de  $\varepsilon_2 = -0.25, -0.75$ , hasta que se llega al caso límite también de pozo cuadrado con  $\lambda = 1.50$  y  $\varepsilon = -1$ , comparando así mismo, con datos de bibliografía [31].

De esta manera se pueden estudiar de forma independiente los efectos de modificar el alcance y la intensidad de las interacciones en el segundo pozo. El modificar la profundidad del primer pozo sólo conllevaría un reescalado de las temperaturas.

Para determinar el punto crítico se realiza un ajuste de los puntos obtenidos por simulación de coexistencia de fases cercanos al punto crítico [32], utilizando la ley de escala de la densidad con la temperatura crítica, para así obtener la temperatura crítica:

$$\rho_l - \rho_v = B(T - T_c)^\beta \quad (32)$$

Y la ley de los diámetros rectilíneos para la densidad crítica:

$$(\rho_l + \rho_v)/2 = \rho_c + A(T - T_c) \quad (33)$$

$\rho_l$  es la densidad de la fase líquida,  $\rho_v$  la densidad de la fase gaseosa,  $T$  es la temperatura,  $T_c$  es la temperatura crítica,  $\beta$  es lo que se conoce como exponente crítico y que toma el valor universal de 0.3258 si la forma de la curva de coexistencia es cúbica (como se ve más adelante que es el caso en este trabajo) o si fuera cuadrática de 0.5.

Los ajustes utilizados para obtener la temperatura y densidad críticas quedan de la siguiente manera:

Ajuste  $T_c$ :

$$(\rho_l - \rho_v)^{\beta-1} = B^{\beta-1}T^* - B^{\beta-1}T_c, \quad y = Cx - CD, \quad (34)$$

Ajuste  $\rho_c$  :

$$(\rho_l + \rho_v)/2 = \rho_c + A(T^* - T_c), \quad y = E + A(x - T_c), \quad (35)$$

El criterio para los errores de los puntos representados para  $(\rho_l - \rho_v)^{\beta-1}$  se obtienen según la teoría de errores, y para  $(\rho_l + \rho_v)/2$ , se toma como aproximadamente igual al de la mitad del de la densidad del líquido debido a que su incertidumbre es mayor en un orden de magnitud que la de la densidad del vapor.

En todos los casos estudiados por simulaciónse han hallado la densidad y temperatura críticas y se han comparado los puntos obtenidos con la teoría perturbativa para estudiar la validez de ésta y su capacidad de predicción del comportamiento de las curvas de equilibrio de fase.

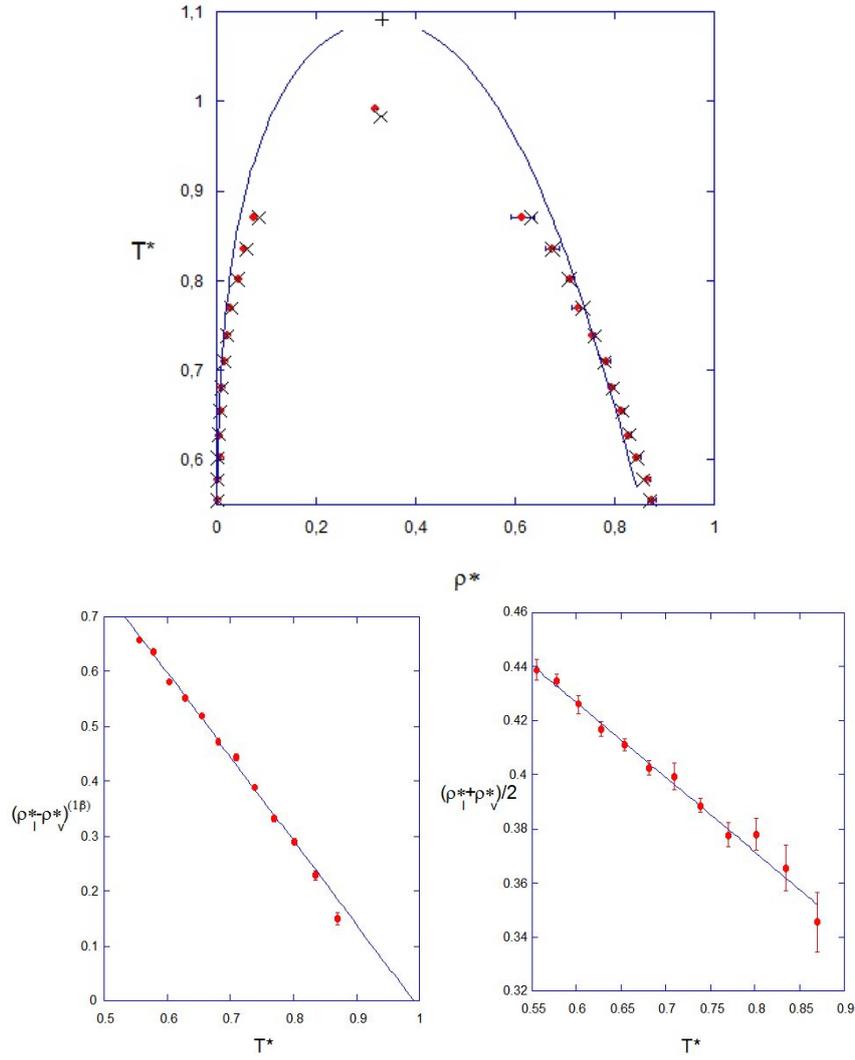


Figura 4: Curva de equilibrio de fases para el caso  $\lambda_1 = 1.25$ ,  $\varepsilon_1 = -1$ ,  $\lambda_2 = 1.50$ ,  $\varepsilon_2 = -0.5$  en rojo se representan los puntos obtenidos por simulación, las cruces se corresponden con los puntos de bibliografía, la curva azul es lo obtenido con la teoría perturbativa junto con el + que es el punto crítico que se obtiene con ésta. La figura inferior izquierda es el ajuste realizado para la obtención de la temperatura crítica  $T_c^* = (0.991 \pm 0.010)$  y la inferior derecha el ajuste para la obtención de la densidad crítica  $\rho_c^* = (0.318 \pm 0.004)$ .

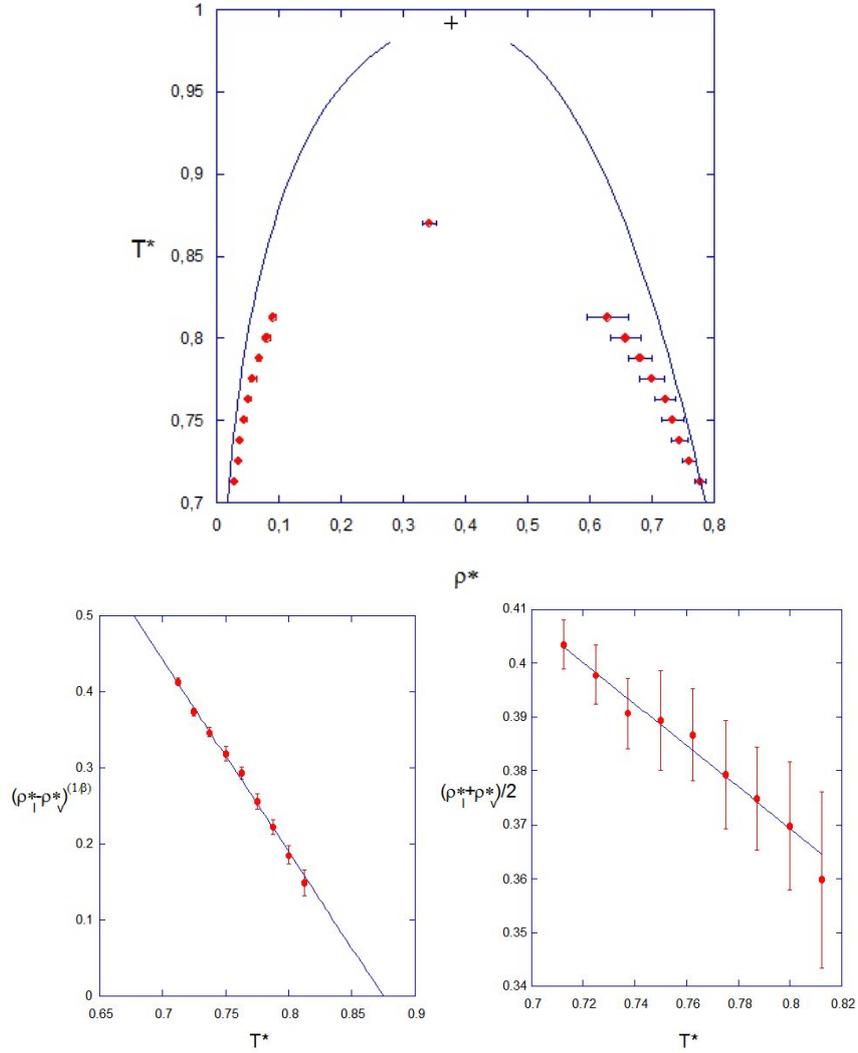


Figura 5: Curva de equilibrio de fases para el caso  $\lambda_1 = 1.25$ ,  $\varepsilon_1 = -1$ ,  $\lambda_2 = 1.40$ ,  $\varepsilon_2 = -0.5$  en rojo se representan los puntos obtenidos por simulación, la curva azul es lo obtenido con la teoría perturbativa junto con el + que es el punto crítico que se obtiene con ésta. La figura inferior izquierda es el ajuste realizado para la obtención de la temperatura crítica  $T_c^* = (0.90 \pm 0.02)$  y la inferior derecha es el ajuste para la obtención de la densidad crítica  $\rho_c^* = (0.355 \pm 0.007)$ .

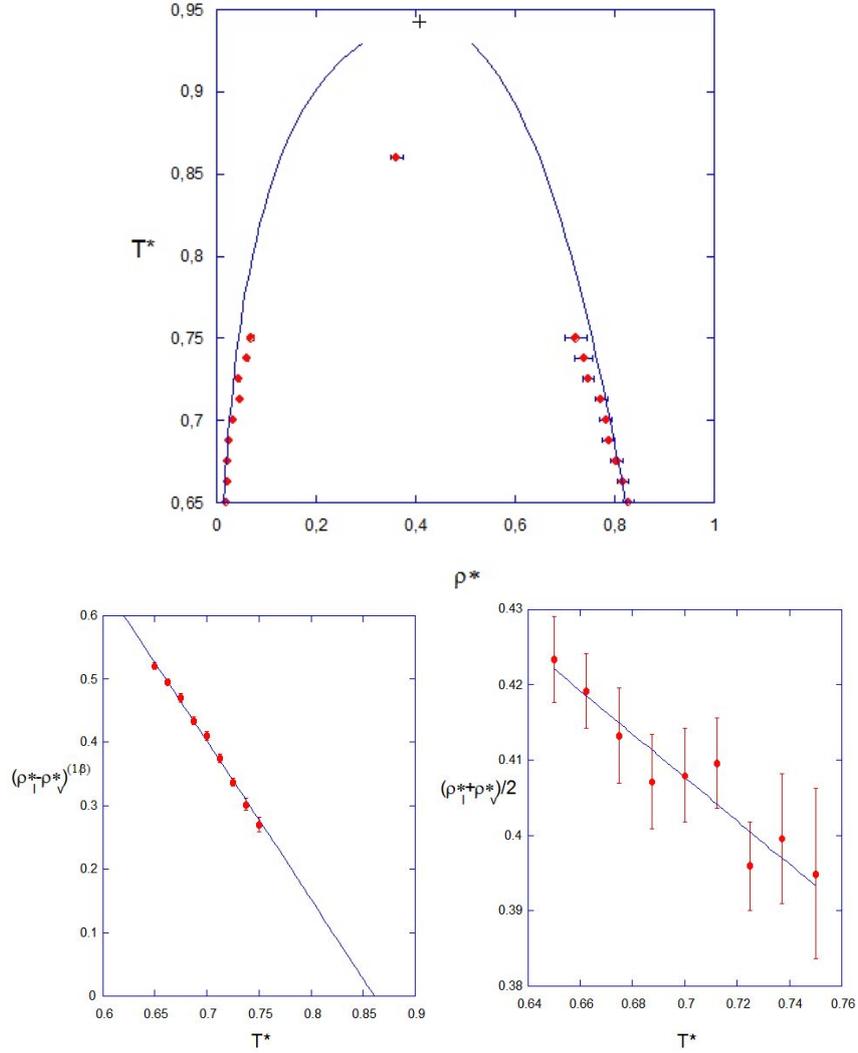


Figura 6: Curva de equilibrio de fases para el caso  $\lambda_1 = 1.25$ ,  $\varepsilon_1 = -1$ ,  $\lambda_2 = 1.35$ ,  $\varepsilon_2 = -0.5$ , en rojo se representan los puntos obtenidos por simulación, la curva azul es lo obtenido con la teoría perturbativa junto con el + que es el punto crítico que se obtiene con ésta. La figura inferior izquierda es el ajuste realizado para la obtención de la temperatura crítica  $T_c^* = (0.86 \pm 0.03)$  y la inferior derecha el ajuste para la obtención de la densidad crítica  $\rho_c^* = (0.362 \pm 0.012)$ .

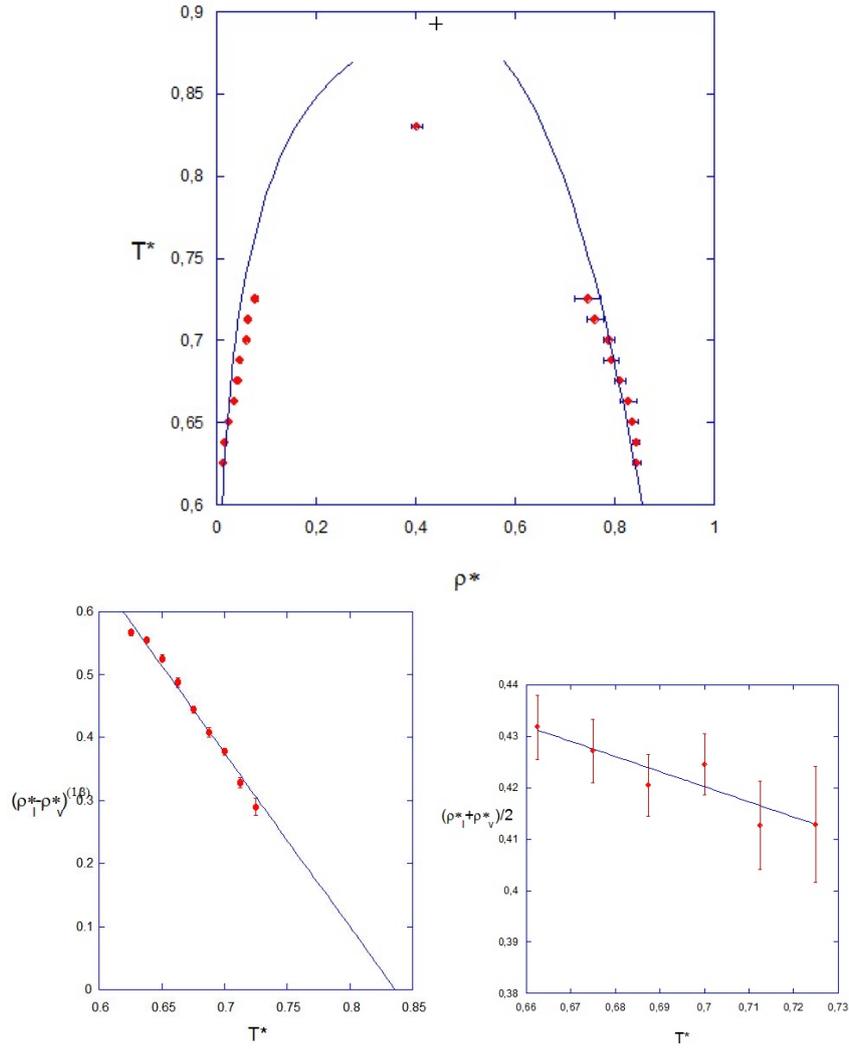


Figura 7: Curva de equilibrio de fases para el caso  $\lambda_1 = 1.25$ ,  $\varepsilon_1 = -1$ ,  $\lambda_2 = 1.30$ ,  $\varepsilon_2 = -0.5$ , en rojo se representan los puntos obtenidos por simulación, la curva azul es lo obtenido con la teoría perturbativa junto con el + que es el punto crítico que se obtiene con ésta. La figura inferior derecha es el ajuste realizado para la obtención de la temperatura crítica  $T_c^* = (0.83 \pm 0.03)$  y la inferior izquierda es el ajuste para la obtención de la densidad crítica  $\rho_c^* = (0.38 \pm 0.02)$ . Se han omitido los tres puntos de más baja temperatura en el ajuste para  $\rho_c^*$  debido a que toman valores de densidad muy similares por lo que se suponen cerca de la fase sólida.

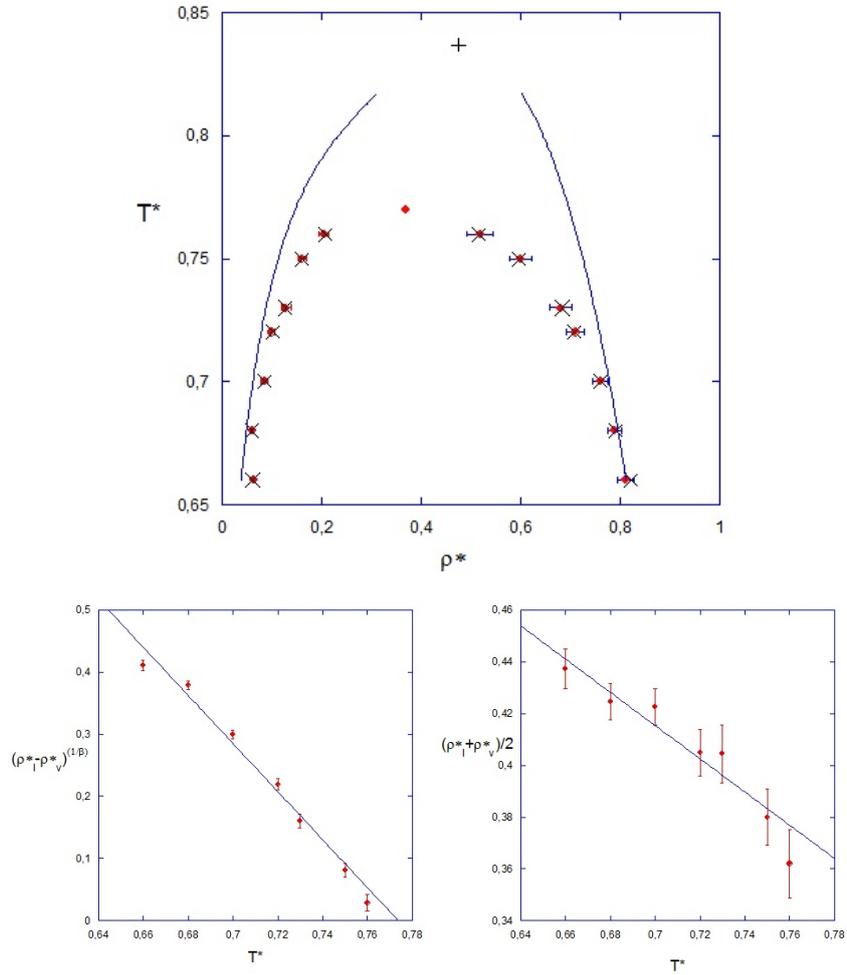


Figura 8: Curva de equilibrio de fases para el pozo cuadrado de 1.25, en rojo se representan los puntos obtenidos por simulación, las cruces se corresponden con los puntos de bibliografía, la curva azul es lo obtenido con la teoría perturbativa junto con el + que es el punto crítico que se obtiene con ésta. La figura inferior izquierda es el ajuste realizado para la obtención de la temperatura crítica  $T_c^* = (0.77 \pm 0.03)$  y la inferior derecha el ajuste para la obtención de la densidad crítica  $\rho_c^* = (0.370 \pm 0.008)$ .

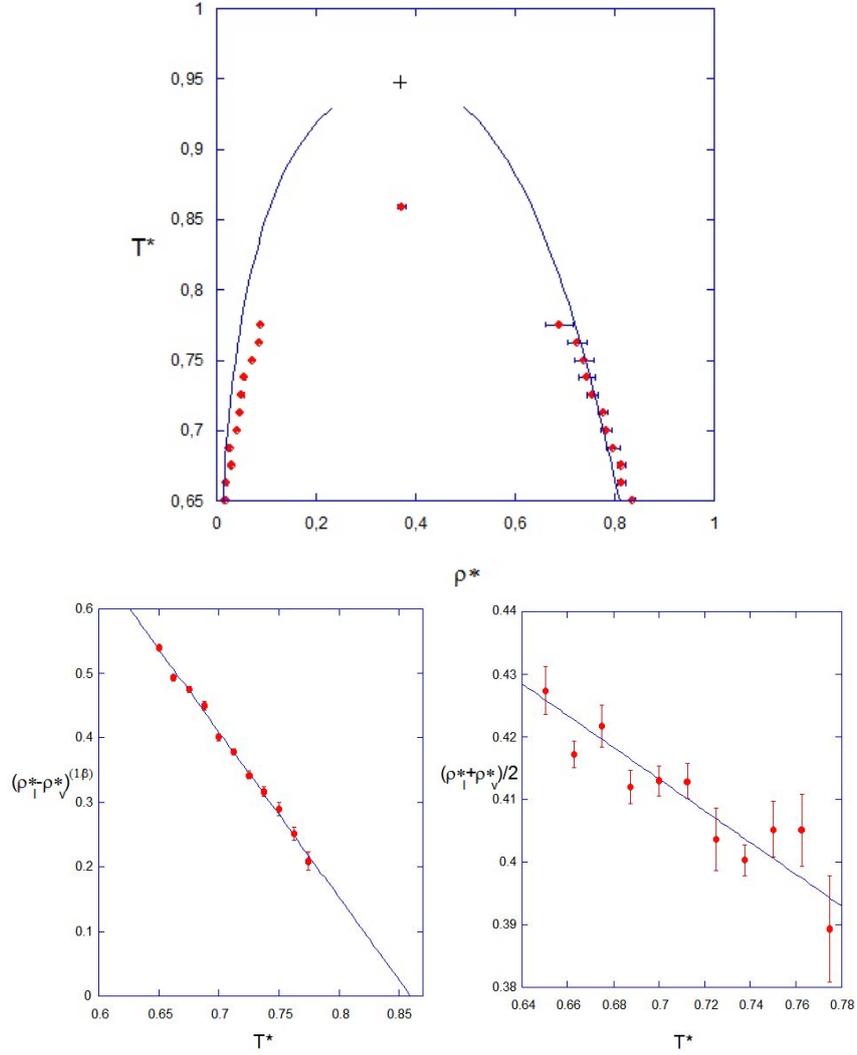


Figura 9: Curva de equilibrio de fases para el caso  $\lambda_1 = 1.25$ ,  $\varepsilon_1 = -1$ ,  $\lambda_2 = 1.50$ ,  $\varepsilon_2 = -0.25$ , en rojo se representan los puntos obtenidos por simulación, la curva azul es lo obtenido con la teoría perturbativa junto con el + que es el punto crítico que se obtiene con ésta. La figura inferior derecha es el ajuste realizado para la obtención de la temperatura crítica  $T_c^* = (0.859 \pm 0.018)$  y la inferior izquierda es el ajuste para la obtención de la densidad crítica  $\rho_c^* = (0.373 \pm 0.008)$ .

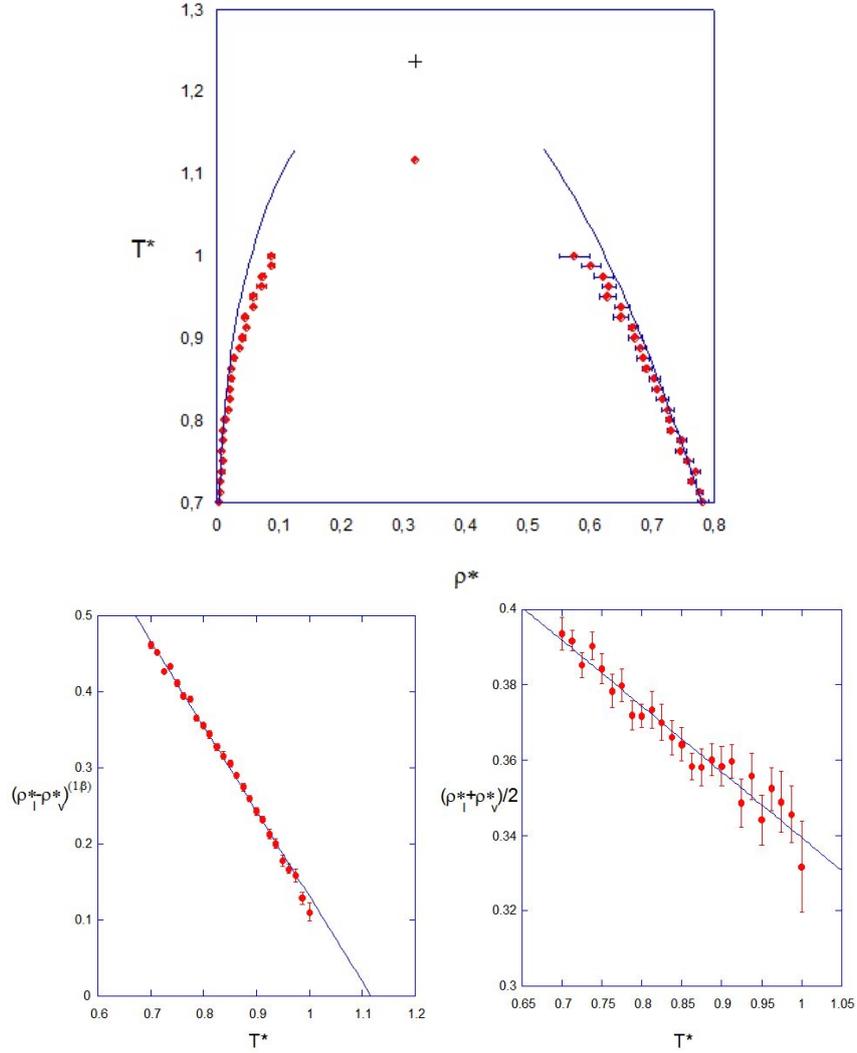


Figura 10: Curva de equilibrio de fases para el caso  $\lambda_1 = 1.25$ ,  $\varepsilon_1 = -1$ ,  $\lambda_2 = 1.50$ ,  $\varepsilon_2 = -0.75$ , en rojo se representan los puntos obtenidos por simulación, la curva azul es lo obtenido con la teoría perturbativa junto con el + que es el punto crítico que se obtiene con ésta. La figura inferior derecha es el ajuste realizado para la obtención de la temperatura crítica  $T_c^* = (1.12 \pm 0.05)$  y la inferior izquierda es el ajuste para la obtención de la densidad crítica  $\rho_c^* = (0.308 \pm 0.014)$ .

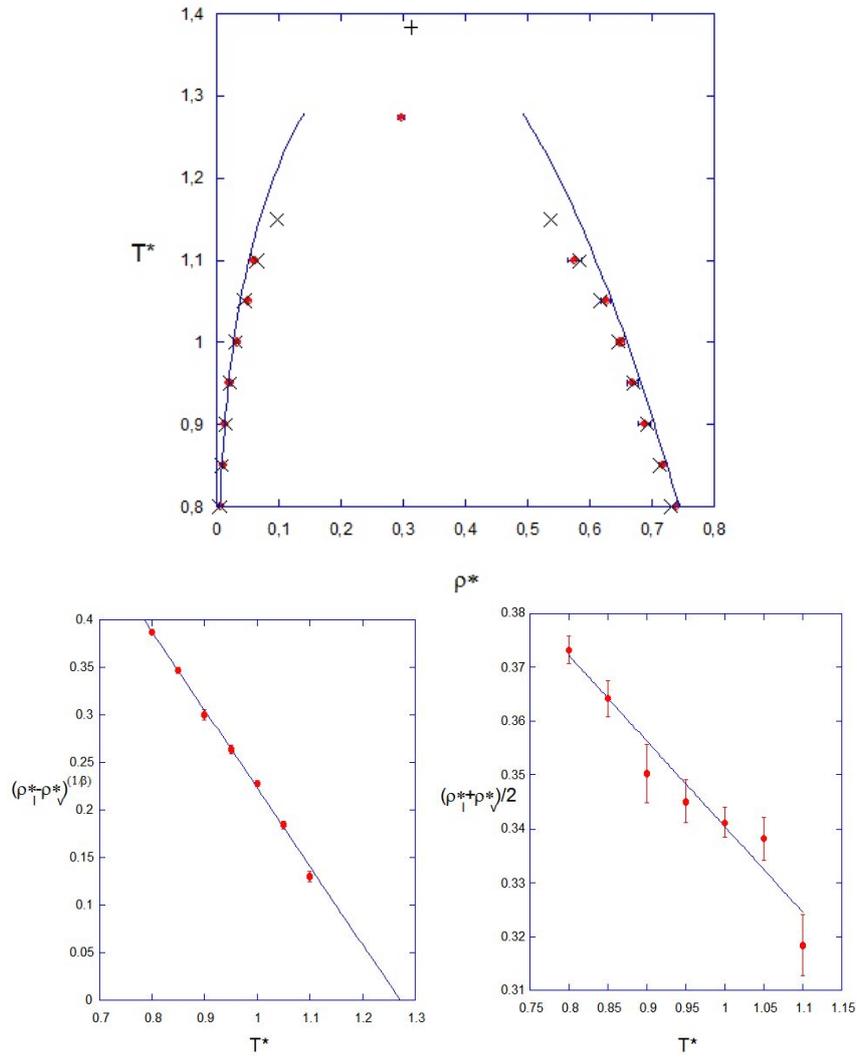


Figura 11: Curva de equilibrio de fases para el pozo cuadrado de 1.50, en rojo se representan los puntos obtenidos por simulación, las cruces se corresponden con los puntos de bibliografía, la curva azul es lo obtenido con la teoría perturbativa junto con el + que es el punto crítico que se obtiene con ésta. La figura inferior izquierda es el ajuste realizado para la obtención de la temperatura crítica  $T_c^* = (1.273 \pm 0.015)$  y la inferior derecha el ajuste para la obtención de la densidad crítica  $\rho_c^* = (0.297 \pm 0.005)$ .

Para los casos en que se dispone de datos de bibliografía, Figuras 8, 11 y 4, donde se representan respectivamente los dos casos de pozo cuadrado y el caso citado de [31] que tiene un doble pozo cuadrado, se observa un muy buen acuerdo entre todos los equilibrios de fase obtenidos por simulación en este trabajo y los que se encuentran en la bibliografía.

Si se estudia el efecto de acortar el alcance del segundo pozo,  $\lambda_2 = 1.5, 1.4, 1.35, 1.30, 1.25$ , Figuras 4, 5, 6, 7, 8 respectivamente, se observa que los puntos críticos se trasladan hacia temperaturas menores y densidades mayores.

En los casos en los que se modifica la energía del segundo pozo,  $\varepsilon_2 = 0, -0.25, -0.5, -0.75$ , Figuras 8, 9, 4, 10 respectivamente se aprecia un aumento de la temperatura y disminución de la densidad críticas a medida que  $\varepsilon_2$  toma valores más negativos acercándose al caso límite del pozo cuadrado de  $\lambda = 1.50$  y  $\varepsilon = -1$ , Figura 11.

Se han calculado las curvas de equilibrio mediante una teoría de perturbaciones. Si se compara la forma de las curvas teóricas con los datos de simulación, se observa que la teoría reproduce y puede predecir bien el comportamiento de cada sistema simulado, sobre todo, en los puntos alejados del punto crítico. En cuanto al valor de dicho punto crítico, se ve una discrepancia mayor del  $\sim 10\%$  entre el valor que se obtiene en cada caso mediante la teoría de perturbaciones con los obtenidos a partir de los datos de simulación. Sin embargo, esta discrepancia es aceptable para este tipo de teorías que sobreestiman la localización del punto crítico.

A continuación se representan las curvas de coexistencia de todos los casos simulados para tener una visión global de todos ellos, Figura 12, reescalando con la temperatura crítica y la densidad crítica.

En la gráfica izquierda de la Figura 13 se comparan las temperaturas de los puntos críticos frente a la densidad crítica, pero es más interesante comparar valores del segundo coeficiente del virial como se mencionó en la introducción teórica de acuerdo con el criterio de diversos autores [16, 17].

$$B_2 = -\frac{1}{2} \int_0^\infty f(r) d^3\vec{r} \quad (36)$$

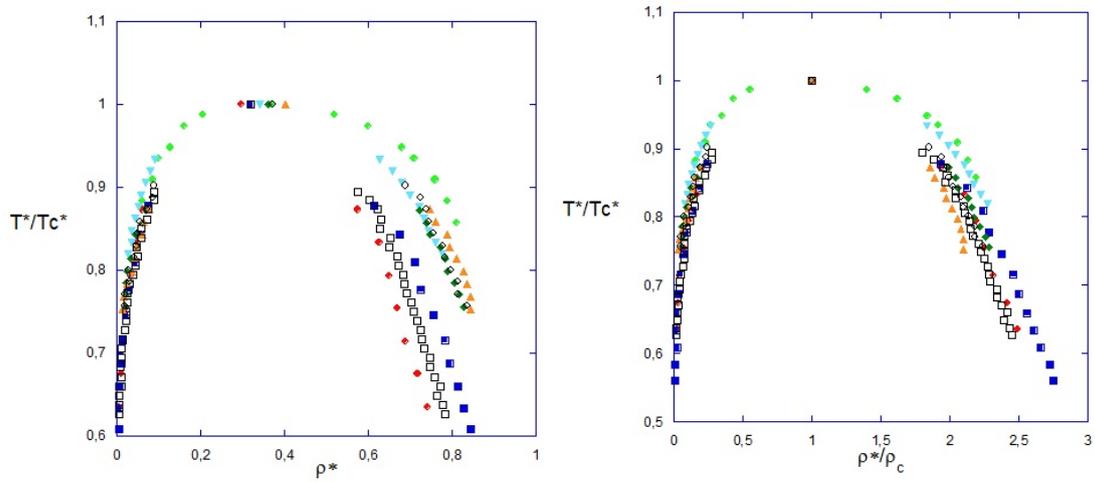


Figura 12: Representación de todas las curvas de equilibrio de fases normalizadas según su temperatura crítica (izquierda) y según su temperatura y densidad críticas (derecha). En verde pozo cuadrado  $\lambda_1 = 1.25$ , en naranja  $\lambda_2 = 1.30$ , en verde  $\lambda_2 = 1.35$ , en cyan  $\lambda_2 = 1.40$ , en azul  $\lambda_2 = 1.50$ , en rojo pozo cuadrado  $\lambda = 1.50$ , cuadrados huecos  $\epsilon_2 = -0.75$ , círculos huecos,  $\epsilon_2 = -0.25$ .

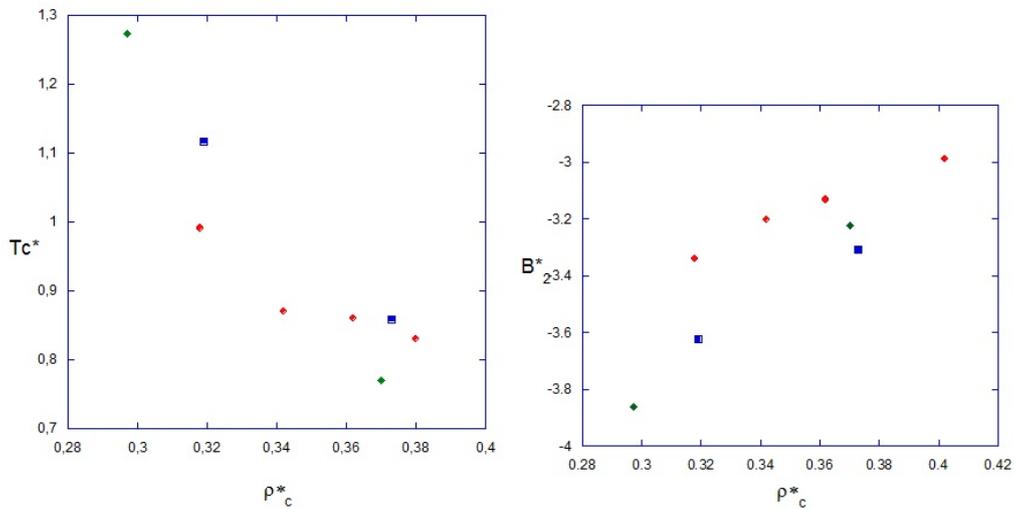


Figura 13: Representación de las temperaturas, densidades críticas y  $B_{234}^*$  calculadas para cada caso, en verde se representan los casos límites de pozo cuadrado, en rojo los obtenidos al variar el alcance del segundo pozo, y en azul al modificar la profundidad de éste.

donde  $f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1$

$$f(r) = \begin{cases} -1 & r \leq \sigma \\ e^{-\beta \varepsilon_1} - 1 & \sigma < r \leq \lambda_1 \sigma \\ e^{-\beta \varepsilon_2} - 1 & \lambda_1 \sigma < r \leq \lambda_2 \sigma \\ 0 & \lambda_2 \sigma < r \end{cases} \quad (37)$$

Por lo tanto, realizando las integrales, agrupando términos

$$B_2 = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \left( -(\lambda_1^3 - 1) e^{\frac{\varepsilon_1}{T}} - (\lambda_2^3 - \lambda_1^3) e^{\frac{\varepsilon_2}{T}} + \lambda_2^3 \right) \quad (38)$$

y definiendo  $T^* = \beta \varepsilon_1$

$$B_2 = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \left( -(\lambda_1^3 - 1) e^{\frac{1}{T^*}} - (\lambda_2^3 - \lambda_1^3) e^{\frac{\varepsilon_2}{T^*}} + \lambda_2^3 \right) \quad (39)$$

y se define  $B_2^* = B_2/\sigma^3$ .

Con ayuda de la Figuras anteriores para cada caso estudiado y de la Figura 12, se observa que, en todos los casos, la forma de la curva de equilibrio de fases es la misma, pero las temperaturas toman valores menores y las densidades de la fase líquida evolucionan hacia valores mayores a medida que se acorta el segundo pozo, es decir  $\lambda_2$ , y por tanto se tiende a los resultados que se obtienen para el caso del pozo cuadrado de  $\lambda = 1.25$ . En los casos en los que se hace  $\varepsilon_2$  más negativo, las temperaturas críticas toman valores menores y densidades mayores.

Dirigiendo la atención ahora a la Figura 13, se pueden comparar los valores que se obtienen para los puntos críticos y el segundo coeficiente del virial. En el caso de los puntos críticos, no se observa ningún comportamiento significativo. Sin embargo, para el segundo coeficiente del virial, se observa que los puntos que se obtienen obedecen a dos rectas, la recta inferior está determinada por el efecto de cambiar la profundidad del segundo pozo, y la superior de modificar el alcance. De esta manera se puede predecir el comportamiento en cualquier caso intermedio, ya que se encontrará en algún punto de esas rectas. La ley de estados correspondientes afirma que si los sistemas tienen potenciales de interacción muy similares, los valores en el punto crítico para el segundo coeficiente del virial son similares y presentarían las mismas propiedades termodinámicas para el mismo valor de  $B_2$ . Esto ocurre para los casos de las Figuras 7, 8 y 9 pero para el resto de casos estudiados no, ya que los potenciales de cada sistema son lo suficientemente diferentes como para presentar propiedades termodinámicas distintas.

## 5.2. Predicciones teóricas

En el caso de los coloides se tiene que muestran comportamientos poco predecibles y muy sensibles a pequeñas variaciones de pH, concentración, etc... Lo que complica mucho el poder predecir su estabilidad y comportamiento (incluso el reológico).

En la literatura [33], se han obtenido diagramas de fase por simulación molecular, que presentan transiciones gas-líquido, líquido-líquido y líquido-sólido. Presentando, por tanto, dos puntos críticos correspondientes a la condensación gas-líquido y la transición líquido-líquido. Esto es particularmente interesante desde el punto de vista teórico y experimental ya que la existencia de una transición de primer orden fluido-fluido diferente a la condensación del vapor en un sistema monocomponente ha sido también observada en sustancias puras de gran importancia práctica. De esta manera, con el potencial de pozo-hombro cuadrado se tiene un potencial sencillo, que mediante simulación o aproximaciones teóricas permite entender las características y parámetros relevantes que dan lugar a este comportamiento. Estas transiciones son bastante comunes en mezclas líquidas, pero no así en sustancias puras. El tener en cuenta en el potencial de interacción intermolecular una contribución repulsiva extra a la repulsión debida a los efectos de volumen excluido fue considerado ya por Hemmer y Stell en los 70 [34], y ya consideraban que esta circunstancia favorecía la posibilidad de encontrar más de un punto crítico y transiciones sólido-sólido.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos según la teoría perturbativa para diferentes formas de potencial, correspondientes a los casos representados en la Figura 3:

- a.- considerando la parte atractiva adherida a la esfera dura (Figura 3a).
- b.- considerando la parte atractiva desplazada de la esfera dura (Figura 3b).

### 5.2.1. Caso a

En el caso de la Figura 14, se observa que en donde el segundo pozo es más negativo es muy semejante a las curvas de equilibrio de fase de los casos del apartado

anterior que se han obtenido por simulación. A medida que se aumenta el valor de  $\varepsilon_2$  (menos negativo) la curva se deforma desplazando el punto crítico hacia temperaturas menores y densidades mayores, lo cuál es lógico. Por otra parte, al pasar a valores positivos de  $\varepsilon_2$  se ve que la curva de coexistencia deja de presentar una clara forma cúbica para ver trasladada la rama de fluido menos denso a densidades mucho menores de las esperadas, sin variar significativamente la temperatura crítica. Esto parece indicar la presencia de un equilibrio fluido-fluido metaestable respecto al observado y por tanto la presencia de un posible punto crítico que produce la deformación de la curva de coexistencia, pero en este caso no se ha conseguido encontrar dicho punto.

En el otro caso, Figura 15 se observa que a medida que se aumenta la energía del hombro (aumentar  $\varepsilon_2$ ), lo único que se consigue es aumentar la densidad crítica y disminuir la temperatura crítica (aunque no de forma lineal). En ningún caso es posible observar ningún indicio de una transición líquido-líquido. Al reducir la energía del hombro, se recupera la forma del diagrama de fases complementemente marcada por el primer tramo de potencial y por lo tanto muy similar a un fluido de pozo cuadrado simple.

Una posible forma de poder observar una transición líquido-líquido es hacer muy diferente el alcance de los dos tramos de potencial pero esta solución no puede ser aplicada aquí debido a que el rango de aplicación de la teoría perturbativa que se utiliza está limitada en cuanto a lo que alcances se refiere.

### 5.2.2. Caso b

Debido al inconveniente a la hora de utilizar rangos de potencial muy diferentes explicado anteriormente, se busca diferenciar de otra manera las interacciones competitivas. Para ello se aleja el tramo más profundo y por lo tanto, se trabaja con la familia de los potenciales tipo soft-core de los que ya se ha hablado y donde si parece poder observarse más de una transición fluido-fluido.

En este tercer caso se considera un potencial distinto a los anteriores donde el hombro se sitúa antes del pozo. De esta forma se consigue que los dos pozos sean lo suficientemente diferentes y que sea factible encontrar dos puntos críticos y poder

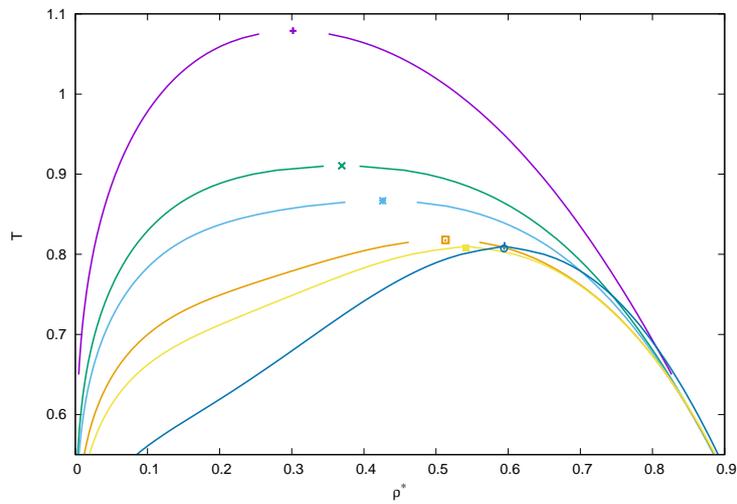


Figura 14: Las curvas de equilibrio de fase representadas tienen los parámetros de potencial:  $\lambda_1 = 1.25$ ,  $\varepsilon_1 = -1$ ,  $\lambda_2 = 1.75$  y  $\varepsilon_2 = -0.25, -0.10, -0.05, 0.05, 0.10, 0.25$ . Cada curva toma un valor de  $\varepsilon_2$  mayor de arriba a abajo.

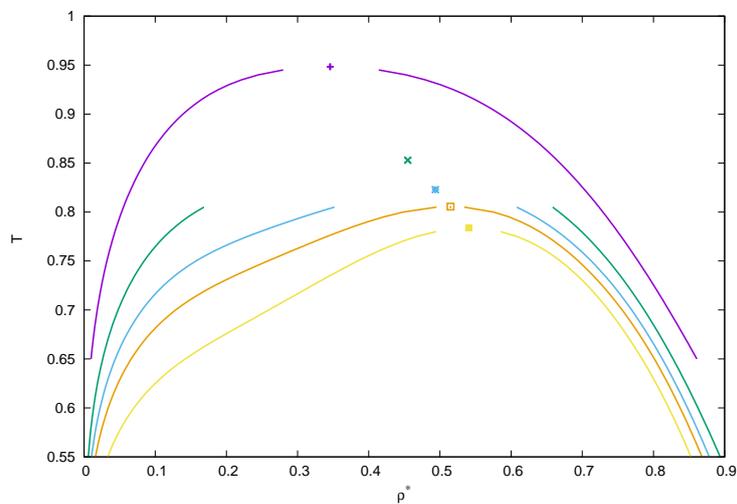


Figura 15: Las curvas de equilibrio de fase representadas tienen los parámetros de potencial:  $\lambda_1 = 1.25$ ,  $\varepsilon_1 = -1$ ,  $\lambda_2 = 1.90$  y  $\varepsilon_2 = -0.10, -0.02, 0.02, 0.05, 0.010$ . Cada curva toma un valor de  $\varepsilon_2$  mayor de arriba a abajo.

observar las transiciones líquido-líquido buscadas.

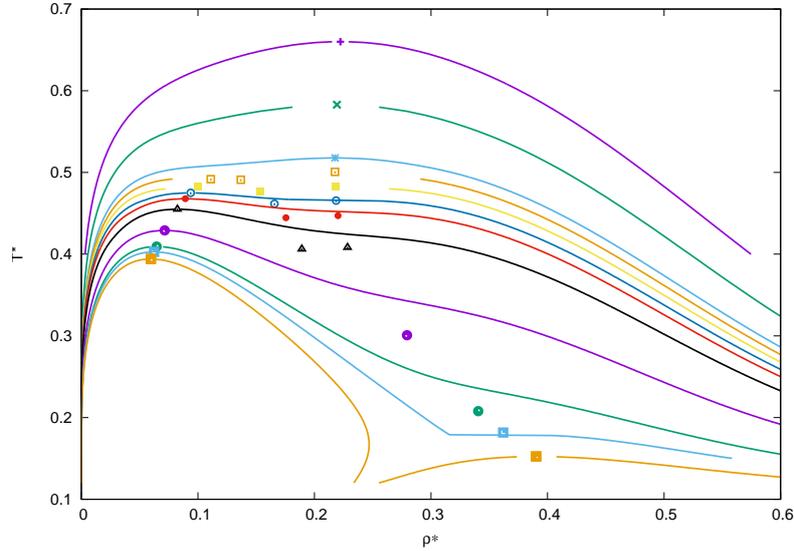


Figura 16: Las curvas de equilibrio de fase representadas tienen los parámetros de potencial:  $\lambda_1 = 1.50$ ,  $\varepsilon_1 = -0.05, 0.00, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.10, 0.15, 0.20, 0.22, 0.25$  y  $\lambda_2 = 1.75$ ,  $\varepsilon_2 = -1$ . Cada curva toma un valor de  $\varepsilon_1$  mayor de arriba a abajo.

En la Figura 16, se observa que, a medida que se modifica la altura del hombro, lo que se aprecia es que cerca del punto crítico se produce un ensanchamiento de la curva de coexistencia, separándose significativamente las densidades en coexistencia. Para una energía en el hombro de  $\varepsilon_1 = 0.05$  se ve que aparecen dos puntos críticos, a  $T^* = 0.4918$   $\rho^* = 0.1111$  y a  $T^* = 0.4911$   $\rho^* = 0.1368$  que se corresponden a los puntos críticos de la coexistencia gas-líquido1 y líquido1-líquido2, es decir dos puntos críticos muy próximos. A un ligero incremento del valor de  $\varepsilon_1$  se identifica un tercer punto crítico entre los dos anteriores que se correspondería al punto crítico del equilibrio gas-líquido2. Si se sigue aumentando el valor de  $\varepsilon_1$  el único punto crítico estable es el del equilibrio gas-líquido1 permaneciendo los otros dos puntos críticos por debajo de la curva de coexistencia y por lo tanto dentro de la zona metaestable. De esta forma, al aumentar  $\varepsilon_1$ , el punto crítico se desplaza a temperaturas y densidades menores. El descenso en temperatura y aumento en densidad de la localización de los otros puntos críticos es mayor, pero se observa una deformación de la forma de la curva muy significativa a  $\varepsilon_1 = 0.20$  por lo que

claramente es posible afirmar que esa transición afecta a la curva de coexistencia.

Esta separación en temperatura y densidad de la localización de los puntos críticos favorece que, a partir de un valor umbral (en este caso  $\varepsilon = 0.22$ ) la rama líquida a la temperatura  $T = T_{c2}$  se encuentra a la izquierda del segundo punto crítico y por lo tanto ese equilibrio líquido1-líquido2 que permanecía “latente” emerge de forma estable. Esto se ve con más claridad para  $\varepsilon = 0.25$  que además tiene una similitud muy apreciable a lo que encontraban por simulación Sokolowski et al [33] para el caso  $\lambda_1 = 1.7$  y  $\lambda = 2.4$ , con  $\varepsilon_1 = 1$  y  $\varepsilon_2 = -1$ , que bajo determinadas condiciones encontraban gas, líquido 1, líquido 2 y diversas fases sólidas.

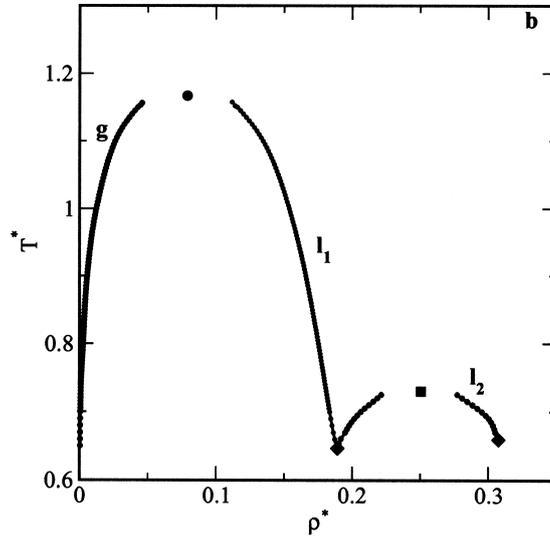


Figura 17: Diagrama obtenido mediante simulación [33] para el caso de  $\lambda_1 = 1.7$  y  $\lambda = 2.4$ , con  $\varepsilon_1 = 1$  y  $\varepsilon_2 = -1$ .

Con el fin de estudiar el efecto del rango del potencial, se hace un estudio para dos casos más, en ambos manteniendo la diferencia entre  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  igual a 0.25. En el primer caso se ha fijado  $\lambda_1 = 1.25$  y  $\lambda_2 = 1.50$ , presenta (Figura 18) a medida que crece la energía del hombro (es decir  $\varepsilon_1$ ), una perturbación sobre la curva de equilibrio de fases inducida por la aparición de un segundo punto crítico a menor temperatura y densidad y que da lugar a una transición líquido-líquido. Por lo tanto, topológicamente resulta diferente al anterior caso estudiado, ya que el segundo punto crítico aparece a densidades menores.

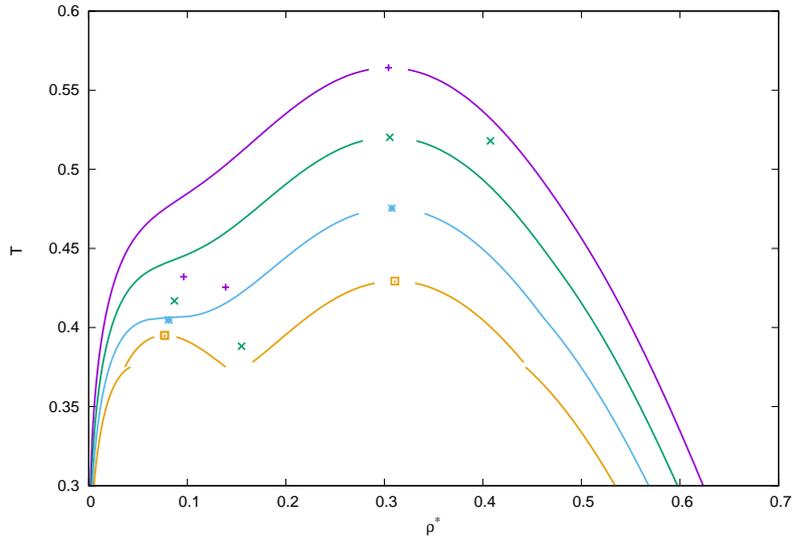


Figura 18: Las curvas de equilibrio de fase representadas tienen los parámetros de potencial:  $\lambda_1 = 1.25$ ,  $\varepsilon_1 = 0, 0.005, 0.10, 0.15$ ,  $\lambda_2 = 1.50$  y  $\varepsilon_2 = -1$ . Cada curva toma un valor de  $\varepsilon_1$  mayor de arriba a abajo.

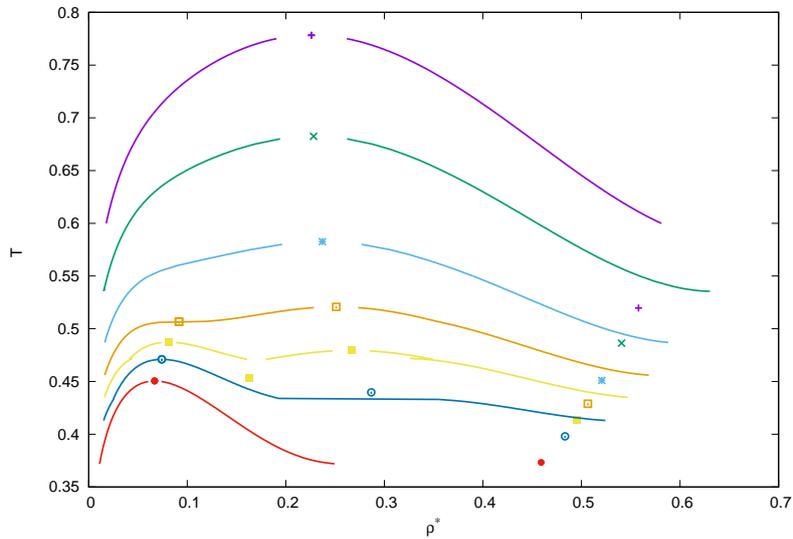


Figura 19: Las curvas de equilibrio de fase representadas tienen los parámetros de potencial:  $\lambda_1 = 1.65$ ,  $\varepsilon_1 = 0, 0.005, 0.10, 0.15$ ,  $\lambda_2 = 1.90$  y  $\varepsilon_2 = -1$ . Cada curva toma un valor de  $\varepsilon_1$  mayor de arriba a abajo.

El otro caso, fijando  $\lambda_1 = 1.65$  y  $\lambda_2 = 1.90$  (Figura 19) también es interesante, debido a la aparición de un punto crítico a baja temperatura y densidad que va ganando relevancia a medida que crece la energía del hombro. Este punto crítico termina siendo el principal observable ya que el punto crítico original se va desplazando hacia una zona donde es metaestable respecto al sólido y perdiendo así su visibilidad. También se observa que la presencia de la fase sólida provoca una disminución muy considerable de la curvatura quedando casi plana, sin embargo no se pueden realizar mayores consideraciones sobre esto debido a que el estudio de esta transición excede los límites de validez de la teoría que se está considerando.

## 6. Conclusiones

Se han conseguido reproducir satisfactoriamente los datos de bibliografía para la coexistencia gas-líquido para los casos de un sistema monocomponente típico que responde a un potencial de interacción de tipo pozo cuadrado y con doble pozo cuadrado, verificando y justificando así el uso del programa Towhee.

Se ha estudiado que el efecto de acortar el alcance del segundo pozo es que las temperaturas toman valores menores y las densidades valores mayores tendiendo hacia el caso de pozo cuadrado con  $\lambda = 1.25$ . También se ha estudiado qué ocurre al reducir la energía del segundo pozo y se observa que, si se hace  $\varepsilon_2$  más negativo, las temperaturas toman valores mayores y las densidades menores tendiendo hacia el caso de pozo cuadrado de  $\lambda = 1.50$ .

Se ha implementado una teoría perturbativa de segundo orden por medio del programa Matlab. Con ella se ha predicho de forma teórica el comportamiento del diagrama de fases de un sistema monocomponente típico que responde a un potencial de interacción de tipo doble pozo cuadrado. Además, esta teoría se ha utilizado para este caso de doble pozo y en el caso en que el potencial tiene una forma hombro-pozo, para predecir posibles transiciones líquido-líquido. En el primer caso no se han conseguido observar mientras que en el segundo sí debido a que es necesario que los dos tramos del potencial sean muy diferentes y, en el primer caso esto no se puede conseguir debido a que la teoría se ve limitada en el rango de las interacciones. En el segundo caso se observa que según el alcance de potencial

los diagramas de fases son topológicamente muy diferentes.

Como trabajo a futuro se plantea la realización de simulaciones en el colectivo macrocanónico, más adecuado para la localización de puntos críticos (sobre todo si son metaestables) para los casos de hombro-pozo con  $\lambda_1 = 1.50$ ,  $\lambda_2 = 1.75$ ;  $\lambda_1 = 1.25$ ,  $\lambda_2 = 1.50$ ;  $\lambda_1 = 1.65$ ,  $\lambda_2 = 1.90$  para comprobar la aparición de estas transiciones de fase. En el último caso se debe tener en cuenta la transición al sólido que afecta en gran medida al diagrama de fases. También se plantea el uso de teorías más sofisticadas como la SAFT-VR [35] para poder estudiar con mayor precisión las curvas de fase cerca de los puntos críticos.

## Referencias

- [1] J E Lennard-Jones. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society*, 43(5):461, 1931.
- [2] Jose Aguilar Peris. *Curso de termodinámica*. Alhambra Longman, 1994.
- [3] G Malescio. Complex phase behaviour from simple potentials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(7):073101, 2007.
- [4] Emanuela Bianchi, Julio Largo, Piero Tartaglia, Emanuela Zaccarelli, and Francesco Sciortino. Phase diagram of patchy colloids: Towards empty liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 97:168301, Oct 2006.
- [5] Chia Wei Hsu, Julio Largo, Francesco Sciortino, and Francis W. Starr. Hierarchies of networked phases induced by multiple liquid–liquid critical points. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(37):13711–13715, 2008.
- [6] S V Buldyrev, G Malescio, C A Angell, N Giovambattista, S Prestipino, F Saija, H E Stanley, and L Xu. Unusual phase behavior of one-component systems with two-scale isotropic interactions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(50):504106, 2009.
- [7] A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, G. Franzese, G. Malescio, and H. E. Stanley. Liquid-liquid phase transitions for soft-core attractive potentials. *Phys. Rev. E*, 69:061206, Jun 2004.
- [8] Wilson Poon. Colloids as big atoms. *Science*, 304(5672):830–831, 2004.
- [9] Sharon C. Glotzer and Michael J. Solomon. Anisotropy of building blocks and their assembly into complex structures. *Nat Mater*, 6(7):557–562, 08 2007.
- [10] Ian W. Hamley. *Introduction to Soft Matter*. WILEY-VCH Verlag, 2003.
- [11] Sho Asakura and Fumio Oosawa. On interaction between two bodies immersed in a solution of macromolecules. *The Journal of Chemical Physics*, 22(7):1255–1256, 1954.

- [12] Julio Largo, Piero Tartaglia, and Francesco Sciortino. Effective nonadditive pair potential for lock-and-key interacting particles: The role of the limited valence. *Phys. Rev. E*, 76:011402, Jul 2007.
- [13] Kurt Binder, Peter Virnau, and Antonia Statt. Perspective: The asakura oosawa model: A colloid prototype for bulk and interfacial phase behavior. *The Journal of Chemical Physics*, 141(14):140901, 2014.
- [14] Valerie J. Anderson and Henk N. W. Lekkerkerker. Insights into phase transition kinetics from colloid science. *Nature*, 416(6883):811–815, 04 2002.
- [15] Christos N. Likos. Effective interactions in soft condensed matter physics. *Physics Reports*, 348(4):267 – 439, 2001.
- [16] Massimo G. Noro and Daan Frenkel. Extended corresponding-states behavior for particles with variable range attractions. *The Journal of Chemical Physics*, 113(8):2941–2944, 2000.
- [17] J. Largo, M. A. Miller, and F. Sciortino. The vanishing limit of the square-well fluid: The adhesive hard-sphere model as a reference system. *The Journal of Chemical Physics*, 128(13):134513, 2008.
- [18] M. Bárcenas, G. Odriozola, and P. Orea. Structure and coexistence properties of shoulder–square well fluids. *Journal of Molecular Liquids*, 185:70 – 75, 2013. *Molecular Simulations of Complex Systems*.
- [19] Daan Frenkel and Berend Smit, editors. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, Inc., Orlando, FL, USA, 1st edition, 1996.
- [20] David Dubbeldam, Ariana Torres-Knoop, and Krista S. Walton. On the inner workings of monte carlo codes. *Molecular Simulation*, 39(14-15):1253–1292, 2013.
- [21] Marcus G. Martin. Mcccs towhee: a tool for monte carlo molecular simulation. *Molecular Simulation*, 39(14-15):1212–1222, 2013.
- [22] Robert W. Zwanzig. High - temperature equation of state by a perturbation method. i. nonpolar gases. *The Journal of Chemical Physics*, 22(8):1420–1426, 1954.

- [23] J. A. Barker and D. Henderson. Perturbation theory and equation of state for fluids: The square-well potential. *The Journal of Chemical Physics*, 47(8):2856–2861, 1967.
- [24] Norman F. Carnahan and Kenneth E. Starling. Equation of state for nonattracting rigid spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 51(2):635–636, 1969.
- [25] M. S. Wertheim. Exact solution of the percus-yevick integral equation for hard spheres. *Phys. Rev. Lett.*, 10:321–323, Apr 1963.
- [26] Loup Verlet and Jean-Jacques Weis. Equilibrium theory of simple liquids. *Phys. Rev. A*, 5:939–952, Feb 1972.
- [27] J. Largo and J.R. Solana. Theory and computer simulation of the first- and second-order perturbative contributions to the free energy of square-well fluids. *Molecular Simulation*, 29(6-7):363–371, 2003.
- [28] L. A. Cervantes, A. L. Benavides, and F. del Río. Theoretical prediction of multiple fluid-fluid transitions in monocomponent fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 126(8):084507, 2007.
- [29] Alejandro Gil-Villegas, Fernando del Río, and Ana Laura Benavides. Deviations from corresponding-states behavior in the vapor-liquid equilibrium of the square-well fluid. *Fluid Phase Equilibria*, 119(1):97 – 112, 1996.
- [30] Ana Laura Benavides and Alejandro Gil-Villegas. The thermodynamics of molecules with discrete potentials. *Molecular Physics*, 97(12):1225–1232, 1999.
- [31] Jeffrey R. Errington. Direct calculation of liquid–vapor phase equilibria from transition matrix monte carlo simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 118(22):9915–9925, 2003.
- [32] Lourdes Vega, Enrique de Miguel, Luis F. Rull, George Jackson, and Ian A. McLure. Phase equilibria and critical behavior of square well fluids of variable width by gibbs ensemble monte carlo simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 96(3):2296–2305, 1992.

- [33] W. Rżysko, O. Pizio, A. Patrykiewicz, and S. Sokolowski. Phase diagram of a square-shoulder, square-well fluid revisited. *The Journal of Chemical Physics*, 129(12):124502, 2008.
- [34] P. C. Hemmer and G. Stell. Fluids with several phase transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 24:1284–1287, Jun 1970.
- [35] Thomas Lafitte, Anastasia Apostolakou, Carlos Avendaño, Amparo Galindo, Claire S. Adjiman, Erich A. Müller, and George Jackson. Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from mie segments. *The Journal of Chemical Physics*, 139(15):154504, 2013.

## A. Anexo: Teoría de Perturbaciones: parametrización

La ecuación de estado de Carnahan-Starling [24] para el fluido de referencia de esferas duras se expresa:

$$Z_0 = \frac{PV}{Nk_B T} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}. \quad (40)$$

donde  $\eta = (\pi/6)\rho\sigma^3$  es la fracción de empaquetamiento.

La energía libre de exceso, sobre el gas ideal, del fluido de referencia se obtiene mediante integración en la forma

$$\frac{F_0}{Nk_B T} = \int_0^\eta (Z_0 - 1) \frac{d\eta'}{\eta'} \quad (41)$$

con el resultado:

$$\frac{F_0^E}{Nk_B T} = \frac{(4 - 3\eta)\eta}{(1 - \eta)^2} \quad (42)$$

Para el término perturbativo de primer orden Gil-Villegas et al.[29] proporcionan la expresión:

$$\frac{F_1}{Nk_B T} = 4\eta(\lambda^3)y_0(x = \xi) \quad (43)$$

donde  $x = r/\sigma$  es la distancia reducida,  $y_0(x) = g_0(x)$  para  $x \geq 1$  y viene dada por:

$$y_0(x) = \exp(\mu_0 + \mu_1 x + \mu_2 x^2 + \mu_3 x^3) \quad (44)$$

con

$$\mu_0 = -\ln(1 - \eta) + \frac{42\eta - 39\eta^2 + 9\eta^3 - 2\eta^4}{6(1 - \eta)^3} \quad (45)$$

$$\mu_1 = \frac{\eta^4 + 6\eta^2 - 12\eta}{2(1 - \eta)^3} \quad (46)$$

$$\mu_2 = \frac{-3\eta^2}{8(1 - \eta)^2} \quad (47)$$

$$\mu_3 = \frac{-\eta^4 + 3\eta^2 + 3\eta}{6(1 - \eta)^3} \quad (48)$$

Además:

$$\xi = \xi_0 + \xi_1\eta + \xi_2\eta^2 \quad (49)$$

con

$$\xi_0 = \xi_{00} + \xi_{01}\lambda + \xi_{02}\lambda^2 + \xi_{03}\lambda^3 \quad (50)$$

$$\xi_1 = (6/\pi)(2 - \lambda)e^{\xi_{10} + \xi_{11}\lambda} \quad (51)$$

$$\xi_2 = \xi_{20} + \xi_{21}\lambda\xi_{22}\lambda^2 + \xi_{23}\lambda^3 \quad (52)$$

Para el término perturbativo de segundo orden, los mencionados autores proporcionan la expresión:

$$\frac{F_2}{Nk_B T} = -\eta(\lambda^3 - 1) \left[ 2K^2 - \frac{\eta\Omega(\lambda)}{(1 - \eta)^3} e^{\alpha_1\eta + \alpha_2\eta^2 + \alpha_3\eta^3} \right] \quad (53)$$

con

$$\Omega(\lambda) = \frac{-5\lambda^5 - 5\lambda^4 + 85\lambda^3 - 75\lambda^2 - 111\lambda - 111}{2(\lambda^2 + \lambda + 1)} \quad (54)$$

Además

$$\alpha_1 = \alpha_{10} + \alpha_{11}\lambda + \alpha_{12}\lambda^2 + \alpha_{13}\lambda^3 \quad (55)$$

$$\alpha_2 = \alpha_{20} + \alpha_{21}\lambda + \alpha_{22}\lambda^2 + \alpha_{23}\lambda^3 + \alpha_{24}\lambda^4 \quad (56)$$

$$\alpha_3 = \alpha_{30} + \alpha_{31}\lambda + \alpha_{32}\lambda^2 + \alpha_{33}\lambda^3 + \alpha_{34}\lambda^4 \quad (57)$$

Por último:

$$K = k_B T \left( \frac{\partial \rho}{\partial p_0} \right)_T, \quad (58)$$

donde  $p_0 = \rho k_B T Z_0$  es la presión del fluido de esferas duras. Los coeficientes  $\xi_{ij}$  y  $\alpha_{ij}$  se recogen en la Tabla 3. En el caso de un potencial de hombro cuadrado, en vez de pozo cuadrado, el signo de  $F_1$  cambia, mientras que el de  $F_2$  permanece invariable.

En el caso de una combinación arbitraria de pozos y/o hombros cuadrados de rangos  $\lambda_i$  y parámetros de energía  $\varepsilon_i$ , Cervantes et al. [28] generalizan la expresión (29), truncada en  $n = 2$ , poniendo:

$$\begin{aligned} \frac{F}{Nk_B T} = \frac{F_0(\eta)}{Nk_B T} + \varepsilon_i \beta \sum_i \left[ \left| \frac{F_1(\eta, \lambda_i, \varepsilon_i)}{Nk_B T} \right| - \left| \frac{F_1(\eta, \lambda_{i-1}, \varepsilon_i)}{Nk_B T} \right| \right] + \\ + \varepsilon_i^2 \beta^2 \sum_i \left[ \frac{F_2(\eta, \lambda_i, \varepsilon_i)}{Nk_B T} - \frac{F_2(\eta, \lambda_{i-1}, \varepsilon_i)}{Nk_B T} \right] \end{aligned} \quad (59)$$

donde  $\beta = 1/k_B T$ . En la expresión (59) los valores de  $\varepsilon_i$  han de introducirse con su correspondiente signo.

$j$	$\xi_{0j}$	$\xi_{1j}$	$\xi_{2j}$	$\alpha_{1j}$	$\alpha_{2j}$	$\alpha_{3j}$
0	0.773853	-5.58961	1.216473	187.1418	1833.196	-6185.698
1	-0.157937	2.04530	-2.034727	-335.6845	-5284.990	16431.21
2	0.499370		1.238574	185.8528	5488.597	-16084.08
3	-0.115220		-0.425229	-34.8731	-2453.347	6886.400
4					402.468	-1091.004

Tabla 3: Coeficientes  $\xi_{ij}$  y  $\alpha_{ij}$  en las expresiones (50)-(52) y (55)-(57).

## B. Anexo: Código MATLAB

```
%Código Matlab para calcular resultados teóricos de una teoría
%perturbativa de la energía libre y obtener los puntos críticos y curvas
%de coexistencia %entre dos fases, gas-líquido, o líquido-líquido
%Año: 2017
%Trabajo Fin de Grado, Grado en Física, Andrés Marí Valle, Universidad de
%Cantabria

clear all
clf('reset')
clc
format short

%Syms son variables para cálculo simbólico

syms y eta rho Zcs lambda real
syms aE0 a1 a2 T beta real

%Ecuación de estado Carnahan-Starling y término de orden cero de energía
%libre A (o F)

Zcs=(1+y+y^2-y^3)/(1-y)^3;
aE0=int((Zcs-1)/y,y,0,eta);
aE0= - (2*eta - 3)/(eta - 1)^2 - 3;

%Termino perturbativo de primer orden

syms y0 mu0 mu1 mu2 mu3
syms psi psi0 psi1 psi2
syms psi00 psi01 psi02 psi03
syms psi10 psi11
syms psi20 psi21 psi22 psi23

% a1=4*eta*(lambda^3-1)*y0;
%Los mui de la expresión siguiente en realidad son beta mi y se refiere
%a esferas duras (HS), (y0 es yHS(x))
y0=exp(mu0+mu1*psi+mu2*psi^2+mu3*psi^3);
mu0=-log(1-eta)+(42*eta-39*eta^2+9*eta^3-2*eta^4)/(6*(1-eta)^3);
mu1=(eta^4+6*eta^2-12*eta)/(2*(1-eta)^3);
mu2=(-3*eta^2)/(8*(1-eta)^2);
mu3=(-eta^4+3*eta^2+3*eta)/(6*(1-eta)^3);

%La definición de t en GRB (1996) es errónea (ver CBR (2007), ref. 50),
%pero aquí no interviene porque en la representación discreta
%(multipozo) BG (1999) y CBR (2007) sólo incluyen hasta a2
%psi=psi0+psi1*eta+psi2*eta^2

psi00 = 0.773853;
psi01 = -0.157937;
psi02 = 0.499370;
psi03 = -0.115220;
psi10 = -5.58961;
psi11 = 2.04530;
psi20 = 1.216473;
psi21 = -2.034727;
psi22 = 1.238574;
```

```

psi23 = -0.425229;

psi0=psi00+psi01*lambda+psi02*lambda^2+psi03*lambda^3;
psi1=(6/pi)*(2-lambda)*exp(psi10+psi11*lambda);
psi2=psi20+psi21*lambda+psi22*lambda^2+psi23*lambda^3;

psi=psi0+psi1*eta+psi2*eta^2;
y0=exp(mu0+mu1*psi+mu2*psi^2+mu3*psi^3);
a1=4*eta*(lambda^3-1)*y0;
a1=subs(a1,eta,rho*pi/6);
% subs(a1,y0,exp(mu0+mu1*psi+mu2*psi^2+mu3*psi^3))

%Término perturbativo de segundo orden

syms K omega
syms alfa1 alfa10 alfa11 alfa12 alfa13
syms alfa2 alfa20 alfa21 alfa22 alfa23 alfa24
syms alfa3 alfa30 alfa31 alfa32 alfa33 alfa34

alfa10= 187.1418;
alfa11= -335.6845;
alfa12= 185.8528;
alfa13= -34.8731;
alfa20= 1833.196;
alfa21= -5284.990;
alfa22= 5488.597;
alfa23= -2453.347;
alfa24= 402.468;
alfa30= -6185.698;
alfa31= 16431.21;
alfa32= -16084.08;
alfa33= 6886.400;
alfa34= -1091.004;

%a2=-eta*(lambda^3-1)*(2*K^2-((eta*omega)/(1-
%eta)^3)*exp(alfa1*eta+alfa2*eta^2+alfa3*eta^3));
%omega=(-5*lambda^5-5*lambda^4+85*lambda^3-75*lambda^2-111*lambda-111)/
%/ (2*(lambda^2+lambda+1));

alfa1=alfa10+alfa11*lambda+alfa12*lambda^2+ alfa13*lambda^3;
alfa2=alfa20+alfa21*lambda+alfa22*lambda^2+
alfa23*lambda^3+alfa24*lambda^4;
alfa3=alfa30+alfa31*lambda+alfa32*lambda^2+
alfa33*lambda^3+alfa34*lambda^4;

omega=(-5*lambda^5-5*lambda^4+85*lambda^3-75*lambda^2-111*lambda-
111)/(2*(lambda^2+lambda+1));

%para calcular a2 se necesita el módulo de compresibilidad isoterma K

syms p0 Z0
Zcs=(1+eta+eta^2-eta^3)/(1-eta)^3;
Z0=subs(Zcs,eta, pi*rho/6);
p0=rho*Z0/beta;
K=simplify((1/beta)*(1/diff(p0,rho)))

```

```

a2=-eta*(lambda^3-1)*(2*K^2-((eta*omega)/(1-
eta)^3)*exp(alfa1*eta+alfa2*eta^2+alfa3*eta^3));

a2=subs(a2,eta,rho*pi/6);

%Para hombro más pozo (SS+SW)
%(T* y el en unidades de | e2 | )
%Atención: introducir en a1 el signo que corresponda.
syms lambda lambda1 lambda2 epsilon1 epsilon2

%Definición del potencial
lambda1 = 1.65;
epsilon1 = -0.05;
lambda2 = 1.90;
epsilon2 = -1.0;
beta=abs(epsilon2)/T;
hold on
figure(3)

%Para doble pozo (SW+SW)
%(T* y e2 en unidades de | e1 | )
%syms lambda lambda1 lambda2 epsilon1 epsilon2

%Definición del potencial
% lambda1 = 1.5;
% epsilon1 = 2.0;
% lambda2 = 2.2;
% epsilon2 = -1.0;
%beta=abs(epsilon2)/T;

%Cálculo del desarrollo perturbativo de la energía libre

%lo que contribuye el primer pozo de longitud lambda1
a11 = subs(a1,lambda,lambda1);
a21 = subs(a2,lambda,lambda1);
%lo que contribuye el segundo pozo de longitud de 0 a lambda2
a12 = subs(a1,lambda,lambda2);
a22 = subs(a2,lambda,lambda2);
% hay que restar la contribución de 0 a lambda1:
lambda = lambda1;
a12 = a12 - a11;
a22 = a22 - a21;

a1 = epsilon1*a11 + epsilon2*a12;
a2 = epsilon1^2*a21 + epsilon2^2*a22;
%En lo que sigue log(rho) es la contribución del gas ideal a la energía
libre, excepto por una constante que es igual en ambas fases

aE0=subs(aE0,eta,rho*pi/6);
a=log(rho)+aE0 + a1*beta + a2*beta^2;

%Cálculo del desarrollo perturbativo de la ecuación de estado

```

```

Z1=simplify(rho*diff(a1,rho));
Z2=simplify(rho*diff(a2,rho));

Z = Z0 + Z1*beta + Z2*beta^2;
p = rho*T*Z;

%Cálculo del desarrollo perturbativo del potencial químico
%El potencial químico que se indica a continuación es el de exceso del
%fluido de esferas duras
betamu0E = aE0 + Z0 - 1;
%El potencial químico que se indica a continuación es el potencial
%químico total del fluido considerado
%(excepto por una constante que es igual en las dos fases)
betamu = log(rho)+ betamu0E + (a1+Z1)*beta+(a2+Z2)*beta^2;

%Cálculo del punto crítico

%Condición de punto crítico: dP = 0, ddP = 0
dp = diff(p,rho);
ddp = diff(dp,rho);
%definimos las ecuaciones a resolver dP = 0, ddP = 0
eqns = [dp == 0, ddp == 0];
PC1 = vpsolve(eqns, [rho T],[0.1 0.19])
disp(['Tc1:' PC1.T,'rhoc1:' PC1.rho])
PC2= vpsolve(eqns, [rho T],[0.20 0.58])
disp(['Tc2:' PC2.T,'rhoc2:' PC2.rho])
%PC3= vpsolve(eqns, [rho T],[0.50 0.45])
%disp(['Tc3:' PC3.T,'rhoc3:' PC3.rho])
%PC4= vpsolve(eqns, [rho T],[0.05 0.47])
%disp(['Tc4:' PC4.T,'rhoc4:' PC4.rho])

%Cálculo de las densidades de coexistencia líquido-vapor
syms rho1 rhov al av pl pv mul muv
al=subs(a,rho,rho1);
av=subs(a,rho,rhov);
pl=subs(p,rho,rho1);
pv=subs(p,rho,rhov);
mul=al+pl/(rho1*T);
muv=av+pv/(rhov*T);

%Se abre el fichero donde se guardarán los resultados y se escriben los
%puntos críticos calculados

fid=fopen('ResultadosTeoricos-005_1.txt', 'w');
fprintf(fid,'%d\t%d\t%d\r\n',
double(PC1.T),double(PC1.rho),double(PC1.rho));
fprintf(fid,'%d\t%d\t%d\r\n',
double(PC2.T),double(PC2.rho),double(PC2.rho));
fprintf(fid,'%d\t%d\t%d\r\n',
double(PC3.T),double(PC3.rho),double(PC3.rho));
fprintf(fid,'%d\t%d\t%d\r\n',
double(PC4.T),double(PC4.rho),double(PC4.rho));
disp(['a calcular coexistencia 0'])

```

```

% Cálculo de curvas de coexistencia

    %Para un primer punto crítico

t1=[0.630:0.001:0.775];i=1; %rango de Temperatura para buscar la curva
r1=0.01;r2=0.4; %Densidad aproximada del sistema para buscar la curva
for temp=0.63:0.001:0.775 %rango de Temperatura para buscar la curva
    mul1=subs(mul,T,temp);
    muv1=subs(muv,T,temp);
    pl1=subs(pl,T,temp);
    pv1=subs(pv,T,temp);
    %ecuaciones a resolver: igualdad de pot. químico y de presión
    eqn2s = [mul1 == muv1, pl1 == pv1];
    s1=vpasolve(eqn2s, [rhov rhol],[r1 r2]); %resolución
    disp(['T',num2str(temp),'rhov' s1.rhov,'rhol' s1.rhol])
    t1(i)=temp; rv1(i)=s1.rhov; r11(i)=s1.rhol;
    r1=s1.rhov; r2=s1.rhol;
    %se guardan los resultados en fichero para representar después
    fprintf(fid,'%d\t%d\t%d\r\n',double(temp),double(s1.rhov),double(s1.rhol));
    i=i+1;
end

    %Para un segundo punto crítico

t2=[0.52:0.001:0.7];i=1;
r2=0.05;r2=0.5;
for temp=0.25:0.001:0.67
    mul1=subs(mul,T,temp);
    muv1=subs(muv,T,temp);
    pl1=subs(pl,T,temp);
    pv1=subs(pv,T,temp);
    eqn2s = [mul1 == muv1, pl1 == pv1];
    s1=vpasolve(eqn2s, [rhov rhol],[r1 r2]);
    disp(['T',num2str(temp),'rhov' s1.rhov,'rhol' s1.rhol])
    t1(i)=temp; rv1(i)=s1.rhov; r11(i)=s1.rhol;
    r1=s1.rhov; r2=s1.rhol;
    %se guardan los resultados en fichero para representar después
    fprintf(fid,'%d\t%d\t%d\r\n',double(temp),double(s1.rhov),double(s1.rhol));
    i=i+1;
end

fclose(fid);

```