



Universidad
Internacional
de Andalucía

TÍTULO

**SIMULACIÓN MOLECULAR DE MODELOS SENCILLOS DE
PARTÍCULAS CON UNA CORONA BLANDA**

AUTOR

Ismael Rodríguez Rodríguez

Esta edición electrónica ha sido realizada en 2025

Directora	Dra. Eva González Noya
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía; Universidad de Huelva
Curso	<i>Máster Universitario en Simulación Molecular (2023/24)</i>
©	Ismael Rodríguez Rodríguez
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2024



Universidad
Internacional
de Andalucía

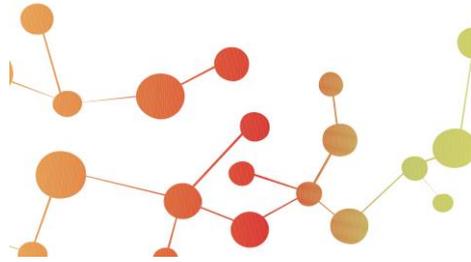


**Atribución-NoComercial-SinDerivadas
4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0)**

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>



SIMULACIÓN MOLECULAR DE MODELOS SENCILLOS DE PARTÍCULAS CON UNA CORONA BLANDA

ISMAEL RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ

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

07/24

Directores:

Eva González Noya

Resumen

En el presente Trabajo de Fin de Máster (TFM) se detalla la implementación de un modelo continuo del potencial Hard-Core Square-Shoulder (HCSS) en simulación molecular de Dinámica Molecular Clásica, con el objetivo de abrir una nueva puerta en la línea de investigación relacionada con el estudio de sistemas químicos donde puedan diferenciarse un núcleo duro (core) y una zona corona blanda, con interacción puramente repulsiva, p. ej., los sistemas que forman micelas o polímeros de bloques. Se presenta una comparación de algunas propiedades termodinámicas, estructurales y dinámicas obtenidas, así como la determinación de ecuaciones de estado, en este trabajo con varios autores. Concretamente, las propiedades dinámicas y estructurales determinadas son la viscosidad, el coeficiente de difusión, la función de distribución radial y el número de coordinación en la corona blanda. Se concluyó que los resultados obtenidos de la función de distribución radial y número de coordinación concordaban con resultados de la literatura. El coeficiente de difusión y la viscosidad muestran el comportamiento esperado; el coeficiente de difusión disminuye al aumentar la densidad y la temperatura, mientras que la viscosidad aumenta. A alta densidad y baja temperatura, las propiedades termodinámicas y dinámicas podrían ser consistentes con los de un estado vítreo, aunque se necesitaría un estudio más profundo para confirmar esta observación.

Palabras clave: potencial continuo, partículas con corona blanda, Hard-Core Square-Shoulder, HCSS, isotermas, coeficiente de difusión, viscosidad, número de coordinación, función de distribución radial.

Abstract

This Master's Thesis (TFM) details the implementation of a continuum model of the Hard-Core Square-Shoulder (HCSS) potential in molecular simulation of Classical Molecular Dynamics, with the aim of opening a new door in the line of research related to the study of chemical systems where a hard core and a soft corona zone with purely repulsive interaction can be differentiated, e.g., systems that form micelles or block polymers. A comparison of some thermodynamic, structural and dynamic properties obtained, as well as the determination of equations of state, in this work with several authors is presented. Specifically, the dynamic and structural properties determined are viscosity, diffusion coefficient, radial distribution function and coordination number in the soft corona. It was concluded that the results obtained for the radial distribution function and coordination number agreed with literature results. The diffusion coefficient and viscosity show the expected behaviour; the diffusion coefficient decreases with increasing density and temperature, while the viscosity increases. At high density and low temperature, the thermodynamic and dynamic properties could be consistent with those of a glassy state, although further study would be needed to confirm this observation.

Keywords: continuous potential, soft corona, Hard-Core Square-Shoulder, HCSS, isotherms, diffusion coefficient, viscosity, coordination number, radial distribution function.

Tabla de contenido

1. Introducción	1
1.1. Estado del arte del problema	1
1.2. Objetivos	3
2. Materiales y Métodos	5
2.1. Recursos	5
2.1.1. Características generales de LAMMPS en las simulaciones	5
2.2. Metodología 1. Adaptación del modelo discontinuo al continuo.	7
2.2.1. Potencial <i>Hard-Core Square-Shoulder</i> discontinuo y continuo	7
2.2.2. Caracterización y programación del potencial. Selección de Δx^* y Δt^*	8
2.3. Metodología 2. Aplicación del potencial continuo <i>Hard-Core Square-Shoulder</i>	10
2.3.1. Cálculo de propiedades termodinámicas	10
2.3.2. Cálculo de propiedades estructurales y dinámicas	12
3. Resultados y discusión	15
3.1. Elección del paso de tiempo, Δt^* , y del incremento de la distancia, Δx^* , utilizado en la tabulación del potencial.	15
3.2. Propiedades termodinámicas	19
3.2.1. Potencial HCSS continuo con alcance $\lambda^* = 1.15$	19
3.2.2. Potencial HCSS continuo con alcance $\lambda^* = 1.75$	21
3.3. Propiedades estructurales y dinámicas	24
3.3.1. Función de distribución radial y número de coordinación.	24
3.3.2. Viscosidad	30
3.3.3. Coeficiente de difusión de la caja de simulación	34
3.3.3.1. Coeficiente de difusión en el sistema macroscópico	36
4. Conclusiones	41
Referencias	43
ANEXOS	47
Anexo I. Código tabulación potencial y fuerza HCSS. Fortran90	47
Anexo II. Código LAMMPS (NVE). Ejemplo para $\Delta x^* = 0.0005$, $\Delta t^* = 0.0001$, $\lambda^* = 1.15$	50
Anexo III. Código LAMMPS (NpT). Ejemplo para $p^* = 1.53$ y $T^* = 4.0$	52

Anexo IV. Código LAMMPS (NVT). Ejemplo para $\rho^* = 0.10$ y $T^* = 2.0$ _____	54
Anexo V. Código promedio de bloques. Fortran90 _____	56
Anexo VI. Implementación del cálculo de $g(r)$, coeficiente de difusión y viscosidad en LAMMPS _____	59
Anexo VII. Método del trapecio para cálculo de número de coordinación. Fortran90 _____	61
Anexo VIII. Código de reducción de ruido del desplazamiento cuadrático medio. Fortran77 _____	63
Anexo IX. Tablas de resultados _____	66
Anexo X. Fórmulas unidades reducidas _____	70

Figuras

Figura 1. a) Potencial de esfera dura (HS); b) Potencial de pozo cuadrado (SW); c) Potencial repulsivo de esfera blanda d) Potencial de esfera blanda con repulsión más pronunciada (Allen & Tildesley, 2017a, p. 9).....	1
Figura 2. a) Ilustración de dos pares de partículas (azules) con sus alcances de interacción (rosas), a una distancia σ (arriba, con $U = \epsilon$), y $\sigma + \delta$ (abajo, con $U = 0$); b) Gráfica del potencial de interacción (Gabriëlse et al., 2017)	2
Figura 3. Potencial de pozo cuadrado, (SW) y sus versiones continuas (Zerón et al., 2018)	3
Figura 4. Potencial de hombro cuadrado, (HCSS) y sus versiones continuas (Zerón et al., 2018).....	3
Figura 5. Evolución de la energía total utilizando un potencial tabulado con $\Delta x^* = 0.0005$ para distintos pasos de tiempo. Potencial con alcance $\lambda^* = 1.15$ en el colectivo NVE a $\rho^* = 0.1$ y velocidades iniciales correspondientes a $T^* = 2.0$	15
Figura 6. Evolución de la energía total utilizando un potencial tabulado con $\Delta x^* = 0.001$ para distintos pasos de tiempo. Potencial con alcance $\lambda^* = 1.15$ en el colectivo NVE a $\rho^* = 0.1$ y velocidades iniciales correspondientes a $T^* = 2.0$	15
Figura 7. Evolución de la energía total de un potencial tabulado con $\Delta x^* = 0.005$. Potencial con alcance $\lambda^* = 1.15$ en el colectivo NVE a $\rho^* = 0.1$ y velocidades iniciales correspondientes a $T^* = 2.0$	16
Figura 8. Evolución de la energía total utilizando un potencial tabulado con $\Delta x^* = 0.0005$ para distintos pasos de tiempo. Potencial con alcance $\lambda^* = 1.75$ en el colectivo NVE a $\rho^* = 0.1$ y velocidades iniciales correspondientes a $T^* = 2.0$	17
Figura 9. Evolución de la energía total utilizando un potencial tabulado con $\Delta x^* = 0.001$ para distintos pasos de tiempo. Potencial con alcance $\lambda^* = 1.75$ en el colectivo NVE a $\rho^* = 0.1$ y velocidades iniciales correspondientes a $T^* = 2.0$	17

Figura 10. Evolución de la energía total de un potencial tabulado con $\Delta x^* = 0.005$ para distintos pasos de tiempo. Potencial con alcance $\lambda^* = 1.75$ en el colectivo NVE a $\rho^* = 0.1$ y velocidades iniciales correspondientes a $T^* = 2.0$	18
Figura 11. Relación presión-temperatura a distintas densidades para el potencial con alcance $\lambda^* = 1.15$ y $T^* = 4.0$, junto a sus errores asociados	19
Figura 12. Evolución de la presión a distintas densidades para $\lambda^* = 1.15$ y $T^* = 4.0$, junto a sus errores asociados.....	20
Figura 13. Evolución de la energía potencial por partícula a distintas densidades para $\lambda^* = 1.15$ y $T^* = 4.0$, junto a sus errores asociados	20
Figura 14. Evolución del factor de compresibilidad a distintas densidades para $\lambda^* = 1.15$ y $T^* = 4.0$, junto con los errores asociados a la presión y temperatura	21
Figura 15. Relación presión-temperatura a distintas densidades con alcance $\lambda^* = 1.75$ y a varias temperaturas, junto a sus errores asociados. Las series etiquetadas como “red” se corresponden a una configuración inicial en red y las etiquetadas como “líquido” a una configuración inicial líquida	22
Figura 16. Evolución de la presión a distintas densidades para $\lambda^* = 1.75$ y a varias temperaturas, junto a sus errores asociados.....	22
Figura 17. Evolución de la energía potencial a distintas densidades para $\lambda^* = 1.75$ y a varias temperaturas, junto a sus errores asociados	23
Figura 18. Evolución del factor de compresibilidad a distintas densidades para $\lambda^* = 1.75$ y a varias temperaturas, junto con los errores asociados.....	24
Figura 19. Función de distribución radial para $T^* = 0.5$ y $\lambda^* = 1.75$ a distintas densidades	25
Figura 20. Función de distribución radial para $T^* = 1.0$ y $\lambda^* = 1.75$ a distintas densidades	25
Figura 21. Función de distribución radial para $T^* = 2.0$ y $\lambda^* = 1.75$ a distintas densidades	25
Figura 22. Función de distribución radial para $\rho^* = 0.50$ y $\lambda^* = 1.75$, a varias temperaturas	27
Figura 23. Función de distribución radial para $\rho^* = 0.10$ y $\lambda^* = 1.75$, a varias temperaturas	27
Figura 24. Función de distribución radial para $\rho^* = 0.93$ y $\lambda^* = 1.75$, a varias temperaturas	27
Figura 25. Número de coordinación en la corona blanda a distintas densidades, para $\lambda^* = 1.75$ y a varias temperaturas	29
Figura 26. Comparativa del número de coordinación y la energía potencial por partícula en las isotermas, para $\lambda^* = 1.75$	29
Figura 27. Función de autocorrelación evaluada a distintas densidades promediando ρ_{xy} , ρ_{xz} y ρ_{yz} para $T^* = 0.5$ y $\lambda^* = 1.75$	31
Figura 28. Función de autocorrelación evaluada a distintas densidades promediando ρ_{xy} , ρ_{xz} y ρ_{yz} para $T^* = 1.0$ y $\lambda^* = 1.75$	31

Figura 29. Función de autocorrelación evaluada a distintas densidades promediando ρ_{xy} , ρ_{xz} y ρ_{yz} para $T^* = 2.0$ y $\lambda^* = 1.75$	31
Figura 30. Viscosidad calculada a distintas densidades a partir del promedio de ρ_{xy} , ρ_{xz} y ρ_{yz} para $\lambda^* = 1.75$ y.....	32
Figura 31. Relación viscosidad - temperatura en escala logarítmica calculada a partir del promedio de ρ_{xy} , ρ_{xz} y ρ_{yz} para $\lambda^* = 1.75$	32
Figura 32. Viscosidad calculada a distintas densidades promediando las componentes ρ_{xy} , ρ_{xz} , ρ_{yz} , $(\rho_{xx} - \rho_{yy}) / 2$, $(\rho_{yy} - \rho_{zz}) / 2$ para $\lambda^* = 1.75$ y a	33
Figura 33. Viscosidad en escala logarítmica calculada a distintas densidades promediando ρ_{xy} , ρ_{xz} , ρ_{yz} (3 componentes) y ρ_{xy} , ρ_{xz} , ρ_{yz} , $(\rho_{xx} - \rho_{yy}) / 2$, $(\rho_{yy} - \rho_{zz}) / 2$ (5 componentes) para $\lambda^* = 1.75$	34
Figura 34. Evolución de MSD a distintas densidades para $N = 686$, $T^* = 0.5$ y $\lambda^* = 1.75$	35
Figura 35. Evolución de MSD a distintas densidades para $N = 686$, $T^* = 1.0$ y $\lambda^* = 1.75$	35
Figura 36. Evolución de MSD a distintas densidades para $N = 686$, $T^* = 2.0$ y $\lambda^* = 1.75$	35
Figura 37. Coeficiente de difusión a distintas densidades para $N = 686$, $\lambda^* = 1.75$ y varias isotermas	36
Figura 38. Coeficiente de difusión en escala logarítmica a distintas densidades para $N = 686$, $\lambda^* = 1.75$ y varias isotermas	36
Figura 39. Viscosidad en función de N para $\rho^* = 0.1$, $T^* = 0.5$ y $\lambda^* = 1.75$	37
Figura 40. Desplazamiento cuadrático medio en función de N para $\rho^* = 0.1$, $T^* = 0.5$ y $\lambda^* = 1.75$	38
Figura 41. Comparativa valores D_{pbc}^* y D^* para $N = 128, 686, 1458$ y $\lambda^* = 1.75$	38
Figura 42. Extrapolación de D^* para $T^* = 0.5$, $\rho^* = 0.1$ y $\lambda^* = 1.75$	39
Figura 43. Diferencias en la corrección de D_{pbc}^* , en dos estados termodinámicos, para $N = 128, 686, 1458$ y $\lambda^* = 1.75$	40

Tablas

Tabla 1. Unidades reales (LAMMPS Development Team, 2024).....	6
Tabla 2. Parámetros del potencial continuo HCSS	8
Tabla 3. Radio de corte, r_{cut} . Todas las magnitudes están expresadas en unidades reducidas	9
Tabla 4. Unidades de distancia, energía y masa adoptados en este trabajo. Se toma como unidad de distancia el diámetro de los núcleos de las partículas y la unidad de energía como la altura del hombro del potencial.	9
Tabla 5. Estado termodinámico para el estudio de Δx^* y Δt^* , en unidades reducidas .	9
Tabla 6. Pasos de tiempo en unidades reales y reducidas	9
Tabla 7. Estados termodinámicos simulados en el colectivo N_{pT} . $\lambda^* = 1.15$	11
Tabla 8. Estados termodinámicos simulados en el colectivo N_{VT} . $\lambda^* = 1.75$	11

Tabla 9. Propiedades termodinámicas para $T^* = 4.0$ y $\lambda^* = 1.15$	66
Tabla 10. Propiedades termodinámicas para $T^* = 2.0$ y $\lambda^* = 1.75$	66
Tabla 11. Propiedades termodinámicas para $T^* = 1.0$ y $\lambda^* = 1.75$	67
Tabla 12. Propiedades termodinámicas para $T^* = 0.5$ y $\lambda^* = 1.75$	67
Tabla 13. Número de coordinación para $\lambda^* = 1.75$	67
Tabla 14. Viscosidad para $\lambda^* = 1.75$ a partir de p_{xy} , p_{xz} , p_{yz}	68
Tabla 15. Viscosidad para $\lambda^* = 1.75$ a partir de p_{xy} , p_{xz} , p_{yz} , $(p_{xx}-p_{yy}) / 2$, $(p_{yy}-p_{zz}) / 2$	68
Tabla 16. Viscosidad para $T^* = 0.5$ y $\lambda^* = 1.75$ en varios tamaños de sistema a partir de p_{xy} , p_{xz} , p_{yz} , $(p_{xx}-p_{yy}) / 2$, $(p_{yy}-p_{zz}) / 2$	68
Tabla 17. Coeficiente de difusión en las cajas de simulación para $\lambda^* = 1.75$	68
Tabla 18. Coeficiente de difusión en varios tamaños de caja de simulación y en estado macroscópico para $T^* = 0.5$, $\rho^* = 0.1$ y $\lambda^* = 1.75$	68
Tabla 19. Coeficiente de difusión en distintos tamaños de caja de simulación para $\lambda^* = 1.75$	69

1. Introducción

1.1. Estado del arte del problema

La simulación molecular es una técnica computacional cuyo uso se ha disparado desde sus comienzos en el siglo XX. Las aplicaciones de este método proliferaron por la necesidad de observar el comportamiento de las moléculas a nivel microscópico, en breves intervalos de tiempo (Pérez, 2014). Las dos técnicas convencionales que permiten realizar este tipo de simulaciones son, las ya extensamente usadas, Dinámica Molecular (Alder & Wainwright, 1957) y Monte Carlo (Metropolis et al., 1953).

Los resultados que se obtienen de estas simulaciones, independientemente del método seleccionado, vienen determinadas por el modelo de potencial elegido. Existe un amplio abanico de modelos de potenciales que se han ido desarrollando conforme se necesitaban resolver ciertos problemas con propósitos de investigación general (Allen & Tildesley, 2017a). La Figura 1 recoge los primeros potenciales esféricos que se modelizaron, denominados así por representar átomos o moléculas que poseen una simetría esférica.

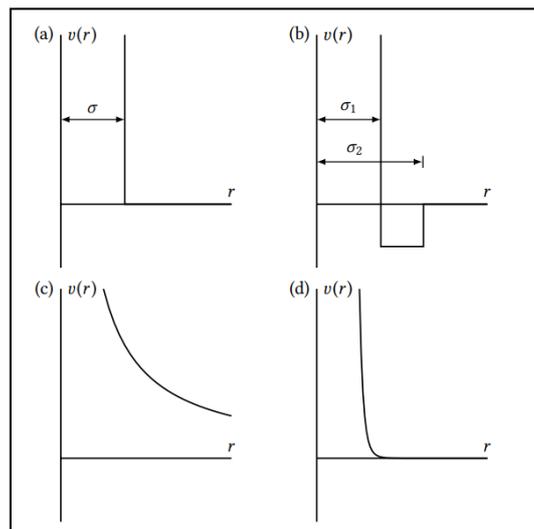


Figura 1. a) Potencial de esfera dura (HS); b) Potencial de pozo cuadrado (SW); c) Potencial repulsivo de esfera blanda d) Potencial de esfera blanda con repulsión más pronunciada (Allen & Tildesley, 2017a, p. 9)

En este trabajo nos centraremos en un potencial muy simple, similar al potencial de pozo cuadrado, pero que se diferencia de este en que el núcleo duro está rodeado por una región repulsiva en lugar de una región atractiva. El modelo en cuestión es el conocido potencial de hombro cuadrado, HCSS, por sus siglas en inglés (*Hard-Core Square-Shoulder*). El interés en este potencial radica en que representa de forma simplificada especies químicas específicas, tales como las micelas o los polímeros de bloque, que posean un núcleo duro, representado por una esfera de diámetro σ , y una

corona blanda, que rodea al núcleo duro, de ancho δ^1 . La Figura 2 muestra una representación gráfica de este tipo de especies.

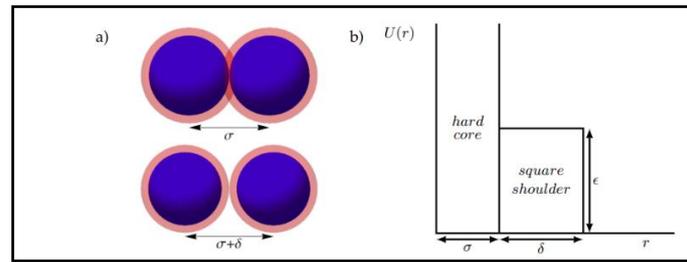


Figura 2. a) Ilustración de dos pares de partículas (azules) con sus alcances de interacción (rosas), a una distancia σ (arriba, con $U = \epsilon$), y $\sigma + \delta$ (abajo, con $U = 0$); b) Gráfica del potencial de interacción (Gabriëlse et al., 2017)

Este potencial HCSS, a pesar de ser un modelo sencillo, muestra un comportamiento muy complejo; presenta transiciones de fase sólido-sólido isoestructurales (Fomin et al., 2008; Gabriëlse et al., 2017, Pauschenwein et al., 2008; Rascón et al., 1997), posibilidad de varias transiciones vítreas (Sperl et al., 2010) y comportamientos anómalos en la difusión de partículas para ciertos valores de λ (Fomin et al., 2008).

El uso de potenciales discontinuos, como el ya descrito, para estudiar determinados sistemas está muy extendido, ya que son adecuados para el desarrollo de teorías. No obstante, los algoritmos fundamentales, como el de Verlet, que utilizan los programas de Dinámica Molecular dependen explícitamente de la fuerza, por lo que surgen problemas en su cálculo en las regiones donde existe una discontinuidad en el potencial (Sandoval-Puentes et al., 2022). Esto condujo a la introducción de modelos continuos de los potenciales discontinuos para poder evitar los problemas provenientes de la discontinuidad.

En este sentido, Zerón et al. (2018) describieron una versión continua del potencial de pozo cuadrado, mediante la introducción de parámetros; lograron suavizar dicho potencial y estudiaron la variación de la suavización en función de los parámetros (Figura 3).

¹ Algunos autores denominan comúnmente el tamaño de la partícula total $\sigma + \delta$ como λ .

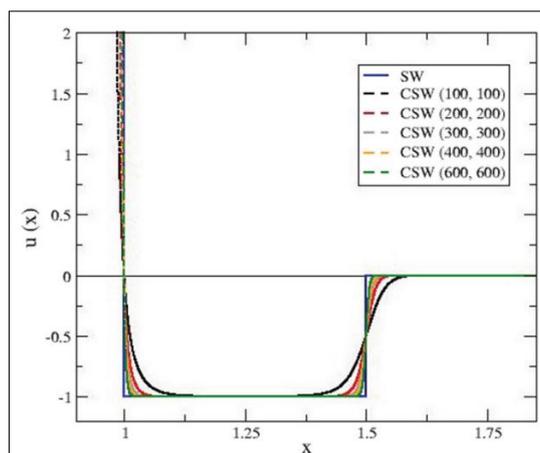


Figura 3. Potencial de pozo cuadrado, (SW) y sus versiones continuas (Zerón et al., 2018)

En el mismo artículo de Zerón, se presenta un par de versiones continuas del potencial HCSS.

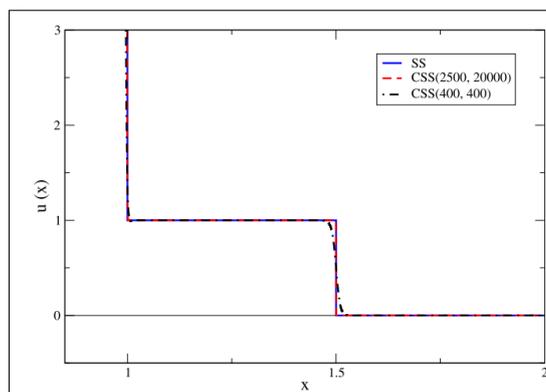


Figura 4. Potencial de hombro cuadrado, (HCSS) y sus versiones continuas (Zerón et al., 2018)

1.2. Objetivos

La finalidad de este TFM consiste en la utilización de la versión continua del potencial *Hard-Core Square-Shoulder* en simulaciones mediante Dinámica Molecular Clásica y uso de la paquetería de LAMMPS, recogiendo los resultados de interés y comparándolos con la correspondiente literatura. Esta labor se puede resumir en los objetivos que se describen a continuación:

- 1) **Implementación del potencial *Continuous Hard-Core Square-Shoulder*.** Según la paquetería que se utilice para realizar las simulaciones, se deberá de tabular manualmente el potencial objeto de estudio. En nuestro caso, LAMMPS no posee el potencial en cuestión, por lo que se preparó un programa que lo calculase para posteriormente aplicarlo en las simulaciones.
- 2) **Optimización de parámetros de simulación.** Una de las tareas previas a lanzar simulaciones para obtener resultados consiste en seleccionar un adecuado paso de tiempo, Δt^* , y el incremento de la distancia, Δx^* , utilizado

para tabular el potencial. Es de vital importancia escoger un apropiado valor de Δt^* y Δx^* , pues influyen en la estabilidad de las simulaciones. Una acertada elección de estos parámetros garantiza una correcta implementación del potencial.

- 3) **Reproducción de propiedades termodinámicas.** Una vez seleccionados los parámetros de la simulación, se realizaron simulaciones de la fase fluida para varias isothermas, barriendo todo el intervalo de densidades desde cero a cerca de la transición al sólido. En aquellos casos en los que existen resultados previos, se comparó con la literatura. Esto permite verificar que se implementó correctamente el potencial en LAMMPS, así como obtener una estimación de las diferencias entre el potencial suavizado y el discontinuo.
- 4) **Estudio de propiedades estructurales y dinámicas.** Para completar este estudio, se analizaron determinadas propiedades del fluido que pueden ser de interés en otros trabajos relacionados con este potencial. Por ello, se optó por examinar la distribución radial, el coeficiente de difusión y la viscosidad, para distintos valores de temperatura y densidad.

2. Materiales y Métodos

2.1. Recursos

Para poner en marcha las simulaciones y analizar posteriormente los resultados, se han empleado diversas herramientas computacionales y físicas que se describen a continuación:

- 1) **Clúster Ladon.** Es un clúster de computación paralela de alto rendimiento que pertenece al Instituto de Química-Física Blas Cabrera del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Los componentes *hardware* que constituyen su arquitectura son 33 nodos, sumando un total de 776 procesadores, 2TB de RAM-CPU, 21 GPUs y 24 TB de almacenamiento en red. La cantidad de usuarios registrados no excede de 40 (CSIC, s.f.).
- 2) **Lenguaje de programación.** Con el objetivo de preparar, analizar y modificar datos procedentes de las simulaciones, se valió de las utilidades que facilita el lenguaje Fortran (*Formula Translation*). La elección de este programa se debe a su aplicación específica en el ámbito científico y a su notable eficiencia en el tratamiento de datos matemáticos. De todas las versiones disponibles, las utilizadas en este trabajo son las correspondientes a Fortran 77 y 90.
- 3) **Paquete de simulación.** El uso de paqueterías es una herramienta altamente útil que permite preparar las simulaciones de una forma más directa, simplificada y significativamente más eficiente que usando códigos caseros. Para este trabajo, se ha escogido el código de dinámica molecular clásica LAMMPS, denominado así por sus siglas en inglés, *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*. Esta paquetería posibilita estudiar simulaciones de diversos sistemas químicos, ya sea a escala atómica, meso o continua (Thompson et al., 2022).
- 4) **G3data y grace.** Son herramientas bastante ventajosas que permiten leer las coordenadas de los puntos de una gráfica que no estén tabuladas, y realizar representaciones gráficas de puntos tabulados, respectivamente.

2.1.1. Características generales de LAMMPS en las simulaciones

De los recursos mencionados en el apartado anterior, la paquetería de simulación toma el papel más importante en cuanto a la preparación de las simulaciones se refiere. En este apartado, se describen en detalle las características generales de LAMMPS en las simulaciones realizadas en este trabajo (LAMMPS Development Team, 2024).

- **Unidades reales.** LAMMPS permite seleccionar diversos formatos de unidades, siendo la más común las unidades reducidas en el caso de modelos de potencial muy sencillos, pues los potenciales simplificados de esta índole suelen publicarse en este tipo de unidades. No obstante, si el potencial utilizado es tabulado, la paquetería solamente posibilita utilizar las unidades en formato

real. La Tabla 1 recopila las unidades que toman las magnitudes en dicho formato.

Tabla 1. Unidades reales (LAMMPS Development Team, 2024)

Magnitud	Unidades
Masa	g mol ⁻¹
Distancia	Å
Tiempo	fs
Energía	kcal mol ⁻¹
Fuerza	kcal mol ⁻¹ Å ⁻¹
Temperatura	K
Presión	atm
Densidad	g cm ⁻³
Viscosidad	P

- **Radio de corte.** Para reducir el costo computacional del cálculo de las energías y fuerzas de interacción, se establece una distancia límite hasta la cual se calcula la interacción de las partículas. En este estudio, el radio de corte depende de la tabulación del potencial, siendo siempre el último valor tabulado. En apartados posteriores, se especificará el valor del radio de corte en función de las características de la simulación.
- **Termostato y barostato.** En los casos donde se pretendía establecer la temperatura constante, se utilizó el termostato de Nosé-Hoover, ya que genera el colectivo de interés (colectivo canónico) y además es el termostato por defecto de LAMMPS. Para que la temperatura se mantenga constante, el termostato debe aplicarse con una apropiada frecuencia que no suponga un costo computacional considerable, y que permita alcanzar el valor de temperatura deseado.
Para las simulaciones donde se debía de mantener la presión constante, se utilizó el barostato de Nosé-Hoover y, análogamente al termostato, debe aplicarse con una frecuencia adecuada.
- **Condiciones de contorno periódicas (PBC).** Con el fin de estudiar las propiedades de los sistemas macroscópicos, esta técnica considera únicamente un volumen pequeño que se reproduce de forma infinita en las tres dimensiones del espacio, de modo que se comporta como el sistema macroscópico. Puesto que las interacciones se anulan a distancias mayores que el radio de corte, solo es necesario calcular las interacciones de cada partícula con la imagen más cercana de las partículas vecinas (convención de imagen mínima), reduciendo el tiempo computacional necesario. Por consiguiente, es indispensable el uso de esta técnica para asegurar una buena optimización en las simulaciones, las cuales se han realizado en 3D para este trabajo.
- **Algoritmos de integración de movimiento.** LAMMPS utiliza varios algoritmos para integrar las ecuaciones de movimiento de las partículas en las simulaciones. Algunos de ellos es el algoritmo de *Velocity-Verlet*.

- **Lista de vecinos.** Es un algoritmo especializado en mantener actualizada las partículas vecinas a lo largo de la simulación, cuyo objetivo es reducir el costo computacional de las simulaciones de sistemas con interacciones a largo alcance.

2.2. Metodología 1. Adaptación del modelo discontinuo al continuo.

2.2.1. Potencial *Hard-Core Square-Shoulder* discontinuo y continuo

Como ya se ha incidido anteriormente, implementar el potencial correctamente es una tarea imprescindible para determinar las propiedades del sistema químico bajo estudio. En las Ec. (1) y (2) se presentan las expresiones de los potenciales HCSS (Yuste et al., 2011) y su versión continua² (Zerón et al., 2018), respectivamente, siendo este último el potencial de interés.

$$U_{HCSS}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ \varepsilon & \sigma < r < \lambda^* \sigma \\ 0 & r > \lambda^* \sigma \end{cases} \quad (1)$$

$$U_{CHCSS}(x) = \frac{1}{2} \left(\left(\frac{1}{x} \right)^n - \frac{1 - e^{-m(x-a^*)(x-\lambda^*)}}{1 + e^{-m(x-a^*)(x-\lambda^*)}} + 1 \right) \quad (2)$$

En la Ec. (1) r es la distancia entre dos partículas, ε es la intensidad de interacción entre partículas, σ es el diámetro del núcleo duro de las partículas y λ^* es el alcance del potencial (en unidades reducidas).

La adaptación del modelo discontinuo al modelo continuo se basa en la introducción de funciones de suavizado que dependen de los parámetros, m , n y a^* , que permitan la suavización del potencial. En un sentido físico, estos parámetros corresponden a la regulación de la pendiente del hombro, repulsión y el diámetro del núcleo duro, respectivamente.

Por otro lado, es necesario tabular la fuerza asociada la potencial de interacción, mediante la Ec. (3).

$$F(x) = -\frac{dU(x)}{dx} \quad (3)$$

Como resultado, la expresión de la fuerza se expresa como la Ec. (4)³.

$$F_{CHCSS}(x) = \frac{n}{2} \left(\frac{1}{x} \right)^{n+1} + \frac{m(2x - \lambda^* - a^*)e^{-m(x-a^*)(x-\lambda^*)}}{(1 + e^{-m(x-a^*)(x-\lambda^*)})^2} \quad (4)$$

² La expresión de la Ecuación 2 está en unidades reducidas: $x = r/\sigma$, $U_{CHCSS}(x) = U_{HCSS}(r)/\varepsilon$. Los parámetros a^* y λ^* son adimensionales.

³ La expresión de la Ecuación 4 está en unidades reducidas.

En lo que resta de este trabajo, se han utilizado unidades reducidas, tomando el diámetro del núcleo duro, σ , como unidad de distancia; y la altura del hombro del potencial, ε , como unidad de energía. El resto de las definiciones de las magnitudes se encuentran disponibles en el anexo X.

2.2.2. Caracterización y programación del potencial. Selección de Δx^* y Δt^*

Para llevar a cabo la tabulación, se implementó un programa casero en lenguaje Fortran, disponible en el Anexo I, basado en el código de Zerón et al. (2018). El código genera un archivo donde se evalúa el potencial y la fuerza, comenzando desde un valor $x^* = 0$ hasta una distancia x^* superior al alcance del potencial, para el cual el potencial y la fuerza toman un valor inferior al orden de 10^{-16} .

El incremento de distancia, Δx^* , utilizado para tabular el potencial debe seleccionarse adecuadamente, teniendo en cuenta que, si Δx^* es muy pequeño se requerirá más memoria para guardar los datos. Además, si el incremento de distancia es demasiado grande, se pueden producir errores numéricos de interpolación tanto en el cálculo de potencial como de las fuerzas que realiza LAMMPS en las simulaciones a partir del potencial tabulado.

Además del incremento de distancia, es necesario establecer un valor adecuado el paso de tiempo, Δt^* , que se utiliza para integrar las ecuaciones de movimiento. Si el paso de tiempo es demasiado grande se producirán errores en la integración de las ecuaciones del movimiento que invalidan las simulaciones. Pero, si por el contrario el paso de tiempo es demasiado pequeño, las partículas se moverán muy poco en cada paso de tiempo, lo que ralentizaría mucho el muestreo del espacio configuracional. Normalmente el paso de tiempo se ajusta realizando simulaciones en el colectivo NVE y comprobando si la energía total del sistema (cinética más potencial) se conserva dentro de un 0.1-0.01% de error (Johnson et al., 1993).

Para comprobar qué valores de paso de tiempo (Δt^*) y de incremento de distancia en la tabla del potencial (Δx^*) son adecuados, se ha realizado un estudio, tomando $\Delta x^* = 0.005, 0.001$ y 0.0005 (unidades reducidas), para dos valores del alcance del potencial (todos los parámetros de los potenciales empleados se pueden ver en la Tabla 2), empleando el colectivo microcanónico, NVE, para comprobar si, efectivamente, se conserva la energía total en las simulaciones.

Tabla 2. Parámetros del potencial continuo HCSS

Parámetro	Valor
n	400
m	400
a^*	0.99
λ^*	1.15, 1.75

En cuanto al valor del radio de corte, r_{cut} , se calcula dinámicamente en el programa que genera el potencial tabulado, estableciéndose cuando la fuerza y el potencial son

del orden de 10^{-16} . En la Tabla 3 se recogen los valores que toma r_{cut} para cada λ^* y Δx^* estudiada.

Tabla 3. Radio de corte, r_{cut} . Todas las magnitudes están expresadas en unidades reducidas

Δx^*	r_{cut}	
	$\lambda^* = 1.15$	$\lambda^* = 1.75$
0.0005	1.3835	1.8565
0.001	1.3840	1.8570
0.005	1.3850	1.8600

Para realizar las simulaciones se deben asignar unos valores numéricos a los parámetros del potencial σ y ε , así como a la masa de las partículas, m . Puesto que los resultados son los mismos para cualquier juego de parámetros cuando se representan en unidades reducidas (escalando la distancia por σ y la energía por ε), en este trabajo se han asignado los valores arbitrarios mostrados en la Tabla 4, que simplifican un poco la conversión de unidades reales de LAMMPS a unidades reducidas.

Tabla 4. Unidades de distancia, energía y masa adoptados en este trabajo. Se toma como unidad de distancia el diámetro de los núcleos de las partículas y la unidad de energía como la altura del hombro del potencial.

Parámetros de partícula	
σ	1 Å
ε	1 kcal mol ⁻¹
m	1 g mol ⁻¹

Las características del sistema para el estudio se recogen en la Tabla 5, donde se establecen las condiciones termodinámicas, es decir, la temperatura y densidad, que se mantendrán fijas durante la selección de Δx^* y Δt^* , así como el número de partículas N en la caja de simulación.

Tabla 5. Estado termodinámico para el estudio de Δx^* y Δt^* , en unidades reducidas

Valores del estado termodinámico	
N	686
T^*	2.0
ρ^*	0.1

Por último, la Tabla 6 presenta los valores de Δt^* , en unidades reales y reducidas, para examinar qué elección de Δt^* y Δx^* es la más acertada para las simulaciones.

Tabla 6. Pasos de tiempo en unidades reales y reducidas

Δt (fs)	Δt^* (unidades reducidas)
0.0001	$2.0455 \cdot 10^{-6}$
0.0005	$1.0227 \cdot 10^{-5}$
0.001	$2.0455 \cdot 10^{-5}$

Estos pasos de tiempo candidatos son lo suficientemente pequeños para poder evitar inestabilidades en las simulaciones: Zerón et al. (2018, Tabla 1), para el potencial de pozo cuadrado con alcance $\lambda^* = 1.5$ y con $n = m = 400$, recomienda $\Delta t^* = 4.67310^{-4}$. Además, son más pequeños que los utilizados en simulaciones clásicas de potenciales mucho más suaves, como el potencial de Lennard-Jones (Johnson et al., 1993), por lo que son un buen punto de partida para nuestro estudio.

Todas las simulaciones partieron de una configuración en red cúbica centrada en el cuerpo (bcc, siglas del término inglés *body-centred cubic*), con 5 100 000 pasos de tiempo, lo que supone un tiempo de duración de 0.51, 2.55 y 5.10 ps, respecto a $\Delta t = 0.0001, 0.0005$ y 0.001 fs.

En el Anexo II se encuentra disponible el archivo de entrada de LAMMPS para un caso en concreto.

2.3. Metodología 2. Aplicación del potencial continuo *Hard-Core Square-Shoulder*

2.3.1. Cálculo de propiedades termodinámicas

Una vez seleccionados Δt^* y Δx^* , se compararon los resultados obtenidos del potencial suavizado con el potencial HCSS original. Esto nos permite tener cierta confianza en que hemos implementado correctamente el potencial en LAMMPS. Al comparar dos potenciales distintos, son esperables ciertas diferencias entre las propiedades de ambos sistemas. Sin embargo, no es esperable que nuestros resultados estén dentro del error estadístico de la literatura, pues se tratan de versiones de potenciales ligeramente distintos, pero sí es previsible que sean muy similares. En ese sentido, si encontramos resultados parecidos a los de la literatura, pueden interpretarse como indicativos de que se ha implementado correctamente el potencial en LAMMPS, aunque no supone una prueba rigurosa. Esta comparación permitirá también obtener una estimación de la diferencia en el comportamiento entre ambos sistemas. Para ello, se realizaron simulaciones en los colectivos NpT y NVT, y, una vez alcanzado el equilibrio, se evaluaron las propiedades termodinámicas ρ^* , T^* y P^* , además del factor de compresibilidad y la energía potencial, para posteriormente comparar con la literatura. Ambos colectivos son adecuados para la comparativa, pues se mantiene constante una de las dos variables (presión o volumen) que utilizan los autores para representar los resultados de las isothermas.

Es importante mencionar que es una tarea difícil encontrar estudios que utilicen el potencial continuo de este trabajo, ya que solo recientemente se ha extendido el uso de versiones continuas de este tipo de potenciales sencillos motivados por el uso creciente de paquetes de simulación molecular, típicamente de Dinámica Molecular. Por lo cual, se consideró adecuado tomar como referencia los resultados obtenidos de autores (Gabriëlse, 2017; Heyes, 1991) que utilizan el modelo discontinuo de

potencial para comparar los resultados de este estudio, esperando que los cambios en el comportamiento del sistema debido al suavizado del potencial sean pequeños.

Con este propósito, se lanzaron varias simulaciones, con las mismas características que en el apartado 2.2.2. (Tablas 2 y 4) para una multitud de estados termodinámicos, con $\lambda^* = 1.15$ (Gabriëse, 2017) y 1.75 (Heyes, 1991). Las Tablas 7 y 8 muestran todos los estados analizados, a $N = 686$, $\Delta x^* = 0.001$ y $\Delta t^* = 2.0455 \cdot 10^{-5}$ (justificación de selección Δx^* y Δt^* en sección 3.1).

Tabla 7. Estados termodinámicos simulados en el colectivo NpT. $\lambda^* = 1.15$

λ^*	T^*	ρ^*									
1.15	4.0	1.15	1.53	2.29	4.59	7.64	11.85	18.34	29.81	43.57	67.26

Tabla 8. Estados termodinámicos simulados en el colectivo NVT. $\lambda^* = 1.75$

λ^*	T^*	ρ^*									
1.75	2.0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	0.93
	1.0										
	0.5										

Todas las simulaciones para el potencial con alcance $\lambda^* = 1.15$ se lanzaron en el colectivo isotérmico-isobárico, NpT, y constaron de 1 100 000 pasos de tiempo, tomando como configuración inicial la configuración final de densidad anterior, a excepción de $\rho^* = 1.15$ que partió de una red de tipo bcc. Además, los estados a $\rho^* = 1.15$, 67.26 necesitaron más tiempo de simulación para alcanzar el equilibrio; el primero requirió 2 200 000, y el segundo precisó de 3 300 000 pasos de tiempo, pues algunas de las propiedades termodinámicas no llegaban a estabilizarse en torno a un valor dado con tan solo 1 100 000, sino que se observaba tendencias crecientes/decrecientes. A modo de ejemplo, se encuentra a disposición, en el Anexo III, los comandos de LAMMPS utilizados para lanzar la simulación a $\rho^* = 1.53$ y $T^* = 4.0$ partiendo de la configuración de red.

Por otro lado, las simulaciones para el potencial con alcance $\lambda^* = 1.75$ se lanzaron en el colectivo canónico, NVT, partiendo de una red bcc con 5 100 000 pasos de tiempo. Este número de pasos es suficiente para que todas las propiedades en cada una de los estados termodinámicos alcanzaran el equilibrio, pues a partir de los 1 000 000 primeros pasos el equilibrio ya se había alcanzado. El resto de los pasos son utilizados para reducir el error de las propiedades de estudio. En el anexo IV está disponible el código de LAMMPS utilizado para lanzar la simulación a $\rho^* = 0.10$ y $T^* = 2.0$. Cabe mencionar que en las isothermas $T^* = 0.5$ y 1.0, a $\rho^* = 0.90$ y 0.93, se partió de una

configuración aleatoria, pues el sistema tardaba mucho en fundir completamente al comenzar con una configuración inicial en red.

Una vez estabilizadas las propiedades termodinámicas, se procedió a promediarlas por bloques para determinar las desviaciones estándar correspondientes (errores), tomando los valores de las propiedades guardadas cada 10 pasos de tiempo.

Para promediar los valores en el caso de $\lambda^* = 1.15$, se tomaron los correspondientes a los últimos 900 000 pasos de tiempo, sumando un total de 90 000 valores, aglomerándolos en 20 bloques de igual longitud (código disponible en Anexo V).

Para el caso de $\lambda^* = 1.75$, se tomaron los valores correspondientes a los últimos 4 100 000 pasos de tiempo, lo que supone un total de 410 000 valores para aglomerar, al igual que en el caso anterior, en 20 bloques.

Finalmente, se comparan los valores obtenidos de cada propiedad con los reportados en la literatura.

2.3.2. Cálculo de propiedades estructurales y dinámicas

Tras haber reproducido las propiedades termodinámicas, se continuó el estudio calculando ciertas propiedades estructurales y dinámicas para el potencial con $\lambda^* = 1.75$. Estas propiedades son la **función de distribución radial**, el **número de coordinación**, el **coeficiente de difusión** y la **viscosidad**.

Para determinar estas propiedades, se tomó la última configuración del estado termodinámico procedente de las simulaciones correspondientes a las propiedades termodinámicas, en el colectivo NVT. Maginn et al. (2018) exponen que el colectivo NVE es el estrictamente correcto para reproducir las propiedades de transporte, a diferencia del colectivo NpT donde el baróstato cambia la dinámica artificialmente. Sin embargo, reportan que otros autores han demostrado que el colectivo NVT (a pesar de que modifica un poco la dinámica del sistema) es capaz de reproducir los mismos resultados que el NVE en el cálculo de estas propiedades.

Se lanzaron nuevas simulaciones de 10 100 000 pasos de tiempo con $N = 686$ a $\Delta x^* = 0.001$ y $\Delta t^* = 2.0455 \cdot 10^{-5}$, para las 3 isotermas de la Tabla 8 ($T^* = 0.5, 1.0$ y 2.0). Se añadieron en el código de LAMMPS varias líneas de comando para calcular estas propiedades (ver Código en Anexo VI).

La **función de distribución radial** se define como una función que informa de la probabilidad de encontrar un par de moléculas a una distancia determinada, con respecto a la distribución de un gas ideal. Se calcula directamente con una utilidad que proporciona LAMMPS. Adicionalmente, se ha calculado el **número de coordinación** integrando, mediante el método integral de los trapecios (ver código en Anexo VII), el primer máximo de la función de distribución radial correspondiente a la corona blanda, cuya expresión se recoge en la Ec. (5) (Heyes, 1991; Zerón et al., 2024).

$$N_C = 4\pi\rho^* \int_{\sigma}^{\lambda^*\sigma} g(r^*)r^{*2} dr^* \quad (5)$$

La **viscosidad** se puede calcular a partir de la expresión de Green-Kubo (Maginn et al., 2019, Yeh & Hummer, 2004; Zerón et al., 2024), correspondiente a la Ec. (6),

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^{\infty} \langle P_{\alpha\beta}(t_0)P_{\alpha\beta}(t_0 + t) \rangle_{t_0} dt \quad (6)$$

donde el integrando es la función de autocorrelación de una de las componentes no diagonales del tensor de presión. Es posible mejorar la estadística promediando sobre las tres componentes no diagonales, o incluso sobre otras componentes equivalentes. Varios autores (Baran et al., 2023; González & Abascal, 2010; Yeh & Hummer, 2004; Zerón et al., 2024) proponen distintas alternativas. Por ejemplo, los primeros proponen promediar sobre las componentes no diagonales p_{xy} , p_{xz} , p_{yz} , y $(p_{xx} + p_{yy} + p_{zz})$ mediante la expresión: $1/6 (p_{xy} + p_{xz} + p_{yz} + 3/4 (p_{xx} + p_{yy} + p_{zz}))$; mientras que González y Abascal promedian sobre p_{xy} , p_{xz} , p_{yz} , $(p_{xx} - p_{yy}) / 2$ y $(p_{yy} - p_{zz}) / 2$. Debido a la invarianza rotacional, los dos últimos términos son equivalentes.

A la vista de la diversidad de alternativas disponibles para calcular la viscosidad, se optó por utilizar dos metodologías:

- 1) Promedio sobre las tres componentes no diagonales, p_{xy} , p_{xz} , p_{yz} . Esta ruta es la que se siguió en el cálculo de la viscosidad para todos los estados termodinámicos de las isothermas $T^* = 0.5, 1.0$ y 2.0 (Tabla 8).
- 2) Promedio sobre p_{xy} , p_{xz} , p_{yz} , $(p_{xx} - p_{yy}) / 2$, $(p_{yy} - p_{zz}) / 2$ para algunos estados termodinámicos de las isothermas $T^* = 0.5$ y 2.0 (el de mayor y menor densidad de la Tabla 8).

En ambos casos, la viscosidad se obtuvo integrando la función de autocorrelación de los promedios correspondientes de las componentes del tensor de presiones hasta un tiempo 4.1 en unidades reducidas, ya que la función de autocorrelación decae a cero a tiempos inferiores a este en todos los casos estudiados (excepto en un par de estados, cuestión que se discutirá en la sección de resultados).

Para completar el estudio de esta propiedad, se estudió la evolución de la **función de correlación** correspondiente a la metodología 1), y se repitieron 5 veces las simulaciones de la metodología 2), modificando las semillas de las velocidades, para determinar el error asociado. No se llevó a cabo la determinación de los errores asociados a la viscosidad para la metodología 1) por la limitación del tiempo, pero los errores proporcionados por la metodología 2) puede dar una idea del mínimo error posible, pues los valores de viscosidad parecen ser más precisos.

En cuanto al **coeficiente de difusión** se puede calcular de acuerdo con la Ec. (7), también conocida como la aproximación de Einstein (Maginn et al., 2019, Yeh & Hummer, 2004; Zerón et al., 2024).

$$D_{pbc} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle}{\partial t} \frac{1}{6} \quad (7)$$

Puede obtenerse directamente de los resultados de LAMMPS a partir del desplazamiento cuadrático medio, MSD, respecto al tiempo de simulación. Sin embargo, estos valores vienen acompañados de mucho ruido, por lo que se ha preparado un código, en lenguaje Fortran, que lee la trayectoria de las partículas y calcula el MSD promediando sobre todos los orígenes de tiempo posibles, obteniendo así curvas de MSD significativamente más suaves (ver código en VIII). Este algoritmo lo describen Allen y Tildesley en su libro (2017b).

Como se indica en la Ec. (7), el valor obtenido no corresponde con el coeficiente de difusión a nivel macroscópico, sino a un determinado tamaño de sistema. Para hallar el valor macroscópico, Yeh y Hummer (2004) propusieron la expresión de la Ec. (8), que permite calcular obtener dicho valor a partir de los coeficientes de difusión a distintos tamaños de caja de simulación.

$$D = D_{pbc} + 2.837298 \frac{k_B T}{6\pi\eta L} \quad (8)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann, η es la viscosidad, 2.837298 es una constante adimensional establecida por los propios autores y L es la dimensión de la caja de simulación.

En este trabajo se realizó un estudio de los efectos de tamaño finito en la estimación del coeficiente de difusión y la viscosidad, realizando simulaciones para los tamaños $N = 128$, $N = 686$ y $N = 1458$, para $T^* = 0.5$ y $\rho^* = 0.1$.

3. Resultados y discusión

3.1. Elección del paso de tiempo, Δt^* , y del incremento de la distancia, Δx^* , utilizado en la tabulación del potencial.

Para comenzar, se muestran los resultados obtenidos para el modelo con $\lambda^* = 1.15$. Las Figuras 5, 6 y 7 muestran cómo evoluciona la energía total del sistema en una simulación en el colectivo NVE en el estado termodinámico con $\rho^* = 0.1$ y temperatura inicial $T^* = 2.0$, conforme avanza la simulación para simulaciones realizadas con potenciales tabulados con $\Delta x^* = 0.0005, 0.001, 0.005$, utilizando pasos de tiempo $\Delta t^* = 2.0455 \cdot 10^{-6}, 1.0227 \cdot 10^{-5}$ y $2.0455 \cdot 10^{-5}$.

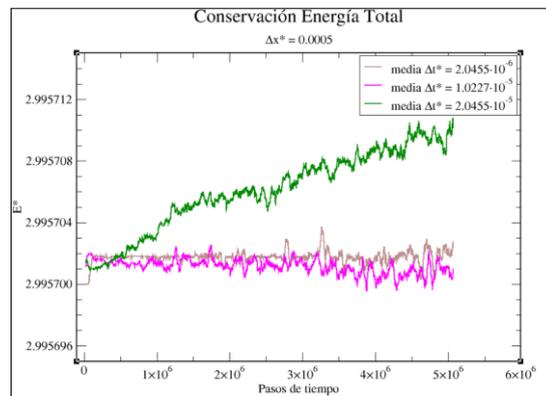


Figura 5. Evolución de la energía total utilizando un potencial tabulado con $\Delta x^* = 0.0005$ para distintos pasos de tiempo. Potencial con alcance $\lambda^* = 1.15$ en el colectivo NVE a $\rho^* = 0.1$ y velocidades iniciales correspondientes a $T^* = 2.0$

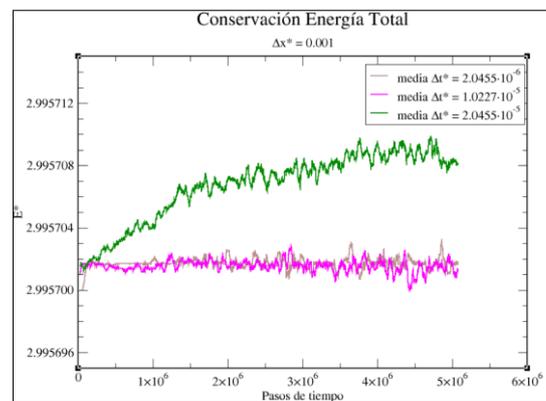


Figura 6. Evolución de la energía total utilizando un potencial tabulado con $\Delta x^* = 0.001$ para distintos pasos de tiempo. Potencial con alcance $\lambda^* = 1.15$ en el colectivo NVE a $\rho^* = 0.1$ y velocidades iniciales correspondientes a $T^* = 2.0$

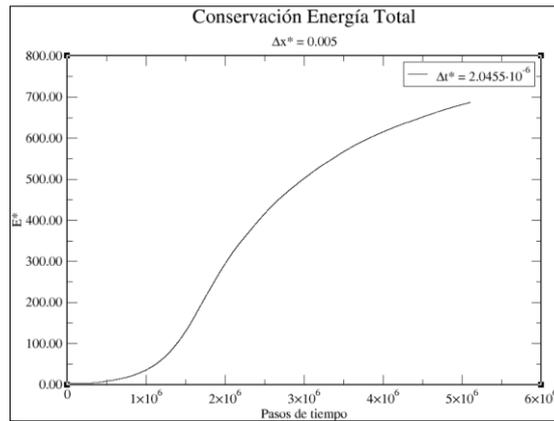


Figura 7. Evolución de la energía total de un potencial tabulado con $\Delta x^* = 0.005$. Potencial con alcance $\lambda^* = 1.15$ en el colectivo NVE a $\rho^* = 0.1$ y velocidades iniciales correspondientes a $T^* = 2.0$

Una vez calculada la distancia entre dos partículas, LAMMPS interpola el valor del potencial de los valores tabulados más próximos. Si el incremento de paso de tiempo es demasiado grande se producen errores numéricos que hacen que el potencial y su derivada (i.e., las fuerzas) no sean consistentes, dando lugar a cálculos erróneos.

Antes de analizar de los resultados, cabe mencionar que cuando se utiliza un potencial tabular con un incremento en la distancia de $\Delta x^* = 0.005$ (ver la Figura 7) solamente se presenta la evolución para el paso de tiempo $\Delta t^* = 2.0455 \cdot 10^{-6}$, ya que el valor de Δx^* utilizado es demasiado elevado y conduce a errores numéricos al hacer simulaciones con LAMMPS. Para pasos de tiempo mayores, las simulaciones explotaban, es decir, las fuerzas entre algunos pares de partículas eran demasiado grandes y no se podían resolver las ecuaciones del movimiento. Para solventarlo, se tuvo que disminuir el paso de tiempo. En cualquier caso, como puede extraerse de la Figura 7, aunque con un paso de tiempo pequeño es posible realizar la simulación, la energía del sistema no se conserva.

El primer requisito que se debe cumplir es la conservación de la energía total durante toda la simulación. Se observa que para los potenciales tabulados con incrementos de distancia $\Delta x^* = 0.0005$ y 0.001 esta condición se cumple para los tres pasos de tiempo considerados, ya que la energía solo cambia en el orden de la millonésima cifra decimal, a diferencia de $\Delta x^* = 0.005$, en cuyo caso la energía aumenta desmesuradamente.

En cuanto a $\Delta x^* = 0.0005$, las fluctuaciones en la energía total, respecto a la media, corresponden a un 0.003% para los tres casos de Δt^* , lo que es un buen indicio de la conservación. Es evidente que la desviación de la energía total aumenta cuando el paso de tiempo, Δt^* , es mayor y muestra cierta deriva hacia energías mayores, pues las ecuaciones de movimiento se resuelven con menor precisión. A pesar de ello, es

interesante destacar que la desviación no es tan significativa, ya que solamente incrementa los valores promedios en un valor del orden de 0.000010.

Cuando se utiliza el potencial tabulado con un incremento de distancia $\Delta x^* = 0.001$ ocurre un comportamiento similar, pero con una leve mejora en la desviación de $\Delta t^* = 2.0455 \cdot 10^{-5}$, la cual parece estabilizarse en torno a un cierto valor.

Continuamos con un estudio análogo para establecer el paso de tiempo Δt^* y el incremento de distancia en las tablas para el potencial con alcance $\lambda^* = 1.75$. Análogamente, las Figuras 8, 9 y 10 muestran la misma comparativa que $\lambda^* = 1.15$.

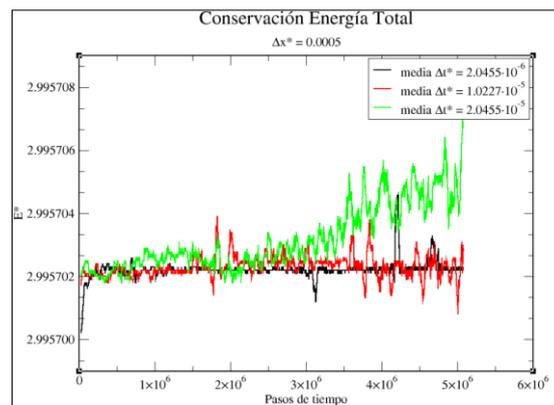


Figura 8. Evolución de la energía total utilizando un potencial tabulado con $\Delta x^* = 0.0005$ para distintos pasos de tiempo. Potencial con alcance $\lambda^* = 1.75$ en el colectivo NVE a $\rho^* = 0.1$ y velocidades iniciales correspondientes a $T^* = 2.0$

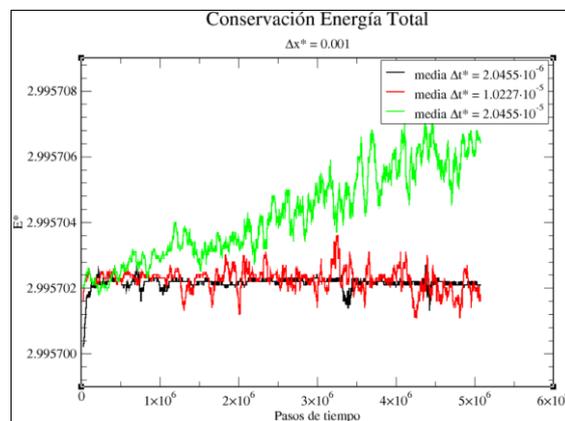


Figura 9. Evolución de la energía total utilizando un potencial tabulado con $\Delta x^* = 0.001$ para distintos pasos de tiempo. Potencial con alcance $\lambda^* = 1.75$ en el colectivo NVE a $\rho^* = 0.1$ y velocidades iniciales correspondientes a $T^* = 2.0$

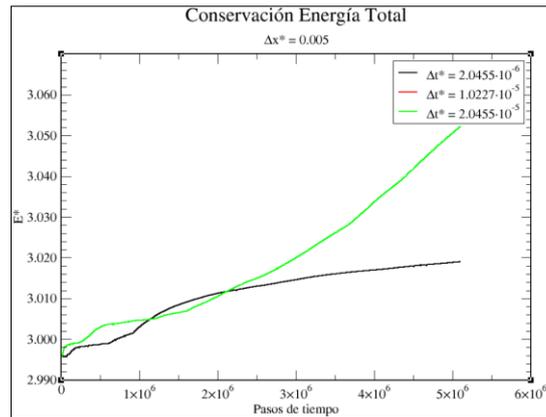


Figura 10. Evolución de la energía total de un potencial tabulado con $\Delta x^* = 0.005$ para distintos pasos de tiempo. Potencial con alcance $\lambda^* = 1.75$ en el colectivo NVE a $\rho^* = 0.1$ y velocidades iniciales correspondientes a $T^* = 2.0$

Para este tamaño de partícula λ^* , se pudo realizar simulaciones con el potencial tabulado utilizando el incremento de tiempo más grande considerado en este trabajo, $\Delta x^* = 0.005$, para los tres pasos de tiempo, Δt^* , considerados. Aunque visualmente no se aprecie la evolución de $\Delta t^* = 1.0227 \cdot 10^{-5}$ en la Figura 10, coincide exactamente con la curva $\Delta t^* = 2.0455 \cdot 10^{-5}$ (línea verde).

Al igual que en el caso de $\lambda^* = 1.15$, se descarta la posibilidad de elegir $\Delta x^* = 0.005$ para el posterior estudio de propiedades, ya que no se conserva la energía total para ningún paso de tiempo, Δt^* (ver Figura 10).

No obstante, en las Figuras 8 y 9, las fluctuaciones de la energía total son del 0.003% para todos los pasos de tiempo, Δt^* . La evolución de los valores promedios permite analizar los resultados, que, en términos generales, son muy similares a los de $\lambda^* = 1.15$. Además, comparando ambas gráficas la única diferencia a mencionar se reduce en la magnitud de las fluctuaciones de la energía correspondientes al paso de tiempo $\Delta t^* = 2.0455 \cdot 10^{-5}$; para $\Delta x^* = 0.0005$, que posee mayor precisión en el potencial, las fluctuaciones en la energía total son menores que $\Delta x^* = 0.001$, notando una diferencia cercana a 0.00007% respecto a la media de $\Delta t^* = 2.0455 \cdot 10^{-6}$.

Analizando todas estas figuras, no hay ninguna diferencia realmente destacable entre potenciales tabulados con incrementos de distancia $\Delta x^* = 0.0005$ y 0.001 ; ambas son adecuadas para el estudio. **Por cuestiones de ahorro del coste computacional, se optó por $\Delta x^* = 0.001$** , pues se evalúa la mitad de los valores que utilizando $\Delta x^* = 0.0005$, lo que también optimiza la administración de la memoria disponible.

Con relación al paso de tiempo Δt^* , si bien es cierto que $\Delta t^* = 2.0455 \cdot 10^{-5}$ muestra una ligera deriva en la energía total respecto a $\Delta t^* = 1.0227 \cdot 10^{-5}$ y $2.0455 \cdot 10^{-6}$ (Figuras 5, 6, 8 y 9), no conforma un error lo suficientemente grande como para que afecte a la conservación de la energía total; recordemos que el cambio de la energía se produce en la millonésima cifra decimal. Por esta razón, a pesar de la ligera desviación y **por**

motivos de disminuir el coste computacional, se escogió $\Delta t^* = 2.0455 \cdot 10^{-5}$. Aunque rigurosamente sería aconsejable utilizar un paso de tiempo un poco menor, es habitual en la literatura utilizar pasos de tiempo más elevados de lo estrictamente correcto para poder acceder a tiempos de simulaciones mayores que permitan un muestreo eficiente del espacio configuracional. Nótese que Zerón et al. (2018) utilizaron un paso de tiempo significativamente mayor cuando estudiaron el potencial de pozo cuadrado de alcance $\lambda^* = 1.5$ y con $n = m = 400$ ($\Delta t^* = 4.67310^{-4}$).

3.2. Propiedades termodinámicas

3.2.1. Potencial HCSS continuo con alcance $\lambda^* = 1.15$

Los resultados obtenidos en el colectivo NpT correspondientes a la relación presión-temperatura, para $\lambda^* = 1.15$, se muestran en la Figura 11. Las rayas rojas indican el error asociado a las medidas de la densidad, presión y temperatura.

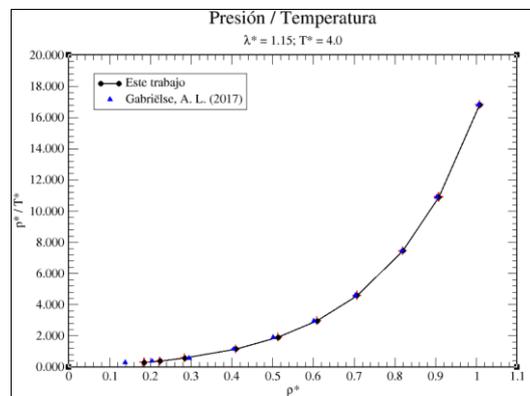


Figura 11. Relación presión-temperatura a distintas densidades para el potencial con alcance $\lambda^* = 1.15$ y $T^* = 4.0$, junto a sus errores asociados

Se puede justificar la tendencia del aumento de presión con la densidad a partir de la dinámica del proceso físico: si aumenta la densidad del sistema, las partículas colisionan con mayor frecuencia contra las paredes del sistema y entre sí mismas, lo que se traduce en un aumento en la presión.

La comparación con los resultados obtenidos de Gabriëlse (2017), provenientes de la versión discontinua del potencial HCSS, indican que nuestro potencial continuo es capaz de reproducir los mismos resultados con cierta desviación aceptable. No obstante, es importante señalar una anomalía que ocurre a densidades bajas: para condiciones correspondientes a las densidades $\rho^* = 0.16$ y 0.18 de Gabriëlse, los resultados obtenidos en este trabajo son $\rho^* = 0.18$ y 0.22 , respectivamente. Habría que continuar investigando y comparando con otros autores para revelar la explicación de dicha variación, ya que a densidades más bajas uno esperaría que los detalles de la dureza del potencial fueran menos relevantes que a densidades altas. A excepción de esto, se puede concluir que la reproducción del resto de resultados ha sido acertada.

Análogamente, la Figura 12 muestra la evaluación de la presión en cada densidad, que no es más que multiplicar el eje de coordenadas de la Figura 11 por la temperatura de estudio.

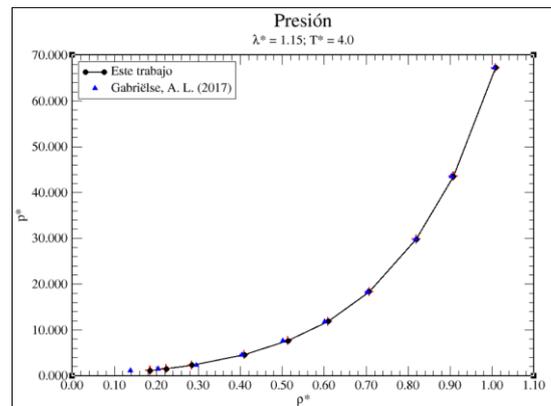


Figura 12. Evolución de la presión a distintas densidades para $\lambda^* = 1.15$ y $T^* = 4.0$, junto a sus errores asociados

En la Figura 13 se muestra la cómo varía la energía potencial por partícula en la isoterma. Evidentemente, las partículas notarán una energía potencial más intensa cuanto mayor sea la densidad, es decir, cuanto menor distancia haya entre ellas.

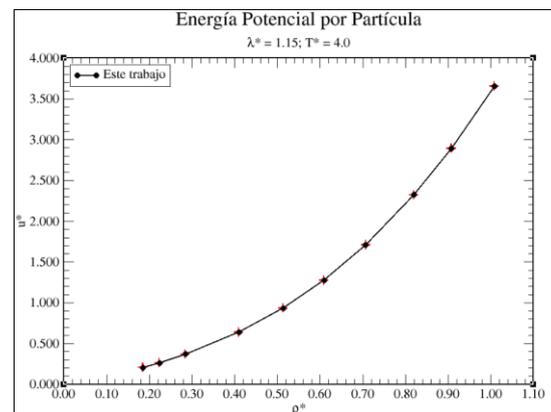


Figura 13. Evolución de la energía potencial por partícula a distintas densidades para $\lambda^* = 1.15$ y $T^* = 4.0$, junto a sus errores asociados

Para finalizar el estudio de este tipo de propiedades para este alcance de las interacciones, se muestra en la Figura 14 el factor de compresibilidad (Z) en la isoterma. Este factor nos informa sobre cuánto se desvía el comportamiento del sistema del que tendría un gas ideal en las mismas condiciones de presión y temperatura. La expresión de Z se recoge en la Ec. (9), proveniente de la ley de los gases ideales.

$$Z = \frac{p^*}{\rho^* T^*} \quad (9)$$

Cuando Z tiende a la unidad indica que el sistema se comporta idealmente, lo que habitualmente ocurre a densidades bajas, ya que los gases ideales no interaccionan entre sí y a estas densidades las partículas están lo suficientemente alejadas que su interacción sea prácticamente nula. En la Figura 14 se observa, como cabe esperar, un incremento progresivo de la pérdida de este comportamiento ideal al aumentar la densidad.

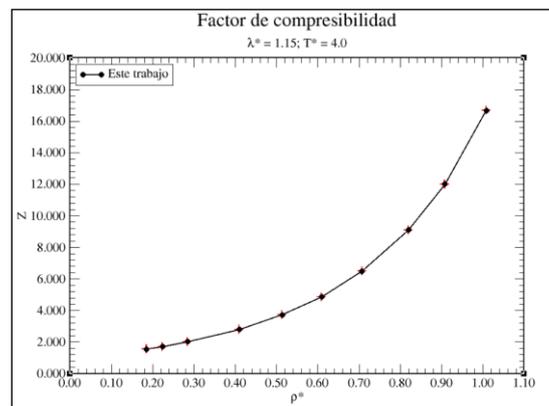


Figura 14. Evolución del factor de compresibilidad a distintas densidades para $\lambda^* = 1.15$ y $T^* = 4.0$, junto con los errores asociados a la presión y temperatura

En el Anexo IX se recogen todos los valores numéricos de las propiedades representados en las Figuras 11, 12, 13 y 14, con sus respectivos errores.

3.2.2. Potencial HCSS continuo con alcance $\lambda^* = 1.75$

En cuanto a $\lambda^* = 1.75$, se han realizado simulaciones para tres temperaturas, $T^* = 2.0$, 1.0 y 0.5. El diagrama de fases para este valor de λ^* no se encuentra disponible en la literatura. Sin embargo, en base al diagrama de fases para un potencial con $\lambda^* = 1.55$ es esperable que incluso a la temperatura $T^* = 0.5$ la fase más estable sea el fluido, excepto, quizás, a las densidades más altas (Fomin, et al, 2008). Por otro lado, para las temperaturas $T^* = 2.0$ y 1.0 existen resultados previos en la literatura que se utilizarán para validar nuestras simulaciones.

En la Figura 15 se muestran las relaciones presión-temperatura correspondiente a las tres temperaturas, realizadas en el colectivo NVT, para $\lambda^* = 1.75$. Los valores con la etiqueta “red” indican que sus simulaciones partieron de una red bcc, a diferencia de los que tienen indicado “líquido”, que partieron de la última configuración de la simulación correspondiente a $T^* = 2.0$ para las densidades correspondientes. Este cambio de las configuraciones iniciales se realizó para poder equilibrar el fluido a estas densidades.

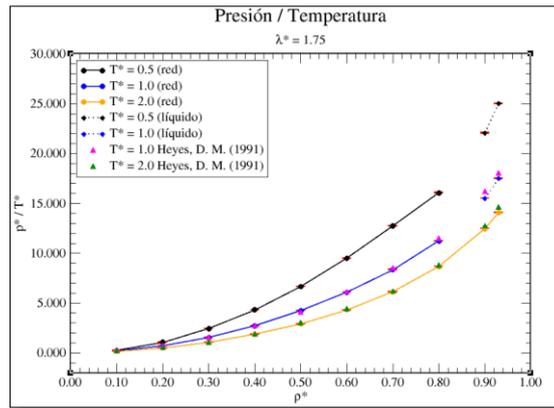


Figura 15. Relación presión-temperatura a distintas densidades con alcance $\lambda^* = 1.75$ y a varias temperaturas, junto a sus errores asociados. Las series etiquetadas como “red” se corresponden a una configuración inicial en red y las etiquetadas como “líquido” a una configuración inicial líquida

Como es de esperar, los resultados muestran que la relación presión-temperatura aumenta de forma continua al aumentar la densidad, similar a lo obtenido cuando el alcance del potencial era $\lambda^* = 1.15$.

Para este alcance del potencial, las isothermas $T^* = 1.0, 2.0$ coinciden perfectamente con los valores que proporciona Heyes (1991). En este caso, se observa que la desviación, aunque minúscula, aumenta cuando la densidad del sistema se incrementa. Estas desviaciones pueden justificarse precisamente por la diferencia de la continuidad entre los modelos: para los sistemas densos, las partículas sienten constantemente la interacción entre coronas blandas, que corresponde a la parte del potencial donde se aplicó la adaptación del modelo discreto al continuo. Por tanto, la diferencia entre Heyes y este trabajo se puede atribuir a este fundamento.

Al igual que en el apartado anterior, se estudió la evolución de la presión, la energía potencial y el factor de compresibilidad Z , información que se recoge en las Figuras 16, 17 y 18, respectivamente.

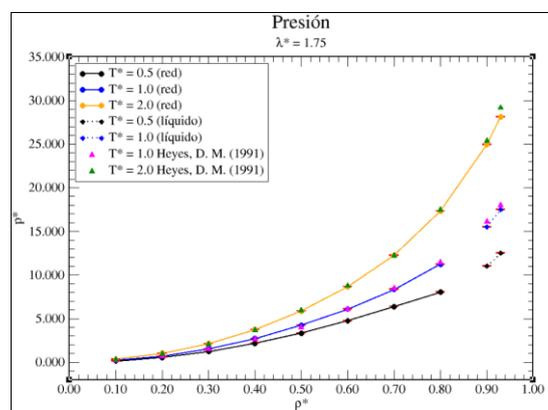


Figura 16. Evolución de la presión a distintas densidades para $\lambda^* = 1.75$ y a varias temperaturas, junto a sus errores asociados

De nuevo, la Figura 16 es similar a la Figura 15, cuya diferencia radica en multiplicar en un factor T^* cada isoterma. Es llamativo que la presión de la isoterma $T^* = 2.0$ crece de forma más pronunciada con la densidad que en las otras dos isothermas más bajas. Puesto que, a temperaturas más altas, la vibración térmica de las partículas es mayor, esto podría traducirse en más colisiones de las partículas que elevan la presión del sistema.

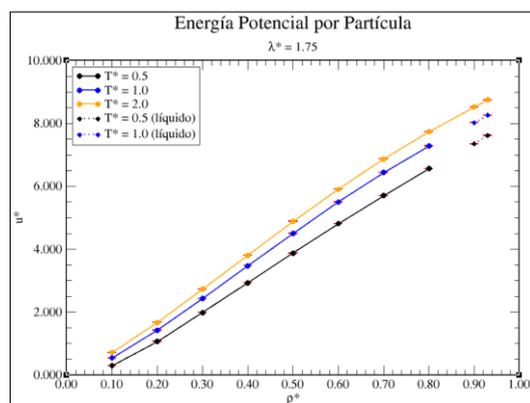


Figura 17. Evolución de la energía potencial a distintas densidades para $\lambda^* = 1.75$ y a varias temperaturas, junto a sus errores asociados

La Figura 17 expone una tendencia lineal que, a densidades altas, parece disminuir su pendiente. La energía potencial en este caso puede interpretarse como una medida de cuántos pares de partículas en promedio están lo suficientemente próximas para que las coronas repulsivas blandas de ambas partículas solapen; si la distancia es mayor, la contribución a la energía de ese par es cero. Debido a que se está considerando partículas con coronas muy anchas (el alcance es 1.75 medido en unidades del diámetro del núcleo repulsivo duro de las partículas), desde densidades muy bajas hay una cantidad importante de solapamientos de coronas que crece linealmente según aumenta la densidad.

En la Figura 13 se presentó la evolución de la energía potencial al aumentar la densidad para $\lambda^* = 1.15$ y $T^* = 4.0$. En ese caso, la evolución de la energía potencial con la densidad crecía de forma muy distinta; el crecimiento se desviaba mucho del crecimiento lineal, adoptando un crecimiento probablemente polinómico. Al considerar partículas con una corona blanda significativamente más pequeña a densidades bajas las partículas pueden organizarse más fácilmente para evitar solapamientos entre las coronas repulsivas de las partículas. Sin embargo, a medida que aumenta la densidad, es cada vez más difícil encontrar configuraciones con pocos solapamientos, por lo que el coste energético que hay que pagar por estos solapamientos se compensa con un mejor empaquetamiento del sistema cuando algunas partículas solapan y un aumento de entropía asociado al mayor número de configuraciones cuando se permiten solapamientos entre las coronas blandas.

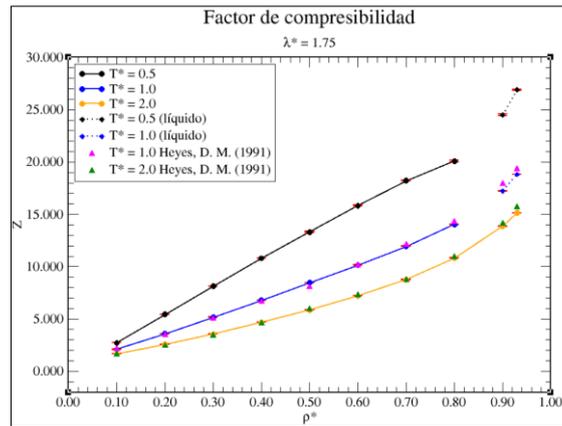


Figura 18. Evolución del factor de compresibilidad a distintas densidades para $\lambda^* = 1.75$ y a varias temperaturas, junto con los errores asociados

Centrándonos ahora en la compresibilidad, la evolución mostrada en la Figura 18 para partículas con alcance $\lambda^* = 1.75$ es similar a la que se obtuvo para el sistema con $\lambda^* = 1.15$ (Figura 14), salvo que, nuevamente, la compresibilidad tiene un comportamiento más lineal con la densidad cuando la corona repulsiva blanda es más ancha. Comparando las isoterma, a temperaturas más altas, el comportamiento es más cercano al ideal, pues a medida que la temperatura aumenta los detalles del potencial se vuelven menos importantes.

Por el contrario, la isoterma de menor temperatura posee un carácter más alejado del ideal en todo el intervalo de densidades estudiado, que puede explicarse a partir del modelo de potencial de estudio; cuando la energía cinética es del mismo orden de magnitud que la altura energética del hombro del potencial, el efecto de tener un hombro es más relevante en el comportamiento del sistema que cuando la energía cinética es muy superior al hombro del potencial.

Como resultado, la isoterma de mayor temperatura, en la densidad más baja, se comporta de forma bastante similar a un gas ideal.

También se encuentra disponible en el Anexo IX valores de las Figuras 15, 16, 17 y 18.

3.3. Propiedades estructurales y dinámicas

3.3.1. Función de distribución radial y número de coordinación.

A continuación, se presentan las funciones de distribución radial para las isoterma $T^* = 0.5, 1.0, 2.0$ en cada uno de los estados termodinámicos estudiados en apartados anteriores (Figuras 19, 20 y 21), para partículas con alcance de potencial $\lambda^* = 1.75$.

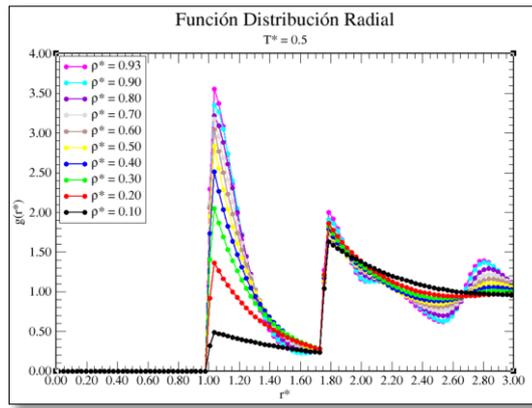


Figura 19. Función de distribución radial para $T^* = 0.5$ y $\lambda^* = 1.75$ a distintas densidades

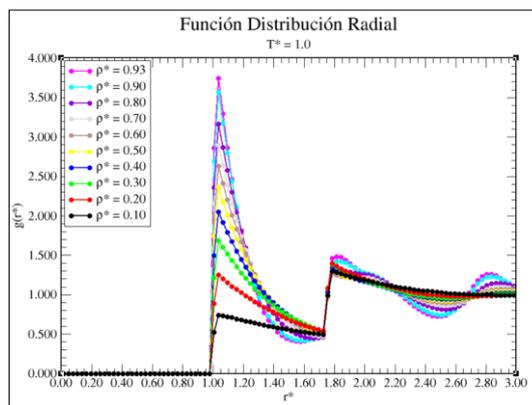


Figura 20. Función de distribución radial para $T^* = 1.0$ y $\lambda^* = 1.75$ a distintas densidades

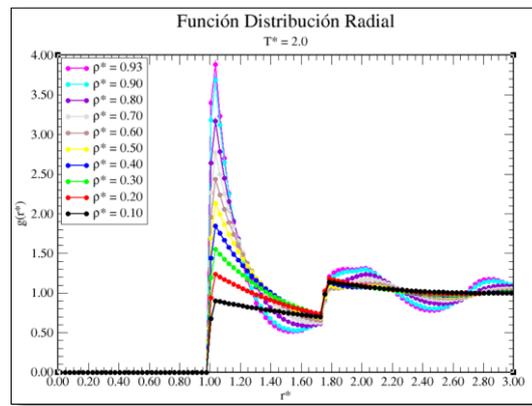


Figura 21. Función de distribución radial para $T^* = 2.0$ y $\lambda^* = 1.75$ a distintas densidades

La función de distribución radial proporciona información sobre el estado de agregación del sistema. Normalmente, en los sistemas en estado sólido presentan picos bien definidos que resultan del orden en las redes cristalinas; para los sistemas líquidos, se puede apreciar una evolución de la distribución radial con forma oscilatoria que converge a la unidad a distancias grandes; y en los sistemas gaseosos, la función de distribución tiende a la unidad poco después del aumento en la probabilidad, el cual se manifiesta justo al alcanzar el tamaño de partícula. Dicho esto, el sistema de

partículas de este estudio posee únicamente interacciones repulsivas, por lo que no existe atracción energética entre las partículas. Con este tipo de interacciones no es posible observar una transición de fase de primer orden entre el gas y el líquido. De hecho, como hemos visto en la sección anterior, la presión crece de forma continua al aumentar la densidad sin observarse un lazo de Van der Waals indicativo de una transición gas-líquido en simulaciones en el colectivo NVT. En este sentido es más adecuado hablar de fase fluida ya que se puede ir, de forma continua, de fluidos de baja densidad a alta sin cruzar ninguna transición de fase.

Estableciendo el foco de atención en la evolución de la función de distribución radial, valores mayores que la unidad indican que, a esas distancias, hay más partículas que en una distribución ideal, y valores menores indican una depleción de partículas con respecto a la distribución ideal. Una primera observación es que, como cabría esperar, a distancias menores que 1.0 la función de distribución toma valor cero, ya que los núcleos de las partículas no pueden solapar. Se aprecia además que, entre las distancias $r^* = 1.0$ y λ^* , la función de distribución alcanza el máximo valor a la distancia de contacto entre los núcleos ($r^* = 1.0$) y decae progresivamente hasta la distancia correspondiente al alcance del potencial ($r^* = \lambda^*$). En ese punto se produce una discontinuidad o cambio muy abrupto, que refleja el cambio repentino en la función potencial. A distancias mayores, se producen oscilaciones más amortiguadas correspondientes a las siguientes capas de coordinación. A distancias suficientemente grandes, la función de distribución del fluido adoptaría un valor 1, indicando la distribución de partículas que ve la partícula central es la correspondiente a una distribución uniforme.

Además, se observa que, a una temperatura dada, la función toma valores más elevados en las oscilaciones amortiguadoras que decaen a la unidad cuando la densidad aumenta. En este sentido, este aumento de densidad favorece el incremento en el número de vecinos.

Comparando los valores máximos a la distancia de contacto entre los núcleos, es decir, a $r^* = 1.0$, para cada densidad se aprecia un aumento a medida que la temperatura disminuye (Figura 22), a excepción de los valores extremos $\rho^* = 0.10$, 0.90 y 0.93, donde ocurre precisamente lo contrario (ver Figuras 23 y 24).

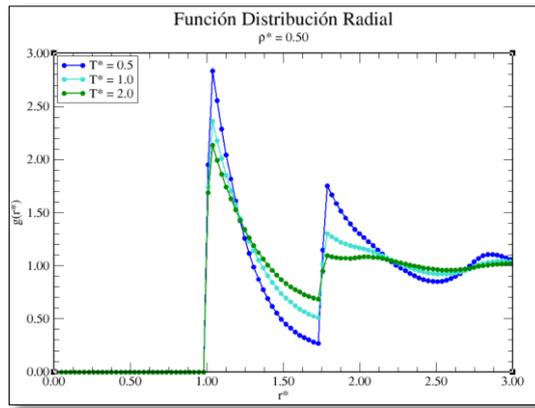


Figura 22. Función de distribución radial para $\rho^* = 0.50$ y $\lambda^* = 1.75$, a varias temperaturas

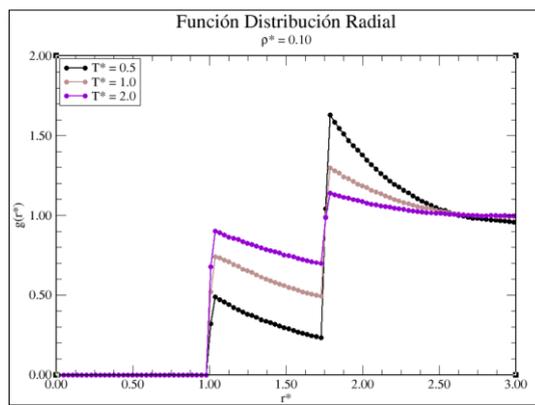


Figura 23. Función de distribución radial para $\rho^* = 0.10$ y $\lambda^* = 1.75$, a varias temperaturas

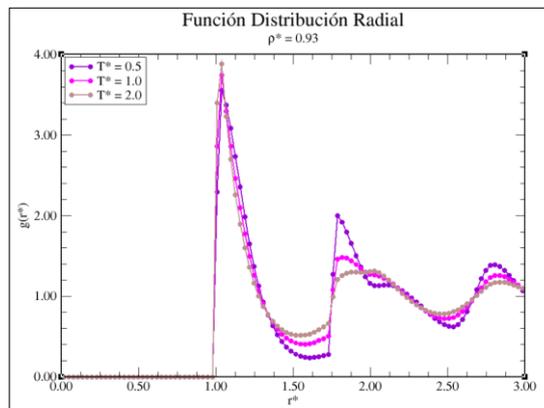


Figura 24. Función de distribución radial para $\rho^* = 0.93$ y $\lambda^* = 1.75$, a varias temperaturas

Para una densidad baja (ejemplo en la Figura 23), las partículas se encuentran muy alejadas y tienden a evitar solapamientos entre las coronas blandas que suponen un coste energético. De hecho, se puede observar que a $\rho^* = 0.1$ la función de distribución adopta valores menores que la unidad entre las distancias 1.0 y 1.75, lo que significa que existe una depleción de vecinos respecto a la distribución ideal. Además, el mayor valor de la distribución de densidad se alcanza concretamente justo después del hombro de potencial (a una distancia ligeramente superior a λ^*) en vez

de a la distancia de contacto (a una distancia 1.0). Esto indica que cuando dos partículas chocan, con una alta probabilidad rebotan sin que se produzca un solapamiento entre sus coronas blandas. Un aumento de la temperatura provoca que las partículas se desplacen con mayor energía cinética, favoreciendo choques entre las partículas que conducen a solapamientos entre sus coronas repulsivas blandas y, por consiguiente, más cercanas a la región del núcleo duro, quedando reflejado en la altura que toma el primer pico de las funciones de distribución radial.

Sin embargo, a densidades intermedias (ejemplo en la Figura 22), es imposible acomodar todas las partículas sin que se produzcan solapamientos. De hecho, la densidad máxima para partículas de radio 1.75 sin que se produzcan solapamientos entre las coronas blandas es $\sqrt{2}/1.75^3 \approx 0.264$. A temperaturas bajas el término energético domina sobre el término entrópico (que, al estar multiplicado por T^* , es mayor a temperaturas altas). Eso se traduce en que, a temperaturas bajas, cuando dos partículas están lo suficientemente cerca para que sus coronas solapen, es más favorable que se acerquen lo máximo posible (es decir hasta una distancia 1) para dejar más volumen disponible al resto de partículas y se puedan evitar algunos solapamientos entre las coronas de otros pares de partículas. No obstante, a temperaturas altas, el término entrópico crece en relevancia, de modo que el coste energético de los solapamientos puede compensarse en cierta medida por el aumento de configuraciones accesibles al sistema. En ese sentido, a temperaturas altas no es tan importante que dos partículas se encuentren lo más cercanas posible cuando tengan un solapamiento entre sus coronas.

Si el sistema es muy denso (ejemplo en la Figura 24), observamos que la diferencia entre los valores de la función de distribución radial en la distancia de contacto entre los núcleos es bastante pequeña, adoptando valores similares a las tres temperaturas estudiadas. Si bien el valor de la distribución a la distancia de contacto aumenta con la temperatura, es difícil encontrar una explicación de por qué esto es así.

Por otro lado, los máximos locales que toma la función de distribución radial a distancias mayores que el alcance del potencial, sufren un aumento conforme la temperatura disminuye. Este resultado puede explicarse teniendo en cuenta que, a una densidad dada, el aumento de temperatura conlleva a que las partículas del sistema se muevan con mayor velocidad, lo que aumenta su entropía y, por ende, su desorden. Este desorden se refleja en que las oscilaciones de la distribución radial se suavizan a medida que la temperatura aumenta. Cabe resaltar que el segundo pico de la distribución radial a la densidad mayor $\rho^* = 0.93$ (ver Figura 24) muestra un pequeño desdoblamiento que podría indicar que el sistema se encuentra en un estado vítreo.

Para concluir este apartado, en la Figura 25 se visualiza el número de coordinación en la corona blanda, esto es entre $r^* = 1.0$ y 1.75, en las tres isothermas.

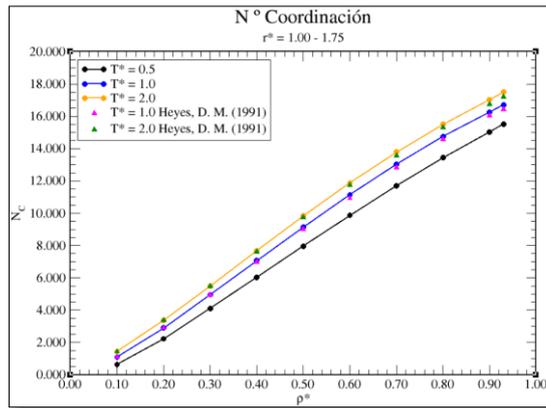


Figura 25. Número de coordinación en la corona blanda a distintas densidades, para $\lambda^* = 1.75$ y a varias temperaturas

Se encuentra una tendencia esperada donde el número de vecinos aumenta al aumentar la densidad y la temperatura. Los resultados concuerdan con la literatura comparada, aunque hay una pequeña desviación a densidades altas. Una vez más, se puede explicar sosteniendo que existe una diferencia de continuidad entre el autor de la literatura y el potencial de estudio.

También cabe mencionar que la evolución del número de coordinación posee una apariencia similar a la Figura 17, la evolución de la energía potencial, y es que son dos propiedades intrínsecamente relacionadas, pues cuando el potencial toma un valor distinto a cero da cuenta de la localización de una partícula en la corona blanda, y cuanto mayor sea este, más vecinos en la corona habrán situados. La Figura 26 muestra la comparativa de estas dos propiedades.

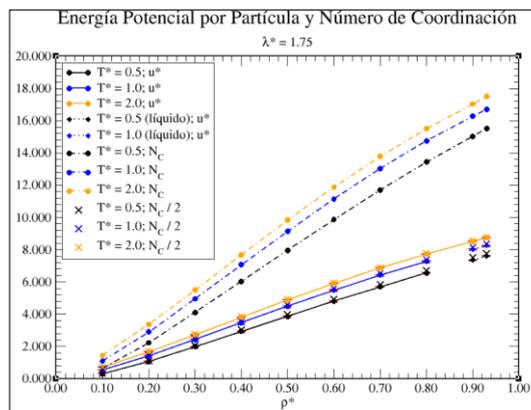


Figura 26. Comparativa del número de coordinación y la energía potencial por partícula en las isothermas, para $\lambda^* = 1.75$

Se observa, además, que los valores de la energía potencial por partícula (líneas continuas) coinciden con la mitad del valor del número de coordinación (cruces), lo que se ajusta a la relación entre las expresiones de N_c y u^* correspondientes a las Ec. (5) y (10), respectivamente.

$$N_C = 4\pi\rho^* \int_{\sigma}^{\lambda^*\sigma} g(r^*)r^{*2} dr^* \quad (5)$$

$$u^* = \frac{1}{2} 4\pi\rho^* \int_{\sigma}^{\lambda^*\sigma} U^*(r)g(r^*)r^{*2} dr^* \quad (10)$$

Teniendo en cuenta que, en la Ec. (10), $U^*(r) = 1$ (el potencial toma el valor ϵ entre σ y $\lambda^*\sigma$) y al dividir ambas expresiones y reorganizando términos, se obtiene la Ec. (11)

$$u^* = \frac{N_C}{2} \quad (10)$$

Esta expresión, también reportada por Heyes (1991), justifica la relación experimental obtenida en los resultados del n° de coordinación y energía potencial. El factor 1/2 se refiere a que la interacción entre dos partículas se cuenta una sola vez.

En el Anexo X se encuentran los valores números numéricos de las Figuras 19, 20, 21 y 22.

3.3.2. Viscosidad

La viscosidad se calcula integrando la función de autocorrelación de las componentes no diagonales del tensor de presiones.

Recordamos que se han propuesto dos métodos para obtener este valor, en función del número de componentes del tensor de presiones (o combinación de éstas) sobre las que se promedia el integrando, por lo que se presentan a continuación los resultados obtenidos.

Las Figuras 27, 28 y 29 muestran la forma que toman las funciones de autocorrelación del promedio aritmético de los componentes p_{xy} , p_{xz} y p_{yz} , correspondiente a la metodología 1), que se describe en el apartado 2.3.2. Las funciones de autocorrelación de presiones se promediaron sobre simulaciones de 10 millones de pasos. Según hemos visto en la Ec. (6), la viscosidad se calcula integrando la función de autocorrelación del tensor de presiones hasta tiempo infinito. Sin embargo, como puede verse en las Figuras 27, 28, y 29, estas funciones de correlación decaen muy rápido con el tiempo. De hecho, puede verse que en menos de una unidad de tiempo la autocorrelación ya ha decaído a cero en prácticamente todas las densidades y temperaturas. Por lo tanto, se realizó la integral de la función de autocorrelación del tensor de presiones hasta un tiempo reducido de 4.1. Las funciones de autocorrelación se han normalizado al primer valor, que es el más alto, para que la representación tome un rango entre cero y uno, independientemente de la componente de la presión representada o del estado termodinámico.

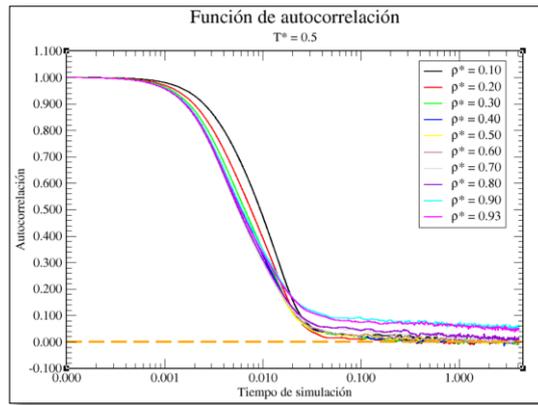


Figura 27. Función de autocorrelación evaluada a distintas densidades promediando ρ_{xy} , ρ_{xz} y ρ_{yz} para $T^* = 0.5$ y $\lambda^* = 1.75$

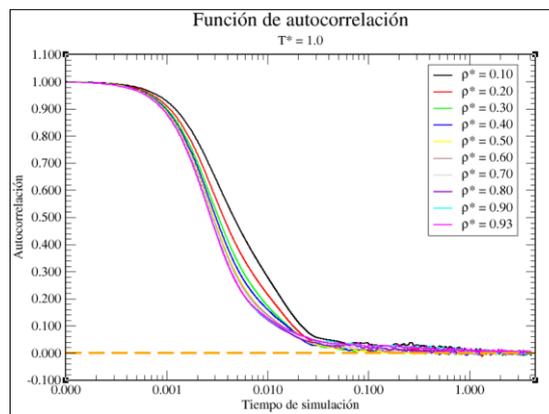


Figura 28. Función de autocorrelación evaluada a distintas densidades promediando ρ_{xy} , ρ_{xz} y ρ_{yz} para $T^* = 1.0$ y $\lambda^* = 1.75$

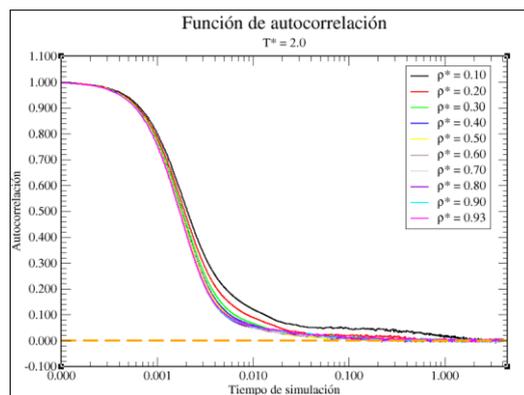


Figura 29. Función de autocorrelación evaluada a distintas densidades promediando ρ_{xy} , ρ_{xz} y ρ_{yz} para $T^* = 2.0$ y $\lambda^* = 1.75$

Es importante subrayar que las funciones de autocorrelación para temperatura baja y sistemas muy densos no han decaído a cero después de un tiempo de 4.1 en unidades reducidas (Figura 27), lo que indica que el valor de viscosidad, que debe integrarse hasta tiempo infinito, está infraestimado. Este hecho puede interpretarse como que en esas condiciones termodinámicas el sistema se encuentra en un estado vítreo, lo cual

es consistente con el desdoblamiento del segundo pico de la función de distribución radial en estos dos estados (ver Figura 24).

A continuación, se representan en las Figuras 30 y 31 los valores que toma la viscosidad en escala lineal y en escala logarítmica, respectivamente, para las tres isotermas. Estos valores son los obtenidos directamente mediante el archivo de entrada de LAMMPS, incluido en el Anexo X, a partir de las funciones de autocorrelación ya descritas.

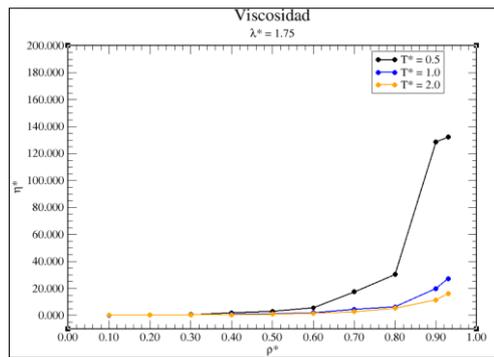


Figura 30. Viscosidad calculada a distintas densidades a partir del promedio de ρ_{xy} , ρ_{xz} y ρ_{yz} para $\lambda^* = 1.75$ y

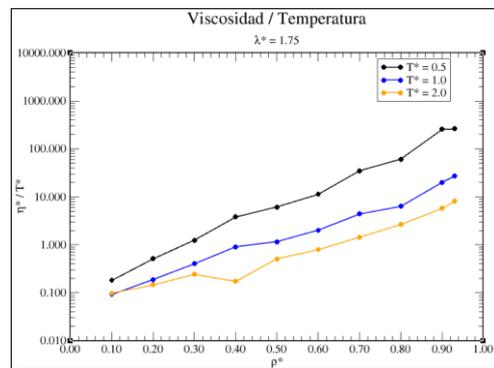


Figura 31. Relación viscosidad - temperatura en escala logarítmica calculada a partir del promedio de ρ_{xy} , ρ_{xz} y ρ_{yz} para $\lambda^* = 1.75$

Si atendemos el concepto de viscosidad, se puede entender como la resistencia que tiene un gas o un líquido en fluir, proveniente de una fricción interna enfocada en las interacciones y colisiones entre partículas. Dicho esto, existe una dependencia con la densidad y temperatura cuando se evalúa la viscosidad.

En cuanto a la densidad, un aumento en el número de partículas para un volumen dado conlleva a un aumento en la interacción total del sistema y en la frecuencia de colisiones, lo que favorece el incremento de la viscosidad del sistema. Esto se refleja perfectamente en las Figuras 30 y 31, aunque es cierto que para $\rho^* = 0.4$, $T^* = 2.0$ hay una desviación, cuyo origen tendría que ser estudiado en más detalle. Cabe destacar que a $T^* = 0.5$ la viscosidad crece de forma muy notable cuando la densidad pasa de 0.8 a 0.9, lo cual podría deberse a la formación de un estado vítreo.

En cuanto a la temperatura, observamos que la viscosidad disminuye cuando esta aumenta, que es el comportamiento normal de los fluidos.

No obstante, debido a la falta de tiempo, no se ha determinado el error en las estimaciones de la viscosidad, los cuales son muy significativos a la hora de interpretar los resultados.

Por ello, se ha realizado un segundo estudio, únicamente de los casos de las isotermas $T^* = 0.5, 2.0$ para $\rho^* = 0.1, 0.93$, calculando la viscosidad en cinco simulaciones independientes (partiendo de distribuciones de velocidad de partículas diferentes), para poder determinar el orden de magnitud del error estadístico en la viscosidad, aunque teniendo en cuenta, además, los términos $(p_{xx} - p_{yy}) / 2, (p_{yy} - p_{zz}) / 2$. La única diferencia significativa es que al promediar el integrando sobre más cantidades, el error estadístico se reduce, por lo que el error calculado es meramente una estimación aproximada.

En la Figura 32 se comparan las viscosidades con los errores estadísticos asociados a las viscosidades calculadas con los dos métodos: 1) teniendo en cuenta las tres componentes no diagonales del tensor de presiones; y 2) teniendo en cuenta, además de las componentes no diagonales del tensor de presiones, los términos $(p_{xx} - p_{yy}) / 2$ y $(p_{yy} - p_{zz}) / 2$. Aunque no se muestren las autocorrelaciones, se calcula de forma similar al método que utiliza solamente p_{xy}, p_{xz} y p_{yz} , es decir, se representa una media aritmética de la integración de las funciones de autocorrelación de los términos $p_{xy}, p_{xz}, p_{yz}, (p_{xx} - p_{yy}) / 2, (p_{yy} - p_{zz}) / 2$ hasta un tiempo igual a 4.1 en unidades reducidas (correspondientes a 200 000 pasos de simulación).

De la misma manera, se representa en la Figura 33 una versión en escala logarítmica para visualizar mejor los resultados.

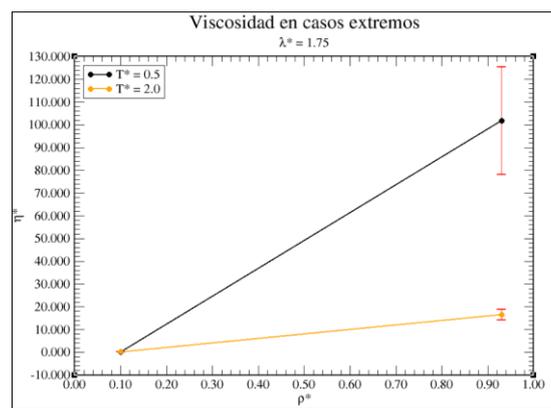


Figura 32. Viscosidad calculada a distintas densidades promediando las componentes $p_{xy}, p_{xz}, p_{yz}, (p_{xx} - p_{yy}) / 2, (p_{yy} - p_{zz}) / 2$ para $\lambda^* = 1.75$ y a

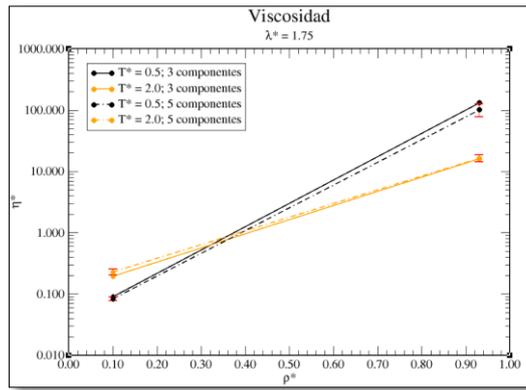


Figura 33. Viscosidad en escala logarítmica calculada a distintas densidades promediando p_{xy} , p_{xz} , p_{yz} (3 componentes) y p_{xy} , p_{xz} , p_{yz} , $(p_{xx} - p_{yy}) / 2$, $(p_{yy} - p_{zz}) / 2$ (5 componentes) para $\lambda^* = 1.75$

Se cumple la misma evolución de la viscosidad, en función de la densidad y temperatura, obtenida en la metodología anterior. Además, podemos corroborar que las viscosidades obtenidas a partir de distintas componentes del tensor de presiones se encuentran dentro del error estadístico

Es interesante notar que el error asociado a la viscosidad aumenta considerablemente cuando el valor promedio es elevado (Figura 32). Sin embargo, si damos cuenta al porcentaje del error, en lugar del valor del error en sí, los cuatro valores de viscosidad cuentan con un porcentaje de error similar.

3.3.3. Coeficiente de difusión de la caja de simulación

Para obtener el coeficiente de difusión de la caja de simulación, D_{pbc}^* , mediante el método de Einstein, se debe recurrir a los valores de MSD (desplazamiento cuadrático medio). Las Figuras 34, 35 y 36 muestran la evolución del MSD en las tres isotermas en función del tiempo, en escala doblemente logarítmica, para $N = 686$. El coeficiente de difusión de la caja de simulación, para cada valor de densidad, se obtiene aplicando la fórmula de Einstein, donde simplemente se divide en un factor seis la pendiente de la curva del MSD a lo largo de la simulación. Sin embargo, hay que descartar la zona balística de la difusiva, pues esta segunda es la que permite obtener el coeficiente de difusión. La representación logarítmica permite identificar fácilmente ambas zonas.

Por ello mismo, se realizó una regresión lineal a partir del tiempo de simulación correspondiente a 10, en unidades reducidas, para evitar errores al considerar la zona balística en el cálculo del coeficiente de difusión. Cabe destacar que el comportamiento de la difusión a las densidades mayores, a $T^* = 0.5$, se desvía de lo esperado para un fluido. De hecho, la función de MSD no sigue un crecimiento lineal como en el resto de los estados, lo que nuevamente podría ser compatible con la formación de un estado vítreo, pues se observa una meseta justo después del régimen balístico característico de las transiciones líquido-vidrio (Fomin et al., 2008).

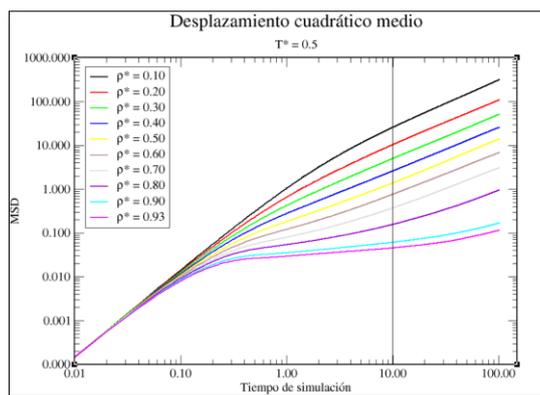


Figura 34. Evolución de MSD a distintas densidades para $N = 686$, $T^* = 0.5$ y $\lambda^* = 1.75$

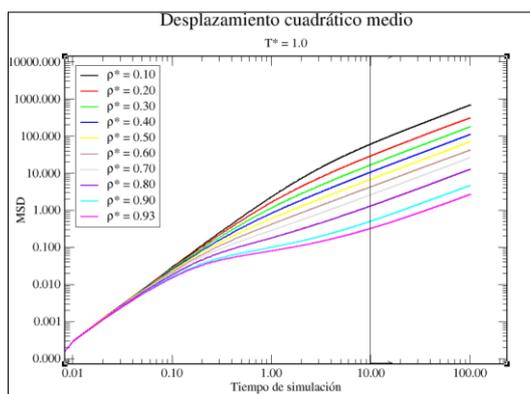


Figura 35. Evolución de MSD a distintas densidades para $N = 686$, $T^* = 1.0$ y $\lambda^* = 1.75$

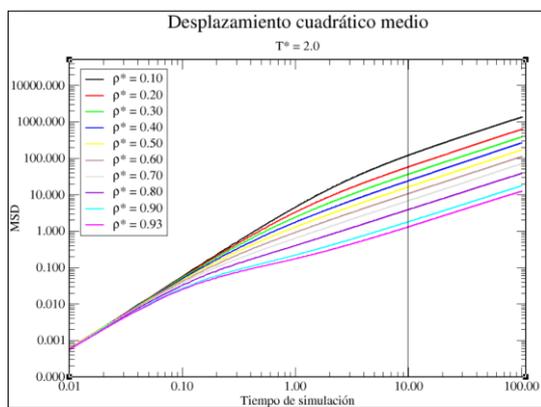


Figura 36. Evolución de MSD a distintas densidades para $N = 686$, $T^* = 2.0$ y $\lambda^* = 1.75$

Una vez tomados los valores de las pendientes junto con sus errores asociados, se obtiene D_{pbc}^* y su error, dividiendo en un factor 6 ambos parámetros. La Figura 37 muestra el cambio de D_{pbc}^* para cada isoterma.

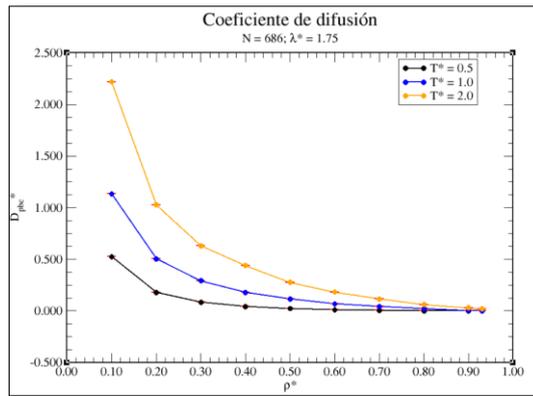


Figura 37. Coeficiente de difusión a distintas densidades para $N = 686$, $\lambda^* = 1.75$ y varias isothermas

La Figura 38 expone que D_{pbc}^* depende fuertemente de la densidad del sistema, y que cuanto mayor sea esta, menor será el valor del coeficiente. Al aumentar la densidad, se desfavorece el movimiento de las partículas debido a la falta de espacio disponible. Existe una convergencia a valores muy pequeños cuando el sistema es demasiado denso, aunque en la Figura 38 se observa con mayor precisión este decrecimiento.

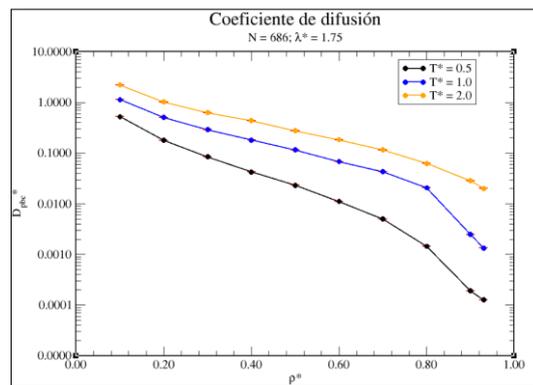


Figura 38. Coeficiente de difusión en escala logarítmica a distintas densidades para $N = 686$, $\lambda^* = 1.75$ y varias isothermas

Nótese que cuanto mayor es la temperatura, las partículas incrementan su energía cinética, lo que favorece el movimiento difusivo. Es interesante notar el cambio brusco que aparece en la isoterma $T^* = 1.0$ en las densidades más elevadas, informando que cuando el sistema es demasiado denso con una temperatura no muy elevada, la difusión decae abruptamente.

3.3.3.1. Coeficiente de difusión en el sistema macroscópico

Los valores de D_{pbc}^* en el apartado 3.3.3. son los correspondientes a la difusión en la caja de simulación para $N = 686$, pues es bien conocido que esta propiedad adolece de efectos de tamaño finito, aumentando su valor cuando el tamaño del sistema se incrementa. No obstante, los valores de los coeficientes calculados sobre una caja de simulación típica (con $N \sim 100-1000$) no corresponden con el esperado en el límite

termodinámico, pues esta propiedad tiene efectos del tamaño de caja no despreciables. Retomamos la Ec. (8) propuesta por Yeh y Hummer (2004) para corregir estos efectos.

$$D = D_{pbc} + 2.837298 \frac{k_B T}{6\pi\eta L} \quad (8)$$

Por ello, en este apartado se determina el valor del coeficiente de difusión en el estado macroscópico, D^* , para $\rho^* = 0.1$ y $T^* = 0.5$. La variable que se debe modificar para poder tener en cuenta la corrección es precisamente el número de partículas y el volumen:

- Cuantas más partículas tenga el sistema, D_{pbc}^* más semejante será al estado macroscópico, pero debido a la imposibilidad de incluir N_A (número de Avogadro) partículas en una simulación, se echa mano de la Ec. (8) para estimar el coeficiente de difusión en el límite termodinámico.
- Para poder aplicar la Ec. (8), habrá que aumentar el volumen del sistema cada vez que se cambie el número de partículas, de tal manera que la densidad se mantenga constante y se pueda calcular el coeficiente de difusión a dicha densidad.

Por estas razones, se procedió a estimar el valor de D^* a partir de los números de partículas $N = 128, 686, 1458$.

Por otro lado, la temperatura y la viscosidad deben de proporcionarse para obtener el valor de D^* . A diferencia del coeficiente de difusión, la viscosidad tiene pocos efectos de tamaño finito, por lo que no se debería de encontrar una diferencia relativamente significativa en los sistemas con diferente N . Se puede comprobar que, efectivamente, no hay dependencia con el tamaño del sistema según los resultados de la Figura 39, los cuales se han obtenido utilizando la expresión de Green-Kubo y los tensores de presión $p_{xy}, p_{xz}, p_{yz}, (p_{xx} - p_{yy}) / 2, (p_{yy} - p_{zz}) / 2$, correspondiente a la metodología 2) correspondiente al apartado 2.3.2.

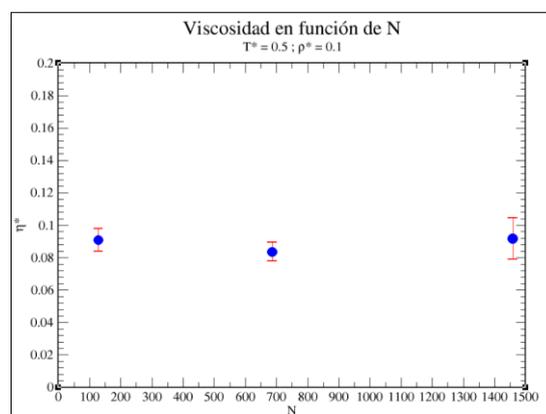


Figura 39. Viscosidad en función de N para $\rho^* = 0.1, T^* = 0.5$ y $\lambda^* = 1.75$

Los tres valores de la viscosidad se encuentran en torno a 0.085, lo que demuestra que esta propiedad carece de efectos de tamaño finito.

Análogamente al apartado 3.3.3., para calcular de D_{pbc}^* se evaluó el coeficiente cuadrático medio, MSD, para $N = 128$ y 1458 . Además, se midió cinco veces para determinar el error en la medida en los tres valores de N . La Figura 40 representa la forma que toma MSD para los tres casos.

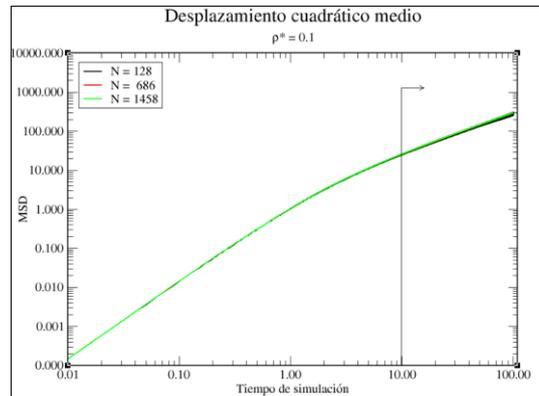


Figura 40. Desplazamiento cuadrático medio en función de N para $\rho^* = 0.1$, $T^* = 0.5$ y $\lambda^* = 1.75$

Los valores de D_{pbc}^* obtenidos, con sus respectivos errores correspondientes a las 5 muestras, se presentan en la Figura 41, además del valor corregido, D^* , para cada uno de los tres casos.

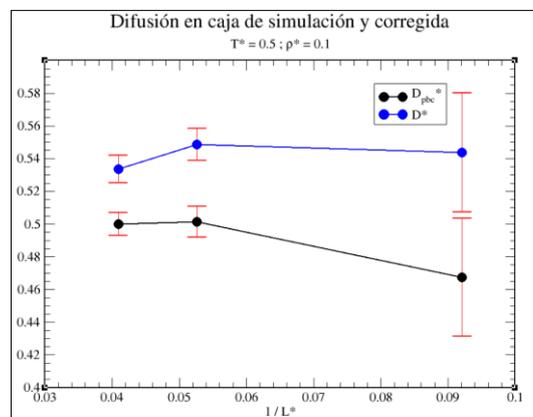


Figura 41. Comparativa valores D_{pbc}^* y D^* para $N = 128, 686, 1458$ y $\lambda^* = 1.75$

Los valores de D^* se obtuvieron aplicando la fórmula de la Ec. (8) y, además, se tuvieron en cuenta los errores de la viscosidad y D_{pbc}^* para determinar el error asociado a D^* .

El valor obtenido de D^* debe ser el mismo para los tres casos, y es lo que se encuentra en la Figura 41, dentro de los errores estadísticos, cuyo valor promedio es 0.54(4). Otra manera de obtener el valor de D^* consiste en hacer una extrapolación de los valores de D_{pbc}^* y determinar el valor de corte en el eje de ordenadas. Dicho valor corresponderá al valor de D^* en el estado macroscópico. La Figura 42 exhibe la

extrapolación, donde se encuentra que el valor de corte corresponde a 0.53, que prácticamente el mismo valor al obtenido por el promedio de D^* .

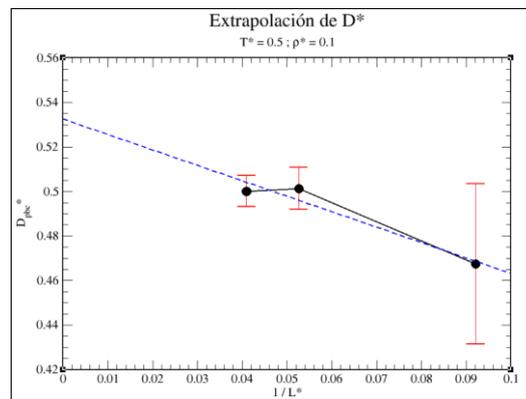


Figura 42. Extrapolación de D^* para $T^* = 0.5$, $\rho^* = 0.1$ y $\lambda^* = 1.75$

También se observa una aproximación de D_{pb}^* a D^* cuando el número de partículas aumenta, que es lo que cabía de esperar. Por consiguiente, las correcciones son menores cuanto mayor sea el tamaño de la caja.

Por último, cabe mencionar que las correcciones no necesariamente pueden ser las mismas cuando se evalúa el valor de D^* para otra densidad u otra temperatura, pues el estado termodinámico es distinto; cuanto mayor sea la densidad del sistema, teniendo en cuenta que N no cambia, menor será el lado de la caja de simulación, L . Según la Ec. (8), el segundo término, correspondiente a la corrección, se hace más grande cuanto menor sea L . Sin embargo, este aumento de densidad viene acompañado por un incremento en la viscosidad del sistema (ver Figura 31), por lo que la corrección tendrá menos peso según la Ec. (8).

Y, finalmente, si la temperatura es mayor, la corrección tendrá mayor peso.

En vista de que el valor que toma la corrección depende de estas tres variables, se presenta la evolución del factor de corrección para $N = 128, 686, 1458$ en $\rho^* = 0.1$ a $T^* = 0.5$, y $\rho^* = 0.93$ a $T^* = 2.0$ en la Figura 43.

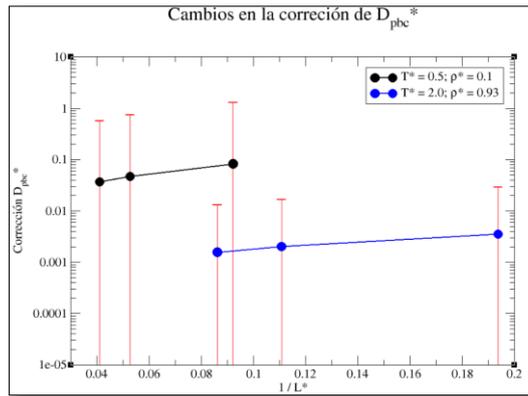


Figura 43. Diferencias en la corrección de D_{pb^c* , en dos estados termodinámicos, para $N = 128, 686, 1458$ y $\lambda^* = 1.75$

Para el mismo estado termodinámico, se observa que la corrección de D_{pb^c* tiene menor peso cuanto mayor es N o, lo que es lo mismo, $1 / L^*$. Evidentemente, cuanto mayor sea N , más cercano el sistema estará del n° de partículas que conforma el macroestado y, por consiguiente, la corrección tendrá menor contribución.

Se observa, además, que el peso de la contribución varía en varios ordenes de magnitud al modificar la temperatura y la densidad del estado termodinámico. Es difícil justificar este cambio porque se modifican dos variables simultáneamente que, además de formar parte de la corrección (véase Ec. (8)), alteran el valor de la viscosidad, pues se ha visto en la sección 3.3.2 que depende de ambas variables. Por cuestiones de tiempo limitado, no se ha podido realizar un estudio más detallado de del peso de la corrección en diversos estados termodinámicos.

Sin embargo, no hay que olvidar que los errores asociados a las correcciones son de orden mayor que los propios valores de la corrección. Este pronunciado error se debe, de hecho, a la propagación del error vinculado a la viscosidad, correspondiente a la Figura 28. Se observa pues que una determinación correcta de la viscosidad proporcionará valores más precisos de la corrección para obtener el coeficiente de difusión en el límite termodinámico.

De nuevo, en el Anexo IX se encuentra disponible todos los datos numéricos de este apartado.

4. Conclusiones

Con el objetivo de resumir el alcance de los objetivos de este trabajo, se presentan las conclusiones obtenidas en cada uno de los puntos más importantes de los estudios realizados.

- La **implementación manual del potencial continuo *Hard-Core Square-Shoulder*** se ha efectuado adecuadamente, empleando Fortran como herramienta de lenguaje de programación.
- Para realizar estudios con el potencial continuo *Hard-Core Square-Shoulder*, se ha comprobado que $\Delta x^* = 0.001$ y $\Delta t^* = 2.0455 \cdot 10^{-5}$ son los valores óptimos para asegurar una buena implementación del potencial con los parámetros $m = 400$, $n = 400$ y $a = 0.99$, válidos para $\lambda^* = 1.15$ y 1.75 .
- Se ha logrado reproducir correctamente las **propiedades termodinámicas y ecuaciones de estado**, para $\lambda^* = 1.15$ y 1.75 , bajo ciertas desviaciones. Para el tamaño de partícula $\lambda^* = 1.75$ y $T^* = 0.5, 1.0, 2.0$, las desviaciones ocurren a densidades altas, que pueden explicarse por la diferencia de continuidad entre el modelo discreto de la literatura y el continuo de este estudio. Para $\lambda^* = 1.15$ y $T^* = 4.0$, hay una desviación inesperada a densidades bajas, que tendrá que ser evaluada con más profundidad para determinar la razón de la discrepancia.
- El estudio de la **función de distribución radial**, para $\lambda^* = 1.75$ y en las isothermas $T^* = 0.5, 1.0, 2.0$, se ha efectuado correctamente, permitiendo el cálculo del número de coordinación en cada uno de los estados termodinámicos de las isothermas. En la isoterma $T^* = 0.5$ y a densidades altas ($\rho^* = 0.93$) existen sospechas de la existencia de un estado vítreo.
- Se ha comprobado que la **viscosidad** carece de efectos de tamaño del sistema de simulación, y que evoluciona en las isothermas $T^* = 0.5, 1.0, 2.0$, para $\lambda^* = 1.75$, según el comportamiento esperado, aunque se ha identificado una posible anomalía para los estados más densos en $T^* = 0.5$.
- Se ha revisado el comportamiento de la **difusión** en la caja de simulación para las isothermas $T^* = 0.5, 1.0, 2.0$, para $\lambda^* = 1.75$ y $N = 686$, encontrando nuevamente un comportamiento curioso en los estados a densidades más altas y temperaturas más bajas. Adicionalmente, la extrapolación del valor del coeficiente de difusión en el estado macroscópico se encuentra dentro de los errores estadísticos obtenidos y, además, se concretó que el valor de la corrección varía en varios ordenes de magnitud al modificar el estado termodinámico de estudio.

A continuación, se propone profundizar este trabajo del siguiente modo, para matizar y corroborar con más precisión los resultados obtenidos:

- Revisión más exhaustiva del potencial con $\lambda^* = 1.15$, para analizar correctamente las discrepancias obtenidas en densidades bajas. Además, se

propone estudiar otras isothermas, como $T^* = 0.5, 1.0$ y 2.0 , para corroborar si las desviaciones obtenidas son características de la isoterma $T^* = 4.0$.

- Para el cálculo de la viscosidad, realizar 5 repeticiones en cada uno de los estados termodinámicos de las isothermas de estudio, que en este trabajo no se ha podido llevar a cabo por cuestiones de tiempo limitado. Se aconseja también comparar los resultados de la viscosidad que se obtienen utilizando los dos métodos descritos en este trabajo, para confirmar que el uso de los tensores $p_{xy}, p_{xz}, p_{yz}, (p_{xx} - p_{yy}) / 2, (p_{yy} - p_{zz}) / 2$ proporcionan resultados más precisos que al utilizar solamente los tres primeros, utilizando la paquetería de LAMMPS.
- Asimismo, se recomienda examinar los métodos que proponen otros autores para el cálculo de la viscosidad, como puede ser el método de Maginn et al. (2019) donde proponen, o bien imponer un límite de integración máximo y promediar sobre un número de simulaciones, o ajustar la cola de las funciones de autocorrelación a una función exponencial para reducir los errores de ruido.
- Para el cálculo de la difusión en el límite macroscópico, realizar un ajuste de regresión lineal con más tamaños de caja, además de $N = 128, 686$ y 1458 , para verificar que el resultado obtenido tras la extrapolación en este trabajo es fiable.
- Examinar el peso de la corrección de la difusión en el límite macroscópico para varias isothermas con el objetivo de notar el cambio del peso en cada uno de los estados termodinámicos.

Referencias

- Alder, B. J., & Wainwright, T. E. (1957). Phase transition for a hard sphere system. *The Journal of Chemical Physics* 27(5), 1208-1209. <https://doi.org/10.1063/1.1743957>
- Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (2017a). Introduction. *Computer Simulation of Liquids*. (2nd ed., pp. 1-45). Oxford. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198803195.003.0001>
- Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (2017b). How to analyse results. *Computer Simulation of Liquids*. (2nd ed., pp. 271-298). Oxford. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198803195.003.0008>
- Baran, Ł., Rżysko, W., & MacDowell, L. G. (2023). Self-diffusion and shear viscosity for the TIP4P/Ice water model. *The Journal of Chemical Physics*, 158(6). <https://doi.org/10.1063/5.0134932>
- Instituto de Química Física Blas Cabrera. CSIC (s.f.). *Clúster de computación paralela LADON*. <https://www.iqf.csic.es/es/laboratorios/servicios-tecnicos/ladon>
- Fomin, Y. D., Gribova, N. V., Ryzhov, V. N., Stishov, S. M., & Frenkel, D. (2008). Quasibinary amorphous phase in a three-dimensional system of particles with repulsive-shoulder interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 129(6), 064512. <https://doi.org/10.1063/1.2965880>
- Gabriëlse, A. L. (2017). *Crystallization of nanoparticles with square-shoulder interactions* [Tesis de máster, Universidad de Utrecht]. Utrecht University Student Theses Repository.
- Gabriëlse, A., Löwen, H., & Smallenburg, F. (2017). Low-temperature crystal structures of the hard core square shoulder model. *Materials* 10(11), 1280. <https://doi.org/10.3390/ma10111280>
- González, M. A., & Abascal, J. L. (2010). The shear viscosity of rigid water models. *The Journal of Chemical Physics*, 132(9). <https://doi.org/10.1063/1.3330544>
- Heyes, D. M. (1991). Coordination number and equation of state of square-well and square-shoulder fluids: simulation and quasi-chemical model. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 87(20), 3373-3377. <https://doi.org/10.1039/FT9918703373>
- Johnson, J. K., Zollweg, J. A., & Gubbins, K. E. (1993). The Lennard-Jones equation of state revisited. *Molecular Physics*, 78(3), 591-618. <https://doi.org/10.1080/00268979300100411>
- LAMMPS Development Team. (2024). *LAMMPS Documentation (17 Apr 2024 version)*. <https://docs.lammps.org/>

- Maginn, E. J., Messerly, R. A., Carlson, D. J., Roe, D. R., & Elliot, J. R. (2019). Best practices for computing transport properties 1. Self-diffusivity and viscosity from equilibrium molecular dynamics [article v1. 0]. *Living Journal of Computational Molecular Science*, 1(1), 6324-6324. <https://doi.org/10.33011/livecoms.1.1.6324>
- Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., & Teller, E. (1953). Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics* 21(6), 1087–1092. <https://doi.org/10.1063/1.1699114>
- Pauschenwein, G. J., & Kahl, G. (2008). Zero temperature phase diagram of the square-shoulder system. *The Journal of Chemical Physics*, 129(17), 174107. <https://doi.org/10.1063/1.3006065>
- Pérez, J. D. A. (2014). Métodos de simulación molecular: una revisión de las herramientas más actuales. *Ingeniería. Revista de la Universidad de Costa Rica*, 24(2), 117-127.
- Rascón, C., Velasco, E., Mederos, L., & Navascués, G. (1997). Phase diagrams of systems of particles interacting via repulsive potentials. *The Journal of chemical physics*, 106(16), 6689-6697. <https://doi.org/10.1063/1.473666>
- Sandoval-Puentes, M. A., Torres-Carbajal, A., Zavala-Martínez, A. B., Castañeda-Priego, R., & Méndez-Alcaraz, J. M. (2022). Soft representation of the square-well and square-shoulder potentials to be used in Brownian and molecular dynamics simulations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 34(16), 164001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac5139>
- Sperl, M., Zaccarelli, E., Sciortino, F., Kumar, P., & Stanley, H. E. (2010). Disconnected glass-glass transitions and diffusion anomalies in a model with two repulsive length scales. *Physical Review Letters*, 104(14), 145701. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.145701>
- Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R., Bolintineanu, D. S., Brown, W. M., Crozier, P. S., in 't Veld, P. J., Kohlmeyer, A., Moore, S. G., Nguyen, T. D., Shan, R., Stevens, M. J., Tranchida, J., Trott, C., & Plimpton, S. J. (2022). LAMMPS-a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications*, 271, 108171. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>
- Yeh, I. C., & Hummer, G. (2004). System-size dependence of diffusion coefficients and viscosities from molecular dynamics simulations with periodic boundary conditions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(40), 15873-15879. <https://doi.org/10.1021/jp0477147>
- Yuste, S. B., Santos, A., & López de Haro, M. (2011). Structure of the square-shoulder fluid. *Molecular Physics*, 109(6), 987-995. <https://doi.org/10.1080/00268976.2011.562472>

Zerón, I. M., Cueto-Mora, M., & Blas, F. J. (2024). Transport properties of the square-well fluid from molecular dynamics simulation. *Molecular Physics*, e2302385. <https://doi.org/10.1080/00268976.2024.2302385>

Zerón, I. M., Vega, C., & Benavides, A. L. (2018). Continuous version of a square-well potential of variable range and its application in molecular dynamics simulations. *Molecular Physics*, 116(21-22), 3355-3365. <https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1481232>

ANEXOS

Anexo I. Código tabulación potencial y fuerza HCSS. Fortran90

```
PROGRAM pss
implicit none
integer :: n, m, ir, in_nsteps, z
real(kind=8)::cero, xlam, overlap, dis, nsteps, arg, a, frac, &
    frac2, xf
integer(kind=8),allocatable,dimension(:)::ni
real(kind=8),allocatable,dimension(:):: x, u, deri, fuerza
!-----
!***** Parámetros de entrada (Input) *****
!-----
n      = 400          ! Parámetro repulsión
m      = 400          ! Parámetro atracción
a      = 0.99d0       ! Parámetro continuidad
xlam   = 1.75d0       ! Lambda
dis    = 0.001d0     ! Saltos de r para calcular U y F
xf     = 3.d0        ! Valor límite de x para calcular U y F
!-----
!***** Cálculo de U y F para potencial SS *****
!-----
cero   = 0.d0        ! Valor 0
overlap = 0.2d0       ! Mínima distancia para calcular U y F
nsteps = xf/dis      ! N ° pasos (real)
in_nsteps = nint(nsteps) ! N ° pasos (entero)
z      = 0           ! Inicio contador (Útil para fichero salida)
allocate(x(in_nsteps), u(in_nsteps), &
deri(in_nsteps), fuerza(in_nsteps), ni(in_nsteps))
do ir = 1, in_nsteps
    ni(ir) = ir          ! Avanza paso
    x(ir) = 0.0d0 + dble(ir - 1) * dis ! Avanza x
    z = z + 1           ! Avanza contador
    if (x(ir).lt.overlap) then ! U y F = 0
        u(ir) = 0.00d0
        deri(ir) = 0.0d0
        fuerza(ir) = - deri(ir)
    else
        arg = - dble(m) * (x(ir) - a) * &
            (x(ir) - xlam) ! Argumento de exponente de U y F
        If (arg.ge.600.d0) then
```

```

                                arg = 600.d0      ! Para evitar overflows
endif
frac = (1.d0 - dexp(arg)) / (1.d0 &
                                + dexp(arg))
u(ir) = 1.d0 / 2.d0 * ((1.d0 / &
                                x(ir)** dble(n) - frac &
                                + 1.d0)      ! Valor U
frac2 = (dble(m) * (2.d0 * &
                                x(ir) - xlam - a) * &
                                dexp(arg)) / (1.d0 + &
                                dexp(arg)**2.d0
deri(ir) = -(dble(n) / 2.d0 * &
                                (1.d0 / x(ir))**(dble(n) &
                                + 1))) - frac2      ! Valor F
fuerza(ir) = - deri(ir)
if(u(ir).ge.1.d99.or.fuerza(ir).ge.1.d99) then
    u(ir) = cero
    fuerza(ir) = - cero
endif      ! Para evitar problemas gráficos
if (x(ir).gt.xlam) then      ! Se detiene los cálculos
    if(u(ir).le.1.d-16) then
        u(ir) = cero
        fuerza(ir) = cero
        exit      ! Sale del bucle do
    endif
endif
endif

endif

enddo
!-----
!***** Guardar datos e impresión por pantalla *****
!-----
open(unit = 3,file = "table_pss.svg", status = "unknown")
write(3,*) "pss"
write(3,*) "N", z
write(3,*)
do ir = 1, z
    write(*,"(i8,3E20.8)") ni(ir), x(ir), &
                                u(ir), fuerza(ir)
    write(3,"(i8,3E20.8)") ni(ir), x(ir), &
                                u(ir), fuerza(ir)

```

```
        enddo  
close(unit=3)  
END PROGRAM
```

Anexo II. Código LAMMPS (NVE). Ejemplo para $\Delta x^* = 0.0005$, $\Delta t^* = 0.0001$, $\lambda^* = 1.15$

```
# ----- Unidades -----
units          real                               # Unidades reales
# ----- Declaración de variables -----
variable Nrun  equal 500000                       # N ° pasos totales
variable Nsnaps equal 10                          # Frecuencia de snapshot
variable Nequil equal 100000                      # N ° pasos equilibración
variable Ndump equal ${Nrun}/${Nsnaps}           # Frecuencia guardar datos posiciones y propiedades
# ----- Caja simulación -----
dimension      3
boundary       p p p                               # Condiciones contorno periódicas
atom_style     full                                # Estilo de átomos
variable side  equal 19.0008                      # Lado caja --> Angstroms
region boxid block 0.0 ${side} 0.0 ${side} 0.0 ${side} # Región de la caja
create_box     1 boxid                             # Crea la caja
lattice        bcc 2.7144                          # Red cristalina/Lado celda (Angstrom)
create_atoms   1 box                                # Crea átomos
dump ini all xyz 1 coords-initial.xyz             # Archivo coordenadas iniciales
# ----- Velocidad inicial -----
mass           1 1.0                               # Masa átomos --> g/mol
velocity       all create 1006.463 43156 dist gaussian # Temp ini = 2.0 (Unidades reducidas)
# ----- Potencial de interacción -----
pair_style     table linear 3714                  # Número de tamaño de tabla
pair_coeff     * * table_pss.xvg pss              # Lectura de datos potencial
# ----- Lista de vecinos -----
neighbor       0.5 bin
neigh_modify  every 20 delay 0 check no
# ----- Colectivo -----
variable      timestep equal 0.0001
timestep ${timestep}                               # Paso de tiempo
fix           equil all nve                        # Colectivo NVE
undump ini
# ----- Propiedades -----
thermo_style   custom step pe ke etotal temp press density vol # Datos de salida en log
thermo_modify norm yes                             # Datos normalizados
thermo        10                                   # Frecuencia de datos log
variable nAtoms equal atoms
compute PE     all pe pair                         # Calcula E. Pot por pares
variable PE_Mol equal c_PE/v_nAtoms               # E. Pot por partícula
compute KE     all ke                              # Calcula E. Cin
```

```
variable KE_Mol equal c_KE/v_nAtoms          # E. Cin por partícula
variable Dens    equal v_nAtoms/vol          # Densidad
fix avtem all ave/time 1 50 50 c_thermo_temp c_thermo_press c_thermo_pe v_Dens v_PE_Mol v_KE_Mol file
thermoout.dat ave running                    # Promedios
# ----- Simulación -----
run      0
run      ${Nequil}                          # Corre la equilibración
dump     trj all atom ${Ndump} movie.lammpstr # Guarda datos de trayectoria
run      ${Nrun}                             # Corre simulación
dump     final all xyz 1 coords-final.xyz    # Guarda configuración final
run      0                                   # Paso adicional
write_data confout.lammps                   # Archivo de salida
```

Anexo III. Código LAMMPS (NpT). Ejemplo para $p^* = 1.53$ y $T^* = 4.0$

```
# ----- Unidades -----
units          real          # Unidades reales

# ----- Declaración de variables -----
variable Nrun   equal 1000000 # N ° pasos totales
variable Nsnaps equal 10      # Frecuencia de snapshot
variable Nequil equal 100000  # N ° pasos equilibración
variable Ndump  equal ${Nrun}/${Nsnaps} # Frecuencia guardar datos posiciones y propiedades

# ---- Configuración de partida -----
read_restart conf.lammps      # Lee la configuración de partida para la simulación

# ----- Velocidad inicial -----
mass          1 1.0          # Masa átomos --> g/mol

# ----- Potencial de interacción -----
pair_style    table linear 1385 # Número de tamaño de tabla
pair_coeff    * * table_pss.xvg pss # Lectura de datos potencial

# ----- Lista de vecinos -----
neighbor      0.5 bin
neigh_modify every 20 delay 0 check no

# ----- Colectivo -----
variable      timestep equal 0.001 # Paso de tiempo
timestep ${timestep}
variable Tdamp equal 100*${timestep} # Aplicación del termostato cada 100 pasos
variable Pdamp equal 1000*${timestep} # Aplicación del barostato cada 1000 pasos
fix          1 all npt temp 2012.93 2012.93 ${Tdamp} iso 104820.42 104820.42 ${Pdamp} # Colectivo NpT

# ----- Propiedades -----
thermo_style  custom step pe ke etotal temp press density # Datos de salida en log
thermo_modify norm yes # Datos normalizados
thermo        10 # Frecuencia de datos log

variable nAtoms equal atoms
compute PE     all pe pair # Calcula E. Pot por pares
variable PE_Mol equal c_PE/v_nAtoms # E. Pot por partícula
compute KE     all ke # Calcula E. Cin
variable KE_Mol equal c_KE/v_nAtoms # E. Cin por partícula
variable Dens  equal v_nAtoms/vol # Densidad

fix avtem all ave/time 1 50 50 c_thermo_temp c_thermo_press c_thermo_pe v_Dens v_PE_Mol v_KE_Mol file
thermoout.dat ave running # Promedios

# ----- Simulación -----
run          0
run          ${Nequil} # Corre la equilibración
dump         trj all atom ${Ndump} movie.lammpstr # Guarda datos de trayectoria
```

```
run      ${Nrun}                # Corre simulación
dump     final all xyz 1 coords-final.xyz  # Guarda configuración final
run      0                       # Paso adicional
write_data      confout.lammps      # Archivo de salida
```

Anexo IV. Código LAMMPS (NVT). Ejemplo para $\rho^* = 0.10$ y $T^* = 2.0$

```
# ----- Unidades -----
Units          real                    # Unidades reales

# ----- Declaración de variables -----
variable Nrun  equal 5000000           # N ° pasos totales
variable Nsnaps equal 10              # Frecuencia de snapshot
variable Nequil equal 100000          # N ° pasos equilibración
variable Ndump equal ${Nrun}/${Nsnaps} # Frecuencia guardar datos posiciones y propiedades

# ----- Caja simulación -----
dimension      3
boundary       p p p                  # Condiciones contorno periódicas
atom_style     full                   # Estilo de átomos
variable side  equal 19.0008         # Lado caja --> Angstroms
region boxid block 0.0 ${side} 0.0 ${side} 0.0 ${side} # Región de la caja
create_box     1 boxid               # Crea la caja
lattice        bcc 2.7144             # Red cristalina/Lado celda (Angstrom)
create_atoms   1 box                  # Crea átomos
dump ini all xyz 1 coords-initial.xyz # Fichero coordenadas iniciales

# ----- Velocidad inicial -----
mass          1 1.0                  # Masa átomos --> g/mol
velocity      all create 1006.463 43156 dist gaussian # Temp ini = 2.0 (Unidades reducidas)

# ----- Potencial de interacción -----
pair_style     table linear 1858      # Número de tamaño de tabla
pair_coeff     * * table_pss.svg pss  # Lectura de datos potencial

# ----- Lista de vecinos -----
neighbor       0.5 bin
neigh_modify  every 20 delay 0 check no

# ----- Colectivo -----
variable      timestep equal 0.001
timestep      ${timestep}            # Paso de tiempo
variable      Tdamp equal 100*${timestep} # Aplicación del termostato cada 100 pasos
fix           equil all nvt temp 1006.463 1006.463 ${Tdamp} # Colectivo NVT
undump ini

# ----- Propiedades -----
thermo_style   custom step pe ke etotal temp press density vol          # Datos de salida en log
thermo_modify  norm yes                                                # Datos normalizados
thermo         10                                                       # Frecuencia de datos log
variable nAtoms equal atoms
compute PE     all pe pair                                              # Calcula E. Pot por pares
variable PE_Mol equal c_PE/v_nAtoms                                    # E. Pot por partícula
```

```

compute KE      all ke                # Calcula E. Cin
variable KE_Mol equal c_KE/v_nAtoms  # E. Cin por partícula
variable Dens   equal v_nAtoms/vol   # Densidad
fix avtem all ave/time 1 50 50 c_thermo_temp c_thermo_press c_thermo_pe v_Dens v_PE_Mol v_KE_Mol file
thermoout.dat ave running            # Promedios
# ----- Simulación -----
run          0
run          ${Nequil}                # Corre la equilibración
dump        trj all atom ${Ndump} movie.lammpstr # Guarda datos de trayectoria
run          ${Nrun}                  # Corre simulación
dump        final all xyz 1 coords-final.xyz   # Guarda configuración final
run          0                         # Paso adicional
write_data  confout.lammps            # Archivo de salida

```

Anexo V. Código promedio de bloques. Fortran90

```
PROGRAM promedio_errores
implicit none
integer(kind=4):: nprop, nequil, nprom, nTotal, M, i, &
pasos_bloque, k
real(kind=8), dimension(:,,:), allocatable :: datos_prop
real(kind=8), dimension(:), allocatable :: datos_pasos, Acumular_bloque, propiedad_media_bloque, &
Acc_sqrt, propiedad__sqrt_media_bloque, Varianza, Desv_Standar, &
Acc_prom, Acc_var, prom_final, Varianza_final, Desv_Standar_final

! Leemos archivos de entrada
open(unit=2, file='Entrada.dat', status='old')
read(2,*) nprop
      read(2,*) nequil      ! Pasos en los que aún se está equilibrando
      read(2,*) nprom      ! Pasos totales para realizar bloques
      read(2,*) nTotal     ! Cantidad de datos totales
      read(2,*) M          ! Cantidad de bloques

close(unit=2)
allocate(datos_pasos(nTotal))
allocate(datos_prop(nTotal, nprop))

! Leemos datos del thermout.dat (valores de las propiedades)
open(unit=3, file='data_ur.dat', status='old')
      read(3,*)
      read(3,*)
      ! Leemos los datos
      do i = 1, nTotal
            read(3,*) datos_pasos(i), datos_prop(i,:)
      end do

close(unit=3)
! *****
! ***** CÁLCULOS PARA BLOQUES *****
! *****

allocate(Acumular_bloque(nprop))
allocate(propiedad_media_bloque(nprop))
allocate(Acc_sqrt(nprop))
allocate(propiedad__sqrt_media_bloque(nprop))
allocate(Varianza(nprop), Desv_Standar(nprop))
allocate(Acc_prom(nprop), Acc_var(nprop))

Acumular_bloque = datos_prop(nequil+1,:)
Acc_sqrt        = datos_prop((nequil+1,:)**2.d0
```

```

pasos_bloque = nprom/M ! Pasos que conforman un bloque
Acc_prom = 0.d0
Acc_var = 0.d0

```

```

open(unit=10, file='Salida.dat', status='unknown')

```

```

WRITE (10, *) "Pasos de equilibración", nequil

```

```

WRITE (10, *) "Pasos totales", nTotal

```

```

WRITE (10, *) "Pasos para realizar bloques", nprom

```

```

WRITE (10, *) "Cantida de bloques", M

```

```

WRITE (10, *)

```

```

WRITE (10, *)

```

```

WRITE (10, *) "-----"

```

```

WRITE (10, *) "    RESULTADOS    "

```

```

WRITE (10, *) "-----"

```

```

WRITE (10, *) " Medias     $\sigma^2$      $\sigma$  "

```

```

WRITE (10, *) "-----"

```

```

do k = 1, M

```

```

    do i = 1, pasos_bloque-1

```

```

        Acumular_bloque(1) = Acumular_bloque(1) + &

```

```

        datos_prop(nequil+i,1)

```

```

        Acc_sqrt(1) = Acc_sqrt(1) + &

```

```

        datos_prop((nequil+i),1)**2.d0    ! Energía Potencial

```

```

        Acumular_bloque(4) = Acumular_bloque(4) + &

```

```

        datos_prop(nequil+i,4)

```

```

        Acc_sqrt(4) = Acc_sqrt(4) + &

```

```

        datos_prop((nequil+i),4)**2.d0    ! Temperatura

```

```

        Acumular_bloque(5) = Acumular_bloque(5) + &

```

```

        datos_prop(nequil+i,5)

```

```

        Acc_sqrt(5) = Acc_sqrt(5) + &

```

```

        datos_prop((nequil+i),5)**2.d0    ! Presión

```

```

        Acumular_bloque(6) = Acumular_bloque(6) + &

```

```

        datos_prop(nequil+i,6)

```

```

        Acc_sqrt(6) = Acc_sqrt(6) + &

```

```

        datos_prop((nequil+i),6)**2.d0    ! Densidad

```

```

    end do

```

```

propiedad_media_bloque = Acumular_bloque/dbl(pasos_bloque)
! Valor medio de la propiedad en el bloque

```

```

propiedad_sqrt_media_bloque = Acc_sqrt/dbl(pasos_bloque)
! Valor al cuadrado medio de la propiedad en el bloque

```

```

Varianza = (propiedad__sqrt_media_bloque - (propiedad_media_bloque)**2.d0) / &
          dble(pasos_bloque)
Desv_Standar = dsqrt(Varianza)
Acc_prom      = Acc_prom + propiedad_media_bloque
Acc_var       = Acc_var  + propiedad_media_bloque**2.d0
nequil        = nequil  + pasos_bloque
Acumular_bloque = datos_prop(nequil,:)
Acc_sqrt      = datos_prop(nequil,:)**2.d0
WRITE (10, *) "Bloque",k,":",&
          propiedad_media_bloque(1), Varianza(1), &
          Desv_Standar(1), &
          propiedad_media_bloque(4), Varianza(4), &
          Desv_Standar(4), &
          propiedad_media_bloque(5), Varianza(5), &
          Desv_Standar(5), &
          propiedad_media_bloque(6), Varianza(6), &
          Desv_Standar(6)

enddo

allocate(prom_final(nprop))
allocate(Varianza_final(nprop))
allocate(Desv_Standar_final(nprop))

prom_final      = Acc_prom / M
Varianza_final  = Acc_var / M
Varianza_final  = Varianza_final - prom_final**2.d0
Varianza_final  = Varianza_final / M
Desv_Standar_final = dsqrt(Varianza_final)

WRITE (10, *) "Energía Potencial:",prom_final(1), "+-",&
          Desv_Standar_final(1)
WRITE (10, *) "Temperatura:",prom_final(4), "+-",&
          Desv_Standar_final(4)
WRITE (10, *) "Presión:",prom_final(5), "+-",&
          Desv_Standar_final(5)
WRITE (10, *) "Densidad:",prom_final(6), "+-",&
          Desv_Standar_final(6)

close(unit=10)
END PROGRAM promedio_errores

```

Anexo VI. Implementación del cálculo de $g(r)$, coeficiente de difusión y viscosidad en LAMMPS

```
# ----- Coeficiente de difusión -----
compute      msd all msd com yes                # Cálculo de msd
fix          msd all ave/time 1 1 500 c_msd[1] c_msd[2] c_msd[3] c_msd[4] file msd.dat
# Guarda cada 500 pasos de tiempo las componentes de msd y su módulo.
comm_modify  cutoff 3.5 vel yes                # Cambia el radio de corte para evaluar g(r) a
distancias mayores
dump 2       all custom 500 unwrapped.lammpstrj id type xu yu zu # Guarda coordenadas sin meter de nuevo en
la caja las partículas que salen.
# ----- Función de distribución radial -----
variable cutoff_value equal 0.30000000E+01    # Valor máximo de distancia r para calcular g(r)
variable Ne   equal 100
variable Nf   equal ${Nrun}
variable Nr   equal ${Nf}/${Ne}
compute rdf all rdf 100 cutoff ${cutoff_value} # Guarda 100 datos hasta r máxima.
fix          rdf all ave/time ${Ne} ${Nr} ${Nf} c_rdf[*] file rdf.dat mode vector
#Se escribe en el paso ${Nf}, promediado sobre ${Nr} configuraciones, grabadas cada ${Ne}
# ----- Viscosidad (cálculo con 3 componentes) -----
variable pxy equal pxy                        # Componente
variable pxz equal pxz                        # Componente
variable pyz equal pyz                        # Componente
variable pxx equal pxx                        # Componente
variable pyy equal pyy                        # Componente
variable pzz equal pzz                        # Componente

fix      SS all ave/correlate 1 200000 ${Nrun} v_pxy v_pxz v_pyz v_pxx v_pyy v_pzz type auto file S0St.dat ave running
# Cálculo de función de autocorrelación sobre los 200 000 pasos de tiempo
variable Tred equal ${Temp}*1.987/1000.0      # Conversión temperatura de K a unidades
reducidas
variable Pconv equal 101327.388*(6.022/4.184)*1.0e-10 # Conversión de presión de atm a unidades
reducidas
variable tconv equal 1.0e2/sqrt(4.184)         # Conversión de unidades de tiempo
variable scale equal ${Pconv}*${Pconv}*vol*(${tstep}/${tconv})/${Tred} # Constante de la integral
variable v11 equal trap(f_SS[3])*${scale}     # Acumulación de integral de pxy
variable v22 equal trap(f_SS[4])*${scale}     # Acumulación de integral de pxz
variable v33 equal trap(f_SS[5])*${scale}     # Acumulación de integral de pyz
fix avtem all ave/time 1 1 1 c_thermo_temp c_thermo_press c_thermo_pe v_Dens v_PE_Mol v_KE_Mol v_pxy v_pxz
v_pyz v_pxx v_pyy v_pzz file thermoout.dat ave one # Promedios
run      ${Nrun}                               # Corre la simulación
variable v equal (v_v11+v_v22+v_v33)/3.0     # Promedio de acumulaciones
print    "average viscosity: $v "            # Viscosidad, en unidades reducidas
# ----- Viscosidad (cálculo con 5 componentes) -----
```

```

variable pxy equal pxy          # Componente
variable pxz equal pxz          # Componente
variable pyz equal pyz          # Componente
variable pxx equal pxx          # Componente
variable pyy equal pyy          # Componente
variable pzz equal pzz          # Componente
variable pxyy equal (pxx-pyy)/2.0 # Componente
variable pyyzz equal (pyy-pzz)/2.0 # Componente

fix      SS all ave/correlate 1 200000 ${Nrun} v_pxy v_pxz v_pyz v_pxx v_pyy v_pzz type auto file S0St.dat ave running
          # Cálculo de función de autocorrelación sobre los 200 000 pasos de tiempo

variable Tred          equal ${Temp}*1.987/1000.0          # Conversión temperatura de K a unidades
reducidas

variable Pconv          equal 101327.388*(6.022/4.184)*1.0e-10 # Conversión de presión de atm a unidades
reducidas

variable tconv          equal 1.0e2/sqrt(4.184)          # Conversión de unidades de tiempo

variable scale          equal ${Pconv}*${Pconv}*vol*(${tstep}/${tconv})/${Tred} # Constante de la integral

variable v11          equal trap(f_SS[3])*${scale}          # Acumulación de integral de pxy
variable v22          equal trap(f_SS[4])*${scale}          # Acumulación de integral de pxz
variable v33          equal trap(f_SS[5])*${scale}          # Acumulación de integral de pyz
variable v44          equal trap(f_SS[6])*${scale}          # Acumulación de integral de (pxx-pyy)/2.0
variable v55          equal trap(f_SS[7])*${scale}          # Acumulación de integral de (pyy-pzz)/2.0

fix avtem all ave/time 1 1 1 c_thermo_temp c_thermo_press c_thermo_pe v_Dens v_PE_Mol v_KE_Mol v_pxy v_pxz
v_pyz v_pxx v_pyy v_pzz file thermoout.dat ave one # Promedios

run      ${Nrun}          # Corre la simulación

variable v          equal (v_v11+v_v22+v_v33+v_v44+v_v55)/5.0 # Promedio de acumulaciones (viscosidad)

print          "average viscosity: $v "          # Viscosidad, en unidades reducidas

```

Anexo VII. Método del trapecio para cálculo de número de coordinación. Fortran90

```
PROGRAM n_coordinacion
implicit none
integer(kind=4) :: i, n, inicio, final
real (kind=8) :: a, b, rho, dr, cte1, cte2, Suma, Integral, Nc
real (kind=8), allocatable, dimension(:) :: r, gr, gr_vol
integer(kind=8), allocatable, dimension(:) :: ind
real (kind=8), parameter :: pi = 3.14159265358979323846

n      = 100           ! N° de datos a leer
a      = 0.975d0       ! Límite inferior integral. Valor sigma
b      = 1.755d0       ! Límite superior integral. Valor lambda

allocate(ind(n), r(n), gr(n), gr_vol(n))
Open (unit=10,file="rdf.dat",status="old")
    read(10,*)
    read(10,*)
    read(10,*)
    read(10,*)
    read(10,*) rho
    do i = 1, n
        read (10,*) ind(i), r(i), gr(i), gr_vol(i) ! Lectura de datos
        if ((r(i) - a) <= 10E-5) then
            inicio = ind(i)
        endif
        if ((r(i) - b) <= 10E-5) then
            final = ind(i)
        endif
    enddo
Close(unit=10)
dr      = r(2) - r(1)           ! Distancia de trapecio
cte1    = r(inicio)**2.d0 * gr(inicio) * dr / 2.d0   ! Término f(a)*dr/2
cte2    = r(final)**2.d0 * gr(final) * dr / 2.d0    ! Término f(b)*dr/2
Suma    = 0.d0
do i = inicio + 1, final - 1
    Suma = Suma + r(i)**2.d0 * gr(i)
enddo
Integral = cte1 + cte2 + Suma * dr           ! Valor de la integral
Nc      = 4.d0 * pi * rho * Integral        ! N° Coordinación
Open (unit=11,file="NC_resultado.dat",status="unknown")
    write(11,*) "# Documento en unidades reducidas"
```

```
write(11,*) "# r      r^2  g(r)  gr*r^2 "  
do i = inicio , final  
    write(11,*) r(i), r(i)**2.d0, gr(i), r(i)**2.d0 * gr(i)  ! Cálculo de valores necesarios para la integral  
enddo  
write(11,*) "El valor de la integral es: ", Integral  
write(11,*) "El valor de NC es: ", Nc  
Close(unit=11)  
END PROGRAM
```

Anexo VIII. Código de reducción de ruido del desplazamiento cuadrático medio. Fortran77

```
PROGRAM MSD_compute
implicit none
integer natoms,i,j,indx1,indx2
integer nsnapshots,indx,nmax,llmax
parameter (nmax=1000,llmax=50000)
integer ncounter(0:llmax)
integer lmax,nveces,lmenos,jmax,nsave
double precision x(3*nmax),xo(llmax,3*nmax)
double precision lxmin,lxmax,lymin,lymax
double precision lzmin,lzmax,ux,uy,uz
double precision dx,dy,dz,msd_aux,msdx_aux,msdy_aux,msdz_aux,box(3)
double precision msd(0:llmax),msdx(0:llmax),msdy(0:llmax),msdz(0:llmax)
double precision timestep,tconv,dt
read(*,*) nsnapshots           ! Número de snapshots disponibles
read(*,*) lmax,nsave           ! Snapshot máximo para cálculo de MSD, y frecuencia
de grabado de trayectorias
read(*,*) timestep           ! Paso de tiempo (en fs)
open(33,file='unwrapped.lammpstrj')
    tconv=100.d0/dsqrt(4.184)   ! Conversión de unidades de tiempo
    dt=timestep*dble(nsave)/tconv ! Intervalo de tiempo, en unidades reducidas, entre
trayectorias guardadas
c
open(44,file='MSD.dat')
do l=0,lmax-1
    msd(l)=0.d0                ! Inicios de MSD en sus coordenadas
    msdx(l)=0.d0
    msdy(l)=0.d0
    msdz(l)=0.d0
    ncounter(l)=0
enddo
do l=1,nsnapshots             ! Para cada snapshot
c
    print*, 'l=',l
    read(33,*)
    read(33,*)
    read(33,*)
    read(33,*) natoms         ! Número de átomos en snapshot
    read(33,*)
    read(33,*) lxmin,lxmax    ! Dimensiones de la caja en dirección x
```

```

read(33,*) lymax,lymin
read(33,*) lzmin,lzmax
read(33,*)
ux=lxmax-lxmin
uy=lymax-lymin
uz=lzmax-lzmin
box(1)=ux
box(2)=uy
box(3)=uz
print*, 'natoms=',natoms
print*, 'ux=',ux,uy,uz
!

do i=1,natoms
    read(33,*) indx1,indx2,dx,dy,dz!,vx,vy,vz
    indx=3*(indx1-1)
    x(indx+1)=dx
    x(indx+2)=dy
    x(indx+3)=dz
enddo
if(l.le.lmax) then
    jmax=l
    nveces=0
    lmenos=0
    do i=1,3*natoms
        xo(l,i)=x(i)
    enddo
else
    jmax=lmax
    nveces=int((l-1)/lmax)
    lmenos=nveces*lmax
    do i=1,3*natoms
        xo(l-lmenos,i)=x(i)
    enddo
endif
do j=0, jmax-1
    indx1=l-lmenos
    indx2=indx1-j
    if(indx2.le.0) indx2=indx2+lmax
    do i=1,natoms
        indx=(i-1)*3

```

! Dimensiones de la caja en dirección x

! Dimensiones de la caja en dirección x

! Longitud de la caja en dirección x

! Longitud de la caja en dirección y

! Longitud de la caja en dirección z

! Átomo, id y posiciones

! Reconversión de índice de átomo

! Almacenamiento de posiciones en el array xo

! Para cada snapshot hasta jmax

! Para cada átomo

```

        msdx_aux=(xo(indx1,indx+1)-xo(indx2,indx+1))**2.d0 ! Cálculo de desplazamiento
cuadrático en x entre dos snapshots

        msdy_aux=(xo(indx1,indx+2)-xo(indx2,indx+2))**2.d0 ! Cálculo de desplazamiento
cuadrático en y entre dos snapshots

        msdz_aux=(xo(indx1,indx+3)-xo(indx2,indx+3))**2.d0 ! Cálculo de desplazamiento
cuadrático en z entre dos snapshots

        msdx(j)=msdx(j)+msdx_aux ! Acumulación de desplazamiento
cuadrático en x entre dos snapshots

        msdy(j)=msdy(j)+msdy_aux ! Acumulación de desplazamiento
cuadrático en y entre dos snapshots

        msdz(j)=msdz(j)+msdz_aux ! Acumulación de desplazamiento
cuadrático en z entre dos snapshots

        msd(j)=msd(j)+msdx_aux+msdy_aux+msdz_aux ! Acumulación de desplazamiento
cuadrático total entre dos snapshots

        ncounter(j)=ncounter(j)+1 ! Incremento contador de átomos
para el snapshot entre dos snapshots

    enddo

enddo

open(49,file='MSD_av.dat')

do i=0,lmax-1 ! MSD total y en cada coordenada

    msd(i)=msd(i)/dble(ncounter(i))
    msdx(i)=msdx(i)/dble(ncounter(i))
    msdy(i)=msdy(i)/dble(ncounter(i))
    msdz(i)=msdz(i)/dble(ncounter(i))
    write(49,'(i10,5f16.8)') i*nsave,dble(i)*dt,msd(i),msdx(i),msdy(i),msdz(i)

enddo

close(49)

stop

END

```

Anexo IX. Tablas de resultados

Tabla 9. Propiedades termodinámicas para $T^* = 4.0$ y $\lambda^* = 1.15$

T^*	ρ^*		p^* / T^*		p^*		Z	U^*
	Este trabajo	Gabriëlse (2017)	Este trabajo	Gabriëlse (2017)	Este trabajo	Gabriëlse (2017)		
4.0004(6)	0.1845(3)	0.1381	0.28664(7)	0.2866	1.14667(22)	1.1465	1.5497(24)	0.2064(14)
3.9993(5)	0.2234(3)	0.2039	0.38224(8)	0.3822	1.52871(24)	1.5287	1.7112(21)	0.2617(12)
3.9998(7)	0.2842(3)	0.2952	0.573228(12)	0.5732	2.29283(25)	2.2930	2.0173(23)	0.3696(13)
4.0004(6)	0.4095(3)	0.4035	1.146345(20)	1.1465	4.5858(4)	4.5860	2.7993(23)	0.6385(17)
4.0003(8)	0.5133(4)	0.5012	1.91079(4)	1.9108	7.6438(4)	7.6433	3.722(3)	0.9335(19)
4.0006(6)	0.6088(5)	0.6011	2.96134(5)	2.9618	11.8472(4)	11.8471	4.864(4)	1.2756(15)
3.9993(8)	0.7070(3)	0.7030	4.58670(9)	4.5860	18.3437(4)	18.3439	6.488(3)	1.7100(17)
3.9994(8)	0.8194(3)	0.8177	7.453434(16)	7.4522	29.8092(4)	29.8089	9.096(4)	2.3238(18)
3.9994(7)	0.9075(4)	0.9027	10.893356(18)	10.8917	43.5669(8)	43.5669	12.004(5)	2.895(3)
3.9998(6)	1.0078(4)	1.0046	16.81605(3)	16.8153	67.2612(6)	67.2611	16.686(6)	3.655(3)

Tabla 10. Propiedades termodinámicas para $T^* = 2.0$ y $\lambda^* = 1.75$

T^*	ρ^*		p^* / T^*		p^*		Z		U^*
	Este trabajo	Heyes (1991)							
2.00020(16)	0.10	0.10	0.16948(17)	0.164	0.3390(3)	0.328	1.6948(17)	1.64	0.7140(21)
1.99979(16)	0.20	0.20	0.5176(6)	0.486	1.0352(13)	0.972	2.588(3)	2.43	1.6687(19)
1.99995(15)	0.30	0.30	1.0731(10)	1.026	2.1462(21)	2.052	3.577(3)	3.42	2.7247(24)
2.00004(17)	0.40	0.40	1.8715(15)	1.836	3.743(3)	3.672	4.679(4)	4.59	3.8067(19)
2.00023(15)	0.50	0.50	2.930(3)	2.970	5.861(6)	5.940	5.861(6)	5.94	4.8850(21)
1.99997(18)	0.60	0.60	4.323(3)	4.380	8.645(6)	8.760	7.204(5)	7.30	5.9093(19)
1.99993(18)	0.70	0.70	6.135(8)	6.125	12.270(15)	12.250	8.7647(11)	8.75	6.8711(12)
2.00028(15)	0.80	0.80	8.666(8)	8.736	17.334(16)	17.472	10.832(10)	10.92	7.7315(13)
2.00007(16)	0.90	0.90	12.480(11)	12.690	24.961(22)	25.380	13.8665(13)	14.10	8.5200(20)
2.00008(15)	0.93	0.93	14.070(17)	14.582	28.14(4)	29.165	15.1292(13)	15.68	8.749(3)

Tabla 11. Propiedades termodinámicas para $T^* = 1.0$ y $\lambda^* = 1.75$

T^*	ρ^*		ρ^* / T^*		p^*		Z		U^*
	Este trabajo	Heyes (1991)	Este trabajo	Heyes (1991)	Este trabajo	Heyes (1991)	Este trabajo	Heyes (1991)	
1.00002(9)	0.10	0.10	0.2097(4)	0.212	0.2097(4)	0.212	2.097(4)	2.12	0.5393(20)
1.00011(6)	0.20	0.20	0.7180(9)	0.698	0.7180(8)	0.698	3.590(4)	3.49	1.4202(19)
1.00008(8)	0.30	0.30	1.5518(16)	1.503	1.5519(16)	1.503	5.173(5)	5.01	2.4315(19)
0.99992(8)	0.40	0.40	2.714(4)	2.656	2.714(4)	2.656	6.786(9)	6.64	3.4741(23)
1.00007(7)	0.50	0.50	4.232(4)	4.020	4.232(4)	4.020	8.464(9)	8.04	4.5001(21)
0.99996(5)	0.60	0.60	6.097(8)	6.078	6.096(8)	6.078	10.161(13)	10.13	5.5005(18)
0.99992(7)	0.70	0.70	8.362(13)	8.456	8.361(13)	8.456	11.945(19)	12.08	6.4419(22)
0.99999(9)	0.80	0.80	11.233(21)	11.432	11.233(21)	11.432	14.04(3)	14.29	7.284(3)
1.00002(3)	0.90	0.90	15.503(16)	16.119	15.503(16)	16.119	17.226(18)	17.91	8.0255(16)
0.99983(9)	0.93	0.93	17.500(25)	17.977	17.497(25)	17.977	18.82(3)	19.33	8.260(4)

Tabla 12. Propiedades termodinámicas para $T^* = 0.5$ y $\lambda^* = 1.75$

T^*	ρ^*	ρ^* / T^*	p^*	Z	U^*
0.49999(3)	0.10	0.2736(7)	0.1368(3)	2.736(7)	0.2923(21)
0.49999(3)	0.20	1.086(3)	0.543(14)	5.432(14)	1.068(3)
0.50000(4)	0.30	2.440(3)	1.220(16)	8.134(10)	1.98376(18)
0.50000(3)	0.40	4.323(8)	2.161(4)	10.807(20)	2.9295(24)
0.49997(3)	0.50	6.660(19)	3.330(9)	13.32(4)	3.872(4)
0.50002(4)	0.60	9.504(23)	4.752(12)	15.84(4)	4.809(3)
0.50000(4)	0.70	12.76(3)	6.38(15)	18.23(4)	5.704(4)
0.50008(3)	0.80	16.07(6)	8.03(3)	20.08(7)	6.560(3)
0.50001(3)	0.90	22.05(6)	11.03(3)	24.50(6)	7.350(4)
0.49996(6)	0.93	25.01(5)	12.51(24)	26.90(5)	7.618(6)

Tabla 13. Número de coordinación para $\lambda^* = 1.75$

Número de Coordinación, N_c	T^*	$\rho^* = 0.10$	$\rho^* = 0.20$	$\rho^* = 0.30$	$\rho^* = 0.40$	$\rho^* = 0.50$	$\rho^* = 0.60$	$\rho^* = 0.70$	$\rho^* = 0.80$	$\rho^* = 0.90$	$\rho^* = 0.93$
	0.5	Este trabajo	0.64	2.23	4.11	6.04	7.97	9.86	11.70	13.43	15.04
Heyes (1991)		1.10	2.90	4.96	7.06	9.14	11.15	13.04	14.75	16.26	16.72
1.0	Este trabajo	1.09	2.90	4.94	6.98	9.00	10.92	12.83	14.58	16.04	16.42
	Heyes (1991)	1.44	3.37	5.50	7.69	9.83	11.88	13.78	15.50	17.04	17.50
2.0	Este trabajo	1.43	3.36	5.47	7.62	9.74	11.75	13.56	15.32	16.76	17.19
	Heyes (1991)										

Tabla 14. Viscosidad para $\lambda^* = 1.75$ a partir de p_{xy} , p_{xz} , p_{yz}

Viscosidad, η^*	T^*	$\rho^* = 0.10$	$\rho^* = 0.20$	$\rho^* = 0.30$	$\rho^* = 0.40$	$\rho^* = 0.50$	$\rho^* = 0.60$	$\rho^* = 0.70$	$\rho^* = 0.80$	$\rho^* = 0.90$	$\rho^* = 0.93$
	0.5	0.09054	0.25691	0.61975	1.90994	3.05022	5.66157	17.43573	30.31289	128.64205	132.29318
	1.0	0.09269	0.18809	0.40125	0.90902	1.15099	2.01089	4.39719	6.32946	19.95346	27.20877
	2.0	0.19505	0.29329	0.48730	0.34486	1.01356	1.59484	2.86462	5.30693	11.53689	16.15554

Tabla 15. Viscosidad para $\lambda^* = 1.75$ a partir de p_{xy} , p_{xz} , p_{yz} , $(p_{xx}-p_{yy}) / 2$, $(p_{yy}-p_{zz}) / 2$

Viscosidad, η^*	T^*	$\rho^* = 0.10$	$\rho^* = 0.93$
	0.5	0.084(6)	102(24)
	2.0	0.230(24)	16(2.3)

Tabla 16. Viscosidad para $T^* = 0.5$ y $\lambda^* = 1.75$ en varios tamaños de sistema a partir de p_{xy} , p_{xz} , p_{yz} , $(p_{xx}-p_{yy}) / 2$, $(p_{yy}-p_{zz}) / 2$

Tamaño del sistema, N	η^*
128	0.091(7)
686	0.084(6)
1458	0.092(13)

Tabla 17. Coeficiente de difusión en las cajas de simulación para $\lambda^* = 1.75$

Coeficiente de difusión, D_{pbc}^*	T^*	$\rho^* = 0.10$	$\rho^* = 0.20$	$\rho^* = 0.30$	$\rho^* = 0.40$	$\rho^* = 0.50$	$\rho^* = 0.60$	$\rho^* = 0.70$	$\rho^* = 0.80$	$\rho^* = 0.90$	$\rho^* = 0.93$
	0.5	0.52693(11)	0.179014(4)	0.084084(7)	0.042326(4)	0.0231007(14)	0.0110815(12)	0.0049683(9)	0.00144470(18)	0.00019083(6)	0.00012561(3)
	1.0	1.13402(5)	0.50381(7)	0.291968(21)	0.180407(6)	0.115490(9)	0.067783(6)	0.043112(7)	0.0206616(10)	0.00247625(24)	0.00133047(24)
	2.0	2.22043(5)	1.02658(3)	0.63193(5)	0.43893(5)	0.27708(8)	0.183204(15)	0.116163(6)	0.0624593(5)	0.0285880(9)	0.020056(4)

Tabla 18. Coeficiente de difusión en varios tamaños de caja de simulación y en estado macroscópico para $T^* = 0.5$, $\rho^* = 0.1$ y $\lambda^* = 1.75$

$1 / L^*$	D_{pbc}^*	D^*
0.092101	0.47(4)	0.54(4)
0.052629	0.501(9)	0.549(10)
0.040933	0.500(7)	0.534(8)

Tabla 19. Coeficiente de difusión en distintos tamaños de caja de simulación para $\lambda^* = 1.75$

T*	ρ^*	1 / L*	Corrección D_{pbc}*
0.5	0.1	0.193678	0.004(26)
		0.110673	0.002(15)
		0.086079	0.002(11)
2.0	0.93	0.092101	0.083(1.2)
		0.052629	0.05(0.7)
		0.040933	0.04(0.5)

Anexo X. Fórmulas unidades reducidas

Lado de caja de simulación

$$L^* = \frac{L}{\sigma}$$

Distancia

$$r^* = \frac{r}{\sigma}$$

Densidad

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

Energía

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

Temperatura

$$T^* = T \cdot \frac{k_B}{\varepsilon}$$

Presión

$$p^* = p \cdot \frac{\sigma^3}{\varepsilon}$$

Tiempo

$$t^* = t \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon}{m\sigma^2}} = t \cdot \frac{1}{\tau}$$

Difusión

$$D^* = D \cdot \frac{\tau}{\sigma^2} = D \cdot \frac{\sqrt{\frac{m\sigma^2}{\varepsilon}}}{\sigma^2} = D \cdot \sqrt{\frac{m}{\varepsilon\sigma^2}}$$

Viscosidad

$$\eta^* = \eta \cdot \frac{\sigma^3}{\tau\varepsilon} = \eta \cdot \frac{\sigma^3}{\sqrt{\frac{m\sigma^2}{\varepsilon}}\varepsilon} = \eta \cdot \frac{\sigma^3}{\sqrt{m\sigma^2\varepsilon}} = \eta \cdot \frac{\sigma^2}{\sqrt{m\varepsilon}}$$