



Universidad
Internacional
de Andalucía

TÍTULO

SEDIMENTACIÓN DE DISOLUCIONES COLOIDALES

AUTOR

Manuel González Lara

Esta edición electrónica ha sido realizada en 2025

Director	Dr. Luis González MacDowell
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía; Universidad de Huelva
Curso	<i>Máster Universitario en Simulación Molecular (2024/25)</i>
©	Manuel González Lara
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2025



Universidad
Internacional
de Andalucía

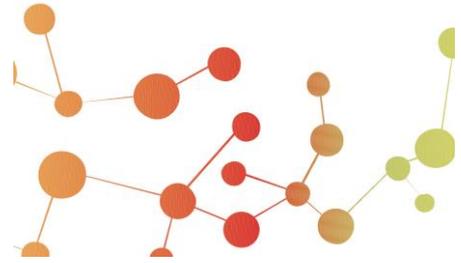


**Atribución-NoComercial-SinDerivadas
4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0)**

Para más información:

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.en>



SEDIMENTACIÓN DE DISOLUCIONES COLOIDALES

Manuel González Lara

Trabajo entregado para la obtención del grado de Máster en
Simulación Molecular

Julio / 2025

Director:

Luis González MacDowel

RESUMEN

La **sedimentación de disoluciones coloidales** es un fenómeno fundamental que conecta conceptos de física de materia blanda con aplicaciones científicas e industriales. Este trabajo aborda el estudio de los coloides, su comportamiento bajo la influencia de la gravedad y su análisis mediante simulaciones moleculares, con énfasis en modelos de esferas blandas como sistemas ideales para entender transiciones de fase y comportamientos estructurales.

Los coloides son mezclas heterogéneas donde partículas microscópicas permanecen suspendidas en un medio continuo. Estas partículas son mucho mayores que los átomos o moléculas (típicamente entre 1 nanómetro y 1 micrómetro), lo que hace que, a diferencia de los componentes atómicos, su masa sea suficiente para que la gravedad tenga un efecto apreciable sobre ellas. Interactúan mediante fuerzas suaves, como la exclusión de volumen, que gobierna su organización y comportamiento. Fenómenos como el movimiento browniano y las fuerzas electrostáticas influyen en la formación de agregados y fases cristalinas, claves en la fabricación de nanomateriales. Comprender la sedimentación de estas partículas bajo la gravedad y su redistribución en el tiempo es esencial en múltiples campos, incluyendo alimentos, medicamentos y materiales avanzados.

Es evidente por tanto que los coloides tienen interés tecnológico, y además tienen un interés científico muy grande. Algunos investigadores observaron que hay coloides que presentan nada más que interacciones repulsivas de muy corto alcance (en relación con su tamaño). Es por eso por lo que los coloides han atraído la atención de la comunidad de física molecular. Los coloides sirven de modelo de esferas duras y presentan la ventaja de que su comportamiento se puede estudiar mediante simple microscopía óptica.

Las esferas duras se consideran un modelo ideal debido a su simplicidad y capacidad de replicar fenómenos observados en sistemas reales. Sus transiciones de fase, impulsadas únicamente por la entropía, ofrecen un puente entre experimentos y simulaciones teóricas. Estudios pioneros de Pusey y Van Megen han demostrado que suspensiones coloidales ajustadas adecuadamente imitan el comportamiento de estas esferas, permitiendo validar y refinar modelos computacionales.

Para estudiar este tipo de sistemas mediante simulaciones, resulta necesario emplear potenciales que reproduzcan adecuadamente la repulsión entre partículas. En este contexto, el **modelo de potencial truncado de Weeks-Chandler-Andersen (WCA)** es especialmente útil, ya que presenta un comportamiento similar al de las esferas duras, pero con la ventaja de ser un potencial continuo y derivable, lo que facilita su implementación en simulaciones de Dinámica Molecular.

Utilizando un software como **LAMMPS**, los procesos de sedimentación, agregación y transición de fases son analizados a través de técnicas como el **cálculo del tensor de presiones (Método de Kirkwood) y densidades promedio**. Estas simulaciones permiten explorar comportamientos complejos y validar teorías fundamentales sobre interacción y estructura coloidal.

La simulación realizada parte de una configuración inicial sólida. Se estudian distintas condiciones para obtener las fases sólida y líquida, y posteriormente se introduce un campo gravitatorio para analizar su coexistencia, así como los fenómenos de sedimentación y redistribución de partículas.

Este enfoque integral demuestra cómo la simulación molecular puede ayudar al cálculo de las propiedades de sistemas coloidales, abriendo puertas a aplicaciones prácticas en investigación científica e innovación tecnológica. La sedimentación y las transiciones de fase en estos compuestos proporcionan conocimientos fundamentales para optimizar procesos industriales y avanzar en la comprensión de la materia blanda.

ABSTRACT

Sedimentation of colloidal solutions is a fundamental phenomenon that bridges concepts from soft matter physics with scientific and industrial applications. This work focuses on the study of colloids, their behavior under the influence of gravity, and their analysis through molecular simulations, with an emphasis on soft-sphere models as ideal systems for understanding phase transitions and structural behaviors.

Colloids are heterogeneous mixtures where microscopic particles remain suspended in a continuous medium. These particles are much larger than atoms or molecules (typically between 1 nanometer and 1 micrometer), which means that, unlike atomic components, their mass is sufficient for gravity to have a noticeable effect on them. They interact through soft forces, such as volume exclusion, which govern their organization and behavior. Phenomena like Brownian motion and electrostatic forces influence the formation of aggregates and crystalline phases, which are key in the development of nanomaterials. Understanding the sedimentation of these particles under gravity and their redistribution over time is essential in many fields, including food, pharmaceuticals, and advanced materials.

It is therefore clear that colloids are of technological interest, and they also hold great scientific relevance. Some researchers have observed that there are colloids which exhibit only very short-range repulsive interactions (relative to their size). This is why colloids have attracted the attention of the molecular physics community. Colloids serve as models of hard spheres and have the advantage that their behavior can be studied using simple optical microscopy.

Hard spheres are considered an ideal model due to their simplicity and their ability to replicate phenomena observed in real systems. Their phase transitions, driven solely by entropy, provide a bridge between experiments and theoretical simulations. Pioneering studies by Pusey and Van Meegen have shown that well-tuned colloidal suspensions can mimic the behavior of hard spheres, allowing the validation and refinement of computational models.

To study these types of systems through simulations, it is necessary to use potentials that accurately reproduce the repulsion between particles. In this context, **the truncated Weeks-Chandler-Andersen (WCA) potential** is particularly useful, as it exhibits behavior similar to that of hard spheres, but with the advantage of being continuous and differentiable potential, which facilitates its implementation in Molecular Dynamics simulations.

Using software such as **LAMMPS**, sedimentation, aggregation, and phase transition processes are analyzed through techniques such as the calculation of the **pressure tensor (Kirkwood method) and average densities**. These simulations allow

researchers to explore complex behaviors and validate fundamental theories on colloidal interaction and structure.

The simulation starts from a solid-phase configuration. Different conditions are studied to obtain the solid and liquid phases, and later a gravitational field is introduced to analyze their coexistence, as well as the phenomena of sedimentation and particle redistribution.

This comprehensive approach demonstrates how molecular simulation can aid in calculating the properties of colloidal systems, opening doors to practical applications in scientific research and technological innovation. Sedimentation and phase transitions in these compounds provide fundamental insights for optimizing industrial processes and advancing the understanding of soft matter.

ÍNDICE

Resumen	3
Abstract	5
Capítulo 1. Introducción	8
Capítulo 2. Objetivos	11
Capítulo 3. Metodología	12
3.1. Fundamentos de la dinámica molecular	12
3.2. Integración de las ecuaciones de Newton. Método de Verlet ...	13
3.3. Detalles técnicos de simulación	14
3.3.1. Configuración inicial de equilibrio	14
3.3.2. Termostato de Langevin	15
3.3.3. Cálculo de las interacciones moleculares	16
3.3.3.1. Potencial de interacción WCA y radio de truncamiento	16
3.3.3.2. Condiciones de contorno periódicas pbc	20
3.3.3.3. Lista de vecinos	21
3.3.4. Cálculo del tensor de presiones. Método de Kirkwood ...	21
3.4. Detalles del software utilizado: LAMMPS	24
Capítulo 4. Procedimiento	26
4.1. Coexistencia sólido-líquido sin gravedad	27
4.2. Coexistencia sólido-líquido con gravedad	28
Capítulo 5. Resultados y Discusiones	30
5.1 Densidad promedio en la rama sólido y líquido	30
5.2 Coexistencia sólido-líquido	32
5.3 Coexistencia con y sin gravedad	34
Capítulo 6. Conclusiones	43
Capítulo 7. Referencias	45
Capítulo 8. Anexos	46

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros, cristales líquidos, tensioactivos y dispersiones coloidales son pilares materiales clave de la materia blanda. Mientras que los físicos se han centrado durante mucho tiempo en el estudio de los tres primeros, los coloides no recibieron una atención comparable hasta hace bien poco. Solo gracias a los avances significativos en la síntesis de partículas coloidales en la segunda mitad del siglo XX, motivados tanto por el interés industrial como por la curiosidad científica, el campo salió a la luz.

Los **coloides** son mezclas heterogéneas compuestas por una fase dispersa - formada por partículas microscópicas, generalmente con diámetros comprendidos entre 1 nanómetro y 1 micrómetro- y una fase continua, que actúa como el medio en el que dichas partículas están suspendidas. A pesar de su pequeño tamaño, estas partículas coloidales son mucho más grandes que átomos o moléculas, lo que las hace sensibles a fuerzas externas como la gravedad. Sin embargo, su tendencia a sedimentar no depende únicamente de su masa, sino también de la acción de la fuerza de flotación descrita por el principio de Arquímedes. El “peso efectivo” de un coloide en un fluido es el resultado de la diferencia entre su densidad y la del disolvente: si ambas densidades son similares, la fuerza neta que actúa sobre la partícula puede ser prácticamente nula, impidiendo su sedimentación. Por tanto, jugando con esta diferencia de densidad es posible lograr que un coloide experimente o no experimente el efecto de la gravedad. Además, fuerzas como el movimiento browniano, que agita las partículas de forma aleatoria, y las interacciones electrostáticas entre ellas, también contribuyen a que permanezcan en suspensión durante largos periodos de tiempo.

Las esferas duras son un modelo ideal para estudiar transiciones de fase, comportamiento fuera del equilibrio y propiedades estructurales en sistemas coloidales. Experimentos como los realizados por Pusey y Van Megen (*descritos en el artículo de C. Patrick Royall; Patrick Charbonneau; Marjolein Dijkstra; John Russo; Frank Smallenburg; Thomas Speck; Chantal Valeriani. Colloidal hard spheres: Triumphs, challenges, and mysteries, Reviews of modern physics, volume 96, October-December (2024)*) han demostrado que suspensiones coloidales ajustadas adecuadamente, es decir, con interacciones repulsivas, pueden imitar el comportamiento de esferas duras, proporcionando un puente experimental para validar modelos teóricos.

Durante las décadas de 1960, 1970 y 1980, los avances en la síntesis de coloides en la industria y principalmente por el pionero científico de coloides Ron Ottewill, combinados con la aplicación de dispersión de luz por físicos de materia blanda, llevaron al desarrollo de un sistema modelo de coloides bien controlado.

Posteriormente, Pusey y van Megen demostraron convincentemente la congelación de esferas rígidas (figura 1), validando experimentalmente las predicciones teóricas llevadas anteriormente por Kirkwood y Monroe en 1940 y más tarde mediante simulación por ordenador llevadas a cabo por Alder y Wainwright en 1957 y Wood y Jacobson también en 1957.



Figura 1. Las esferas duras coloidales observadas por Pusey y van Megen se representan (a) inmediatamente, (b) un día y (c) cuatro días después de la mezcla. Después de cuatro días, se presume que el sistema ha completado su separación de fases. La fracción de volumen aumenta de izquierda a derecha. Las muestras varían desde una fase fluida hasta un fluido coexistiendo con un cristal iridiscente; a fracciones de volumen ligeramente mayores, toda la muestra es cristalina, mientras que a fracciones de volumen aún mayores se encuentran estados amorfos vítreos. Estos estados inicialmente "coexisten" con el cristal hasta que toda la muestra puede finalmente cristalizar.

En cuanto al comportamiento de fase, las esferas duras coloidales han permitido confirmar transiciones impulsadas por la entropía, como la cristalización fluido-cristal. En cuanto a la sedimentación, las esferas duras son clave para entender cómo las partículas sedimentan bajo la gravedad y cómo esto afecta la dinámica del sistema.

Subyacente al reciente interés físico se encuentra el hecho de que las partículas coloidales, al igual que los átomos y las moléculas, exhiben movimiento térmico que les permite explorar el espacio configuracional y autoensamblarse en diferentes fases, como cristales coloidales, líquidos y gases. De la multitud de sistemas coloidales posibles, las esferas duras han surgido naturalmente como el estándar de referencia. A pesar del desafío de sintetizar coloides perfectamente duros, las esferas duras de tamaño micrométrico tienen cuatro fortalezas clave: (1) tienen un único parámetro de control, la fracción de volumen ϕ ; (2) son de naturaleza clásica, lo que permite

comparaciones precisas con una amplia gama de predicciones teóricas y simulaciones por computadora a gran escala; (3) difunden su propio radio en el orden de segundos, lo que hace que sus dinámicas sean fácilmente accesibles en experimentos; y (4) su tamaño las hace adecuadas para técnicas ópticas como dispersión de luz y microscopía confocal. Las esferas duras coloidales, por tanto, son sistemas modelo altamente valorados.

Por otro lado, en el artículo de John D. Weeks and David Chandler de 1970 "*Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids*" se argumenta por primera vez, que las fuerzas repulsivas dominan la estructura local de los líquidos simples, especialmente en densidades altas. Estas fuerzas determinan la organización de las partículas en el espacio, lo que se refleja en funciones como la distribución radial $g(r)$ y el factor de estructura.

Las fuerzas atractivas, aunque relevantes en bajas densidades, tienen un impacto menor en la estructura de equilibrio a densidades más altas, lo que justifica el uso del potencial WCA como una aproximación efectiva a la estructura de líquidos con fuerzas atractivas.

El potencial WCA se utiliza como un sistema de referencia para estudiar líquidos densos, permitiendo separar los efectos de las fuerzas repulsivas y atractivas en la estructura y termodinámica de los líquidos. En el artículo, se demuestra que el potencial WCA reproduce con precisión la estructura de líquidos simples en términos de funciones de correlación y propiedades termodinámicas, como la energía interna y la presión.

Aunque el artículo se centra en fluidos atómicos, el potencial WCA también es relevante para describir coloides repulsivos, ya que estos sistemas comparten similitudes estructurales con líquidos simples. Esto establece un puente entre la física de líquidos atómicos y la de coloides, permitiendo aplicar herramientas y conceptos comunes. Por tanto, el potencial WCA se convierte en una herramienta poderosa para modelar líquidos simples, destacando la primacía de las fuerzas repulsivas en la estructura de equilibrio

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

El principal objetivo de este Trabajo de Fin de Máster (TFM) es profundizar en el estudio de los procesos de sedimentación de disoluciones coloidales mediante simulaciones moleculares. Este enfoque busca modelar y predecir el comportamiento de partículas en suspensiones coloidales, proporcionando una alternativa eficaz a los experimentos físicos, que pueden ser costosos o técnicamente complejos. Las simulaciones permiten analizar fenómenos clave como la sedimentación bajo la acción de un campo gravitatorio, la redistribución de partículas y la formación de fases cristalinas o agregados, aspectos esenciales en aplicaciones industriales y científicas.

Una meta importante del trabajo es validar el uso de los modelos repulsivos, concretamente el **modelo de potenciales truncados como Weeks-Chandler-Andersen (WCA)**, como modelo con un comportamiento similar al de esferas duras coloidales. Modelo simplificado para estudiar transiciones de fase y dinámicas fuera del equilibrio. Este sistema proporciona una herramienta ideal para analizar interacciones básicas, así como para conectar resultados experimentales con teorías y simulaciones computacionales

Metodológicamente, el TFM implementa simulaciones de dinámica molecular utilizando el software LAMMPS, empleando un integrador NVE y el potencial Weeks-Chandler-Andersen (WCA). Se parte de configuraciones iniciales basadas en redes cristalinas FCC y se evalúan las densidades promedio de las ramas sólida y líquida mediante variaciones de presión reducida. A esto se suma el análisis de un campo gravitatorio que afecta a las propiedades promedio del sistema, especialmente a la densidad y al tensor de presiones.

Finalmente, el objetivo principal del trabajo es **analizar los resultados de coexistencia sólido-líquido obtenidos**, prestando especial atención a los procesos de condensación. Estos cálculos se realizarán a una temperatura reducida de 0.2, comparándose con estudios previos de autores como Attia y Ahmed para identificar posibles correlaciones y relaciones significativas. Esto permitirá evaluar la validez de los modelos empleados y contribuir a un mayor entendimiento de los sistemas coloidales en estas condiciones específicas.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

3.1. Fundamentos de la dinámica molecular

En este trabajo se han llevado a cabo las simulaciones mediante dinámica molecular, la cual, es una técnica de simulación por ordenador que nos permite estudiar el comportamiento y la evolución temporal de un sistema de partículas que interactúan entre sí, asumiendo una función de energía y potencial concreto. De tal modo, se calcula la fuerza de interacción sobre cada partícula a partir de dicho potencial de interacción, actualizándose las posiciones y las velocidades en cada paso de tiempo.

El principal objetivo de estas simulaciones es calcular el comportamiento macroscópico del sistema a partir de interacciones microscópicas. En el caso de las simulaciones de dinámica molecular, son las leyes de Newton las que determinan como afectarían las fuerzas al movimiento de las partículas, el desarrollo de esto se puede ver en la figura 2, estableciendo también unas condiciones periódicas de contorno, que se explicará más adelante.

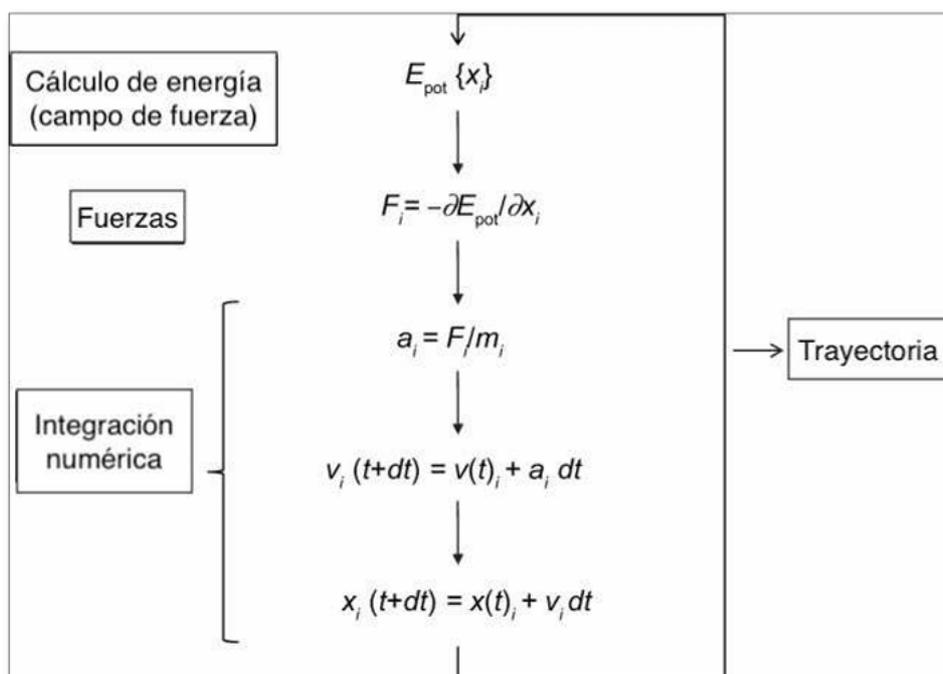


Figura 2. Algoritmo básico de Dinámica Molecular.

Fuente: Adam Hospital, Josep Ramon Goñi, Modesto Orozco, Josep L Gelpí. Molecular dynamics simulations: advances and applications. Adv Appl Bioinform Chem. 2015 Nov 19;8:37–47. (fig:3)

Este método, es un método determinista, ya que la trayectoria de una partícula es la que determina la trayectoria del resto de partículas. Además, la evolución temporal del sistema se calcula mediante métodos de integración numérica concretamente con el método de Verlet. Una vez conocidas las trayectorias de los átomos se pueden calcular propiedades físicas como el calor específico o la densidad y obtener información a nivel microscópico del sistema.

3.2. Integración de las ecuaciones de Newton. Método de Verlet

El método de Verlet es ampliamente utilizado en simulaciones de dinámica molecular para integrar las ecuaciones de movimiento de Newton. Su popularidad se debe a su precisión y conservación de la energía.

Para un sistema que conste de N átomos, las simulaciones de las trayectorias $[x(t), v(t)]$ implican la integración de las ecuaciones de Newton del movimiento:

$$m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = \mathbf{f}_i$$

Donde m_i , r_i y f_i son la masa, la posición y la fuerza ejercida sobre la partícula i respectivamente. Además, la fuerza f_i deriva del potencial de interacción del sistema:

$$\mathbf{f}_i = - \frac{\partial U_{pot}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i}$$

El algoritmo de Verlet, se basa en una expansión en series de Taylor, utiliza las posiciones y aceleraciones a un tiempo t y las posiciones de la etapa anterior $x_i(t - \Delta t)$, para calcular las nuevas posiciones a $t + \Delta t$. Cada paso de integración se llamará "paso de tiempo" o "timestep". Sumando la serie de Taylor para la posición desde t a $t + \Delta t$, con la serie de Taylor desde t a $t - \Delta t$, se obtiene el siguiente algoritmo:

$$\mathbf{r}_i(t_0 + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t_0) + \frac{d\mathbf{r}_i(t_0)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\mathbf{r}_i(t_0)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3\mathbf{r}_i(t_0)}{dt^3} \Delta t^3 + \dots$$

$$\mathbf{r}_i(t_0 - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t_0) - \frac{d\mathbf{r}_i(t_0)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\mathbf{r}_i(t_0)}{dt^2} \Delta t^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3\mathbf{r}_i(t_0)}{dt^3} \Delta t^3 + \dots$$

$$\mathbf{r}_i(t_0 + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t_0) - \mathbf{r}_i(t_0 - \Delta t) + \mathbf{a}_i(t_0)\Delta t^2$$

Como la aceleración a tiempo t , se calcula de forma exacta a partir de la Fuerza,

$$\vec{a}_i(t) = \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i}$$

La expresión quedaría de la siguiente manera,

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2$$

Este algoritmo es simple y presenta buena estabilidad para pasos de tiempo grandes. También se suele utilizar la expresión de la velocidad para estimar la energía cinética y la energía total del sistema:

$$\mathbf{v}_i(t_0 + \Delta t) = \frac{\mathbf{r}_i(t_0 + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t_0 - \Delta t)}{2\Delta t}$$

Una variante de este algoritmo es el conocido como “algoritmo de Verlet con velocidades explícitas” o “algoritmo de Verlet de la velocidad”, el cual tiene la ventaja de poder evaluar las posiciones y las velocidades en el mismo instante:

$$\mathbf{r}_i(t_0 + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t_0) + \mathbf{v}_i(t_0)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t_0)\Delta t^2$$

$$\mathbf{v}_i(t_0 + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t_0) + \frac{\Delta t}{2}[\mathbf{a}_i(t_0) + \mathbf{a}_i(t_0 + \Delta t)]$$

De entre las ventajas de este método, esta que conserva mejor la energía que otros métodos simples, no requiere almacenar velocidades en su versión clásica y es sencillo y eficiente en términos computacionales.

Por otro lado, en LAMMPS este método está implementado por defecto en el integrador NVE (*fix 1 all nve*).

3.3. Detalles técnicos de simulación

A continuación, se presenta la metodología empleada para la construcción del sistema molecular en equilibrio, así como la selección y justificación de los parámetros técnicos utilizados en la simulación. Estos parámetros han sido definidos para garantizar una evolución dinámica coherente y estable del sistema a lo largo del tiempo, asegurando que se respeten las condiciones termodinámicas establecidas para el colectivo de trabajo seleccionado. Además, se detallan los modelos de interacción y las estrategias de control de temperatura y presión implementadas, con el objetivo de obtener una descripción precisa del comportamiento del sistema en las condiciones de estudio.

3.3.1. Configuración inicial de equilibrio

Las simulaciones de dinámica molecular llevadas a cabo en el software de LAMMPS se desarrollan partiendo de un integrador **NVE**, manteniendo por tanto constante el número de moléculas, el Volumen, y la Energía total del sistema. Así, el método de resolución de las ecuaciones de movimiento se aplica al colectivo microcanónico NVE. El colectivo microcanónico NVE, en lugar de seguir la evolución de un solo sistema, considera un conjunto de sistemas idénticos en el mismo estado macroscópico, pero con distintos microestados. En este colectivo, la energía total se mantiene constante y no hay intercambio de masa ni energía con el entorno, simulando un sistema aislado. En simulaciones, el uso de estos colectivos permite obtener propiedades macroscópicas a partir del promedio temporal de propiedades microscópicas.

Por otro lado, se emplea la versión truncada y desplazada de Lennard-Jones, conocida como **potencial Weeks-Chandler-Andersen (WCA)**, que se obtiene al truncar el potencial en su mínimo (a $r_c = 2^{1/6} \sigma$) y desplazarlo para que sea continuo. Siendo por tanto el radio de corte, $r_c = 1.12246$, asegurando que solo se conservan las fuerzas repulsivas, lo que modela partículas duras sin atracción. Este potencial es ideal para estudiar sistemas coloidales, como en nuestro caso, donde las interacciones atractivas nos son relevantes.

En cuanto al termostato y el barostato, se va a utilizar un **termostato de Langevin**, siendo la temperatura objetivo de 0.2 en unidades reducidas de Lennard-Jones, que equivaldría a un estado de baja energía térmica, favoreciendo la estabilidad en fase sólida. Y en cuanto al tensor de presiones, se utilizará un control de la presión mediante el **barostato Berendsen**, muy útil en la etapa de equilibración, ya que suaviza las fluctuaciones de presión.

Otros aspectos importantes utilizados en la configuración de equilibrio son las **condiciones de contorno periódicas**, que nos permite eliminar los efectos de frontera. Además, para el cálculo de interacciones, se usa un algoritmo de **lista de vecinos**, que reduce la carga computacional para evitar cálculos innecesarios.

3.3.2. Termostato de Langevin

En la dinámica Langevin se busca controlar la energía cinética del sistema y así controlar la temperatura y/o la presión de este. Se trata a cada átomo por separado, balanceando el término de fricción con el ruido Gaussiano para controlar la temperatura.

El termostato de Langevin consiste en la suposición de que una partícula real del sistema está inmersa en un fluido de partículas mucho menores, que desaceleran por fricción y, al mismo tiempo, ejercen fuerzas aleatorias sobre las partículas reales. La desaceleración por fricción es proporcional a la velocidad, y los choques aleatorios causan variaciones instantáneas en las velocidades de las partículas reales. La trayectoria de una partícula real es, así, propagada modificando las fuerzas y velocidades. Las fuerzas son modificadas por la introducción de la fricción,

$$\vec{F}(t) = -\nabla V[\vec{x}(t)] - \lambda \vec{v}(t)$$

Y para que los choques aleatorios de las partículas del baño sean instantáneos (provoquen cambios instantáneos en las velocidades), una opción es introducirlos como cambios en la velocidad:

$$v(t + \Delta t) = v(t) + a(t)\Delta t + \sqrt{2\lambda kT \Delta t} \delta(t)$$

Donde $\delta(t)$ es una variable aleatoria Gaussiana con media cero y desviación estándar unidad. La relación entre el coeficiente de fricción, λ , que desacelera las partículas, y la intensidad de los choques estocásticos, $\sqrt{2\lambda kT}$ es resultado del teorema de fluctuación-disipación, que describe el movimiento Browniano. El coeficiente de fricción, λ , controla el comportamiento de una dinámica de Langevin. En este caso, el programa inicializa las velocidades en cero, para que el efecto del termostato sea destacado.

En las simulaciones de coexistencia sólido-líquido, es crucial mantener la temperatura constante para observar la transición de fase, y el termostato de Langevin permite controlar la temperatura de forma efectiva. Además, la simulación de baño térmico simula el entorno real en el que se encuentran los coloides, donde interactúan con un disolvente que actúa como baño térmico.

3.3.3. Cálculo de las interacciones moleculares

El cálculo de las interacciones entre partículas es uno de los aspectos más costosos computacionalmente en una simulación molecular. Estas interacciones se gestionan mediante diferentes estrategias para equilibrar precisión y eficiencia.

3.3.3.1. Potencial de interacción WCA y radio de truncamiento

Las interacciones moleculares se modelan a través de potenciales de interacción, que determinan cómo varía la energía del sistema en función de la distancia entre partículas. En nuestra simulación se usa el **potencial de Lennard-Jones WCA (Weeks-Chandler-Andersen)**, conocido el potencial de Lennard-Jones como:

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

En el modelo WCA, este potencial se **trunca y desplaza** en $r_c = 2^{1/6} \sigma$, eliminando la parte atractiva y dejando solo la repulsiva, lo que representa interacciones tipo "duro-suave" ideales para modelar sistemas coloides. Dado que el potencial WCA solo tiene un componente repulsivo y está truncado, **no se requieren cálculos de largo alcance**. Matemáticamente hablando este equivaldría:

$$V_{WCA}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \epsilon, & r \leq 2^{1/6} \sigma \\ 0, & r > 2^{1/6} \sigma \end{cases}$$

En LAMMPS, esto se define como:

```
pair_style lj/cut 1.12246
```

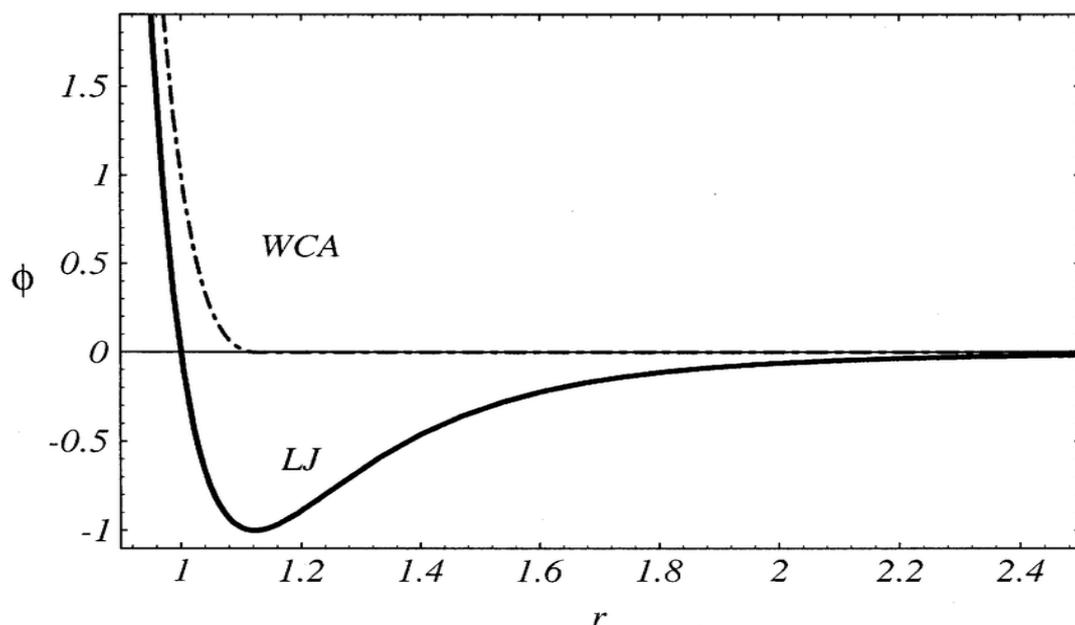
```
pair_coeff 1 1 1.0 1.0 1.12246
pair_modify shift yes
```

Aquí, $\sigma=1.0$, $\epsilon=1.0$ y el radio de corte $r_c = 1.12246$ (aproximación de $2^{1/6}$), con el potencial desplazado a cero en r_c .

Cabe mencionar que el **radio de truncamiento** (r_c) es la distancia máxima a la que se consideran interacciones entre partículas en la simulación. Más allá de esta distancia, las fuerzas y energías del potencial se asumen como cero para reducir la complejidad computacional.

En la siguiente gráfica 1, se muestra la energía potencial (ϕ) en función de la distancia (r) entre dos partículas, comparando el potencial de Lennard-Jones (LJ) y el potencial de Weeks-Chandler-Andersen (WCA). Como se puede apreciar, la característica fundamental del potencial WCA es que solo modela las interacciones de repulsión entre las partículas eliminando por completo la parte atractiva del potencial de Lennard-Jones. También se puede ver, que el potencial WCA es continuo en el punto de corte ($r=2^{1/6}\sigma$), ya que tanto el valor como la primera derivada del potencial se hacen cero en ese punto. Esto es importante para la estabilidad de las simulaciones de dinámica molecular.

La gráfica ilustra cómo el potencial WCA se deriva del potencial de Lennard-Jones al enfocarse exclusivamente en la parte repulsiva y truncando el potencial en su mínimo, lo que resulta en un potencial puramente repulsivo de corto alcance.



Gráfica 1. Comparación del potencial de Lennard-Jones (LJ) y el potencial de Weeks-Chandler-Andersen (WCA)

Fuente: Siegfried Hess, Augmented van der Waals equation of state for the Lennard-Jones fluid. *Physica A Statistical Mechanics and its Applications* 267(s 1-2):58-70. May 1999.

Para llevar a cabo las simulaciones en dinámica molecular, especialmente cuando se trabaja con modelos genéricos, como en nuestro caso el potencial WCA, es muy común utilizar **unidades reducidas** en lugar de unidades físicas del SI (Sistema Internacional). Éstas, nos simplifican las ecuaciones y los valores numéricos dentro de la simulación, ya que suelen ser más manejables al evitar números muy grandes o muy pequeños asociados a las escalas atómicas o moleculares en unidades del SI.

Las unidades reducidas se obtienen **normalizando** las cantidades físicas por los parámetros característicos del potencial de Lennard-Jones: la energía (ϵ) y la distancia (σ). A continuación, desarrollaremos como se reducen las unidades:

Temperatura Reducida (T^*):

La temperatura se reduce utilizando la profundidad del pozo de potencial (ϵ) y la constante de Boltzmann (k_B):

$$T^* = \frac{T}{\epsilon/k_B}$$

Aquí, ϵ/k_B tiene unidades de temperatura (Kelvin). Al dividir la temperatura real (T) por este factor, obtenemos la temperatura reducida (T^*), que es adimensional.

Densidad Reducida (ρ^*):

La densidad (número de partículas por unidad de volumen, N/V) se reduce utilizando el parámetro de distancia (σ):

$$\rho^* = \rho\sigma^3 = \frac{N}{V}\sigma^3$$

Aquí, σ^3 tiene unidades de volumen. Al multiplicar la densidad real (ρ) por σ^3 , obtenemos la densidad reducida (ρ^*), que es adimensional. Representa el número de partículas por un volumen característico del tamaño de las partículas.

Energía Reducida (E^*):

La energía (ya sea potencial, cinética o total) se reduce directamente utilizando la profundidad del pozo de potencial (ϵ):

$$E^* = \frac{E}{\epsilon}$$

Al dividir la energía real (E) por ϵ , obtenemos la energía reducida (E^*), que es adimensional.

Presión Reducida (P^*):

La presión (fuerza por unidad de área, F/A) se reduce utilizando ϵ y σ :

$$P^* = \frac{P\sigma^3}{\epsilon}$$

Aquí, ϵ/σ^3 tiene unidades de presión. Al dividir la presión real (P) por este factor, obtenemos la presión reducida (P^*), que es adimensional.

Tiempo Reducido (t^*):

El tiempo se reduce utilizando la masa de la partícula (m), la profundidad del pozo de potencial (ϵ) y el parámetro de distancia (σ):

$$t^* = t \sqrt{\frac{\epsilon}{m\sigma^2}}$$

Aquí, $\sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$ tiene unidades de tiempo. Al multiplicar el tiempo real (t) por el factor $\sqrt{\epsilon/(m\sigma^2)}$, obtenemos el tiempo reducido (t^*), que es adimensional. Este factor surge de las escalas de tiempo naturales asociadas con el movimiento de las partículas bajo la influencia del potencial LJ.

Por otro lado, cabe mencionar que el **radio de truncamiento** es un parámetro crucial en la simulación molecular, ya que determina la distancia máxima a la cual se consideran las interacciones entre partículas. En el contexto del potencial Lennard-Jones WCA, se utiliza, como hemos dicho anteriormente el valor $r_c = 2^{1/6} \sigma$, que corresponde aproximadamente a 1.12246 en unidades reducidas cuando $\sigma=1.0$. Al truncar el potencial, se evita calcular interacciones débiles y de largo alcance que tienen poco impacto en la dinámica local del sistema. Esto reduce significativamente el coste computacional, permitiendo simular sistemas con mayor número de partículas o a escalas de tiempo más largas.

Es importante también que, al truncar el potencial se desplace de manera que sea continuo en r_c . El comando *pair_modify shift yes* se utiliza para garantizar que el potencial se anule de forma suave en el radio de corte, evitando discontinuidades que podrían introducir inestabilidades en la integración de las ecuaciones de movimiento.

3.3.3.2 Condiciones de contorno periódicas 'pbc'

En simulaciones de dinámica molecular, las **condiciones de contorno periódicas (PBC, por sus siglas en inglés: Periodic Boundary Conditions)** son un método fundamental para minimizar los efectos de borde y simular sistemas más grandes de lo que realmente se modela.

Las PBC consisten en replicar la celda simulada en todas las direcciones del espacio, generando una especie de "rejilla infinita". Cuando una partícula sale por un lado de la caja, inmediatamente reaparece en el lado opuesto con la misma velocidad y estado dinámico. De esta manera, se evita la presencia de fronteras artificiales y se simula un sistema más extenso sin necesidad de incrementar el número de partículas, lo que reduciría la eficiencia computacional, la representación se puede apreciar en la siguiente figura 3.

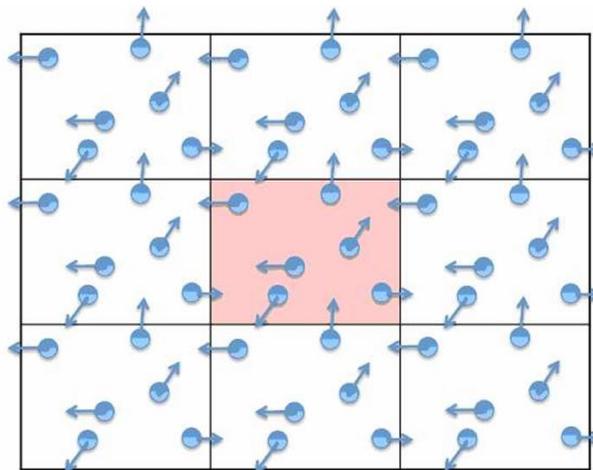


Figura 3. Representación de las condiciones periódicas de contorno en dos dimensiones.

Fuente: Juan A. Bueren-Calabuig, Capítulo 17 Dinámica molecular. Figura 17.6

En LAMMPS, las PBC se definen con la instrucción:

```
boundary p p p
```

donde cada 'p' indica periodicidad en los **ejes x, y y z**.

Las condiciones PBC en general, **evitan efectos de borde**, sin PBC, las moléculas en los límites de la caja interactuarían de manera diferente a las del centro, introduciendo artefactos no físicos en la simulación. **Simulan sistemas extensos con menos recursos**, en lugar de modelar un sistema macroscópico completo, se simula una pequeña región representativa que se replica, permitiendo estudiar propiedades a gran escala con menor costo computacional. **Garantizan un entorno homogéneo**, la periodicidad evita que el sistema esté influenciado por el vacío o superficies artificiales, asegurando un comportamiento más realista. Permite la **aplicación en**

cálculos de propiedades termodinámicas, como la presión o la energía libre, ya que requieren condiciones homogéneas, lo que se logra con las PBC.

3.3.3.3. Lista de vecinos

El uso de un radio de corte fijo permite la creación y actualización de listas de vecinos, lo cual es esencial para acelerar los cálculos. Se evalúan únicamente las partículas que se encuentren a una distancia menor o igual a r_c , lo que reduce el número de pares a calcular. Esto evita calcular interacciones entre átomos muy distantes, donde la interacción es despreciable.

En LAMMPS:

```
neighbor 0.3 bin  
neigh_modify every 20 delay 0 check no
```

El comando *neighbor* define el método para construir las listas de vecinos en este caso "skin" de 0.3 unidades para actualizar vecinos. El comando *neigh_modify* controla la frecuencia de actualización de las listas de vecinos, cada 20 pasos.

Efectivamente esto reduce significativamente la cantidad de cálculos, ya que solo se consideran interacciones entre partículas cercanas.

3.3.4. Cálculo del tensor de presiones. Método de Kirkwood

El tensor de presiones es una magnitud fundamental en dinámica molecular, ya que permite calcular la presión en sistemas que pueden no ser homogéneos. En simulaciones, este tensor se obtiene a partir de las ecuaciones de movimiento y las interacciones entre partículas.

El **tensor de presión** $P_{\alpha\beta}$ se define como la presión en diferentes direcciones ($\alpha, \beta = x, y, z$) y se define como:

$$P_{\alpha\beta} = P_{\alpha\beta}^{\text{cinético}} + P_{\alpha\beta}^{\text{virial}}$$

Dónde:

$P_{\alpha\beta}^{\text{cinética}}$, proviene del término relacionado con las velocidades de las partículas.

$P_{\alpha\beta}^{\text{virial}}$, proviene de la contribución de las fuerzas intramoleculares.

Combinando ambos términos tendríamos:

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_i m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \frac{1}{V} \sum_{i<j} f_{ij\alpha} r_{ij\beta}$$

Donde:

1. V es el volumen del sistema.
2. m_i es la masa de la partícula i .
3. $v_{i\alpha}$ es la componente α de la velocidad de la partícula i .
4. $f_{ij\alpha}$ es la fuerza en la dirección α ejercida por la partícula j sobre i .
5. $r_{ij\beta}$ es la distancia relativa entre partículas en la dirección β .

Se pueden distinguir dos contribuciones:

- **Parte cinética:** Depende de las velocidades de las partículas y representa la contribución térmica a la presión.
- **Parte virial:** Relacionada con las interacciones entre partículas, describe la contribución de las fuerzas intermoleculares a la presión total.

El resultado de arriba da la presión global de un sistema homogéneo. En nuestro caso, tendremos gravedad, o dos fases distintas. Entonces el sistema es inhomogéneo. y surge el interés de determinar la presión del sistema en cada punto r de este. En nuestro caso, la presión en función de z , es decir, la coordenada perpendicular a la interfase.

La dificultad radica en el hecho de que aunque la contribución cinética está bien definida, la contribución configuracional por la ruta virial (o mecánica), involucra una integración sobre un contorno de ruta arbitrariamente definido que conecta el centro de masa de dos moléculas en las ubicaciones r_i y r_j , según recogen por primera vez **Irving y Kirkwood (IK)** en su artículo de 1950 (*J. Chem. Phys.* 154, 084502 (2021); doi: 10.1063/5.0044487).

Según IK, todas las definiciones de la fuerza intermolecular deben tener en común, que la tensión entre un par de moléculas se concentre cerca de la línea de centros, definiendo el contorno, como una línea recta que conecta los centros de las moléculas (ver Fig. 4) si esta línea cruza el elemento de la superficie, la fuerza del par contribuye a la presión. Además, según IK, para una interfaz de geometría plana situada en el plano xy de las coordenadas cartesianas, se deduce consideraciones de simetría y la condición de estabilidad mecánica, que la componente de presión normal a la superficie, $P_N = P_{zz}$, es una constante e independiente de z , así como de x e y , y que los otros dos elementos diagonales en el tensor de presión, $P_{xx}(z) = P_{yy}(z)$, representan la presión tangencial, $P_T(z)$, paralela a la superficie. En ausencia de deformación, los elementos fuera de la diagonal son 0.

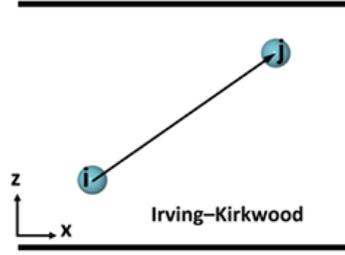


Figura 4. Definición de contorno en geometría plana por tensor de presiones según Irving-Kirkwood

Debido a su conveniencia para geometrías arbitrarias y su consistencia en diferentes sistemas de coordenadas (esféricas y cilíndricas), la definición de contorno de IK ha sido ampliamente aceptada. La **expresión de la presión tangencial** local por la definición de IK se puede escribir como (ver ecuación).

$$P_{T,IK}(z) = \rho(z)k_B T - \frac{1}{2S} \left\langle \sum_{i<j} \frac{x_{ij}^2 + y_{ij}^2}{r_{ij}} \frac{1}{|z_{ij}|} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} H\left(\frac{z - z_i}{z_{ij}}\right) H\left(\frac{z_j - z}{z_{ij}}\right) \right\rangle,$$

donde S es el área de la superficie del plano xy, H(x) es la función escalón de Heaviside, y x_{ij} , y_{ij} y z_{ij} son los componentes del vector r_{ij} . El primer término en el lado derecho de la Ec. es la contribución cinética a la presión, y el segundo término es la contribución configuracional, promediada de P_{xx} y P_{yy} .

La ecuación para calcular la presión normal local viene dada por:

$$P_N(z) = \rho(z)k_B T - \frac{1}{S} \left\langle \sum_{i<j} \frac{z_{ij}^2}{r_{ij}} \frac{1}{|z_{ij}|} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} H\left(\frac{z - z_i}{z_{ij}}\right) H\left(\frac{z_j - z}{z_{ij}}\right) \right\rangle.$$

Aunque la presión normal en la Ecuación anterior está escrita como una función de la distancia z, es esencialmente una constante única en todo el sistema debido a la condición de equilibrio mecánico

En resumidas cuentas, el **método de Kirkwood** es útil en sistemas inhomogéneos como interfaces líquido-sólido o en sedimentación de coloides, ya que permite calcular la presión localmente a través de un promediado espacial. En estos casos:

- Se divide el sistema en capas o volúmenes pequeños.
- Se calcula el tensor de presión $P_{\alpha\beta}(z)$ en cada región.
- Se obtiene la variación del perfil de presión a lo largo de la dirección de inhomogeneidad (en este caso, el eje z).

Esto es clave en la simulación, ya que, al modelar la sedimentación, el gradiente de presión juega un papel importante en el balance entre las fuerzas térmicas y gravitatorias que afectan a las partículas coloidales.

3.4. Detalles del software utilizado: LAMMPS

Como se ha mencionado anteriormente, las simulaciones se realizarán con el software **LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)**, este es un código libre y abierto de Dinámica Molecular (MD), el cual nos permite modelar sistemas atómicos y moleculares tanto en dos como en tres dimensiones utilizando una amplia variedad de potenciales o campos de fuerzas y condiciones de contorno.

Además, está diseñado para que sea posible modificarlo y ampliarlo de forma sencilla con nuevas capacidades como otros tipos de átomos o unas condiciones de contorno específicas. Permite simular todo tipo de partículas como átomos, polímeros, moléculas orgánicas, partículas de grano grueso, dipolos, etc. Dado que el código está muy estructurado puede operar masivamente en paralelo disminuyendo el tiempo empleado en las simulaciones.

Por tanto, LAMMPS puede definir diferentes interacciones entre partículas como potenciales de Lennard-Jones WCA, aplicar condiciones de contorno, usar termostatos y baróstatos para controlar temperatura y presión y extraer datos relevantes del sistema, como en nuestro estudio.

Para llevar a cabo la simulación molecular en nuestro caso se ha hecho uso del módulo de LAMMPS cargado en CESGA en 2020, versión Intel /2021.2.0 impi /2021.2.0. lammps/29Oct2020, así como de una versión más actualizada: cesga/2022 un módulo lammps/29Aug2024-kokkos, que nos permite el estudio más detallado del tensor de presiones y de la densidad promedio, en el estudio de sedimentación de disoluciones coloidales.

Cabe destacar que, para estudiar la sedimentación en un sistema coloidal, es esencial establecer primero un **estado de equilibrio**, lo cual se logra en LAMMPS mediante simulaciones previas en el colectivo termodinámico adecuado. En este caso, el sistema se modela con el potencial Lennard-Jones WCA, que es una versión truncada y desplazada del potencial Lennard-Jones estándar, diseñado para representar interacciones puramente repulsivas. Este potencial es útil para simular partículas coloidales duras, evitando efectos de agregación no deseados. Por tanto, LAMMPS, se convierte en un software óptimo para poder llevar a cabo nuestro estudio.

Por otro lado, CESGA es un centro de supercomputación de Galicia que nos ofrece soporte para poder llevar a cabo las simulaciones realizadas en este trabajo. Es el centro de investigación y servicios a grupos de I+D+i. de la Xunta de Galicia y CSIC y

forma parte del Nodo de la Red Española de Supercomputación, la cual es una instalación Científico Técnica Singular del Estado.

Finalmente, también cabe mencionar la utilización del programa Grace, paquete de gráficos 2D y VMD, para visualizar, modelar, realizar animaciones y analizar trayectorias, sistemas o moléculas generales.

CAPÍTULO 4. PROCEDIMIENTO

El procedimiento de trabajo se ha llevado a cabo en varias etapas que se detallan a continuación.

Primera etapa: Configuración Inicial.

Se establece la configuración inicial del sistema, creando una red cristalina FCC (cúbica centrada en las caras) que representa la fase sólida. Se definen las dimensiones de la caja de simulación y se asigna una densidad específica, relevante para el estudio de la coexistencia.

Las velocidades iniciales de las partículas se generan siguiendo una distribución gaussiana, correspondiente a una temperatura inicial definida suficientemente baja de 0.2 en unidades reducidas para asegurar que el sistema permanece en estado sólido. Se realiza un ajuste para asegurar que el sistema no tenga momento lineal o angular neto.

Finalmente se fijan los parámetros de la simulación, como el *timestep*, y el tipo de termostato/barostato. Se usa el termostato de Langevin y el barostato de Berendsen.

Segunda etapa: Equilibrio.

Esta etapa permite que el sistema evolucione desde la configuración inicial hasta alcanzar un estado de equilibrio termodinámico, donde coexisten las fases sólida y líquida. El equilibrio se considera alcanzado cuando las propiedades como presión, y la densidad fluctúan alrededor de valores promedio estables, lo que indica que el sistema ha alcanzado un estado estacionario.

Partiendo de la configuración anterior donde el sólido alcanzaba el estado de equilibrio. Se ejecutan simulaciones en bucle desde presiones decrecientes a presiones crecientes desde 1.5 hasta 4 en unidades reducidas de Lennard-Jones, para obtener sus densidades promedias a cada presión reducida en saltos de 0.25 unidades. Todos los resultados obtenidos se guardan en distintas carpetas, para después promediarlos y así obtener p^* vs ρ promedio para la obtención de la rama sólida.

Para la obtención de la rama líquida se procede de manera similar, partiendo de la misma configuración inicial, pero en este caso es necesario fundir el sólido y esto lo hacemos a una temperatura en unidades reducidas de 1.5. Seguidamente se equilibra el sistema fundido y se guarda el estado, a partir de este estado líquido, se repite el procedimiento de presión creciente desde una presión reducida de 0.01 hasta 4. Se registran nuevamente las mismas variables termodinámicas en función de la presión y la rama líquida de p^* vs ρ promedio.

Con ambos resultados se obtendrán una rama sólida y una líquida de p^* vs ρ promedio, donde podremos estudiar la coexistencia sólido-líquida de la disolución.

Tercera etapa: Producción de Resultados.

Una vez alcanzado el equilibrio, se inicia una última fase de producción, donde se recopilan datos estadísticos para analizar las propiedades del sistema en la coexistencia sólido-líquido. Para ello, se realizan simulaciones tanto en ausencia como en presencia de un **campo gravitacional externo**. La comparación de los resultados permite estudiar el efecto de la gravedad en la coexistencia de fases.

Se calculará propiedades como, el perfil de densidad, con especial atención a la **densidad promedio**, para caracterizar la distribución de materia en las fases coexistentes. Y el **Tensor de presiones**, que proporciona información sobre las tensiones internas del sistema y es crucial para entender el equilibrio mecánico entre las fases.

Podemos por tanto distinguir entre ambas:

1. **Simulación sin gravedad (Coex_sol-liq_sin_g):** Se estudia la coexistencia en condiciones estándar sin la influencia de la gravedad. Simulaciones con PBC en tres direcciones del espacio.
2. **Simulación con gravedad (Coex_sol-liq_con_g):** Se introduce un campo gravitatorio en la dirección $-z$ para evaluar el impacto de la gravedad en la coexistencia. PBC solo en direcciones tangenciales.

A continuación, se detalla cómo se aborda cada una de las simulaciones por separado:

4.1. Coexistencia sólido-líquido sin gravedad

El objetivo de esta simulación es estudiar la coexistencia sólido-líquido en ausencia de fuerzas externas. Se emplean las siguientes configuraciones:

Configuración inicial

- Se carga un archivo de reinicio con una configuración de coexistencia (read_restart init.file.10000).
- Se establece una temperatura baja (temperature = 0.2) para mantener la fase sólida estable.
- Se utiliza un termostato Langevin (fix thermostat) para controlar la temperatura.
- Se implementa un esquema de integración de dinámica molecular (fix nve_int all nve).

- Se establece un paso de tiempo de 0.001.

Cálculo de propiedades

- Se calculan promedios temporales de:
 - Temperatura (fix Tav)
 - Presión (fix Pav)
 - Energía potencial (fix Eav)
 - Densidad (fix Vav)
 - Componentes de la presión (fix Pavxx, fix Pavyy, fix Pavzz)
- Se computan perfiles de densidad (compute densprof) y perfiles de presión (compute pcart, compute pmop).

Ejecución de la simulación

- Se corren 400,000 pasos de tiempo (run_length = 400000).
- Se almacenan configuraciones periódicas (dump conf_output).
- Se generan archivos con perfiles de densidad y presión para análisis.

4.2. Coexistencia sólido-líquido con gravedad

Esta simulación introduce un campo gravitatorio para analizar cómo la gravedad afecta la coexistencia sólido-líquido y la sedimentación de las fases. Se va a estudiar diferentes campos gravitacionales desde 0.00 hasta 1.00 con el objetivo de estudiar tanto la densidad como el tensor de presiones en la dirección z.

Configuración inicial

- Se carga una configuración de coexistencia (read_restart init.file.1).
- Se establece la misma temperatura que en la simulación sin gravedad (temperature = 0.2).
- Se define una aceleración gravitatoria (variable g_field = 1.00) aplicada en la dirección -z.
- Se determinan las dimensiones del sistema en función de la densidad del sólido y el líquido.

Definición de regiones

- Región sólida: Se mantiene una parte de la fase sólida rígida (region rigid_region), lo que simula una base inmóvil.
- Región móvil: Se agrupan los átomos restantes (group mobile).
- Aplicación de gravedad: Solo se aplica a la parte móvil (fix gravity mobile).
- Se usa un termostato Langevin (fix thermostat mobile) para controlar la temperatura en la parte móvil.

Cálculo de propiedades

- Se calculan las mismas variables que en la simulación sin gravedad (temperatura, presión, energía, densidad).

- Se obtiene el perfil de densidad (compute densprof) y presión (compute pcart, compute pmop) en la región móvil.

Ejecución de la simulación

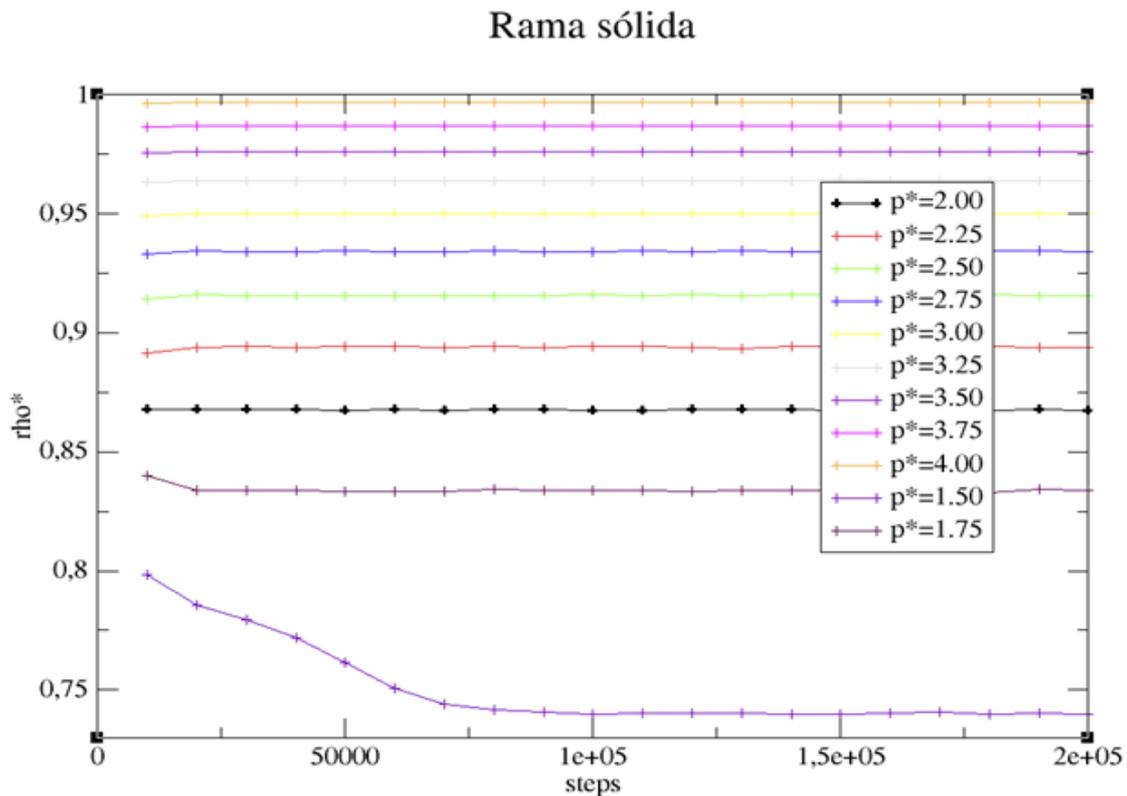
- Se corren 1,000,000 pasos de tiempo (run_length = 1000000), más que en la simulación sin gravedad, permitiendo que los efectos gravitatorios se manifiesten plenamente.
- Finalmente, se guardan archivos con los perfiles de densidad y presión.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS y DISCUSIONES

En este apartado se analizan detalladamente los resultados obtenidos, a partir de la configuración inicial y los modelos descritos en el capítulo anterior. En primer lugar, se describe los perfiles de densidades promedio en las rama sólida y líquida. Seguidamente se detalla la coexistencia sólido-líquido obtenido por la simulación y se compara con la de otros autores, finalmente se discutirá los resultados de la coexistencia sin la acción de un campo gravitatorio y con la acción de él.

5.1. Densidad promedio en la rama sólida y líquida.

A partir de las simulaciones detalladas anteriormente, se han obtenido gráficos de densidad promedio que permiten evaluar el comportamiento de la coexistencia sólido-líquido bajo diferentes presiones reducidas (p^*). En particular, la siguiente *gráfica 2* muestra la evolución de la densidad reducida (ρ^*) en la rama sólida a lo largo de los pasos de simulación.



Gráfica 2. Simulaciones de una rama sólida para determinar la densidad promedio en función de la presión.

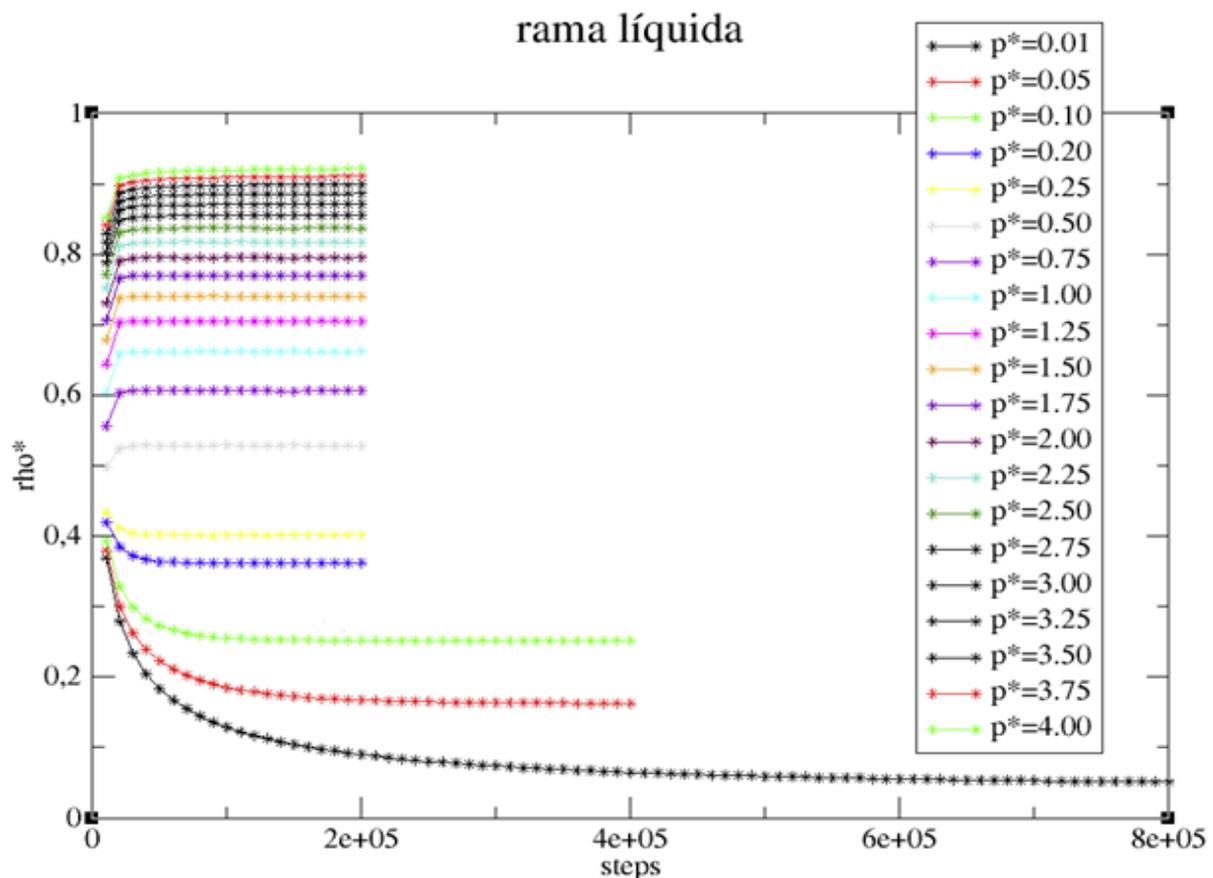
De dicha gráfica, se pueden extraer que para presiones altas ($p^* \geq 2.00$) la densidad del sólido se mantiene prácticamente constante durante toda la simulación indicando un equilibrio estable. Sin embargo, para presiones bajas ($p^* < 2.00$) se observa una disminución significativa de la densidad, especialmente en $p^* < 1.50$, lo que sugiere que

el sólido está experimentando **fusión parcial o una transición de fase** hacia una estructura menos compacta.

La tendencia decreciente en la densidad para $p^*=1.50$, indica que, a esta presión, el sistema no se mantiene completamente en la fase sólida y puede estar experimentando una transformación hacia una fase fluida o desordenada.

Por otro lado, la evolución temporal de la densidad en la región sólida muestra que para presiones suficientemente altas ($p^*\geq 2.00$), la estructura del sólido es estable en el tiempo, sin cambios significativos en su densidad.

Para completar el análisis podemos observar la siguiente *gráfica 3*, para el estudio de la densidad promedio en la rama líquida en este caso.



Gráfica 3. Simulaciones de una rama sólida para determinar la densidad promedio en función de la presión

En ella se puede observar claramente que la densidad es menor para la rama líquida a igualdad de presiones con respecto a la rama sólida. Y que esta diferencia, además se hace mayor a presiones bajas.

Cabe destacar también que a presiones bajas ($p^*<0.10$) la densidad del líquido disminuye significativamente con el tiempo de simulación, lo que sugiere que habría

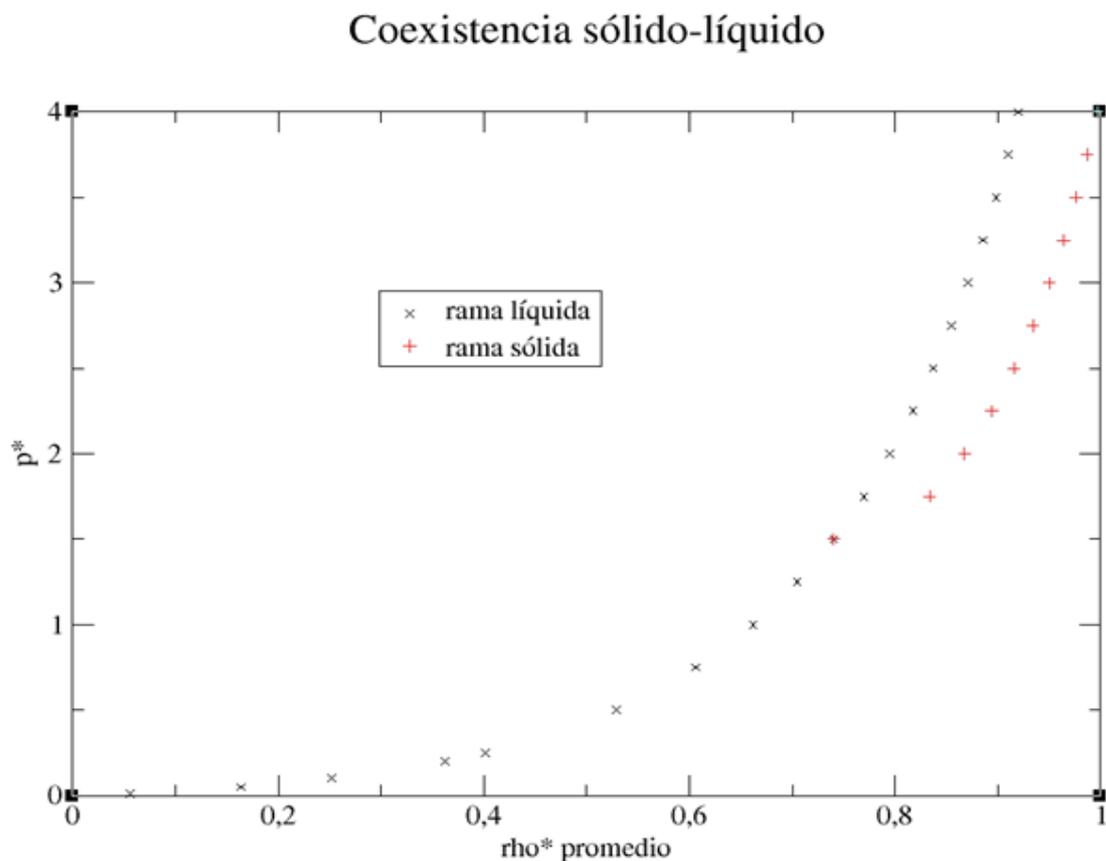
una expansión del líquido a dichas presiones. Es decir, para las densidades más bajas no se alcanzó a equilibrar el sistema.

A presiones altas ($p^* \geq 1.25$), la densidad del líquido permanece alta y constante, lo que indica un estado muy denso, y estable.

Por último, a presiones intermedias entre 0.25 y 0.50, se pueden observar cambios abruptos en la densidad, ya que la densidad inicial es distinta a la de equilibrio, y por tanto el sistema evoluciona para equilibrarse a la densidad adecuada.

5.2. Coexistencia sólido-líquido.

En este apartado se busca estudiar el equilibrio entre dos fases, la presión de coexistencia en función de las densidades promedio estudiadas en el apartado anterior (ver *gráfica 4*).



Gráfica 4. Coexistencia sólido-líquido, presión frente a las densidades promedio

La gráfica 4, nos permite comparar directamente las densidades de ambas fases a diferentes presiones. Se puede observar que tanto la densidad de la fase líquida como de la sólida aumentan con la presión, esto es consistente con los sistemas coloidales de esfera dura, ya que estos se vuelven más densos a medida que aumentamos la presión. La transición de fase sólido-líquido es una transición de primer orden,

caracterizada por una discontinuidad en la densidad, esto se refleja en el salto de densidad entre ambas ramas.

Para estudiar los resultados obtenidos, estos, se han comparado con los realizados con otros autores, Ahmed (tabla 1) y Attia (tabla 2), y se puede ver atendiendo a la *gráfica 5*, que los resultados se superponen a la $T^*=0.2$, que era la temperatura de estudio de nuestras simulaciones anteriores.

TABLE II. Solid-liquid phase coexistence properties of the WCA potential at low to intermediate temperatures. Values in parentheses represent the uncertainty in the last digit.

T^*	p^*	ρ_{liq}^*	E_{liq}^*	ρ_{sol}^*	E_{sol}^*	Δh^*
0.001	0.0068(3)	0.65	6.5E-5(4)	0.7	5.9E-5(4)	0.00076
0.003	0.0217(7)	0.66	3.4E-4(1)	0.72	3.1E-4(1)	0.00278
0.006	0.045(1)	0.67	9.8E-4(4)	0.735	8.8E-4(4)	0.00607
0.009	0.069(1)	0.68	18.1E-4(7)	0.744	16.2E-4(6)	0.00904
0.01	0.077(1)	0.68	21.1E-4(8)	0.74	18.5E-4(7)	0.00954
0.05	0.439(6)	0.73	22.7E-3(5)	0.8	0.0201(5)	0.05534
0.1	0.94(1)	0.76	0.062(1)	0.833	0.054(1)	0.11700
0.2	2.03(2)	0.80	0.166(2)	0.87	0.141(2)	0.22884
0.3	3.14(3)	0.83	0.285(4)	0.90	0.248(4)	0.33166
0.4	4.37(4)	0.85	0.427(6)	0.92	0.364(6)	0.45545
0.5	5.60(5)	0.87	0.574(7)	0.94	0.492(7)	0.56269
0.6	6.95(5)	0.89	0.737(9)	0.96	0.633(9)	0.67325
0.7	8.42(6)	0.91	0.91(1)	0.98	0.78(1)	0.78951
0.8	9.60(7)	0.92	1.07(1)	0.99	0.92(1)	0.88071
0.9	11.28(8)	0.94	1.27(1)	1.00	1.07(1)	0.92090
1.0	12.57(9)	0.95	1.44(1)	1.016	1.24(1)	1.05865
1.15	15.5(1)	0.98	1.80(1)	1.05	1.57(1)	1.28860
2.00	30.4(1)	1.07	3.72(3)	1.14	3.31(3)	2.15879
2.74	45.1(2)	1.13	5.60(4)	1.20	5.04(5)	2.89380

Tabla 1. Resultados de los estudios llevados a cabo por Ahmed

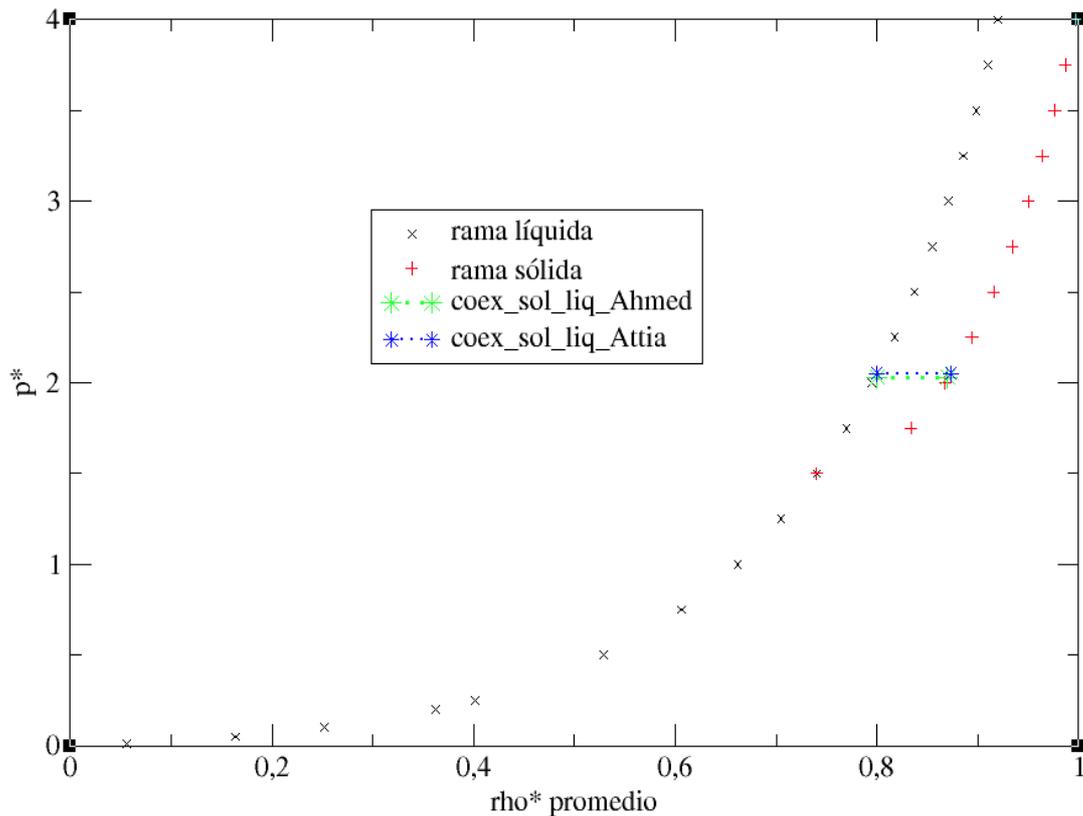
TABLE I. Selected state points on the coexistence line determined with the interface pinning (IP) method and by numerical integration of the Clausius-Clapeyron (CC) relation (the Supplementary Material gives all computed data). The numbers in parenthesis give the statistical uncertainty (95% confidence interval).

$T [\varepsilon/k]$	$p [\varepsilon/\sigma^3]$	$\rho_l [1/\sigma^3]$	$\rho_s [1/\sigma^3]$	Method
20	633.309	1.78328	1.85850	CC
2	31.8086(66)	1.08441(5)	1.15192(6)	IP
2	31.7532	1.08413	1.15163	CC
0.2	2.05169(33)	0.80004(3)	0.87356(4)	IP
0.2	2.05118	0.79992	0.87358	CC
0.02	0.174944(47)	0.70638(5)	0.77889(6)	IP
0.002	0.016687(3)	0.67717(3)	0.74791(3)	IP
0.002	0.016680	0.67705	0.74792	CC

Tabla 2. Resultados de los estudios llevados a cabo por Attia

Los datos de presión de coexistencia se han tomado de ambos autores, Ahmed ($P^* = 2.03$) y Attia ($P^* = 2.05$) como se indican en las tablas anteriores respectivamente. En la mencionada *gráfica 5*, que encontramos a continuación, se puede observar que las densidades de coexistencia que proponen ambos autores caen sobre la rama sólida y líquida estudiadas respectivamente.

Coexistencia sólido-líquido



Gráfica 5. Comparación de los estudios de coexistencia sólido-líquido con la de Ahmed y Attia

Por tanto, se puede apreciar que los resultados obtenidos se superponen razonablemente bien con los datos de Ahmed y Attia en la región de coexistencia, lo que sugiere que nuestra ecuación de estado y la metodología llevada a cabo en las simulaciones están produciendo resultados consistentes con ambos investigadores.

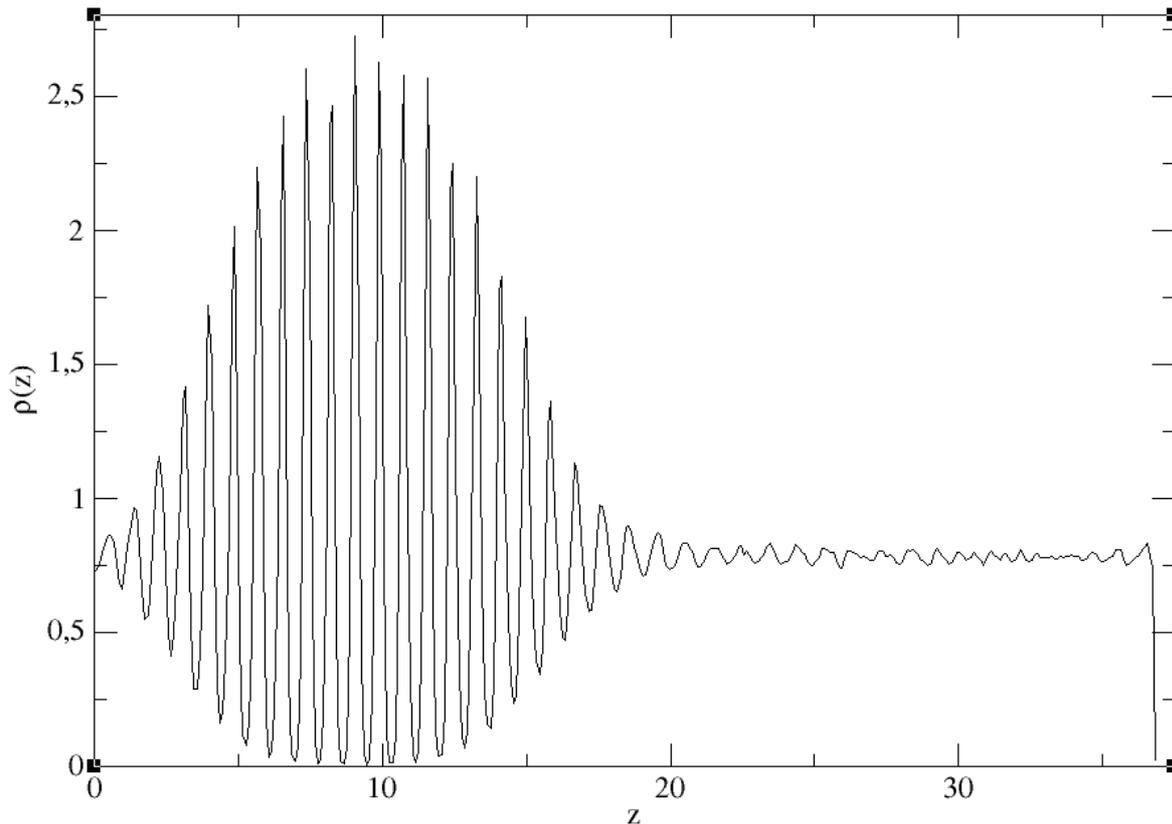
5.3. Coexistencia con y sin gravedad.

La realización de estudios de coexistencia sólido-líquido con y sin gravedad permite obtener una comprensión más completa del comportamiento de los coloides, permite identificar el papel de la gravedad en la estabilidad de las fases, diferenciando efectos puramente termodinámicos de los inducidos por el peso.

El comparar la coexistencia con y sin gravedad podemos distinguir efectos intrínsecos del sistema en contra posición con los efectos gravitacionales. Sin gravedad, la coexistencia sólido-líquido depende solo de las interacciones intermoleculares y la temperatura, y con gravedad la fuerza gravitatoria introduce un gradiente de presión y densidad afectando a la morfología de las fases.

- **Coexistencia sin gravedad:**

La *gráfica 6*, muestra la densidad promedio reducida en función de la coordenada espacial z , en ella se puede observar una región a la izquierda que correspondería a la fase sólida y una a la derecha que correspondería a la fase líquida, lo que la gráfica muestra por tanto es la coexistencia entre ambas fases. La transición entre ambas fases no es abrupta, sino que se observa una región de transición donde la densidad varía gradualmente, indicando la existencia de una interfaz entre las fases sólida y líquida.

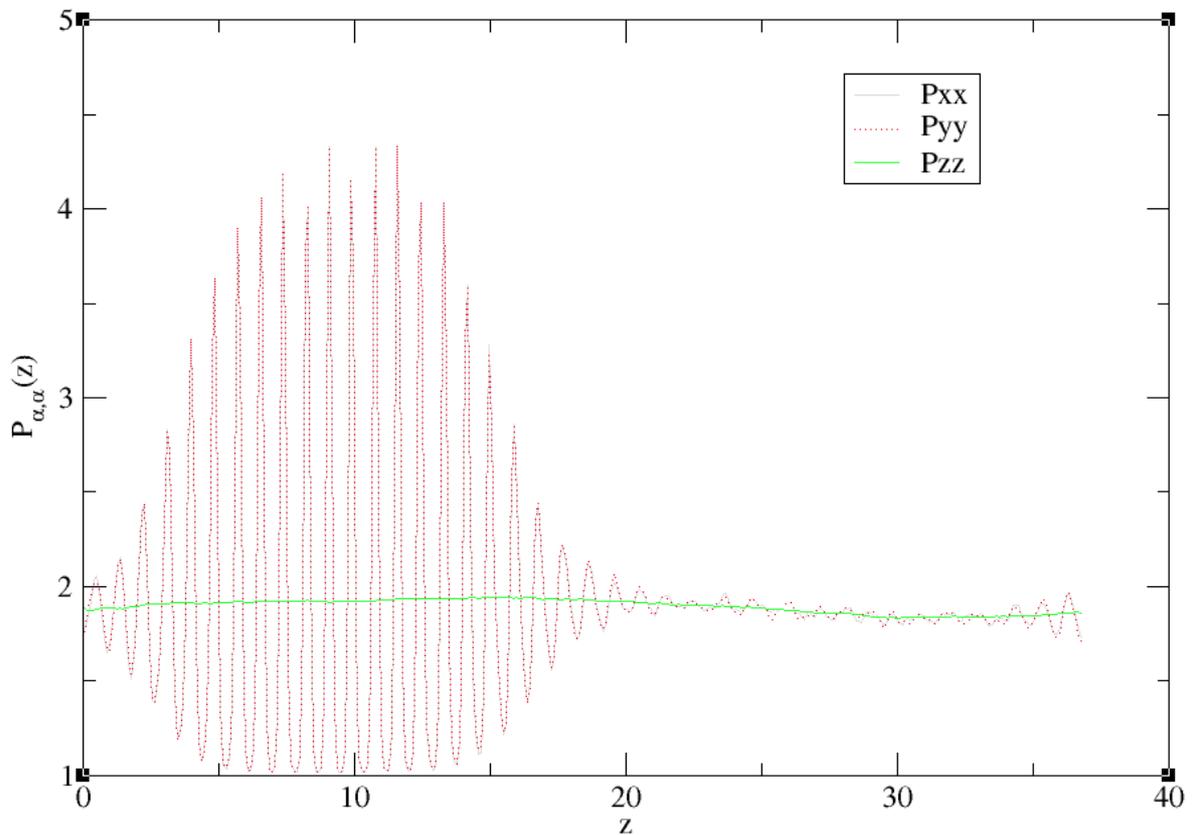


Gráfica 6. Densidad en función de la coordenada z

En la siguiente *gráfica 7*, se muestran los tres componentes diagonales del tensor de presiones (P_{xx} , P_{yy} y P_{zz}). Se observa que los componentes P_{xx} y P_{yy} oscilan alrededor de un valor promedio, mientras que la componente P_{zz} permanece relativamente constante. Las oscilaciones en P_{xx} y P_{yy} , son oscilaciones sistemáticas propias de la presión tangencial. La constancia de P_{zz} , indica que la presión normal es uniforme a lo largo de la interfaz, lo cual es consistente con el equilibrio mecánico, ya que la presión normal debe ser uniforme si no hay fuerzas externas adicionales actuando en esa dirección.

Sin embargo, se aprecia que el valor de P_{zz} es ligeramente inferior al valor esperado teóricamente. Este desfase podría deberse a errores estadísticos o efectos de borde. Además, se nota que en la región correspondiente a la fase sólida P_{zz} tiende a ser

algo mayor que en la fase líquida, lo que puede interpretarse como una consecuencia del empaquetamiento más compacto en la fase sólida, que genera una mayor resistencia mecánica (presión interna). Esta diferencia sutil entre fases es compatible con el comportamiento típico de sistemas en coexistencia y puede reflejar también la presencia de tensiones interfaciales.



Gráfica 7. Tensor de presiones en función de la coordenada z

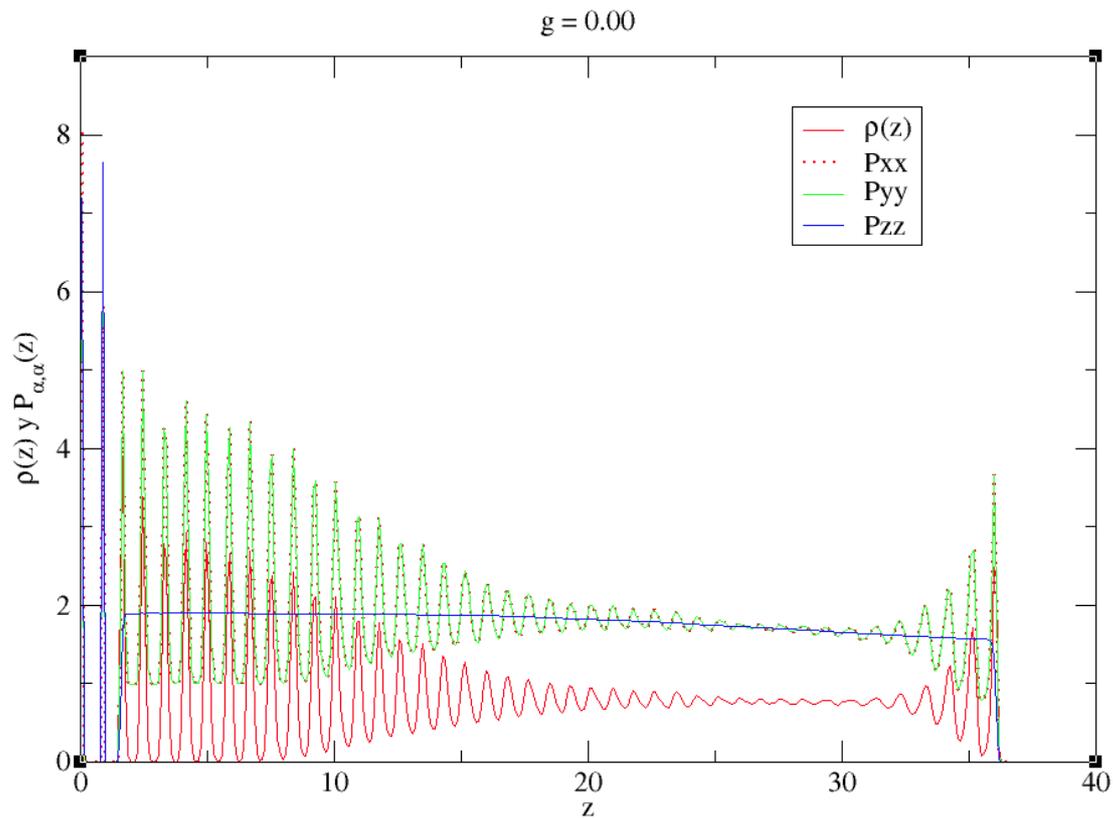
- **Coexistencia con gravedad:**

En este último punto de resultados se detalla las simulaciones llevadas a cabo en presencia de un campo gravitatorio, el valor de g se mide en unidades adimensionales de Lennard-Jones, para diferentes valores comprendido entre 0 y 1. Las siguientes gráficas 8, 9, 10, 11, 12, 13 y 14 muestra los resultados obtenidos para la densidad y el tensor de presiones desde la $g=0$ hasta un valor de $g=1$.

A grandes rasgos, se puede observar que a medida que aumenta g , hay un mayor aumento de la densidad en la región inferior en valores de z cercanos a 0, lo que indica mayor acumulación de partículas en la base debido a la sedimentación de estas. Si observamos los valores de la densidad promedio, también se puede apreciar que hay oscilaciones más marcadas, con el aumento de la gravedad, lo que indica una mayor organización estructural, típica de un estado sólido. Por último, también se aprecia

que cuando la coordenada z es grande, la densidad disminuye progresivamente, evidenciando la formación de una fase fluida menos ordenada, esto también se da por la sedimentación, ya que esta hace que la parte superior de la caja quede más vacía, y en su lugar quedará más apelmazada la zona inferior de la caja.

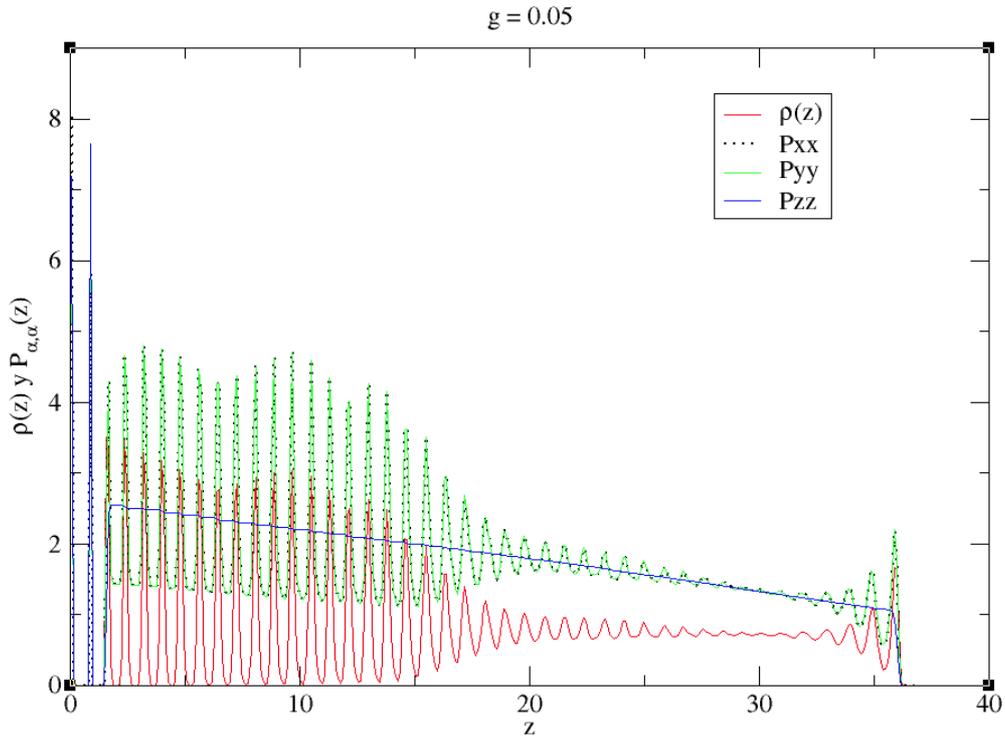
Se muestra a continuación todos los resultados obtenidos con el aumento de la gravedad para así proceder a su estudio y análisis.



Gráfica 8. Densidad promedio y Tensor de presiones en función de la coordenada z con $g=0.00$

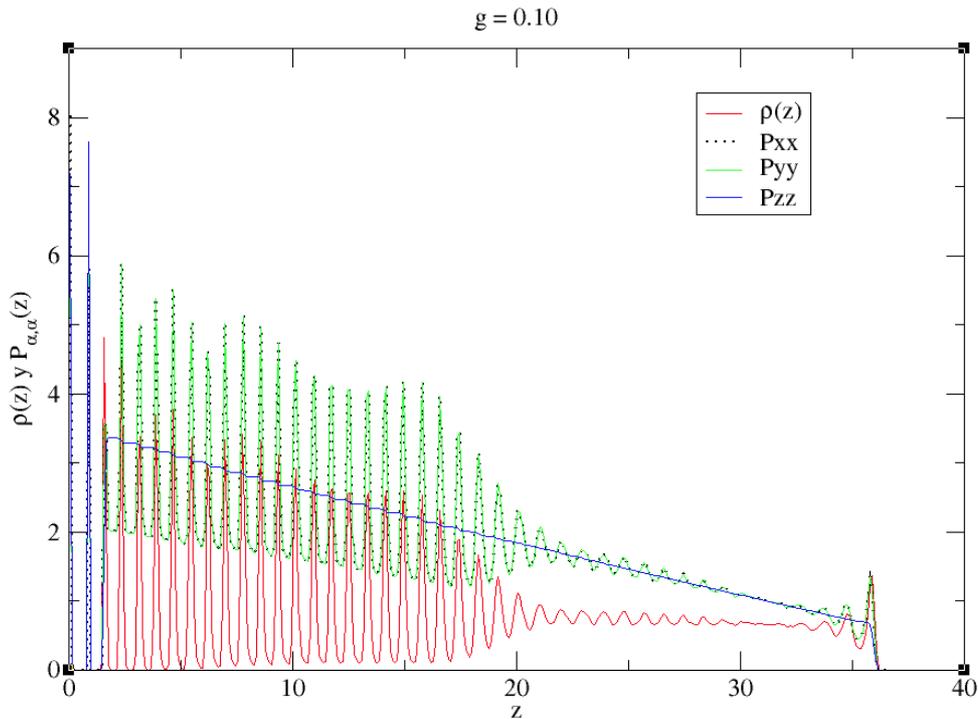
Por un lado, estudiaremos lo que ocurre en los casos de ausencia o menor gravedad, Así, en la gráfica 8 anterior, con $g=0$, se observa que la densidad es más homogénea en el sistema y no hay una acumulación en la parte baja, lo que hace pensar que, sin gravedad, el sistema aún presenta una coexistencia de fases, pero con una interfaz más extendida y menos definida.

También se observa que la presión es uniforme en todo el sistema, indicando que las fuerzas dominantes son las interacciones entre partículas y no un gradiente inducido por la gravedad, lo que sugiere que, en ausencia de gravedad, el sistema mantiene una distribución más equilibrada en lugar de mostrar una acumulación en la parte baja.



Gráfica 9. Densidad promedio y Tensor de presiones en función de la coordenada z con g=0.05

Todo esto también se puede apreciar para $g=0.05$ (Gráfica 9), y $g=0.10$ (gráfica 10), Además, a bajos valores de g , la densidad $\rho(z)$ y el tensor de presiones muestran oscilaciones suaves, con una transición menos abrupta entre las fases.

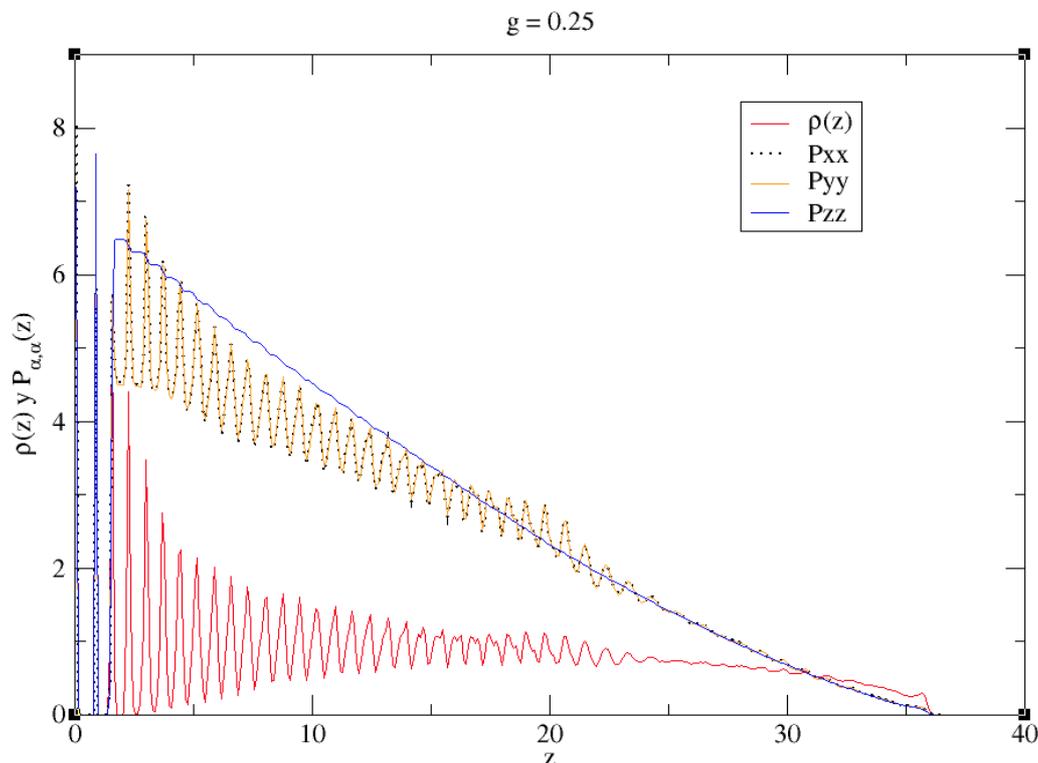


Gráfica 10. Densidad promedio y Tensor de presiones en función de la coordenada z con g=0.10

Es a partir de $g=0.25$, gráfica 11, cuando se puede apreciar claramente que la densidad cae más rápidamente, lo que sugiere que la fase líquida se extiende más hacia regiones superiores. Al haber menor gravedad las partículas no se comprimen tanto en la base, y la transición sólido-líquido es más gradual.

Esto sugiere que a partir de $g = 0.25$, el sistema se desestabiliza, es decir que la presión normal se vuelve superior a la presión tangencial.

Aunque bien es cierto, que aún en este caso, la condensación es mucho menos evidente que en los casos donde hay mayor gravedad. La baja gravedad permite una distribución de partículas mucho más homogénea, reduciendo la compresión en la parte inferior

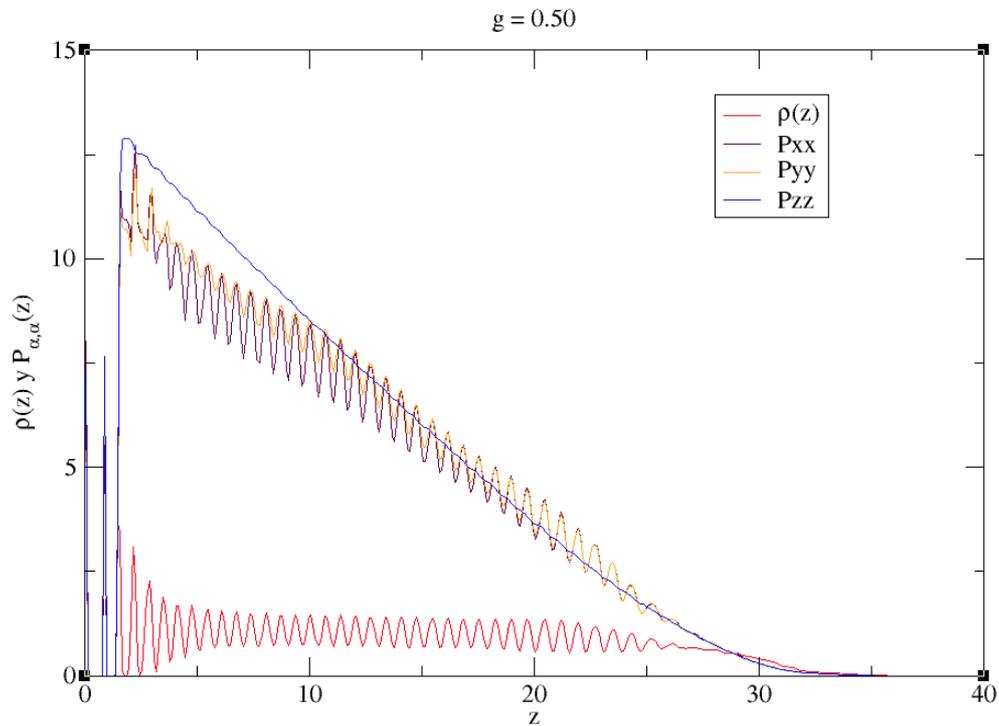


Gráfica 11. Densidad promedio y Tensor de presiones en función de la coordenada z con $g=0.25$

En cuanto a P_{zz} , esta sigue cayendo con z , pero sus valores iniciales son más bajos que en los casos anteriores. Por su parte P_{xx} y P_{yy} , también muestran oscilaciones más evidentes en la región sólida, pero su caída es más progresiva.

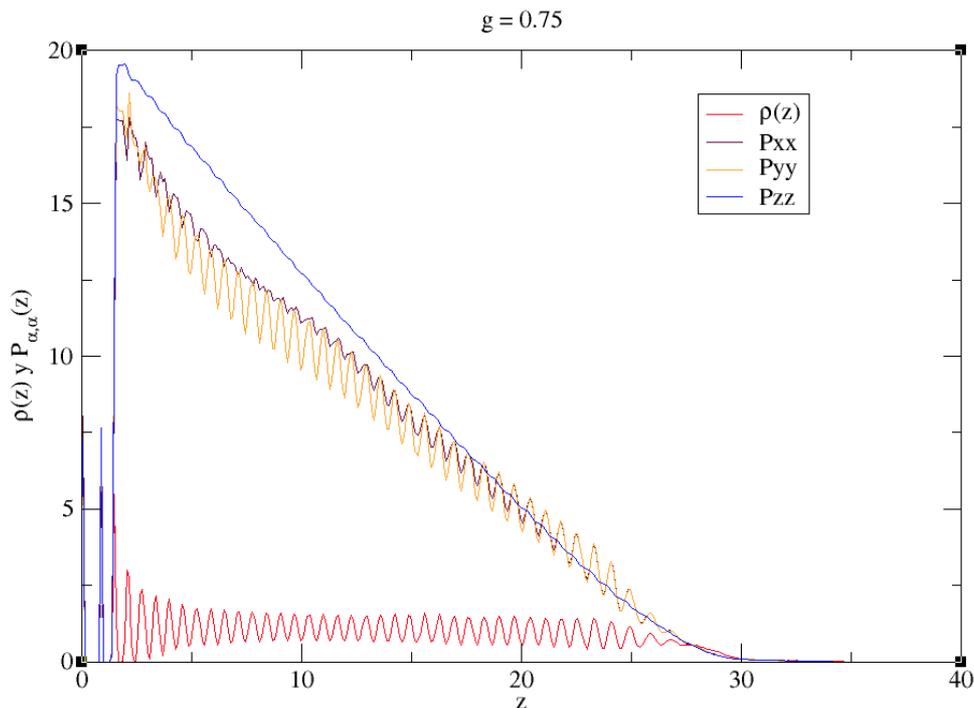
Aunque se aprecien diferencias significativas para cada disminución de la gravedad, las tres gráficas siguientes (con $g=0.50$, 0.75 y 1.00) indican mayor acumulación de partículas en la base, ya que la fuerza gravitatoria empuja más a partículas hacia la parte inferior, incrementando la densidad en esa región. La compresión en la zona

baja es más alta, favoreciendo la formación de una fase más densa. Esto se puede empezar a apreciar en la siguiente gráfica 12, cuando la gravedad es de 0.50.



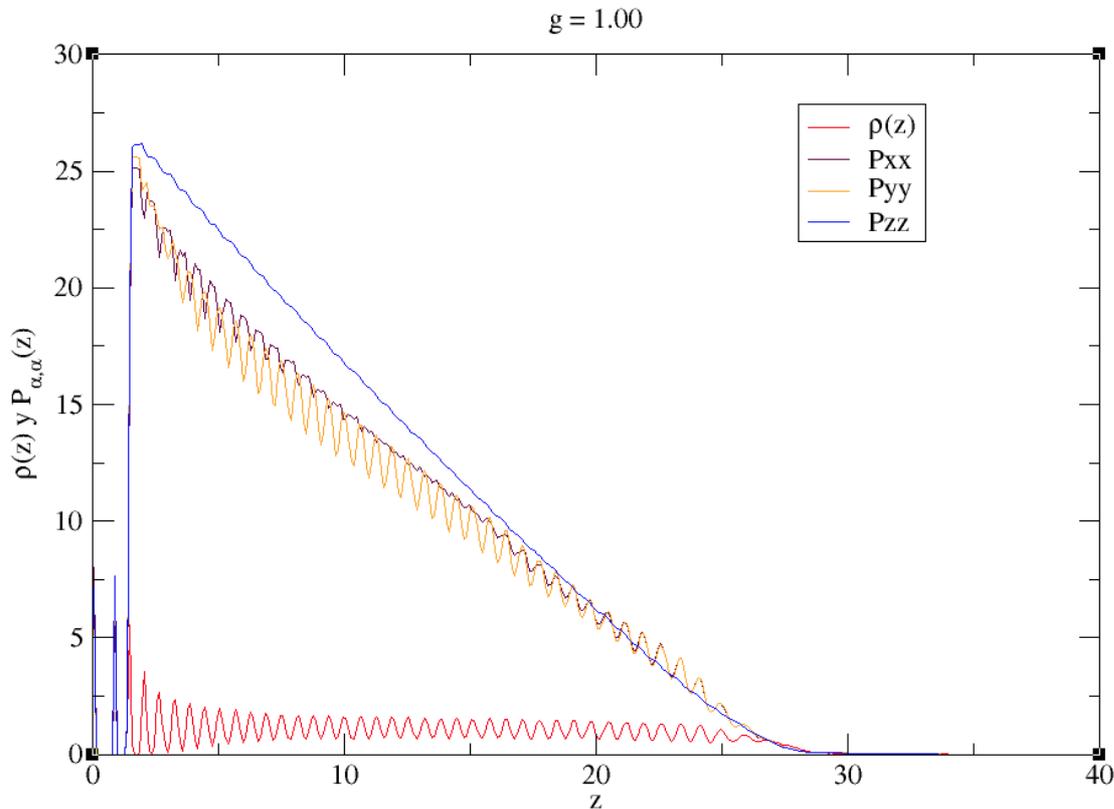
Gráfica 12. Densidad promedio y Tensor de presiones en función de la coordenada z con g=0.50

Igual que para g=0.75 (gráfica 13), representada a continuación.



Gráfica 13. Densidad promedio y Tensor de presiones en función de la coordenada z con g=0.75

Se debe indicar también que con la mayor gravedad hay evidencia de **coexistencia sólido-líquido**, mostrando una condensación en la base debido a la gravedad. La condensación del mismo modo se hace menos pronunciada con la disminución de la gravedad, la gravedad más baja permite una distribución más extendida de las partículas, haciendo que la transición de fase sea más suave y menos compacta.



Gráfica 14. Densidad promedio y Tensor de presiones en función de la coordenada z con $g=1.00$

Observando por tanto las gráficas, se confirma que la gravedad induce sedimentación y estratificación, promoviendo la separación en fases con un sólido más denso en la base y un líquido o gas en la parte superior. Además, se aprecia, que a medida que la gravedad crece, la transición entre la fase condensada y la fase más difusa ocurre en un rango más corto de z , comprimiendo el sistema.

Con respecto al tensor de presiones, la componente P_{zz} , es mayor en la base y decrece con la coordenada z , lo que refleja el efecto del peso de las partículas acumuladas. Por su parte, P_{xx} y P_{yy} tienen oscilaciones similares, pero con menor magnitud, lo que indica anisotropía inducida por la gravedad, ya que la presión es mayor en la dirección de la gravedad que en las otras direcciones. Se aprecia también que, para valores mayores de g , comparando con el resto de las gráficas, la diferencia entre P_{xx} , P_{yy} y P_{zz} se acentúa, mostrando que la compresión del sistema es más fuerte en la dirección vertical.

En general, se puede resumir los siguientes puntos:

1. Coexistencia de fases a bajas gravedades, para valores bajos del campo gravitatorio (por ejemplo, $g=0.05$, $g=0.01$), se observa una clara coexistencia entre dos fases: una densa y estructurada en la parte inferior (fase sólida) y otra menos densa y más desordenada en la parte superior (fase líquida). Esta coexistencia se manifiesta claramente en los perfiles de densidad, que presentan regiones con oscilaciones marcadas (indicativas de orden sólido) y otras más suaves (propias del líquido).
2. Comportamiento esperado de la componente P_{zz} , correspondiente a la presión en la dirección vertical, muestra una variación aproximadamente lineal con z , lo cual es consistente con la ley hidrostática $p(z)=\rho gz$. Esta dependencia se alinea con lo que se espera de la ley barométrica en un sistema en equilibrio bajo gravedad.
3. Equilibrio mecánico del sistema. Las componentes tangenciales de la presión (P_{xx} y P_{yy}) presentan oscilaciones, como es habitual en sistemas con estructura sólida o interfacial. No obstante, dichas oscilaciones se producen en torno a los valores de P_{zz} , lo que indica que, en promedio, el sistema mantiene equilibrio mecánico: las presiones tangenciales y normales son equivalentes en valor medio.
4. Desestabilización a altos valores de la gravedad, a partir de $g=0.25$, se observan indicios claros de desestabilización del sistema. En estos casos, la presión normal (P_{zz}) se sitúa sistemáticamente por encima de las componentes tangenciales, lo que sugiere la ruptura del equilibrio mecánico. Esta diferencia puede interpretarse como una señal de tensiones anisotrópicas inducidas por el fuerte campo gravitatorio.
5. Pérdida de coexistencia de fases en regímenes de alta gravedad, el perfil de densidad ya no muestra regiones claramente separadas por una interfaz nítida. Aunque persisten oscilaciones en la densidad, éstas no alcanzan valores cercanos a cero en sus mínimos, lo que implica que no hay una región verdaderamente vacía entre fases. El sistema adopta una configuración de líquido fuertemente ordenado, pero sin alcanzar el nivel de estructuración característico de una fase sólida cristalina.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos evidencian claramente la coexistencia de dos fases a bajas intensidades del campo gravitatorio (cerca de $g=0$) una región de alta densidad correspondiente a la fase sólida y otra de baja densidad que representa la fase líquida. La transición entre ambas se manifiesta como una interfaz bien definida, donde la densidad varía de forma continua. No obstante, al incrementar la gravedad más allá de $g=0.25$, la fase sólida comienza a desestabilizarse. Esta desestabilización se refleja en la pérdida del equilibrio mecánico, ya que la presión normal deja de coincidir con las presiones tangenciales.

En disoluciones coloidales del tipo esferas duras, la interfaz es relativamente nítida debido a la ausencia de atracciones. La alta densidad en la fase sólida indica un alto grado de ordenamiento de las esferas. El aumento de la presión favorece el ordenamiento de las esferas, lo que conduce a la formación de la fase sólida. **Dado que las esferas duras no tienen atracciones, la transición de fase solo depende de la presión y la densidad. No hay dependencia de la temperatura, a diferencia de los sistemas con interacciones atractivas**, aunque para un potencial WCA, si hay pequeña dependencia con T .

La rama líquida del sistema muestra cómo la densidad del fluido aumenta progresivamente con la presión, reflejando la compresibilidad característica de un líquido formado por esferas duras. De manera análoga, la rama sólida también exhibe un incremento de densidad con la presión, asociado a la compresión de su estructura ordenada. La diferencia de densidad entre ambas fases a una presión dada refleja el salto volumétrico asociado a la transición de fase.

En presencia de un campo gravitatorio, los estudios de coexistencia sólido-líquido revelan que la gravedad favorece la acumulación y condensación del sólido en la parte inferior del sistema. Este efecto se traduce en un aumento de la densidad local y del orden estructural en esa región. A medida que la intensidad del campo gravitatorio crece, se observa que más partículas se desplazan hacia la base, intensificando la compresión del sólido.

Paralelamente, la fase líquida tiende a expandirse hacia la parte superior, reduciendo su densidad en respuesta a la redistribución inducida por el peso. Esta reorganización genera una creciente anisotropía en el tensor de presiones, particularmente en la diferencia entre los componentes tangenciales y normales, lo que refleja el efecto acumulativo de la gravedad. En condiciones de gravedad más baja, la transición entre ambas fases ocurre de forma más suave y extendida en el eje vertical, lo que implica una descompresión general del sistema.

Esta transición sólido-líquido inducida por la gravedad es fundamental para entender fenómenos como la sedimentación coloidal, la formación de capas en sistemas granulares y la estratificación de fluidos en presencia de un campo gravitacional.

CAPÍTULO 7. REFERENCIAS

John D. Weeks; David Chandler; Hans C. Andersen. Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids, **J. Chem. Phys.** 54, 5237–5247 (1971).

C. Patrick Royall; Patrick Charbonneau; Marjolein Dijkstra; John Russo; Frank Smallenburg; Thomas Speck; Chantal Valeriani. Colloidal hard spheres: Triumphs, challenges, and mysteries, **Reviews of modern physics**, volume 96, October-December (2024).

Alauddin Ahmed and Richard J. Sadus. Phase diagram of the Weeks-Chandler-Andersen potential from very low to high temperatures and pressures, **Physical review E** 80, 061101 (2009).

Eman Attia, Jeppe C. Dyre, and Ulf R. Pedersen. Comparing four hard-sphere approximations for the low-temperature WCA melting line, **J. Chem. Phys.** 157, 034502 (2022).

Atsushi Mori, Shin-ichiro Yanagiya, Yoshihisa Suzuki, Tsutomu Sawada & Kensaku Ito. Crystal structure of hard spheres under gravity by Monte Carlo simulation, **Science and Technology of Advanced Materials**, 7, 296–302 (2006).

Kaihang Shi, Erik E. Santiso, Keith E. Gubbins; Can we define a unique microscopic pressure in inhomogeneous fluids?, **J. Chem. Phys.** 154, 084502 (2021).

Shin-ichiro, Yanagiya, Atsushi Mori, Yoshihisa Suzuki, Yasuo Miyoshi, Masashi Kasuga, Tsutomu Sawada, Kensaku Ito and Tetsuo Inoue. Enhancement of Crystallization of Hard Spheres by Gravity: Monte Carlo Simulation, **J. Appl. Phys.** 44 5113 (2005).

FundamentosDMC.jl, (28 de Julio de 2023). Termostato de Langevin.

Adam Hospital, Josep Ramon Goñi, Modesto Orozco, Josep L Gelpí. Molecular dynamics simulations: advances and applications. *Adv Appl Bioinform Chem.* 2015 Nov 19;8:37–47.

Siegfried Hess, Augmented van der Waals equation of state for the Lennard-Jones fluid. *Physica A Statistical Mechanics and its Applications* 267(s 1–2):58–70. May 1999.

J. A. Bueren-Calabuig. Capítulo 17. Dinámica molecular. 1 Septiembre 2014.

CAPÍTULO 8. ANEXOS

En esta sección, se presentan los scripts de LAMMPS desarrollados para investigar la coexistencia sólido-líquido de coloides, modelados mediante el potencial de Lennard-Jones WCA. Los programas que se detallan son los ejemplos generales que se han ido usando en este estudio. El flujo de trabajo se estructura en tres etapas esenciales vistas anteriormente:

1. Configuración Inicial:

Script de equilibrio:

Input_eq:

```
# 3d Lennard-Jones WCA fase sólida

# Unidades de medida
units lj

# Dimensión del espacio (3D)
dimension 3

# Condiciones de contorno periódicas
boundary p p p
# Estilo de los átomos
atom_style atomic
#####
#
# Configuración inicial
#
#####

# Tipo de red cristalina y densidad

# Densidad deseada: rho equal 4/rcut**3

lattice fcc 0.8          # Red cúbica centrada en las caras

# Tamaño de la caja

variable Lx equal 20    # Tamaño de la caja en la dirección x
variable Ly equal 20    # Tamaño de la caja en la dirección y
variable Lz equal 20    # Tamaño de la caja en la dirección z

# Crear región y caja de simulación

region simbox block 0 ${Lx} 0 ${Ly} 0 ${Lz}

# Creación de átomos dentro de la red centrada en las caras

create_box 1 simbox

create_atoms 1 region simbox
```

```

#####
#
# Velocidades iniciales
#
#####

# Masa de cada átomo

mass 1 1.0

# Variable Temperatura

variable temperature equal 0.2      # Temperatura de estudio

# Variable presión

variable pressure equal 1.0          # presión de estudio

# Inicialización de velocidades con distribución gaussiana

velocity all create ${temperature} 90000 dist gaussian

# Suma de las velocidades iniciales sea cero

velocity all zero linear

#####
#
# Potencial de interacción
#
#####

# Parámetros del potencial Lennard-Jones WCA con radio de corte

pair_style lj/cut 1.12246            # Distancia de corte 2'(1/6)
pair_coeff 1 1 1.0 1.0 1.12246      # Parámetros del potencial Lennard-
Jones

# Traslación del potencial en el cutoff

pair_modify shift yes

#####
#
# Lista de vecinos
#
#####

neighbor 0.3 bin
neigh_modify every 20 delay 0 check no # Actualización de la lista
de vecinos

#####
#
# Colectivo
#
#####

```

```

fix 1 all nve
fix 2 all langevin ${temperature} ${temperature} 100.0 473965
fix 3 all press/berendsen iso ${pressure} ${pressure} 100.0

#####
#
# Ficheros de salida
#
#####

# Datos de trayectoria cada 1000 pasos

dump 1 all custom 1000 dump.lammpstrj id type x y z vx vy vz

# Salida de propiedades termodinámicas

thermo 1000          # Imprime propiedades cada 1000 pasos

thermo_style custom step temp ke pe etotal press

#####
#
#Número de pasos de simulación
#
#####

timestep 0.0001      # Reducimos el paso del tiempo

restart 2000 restart.dat
run 200000

```

2. Equilibrio:

Scripts para llevar a cabo una batería de simulaciones para la obtención de la rama sólida y la líquida:

Batería_p_rama_sol:

```

#####
#
# Script para llevar a cabo una batería de simulaciones de presión
# creciente
#
#####

# Declaración de variables de tamaño de run

variable temperature equal 0.2          # Ajustamos la temperatura a
un nivel bajo                          # para asegurarnos que este en estado
sólido

variable run_length equal 200000
variable restart_length equal ${run_length}
variable output_length equal 5000

#####

```

```

# Listado de presiones crecientes para medir densidades

variable pressure index 2.00 2.25 2.50 2.75 3.00 3.25 3.50 3.75 4.00

# Empezamos el bucle
# Presiones crecientes --> estado sólido

label loop_high

# Lectura de la configuración inicial

clear

read_restart restart.dat.${run_length}

# Establecemos parámetros de simulación

reset_timestep 0
timestep 0.001

# Condiciones de presión, temperatura y energía

fix nve_int all nve
fix thermostat all langevin ${temperature} ${temperature} 0.1 1530917
fix barostat all press/berendsen iso ${pressure} ${pressure} 0.5

# Promedios para la densidad

variable dens equal atoms/vol

fix Tav all ave/time 50 200 10000 c_thermo_temp file thermoTav
fix Pav all ave/time 50 200 10000 c_thermo_press file thermoPav
fix Eav all ave/time 50 200 10000 c_thermo_pe file thermoEav
fix Vav all ave/time 50 200 10000 v_dens file thermoVav

# Lanzamos simulación de producción para la presión actual

thermo ${output_length}
restart ${restart_length} restart.dat

run ${run_length}

# Guardar los resultados

shell mkdir rama_solid_high/p${pressure}
shell cp restart.dat.${run_length} rama_solid_high/p${pressure}
shell cp thermo* rama_solid_high/p${pressure}

# Pasar al siguiente valor de la presión

next pressure
jump SELF loop_high

```

Bateria_p_rama_liq:

```
#####
```

```

#
# Script para llevar a cabo una batería de simulaciones de presión
creciente
# RAMA LÍQUIDA
#
#####

# Declaración de variables de tamaño de run

variable temperature equal 0.2          # temperatura inicial

variable temperature_liquid equal 1.5   # Ajustamos a una temperatura
alta para que funda el sólido

variable run_length equal 200000
variable restart_length equal ${run_length}
variable output_length equal 5000

#####

# Listado de presiones crecientes para medir densidades

variable pressure index 2.00 2.25 2.50 2.75 3.00 3.25 3.50 3.75 4.00

# Simulación a Presiones crecientes --> estado líquido

label loop_high_liquid

# Lectura de la configuración inicial

clear
read_restart restart_liquido_equilibrado.dat.${run_length}

# Establecemos parámetros de simulación

reset_timestep 0
timestep 0.001

# Condiciones de presión, temperatura y energía

fix nve_int all nve
fix thermostat all langevin ${temperature} ${temperature} 0.1 1530917
fix barostat all press/berendsen iso ${pressure} ${pressure} 0.5

# Promedios para la densidad

variable dens equal atoms/vol

fix Tav all ave/time 50 200 10000 c_thermo_temp file thermoTav
fix Pav all ave/time 50 200 10000 c_thermo_press file thermoPav
fix Eav all ave/time 50 200 10000 c_thermo_pe file thermoEav
fix Vav all ave/time 50 200 10000 v_dens file thermoVav

# Lanzamos simulación de producción para la presión actual

thermo ${output_length}
restart ${restart_length} restart_liquido.dat

```

```

run ${run_length}

# Guardar los resultados

shell mkdir rama_liquida_high/p${pressure}
shell cp restart_liquido.dat.${run_length}
rama_liquida_high/p${pressure}
shell cp thermo* rama_liquida_high/p${pressure}

# Pasar al siguiente valor de la presión

next pressure
jump SELF loop_high_liquid

```

3. Producción:

Los siguientes scripts es el estudio de la coexistencia sólido-líquido en ausencia de gravedad externa y con diferentes intensidades de gravedad.

Coex_sol-liq_sin_g:

```

variable run_length equal 400000
variable output_length equal ${run_length}/2

variable temperature equal 0.2

read_restart init.file.10000

reset_timestep 0

fix nve_int all nve
fix thermostat all langevin ${temperature} ${temperature} 0.1 1530917

timestep 0.001

dump conf_output all xyz ${run_length} final.xyz

restart ${output_length} init.file

#compute Tinst all temp
#compute Pinst all pressure
#compute Einst all pe
#fix Tav all ave/time 100 10 1000 v_Tinst
#fix Pav all ave/time 100 10 1000 v_Pinst
#fix Eav all ave/time 100 10 1000 v_Einst

variable dens equal atoms/vol
#compute mydens all dens

fix Tav all ave/time 100 5 1000 c_thermo_temp file thermoTav
fix Pav all ave/time 100 5 1000 c_thermo_press file thermoPav
fix Eav all ave/time 100 5 1000 c_thermo_pe file thermoEav
fix Vav all ave/time 100 5 1000 v_dens file thermoDav

fix Pavxx all ave/time 100 5 1000 c_thermo_press[1] file thermoPxx
fix Pavyy all ave/time 100 5 1000 c_thermo_press[2] file thermoPyy
fix Pavzz all ave/time 100 5 1000 c_thermo_press[3] file thermoPzz

```

```

# size of chunks to average

variable Nevery equal 100
variable nchunk equal ${run_length}/${Nevery}

#compute density profile

compute densprof all chunk/atom bin/1d z lower 0.1 units box
fix densprof1 all ave/chunk ${Nevery} ${nchunk} ${run_length} densprof
density/mass ave running overwrite file profile.dat

#compute pressure profile cartesian

compute pcart all stress/cartesian z 0.1 NULL 0
fix presprof1 all ave/time ${Nevery} ${nchunk} ${run_length} c_pcart[*]
file dump_pcart.out mode vector

#compute pressure profile mop

compute pmop all stress/mop/profile z 1.5 0.1 total
fix presprof2 all ave/time ${Nevery} ${nchunk} ${run_length} c_pmop[*]
file dump_pmop.out mode vector

thermo 5000

run ${run_length}

```

Coex_sol-liq_con_g:

```

variable run_length equal 1000000

variable output_length equal ${run_length}/2

variable temperature equal 0.2

variable g_field equal 0.10 # Ajustar el varlor de la gravedad

variable rhoc equal 0.867

variable lc equal 1.6647

# Dimensiones del sólido

variable nx equal 10

variable ny equal 10

variable nz equal 10

variable Lx equal ${nx}*${lc}

variable Ly equal ${ny}*${lc}

variable Lzsol equal ${nz}*${lc}

# Dimensiones del líquido

```

```

variable rho1 equal 0.795

variable Nliq equal 4000

variable Lzliq equal  $\frac{\{Nliq\}}{\{\rho1\}*\{Lx\}*\{Ly\}}+2.0$ 

# variable Lzfill equal  $\frac{\{Lzsol\}+\{Nliq\}}{\{\rho1\}*\{Lx\}*\{Ly\}}$ 

variable Lz equal  $\{Lzsol\}+\{Lzliq\}$ 

#####
#####

read_restart init.file.1

reset_timestep 0

# Definir región rígida en la parte inferior

variable c equal 1.6647 # Define la longitud de la
celdilla unidad
region rigid_region block 0  $\{Lx\}$  0  $\{Ly\}$  0  $\{c\}$  units box
group rigid region rigid_region

# Definir región mobile (todo excepto la parte rígida)

region mobile_region block 0  $\{Lx\}$  0  $\{Ly\}$   $\{c\}$   $\{Lz\}$  units box
group mobile subtract all rigid

# Aplicar gravedad solo a la región mobile

fix gravity mobile gravity  $\{g\_field\}$  vector 0 0 -1

# Dinámica solo en mobile

fix nve_int mobile nve
fix thermostat mobile langevin  $\{temperature\}$   $\{temperature\}$  0.1
1530917

timestep 0.001

dump conf_output all xyz  $\{run\_length\}$  final.xyz

restart  $\{output\_length\}$  init.file

#compute Tinst all temp
#compute Pinst all pressure
#compute Einst all pe
#fix Tav all ave/time 100 10 1000 v_Tinst
#fix Pav all ave/time 100 10 1000 v_Pinst
#fix Eav all ave/time 100 10 1000 v_Einst

variable dens equal atoms/vol
#compute mydens all dens

```

```

fix Tav all ave/time 100 5 1000 c_thermo_temp file thermoTav
fix Pav all ave/time 100 5 1000 c_thermo_press file thermoPav
fix Eav all ave/time 100 5 1000 c_thermo_pe file thermoEav
fix Vav all ave/time 100 5 1000 v_dens file thermoDav

fix Pavxx all ave/time 100 5 1000 c_thermo_press[1] file thermoPxx
fix Pavyy all ave/time 100 5 1000 c_thermo_press[2] file thermoPyy
fix Pavzz all ave/time 100 5 1000 c_thermo_press[3] file thermoPzz

# size of chunks to average

variable Nevery equal 100
variable nchunk equal ${run_length}/${Nevery}

#compute density profile (solo en mobile)

compute densprof mobile chunk/atom bin/1d z lower 0.1 units box
fix densprof1 mobile ave/chunk ${Nevery} ${nchunk} ${run_length}
densprof density/mass ave running overwrite file profile.dat

#compute pressure profile cartesian (solo en mobile)

compute pcart mobile stress/cartesian z 0.1 NULL 0
fix presprof1 mobile ave/time ${Nevery} ${nchunk} ${run_length}
c_pcart[*] file dump_pcart.out mode vector

#compute pressure profile mop (solo en mobile)

compute pmop mobile stress/mop/profile z 1.5 0.1 total
fix presprof2 mobile ave/time ${Nevery} ${nchunk} ${run_length}
c_pmop[*] file dump_pmop.out mode vector

thermo 5000

run ${run_length}

```