



Universidad  
Internacional  
de Andalucía

## TÍTULO

**ESTUDIO POR SIMULACIÓN MOLECULAR DE LA COEXISTENCIA  
LÍQUIDO-VAPOR EN UNA MEZCLA EQUIMOLAR DE IONES DE  
SIGNO CONTRARIO QUE INTERACTÚAN MEDIANTE EL  
POTENCIAL DE COULOMB Y UN POTENCIAL LENNARD-JONES  
NO ADITIVO**

## AUTORA

**M<sup>a</sup> Del Pilar Ruiz Lucena**

	<b>Esta edición electrónica ha sido realizada en 2025</b>
Directores	Dr. José Manuel Romero Enrique; Dr. Álvaro Rodríguez Rivas
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía; Universidad de Huelva
Curso	<i>Máster Universitario en Simulación Molecular (2023/24)</i>
©	M <sup>a</sup> Del Pilar Ruiz Lucena
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2024



Universidad  
Internacional  
de Andalucía

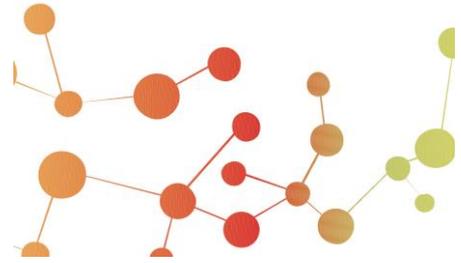


**Atribución-NoComercial-SinDerivadas  
4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0)**

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>



ESTUDIO POR SIMULACIÓN MOLECULAR DE LA  
COEXISTENCIA LÍQUIDO-VAPOR EN UNA MEZCLA  
EQUIMOLAR DE IONES DE SIGNO CONTRARIO QUE  
INTERACTÚAN MEDIANTE EL POTENCIAL DE  
COULOMB Y UN POTENCIAL LENNARD-JONES NO  
ADITIVO

M<sup>a</sup> Del Pilar Ruiz Lucena

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

Diciembre / 2024

Directores:

José Manuel Romero Enrique

Álvaro Rodríguez Rivas

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis tutores, el Dr. José Manuel Romero Enrique y el Dr. Álvaro Rodríguez Rivas, por su inestimable apoyo, orientación y paciencia durante todo el desarrollo de este trabajo. Su experiencia y dedicación no solo han sido fundamentales para la realización de este proyecto, sino también para mi crecimiento académico y personal. Sus consejos y sugerencias me han ayudado a enfrentar los desafíos con confianza y a perfeccionar cada detalle de este trabajo.

Agradezco también el tiempo que ambos han dedicado a revisar este proyecto, siempre con palabras de ánimo y con un enfoque constructivo que ha enriquecido significativamente el resultado final. Su compromiso con la excelencia académica es una inspiración que me acompañará en mi trayectoria futura.

Quiero, además, agradecer a mi familia y amigos, quienes han sido un pilar fundamental durante este proceso, brindándome su apoyo incondicional y comprensión en los momentos más exigentes.

Finalmente, agradezco a la Universidad Internacional de Andalucía y al profesorado del Máster en “Simulación Molecular”, que me ha permitido desarrollarme académicamente, y por fomentar un entorno de aprendizaje que me ha proporcionado las herramientas y conocimientos necesarios para enfrentar este desafío.

Este trabajo se benefició del uso de los recursos computacionales proporcionados por el Centro de Supercomputación de Galicia (CESGA), lo que permitió realizar simulaciones de alta precisión y gran escala. Su infraestructura ha sido clave para el desarrollo de este proyecto y su finalización con éxito.

A todos los que de alguna forma han contribuido a la realización de este proyecto, mi más sincero agradecimiento.



## RESUMEN

La coexistencia de fases líquido-vapor en sistemas iónicos es un fenómeno clave en la física de fluidos, con aplicaciones en campos como los electrolitos para baterías, los procesos de separación industrial y el diseño de materiales avanzados. Este trabajo aborda el estudio de este fenómeno en una mezcla equimolar de iones de signo contrario, donde las partículas interactúan mediante un potencial de Coulomb y un potencial Lennard-Jones no aditivo. La inclusión de la no aditividad introduce complejidades adicionales que afectan significativamente las propiedades críticas y la estabilidad de las fases, aportando nuevas perspectivas para la modelización de fluidos cargados.

A través de simulaciones de dinámica molecular realizadas con el software LAMMPS, se analizaron los efectos del tamaño efectivo de las partículas ( $\sigma$ ) y la geometría de la caja de simulación sobre la transición de fases y las propiedades críticas. Los valores de  $\sigma$  explorados (0.5, 1.3, 1.5 y 2.0) y las proporciones del eje z (3 y 6 veces su longitud inicial) permitieron estudiar de manera sistemática la influencia de estas variables. Adicionalmente, se evaluaron radios de corte de interacción ( $r_c$ ) de 2 y 4 para comprender su impacto en las propiedades termodinámicas. Los perfiles de densidad y ajustes gaussianos se usaron para identificar y caracterizar la separación entre las fases líquida y vapor.

Los resultados muestran que la temperatura crítica disminuye con valores crecientes de  $\sigma$ , ya que favorecen sistemas homogéneos. En particular,  $\sigma > 1$  se asocia con una separación de fases menos pronunciada y distancias de separación mayores entre partículas de igual signo debido a la repulsión electrostática, lo que contribuye a la homogeneidad. Por otro lado, valores de  $\sigma < 1$  promueven transiciones de fase más definidas y claras separaciones líquido-vapor.

En cuanto al alargamiento de la caja en el eje z, no mostró cambios significativos en los resultados obtenidos, concluyendo que no afecta de forma significativa a los diagramas de fases de los sistemas estudiados.

Este trabajo no solo proporciona una comprensión más profunda de los mecanismos que gobiernan las transiciones de fase en sistemas cargados, sino que también establece una base sólida para futuras investigaciones orientadas al diseño de materiales funcionales. Los resultados obtenidos destacan la importancia de las interacciones no aditivas y la geometría del sistema en la estabilidad de fases, ofreciendo una perspectiva prometedora para la optimización de propiedades en aplicaciones tecnológicas.



## ABSTRACT

The coexistence of liquid-vapor phases in ionic systems is a key phenomenon in fluid physics, with applications in fields such as battery electrolytes, industrial separation processes, and the design of advanced materials. This work addresses the study of this phenomenon in an equimolar mixture of oppositely charged ions, where particles interact via a Coulomb potential and a non-additive Lennard-Jones potential. The inclusion of non-additivity introduces additional complexities that significantly affect critical properties and phase stability, providing new insights into the modeling of charged fluids.

Through molecular dynamics simulations performed using the LAMMPS software, the effects of particle effective size ( $\sigma$ ) and simulation box geometry on phase transitions and critical properties were analyzed. The explored  $\sigma$  values (0.5, 1.3, 1.5, and 2.0) and z-axis elongation ratios (3 and 6 times their initial length) allowed for a systematic study of the influence of these variables. Additionally, interaction cutoff radii ( $r_c$ ) of 2 and 4 were evaluated to understand their impact on thermodynamic properties. Density profiles and Gaussian fits were used to identify and characterize the separation between liquid and vapor phases.

The results show that the critical temperature decreases with increasing  $\sigma$  values, as larger  $\sigma$  values favor homogeneous systems. Specifically,  $\sigma > 1$  is associated with less pronounced phase separation and greater separation distances between like-charged particles due to electrostatic repulsion, which contributes to homogeneity. Conversely,  $\sigma < 1$  promotes more defined phase transitions and clearer liquid-vapor separation.

Regarding the elongation of the simulation box along the z-axis, no significant changes were observed in the obtained results, concluding that it does not significantly affect the phase diagrams of the studied systems.

This work not only provides a deeper understanding of the mechanisms governing phase transitions in charged systems but also establishes a solid foundation for future research aimed at designing functional materials. The results highlight the importance of non-additive interactions and system geometry in phase stability, offering a promising perspective for optimizing properties in technological applications.

## ÍNDICE

Resumen .....	1
Abstract .....	3
Capítulo 1. Introducción .....	5
1.1. Introducción a la coexistencia líquido-vapor en sistemas cargados	
1.2. Fundamentos teóricos	
1.3. Justificación del estudio	
1.4. Objetivos	
Capítulo 2. Materiales y Métodos.....	13
2.1. Introducción	
2.2. Configuración de la simulación	
2.3. Archivos generados en la simulación	
Capítulo 3. Resultados y Discusiones.....	23
3.1. Introducción	
3.2. Análisis de las propiedades termodinámicas	
3.3. Análisis de los perfiles de densidad	
3.4. Análisis de los potenciales Lennard-Jones y Coulomb	
Capítulo 4. Conclusiones.....	61
Bibliografía.....	65

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Introducción a la coexistencia líquido-vapor en sistemas cargados

La coexistencia líquido-vapor en sistemas cargados es un fenómeno esencial en la física de fluidos, con implicaciones tanto teóricas como prácticas. Este fenómeno se produce cuando un sistema alcanza un estado de equilibrio en el que coexisten una fase líquida compacta y una fase vapor menos densa, separadas por una interfaz bien definida. Los fluidos cargados desempeñan un papel fundamental en diversas aplicaciones tecnológicas. Un ejemplo concreto de su aplicación se encuentra en los líquidos iónicos utilizados como electrolitos en baterías de estado sólido. Su capacidad para soportar altas densidades de carga y su baja volatilidad los convierten en materiales ideales para mejorar la seguridad y la eficiencia energética. Por otro lado, las propiedades ajustables de los electrolitos, como las que proporciona el control de la interacción líquido-vapor, son cruciales en el diseño de dispositivos electroquímicos de próxima generación, donde la estabilidad de fases afecta directamente el rendimiento del sistema.

Adicionalmente, en procesos industriales de separación, como la extracción de metales críticos o la captura de gases, la comprensión de la coexistencia líquido-vapor permite optimizar las condiciones operativas. En estos sistemas, las interacciones intermoleculares desempeñan un papel determinante.

El presente trabajo se centra en el estudio de un sistema equimolar de iones de signo contrario, que interactúan mediante un potencial de Coulomb y de Lennard-Jones no aditivo.

Las fuerzas Coulombianas, de largo alcance, gobiernan la organización de las partículas cargadas en el fluido, creando una atmósfera iónica que estabiliza las fases. Por su parte, las interacciones de corto alcance, descritas por el potencial Lennard-Jones, influyen en la cohesión entre las partículas y en la formación de interfaces claras entre las fases líquida y vapor. Dentro del potencial Lennard-Jones, el parámetro  $\sigma$  representa el tamaño efectivo de las partículas y en términos físicos, puede considerarse como una medida del "diámetro" de las partículas, dictando cómo estas interactúan a corta distancia. La combinación de estas interacciones puede llevar a la formación de estructuras complejas, como dímeros o agregados, que modifican las propiedades críticas del sistema, tales como la temperatura y la densidad del punto crítico. El análisis de la coexistencia líquido-vapor en fluidos cargados permite comprender cómo las condiciones de temperatura, densidad y el grado de no aditividad en el potencial de Lennard-Jones afectan la formación y estabilidad de estas fases. En particular, estudiar la influencia de estos parámetros es crucial para el diseño de sistemas con propiedades ajustables y para la modelización de materiales funcionales en aplicaciones específicas.

Utilizando simulaciones moleculares, se investigará cómo las variaciones en parámetros clave, como la temperatura, densidad y el valor de  $\sigma$ , afectan el equilibrio líquido-vapor. Este enfoque permitirá comprender mejor los mecanismos que

gobiernan la transición de fases y su relación con las propiedades críticas, contribuyendo al desarrollo de nuevas estrategias para el diseño de materiales avanzados y aplicaciones tecnológicas en sistemas cargados.

## 1.2. Fundamentos teóricos

La coexistencia líquido-vapor en sistemas cargados es el resultado de un equilibrio complejo entre interacciones de diferente naturaleza y alcance. Para comprender los mecanismos que gobiernan esta transición de fase, es fundamental analizar las fuerzas intermoleculares que actúan en el sistema, los modelos que describen estas interacciones y su impacto en las propiedades termodinámicas y estructurales. Los potenciales utilizados son De Coulomb y de Lennard-Jones, se estudiará cómo estas interacciones se combinan para influir en la formación de fases y en las propiedades críticas del sistema, conceptos fundamentales para realizar las simulaciones moleculares de este trabajo fin de máster, centrado en la influencia de parámetros clave en la transición líquido-vapor.

### 1.2.1 Interacciones intermoleculares

Las interacciones intermoleculares desempeñan un papel fundamental en la determinación de las propiedades estructurales y termodinámicas de los sistemas cargados. Estas interacciones, que operan a diferentes escalas, son responsables del equilibrio líquido-vapor, la formación de fases y la estabilidad de los sistemas.

En fluidos cargados, las dos fuerzas predominantes son las interacciones Coulombianas y las de tipo Lennard-Jones, las cuales actúan de manera complementaria para modelar el comportamiento del sistema.

#### - Potencial de Coulomb

El potencial de Coulomb es el responsable de las interacciones de largo alcance que dominan el comportamiento de las partículas cargadas. Estas fuerzas son atractivas entre partículas de cargas opuestas y repulsivas entre cargas del mismo signo. El potencial de interacción es:

$$V_c = \frac{q_i \cdot q_j}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_o \cdot r_{ij}}$$

Donde:

$q_i$  y  $q_j$  representan las cargas de las partículas,  $\epsilon_o$  representa la constante dieléctrica del medio y  $r_{ij}$  representa la distancia entre los centros de las partículas

En los fluidos cargados, estas fuerzas generan una distribución característica conocida como atmósfera iónica, que estabiliza la fase líquida mediante la neutralización de las cargas a largas distancias. Esta estabilización afecta directamente la transición líquido-vapor, ya que controla la intensidad de las fuerzas atractivas en el sistema y, por ende, su capacidad de formar una fase condensada.

#### - Potencial Lennard-Jones

El potencial Lennard-Jones es un modelo matemático que describe las interacciones de corto alcance entre partículas. Se caracteriza por combinar una repulsión intensa

a distancias muy cortas, debida al solapamiento de las nubes electrónicas, y una atracción moderada a distancias intermedias, que modela las fuerzas de Van Der Waals. Su forma funcional es:

$$V_{ij} = 4 \cdot \varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right]$$

Donde:

$\varepsilon_{ij}$  representa la profundidad del pozo de potencial y mide la intensidad de la atracción entre partículas,  $\sigma_{ij}$  representa la distancia a la que el potencial es cero, es decir, el tamaño efectivo de las partículas y  $r$  representa la distancia entre las partículas.

El termino  $\left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12}$  describe la repulsión, mientras que  $\left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6$  modela la atracción.

La combinación de estas dos interacciones es esencial para comprender cómo se forman y estabilizan las fases en el sistema. Por ejemplo, las interacciones Coulombianas estabilizan las atmósferas iónicas y controlan las propiedades a largo alcance, mientras que las interacciones Lennard-Jones son responsables de las características locales, como las densidades en las interfaces y la estructura microoscópica de los líquidos. Estas fuerzas en conjunto determinan las condiciones de temperatura y densidad bajo las cuales ocurre la transición líquido-vapor. En sistemas Lennard-Jones no aditivos,  $\sigma$  se ajusta para explorar cómo las desviaciones de las reglas de combinación estándar afectan el equilibrio de fases, añadiendo complejidad a la dinámica del sistema.

### 1.2.2 Potencial Lennard-Jones

En sistemas homogéneos, este modelo se define mediante los parámetros  $\epsilon$  (profundidad del pozo de potencial) y  $\sigma$  (distancia a la que el potencial es cero), como se detalló anteriormente.

En sistemas heterogéneos, donde las partículas  $i$  y  $j$  tienen propiedades diferentes, se utilizan reglas de combinación para calcular los parámetros efectivos de interacción entre ellas. Estas reglas son esenciales para extender el modelo Lennard-Jones a mezclas de partículas.

#### - Modelo Lennard-Jones aditivo

En el enfoque aditivo estándar, los parámetros efectivos entre partículas heterogéneas se calculan mediante las siguientes reglas de combinación:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \qquad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj}}$$

Estas reglas aseguran que las propiedades de las interacciones entre partículas se obtengan de manera simétrica y predecible. El modelo aditivo es ampliamente utilizado debido a su simplicidad y eficacia en sistemas donde las interacciones no presentan comportamientos complejos.

- **Modelo Lennard-Jones no aditivo**

En algunos sistemas, como mezclas de partículas con tamaños y propiedades significativamente diferentes, las reglas aditivas no capturan adecuadamente el comportamiento físico. En estos casos, se introduce un parámetro de no aditividad  $\Delta$ , que ajusta el valor de  $\sigma_{ij}$  de la siguiente manera:

$$\sigma_{ij} = (1 + \Delta) \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}$$

Este parámetro permite modelar desviaciones en las reglas estándar, afectando el tamaño efectivo entre partículas heterogéneas.

Este enfoque es especialmente útil para explorar cómo las desviaciones en las reglas de combinación impactan en el equilibrio líquido-vapor y las propiedades críticas del sistema.

- **Relevancia en este estudio**

En este estudio, se han implementado simulaciones moleculares utilizando tanto el modelo Lennard-Jones aditivo como el no aditivo. Estos modelos permiten explorar cómo las reglas de combinación estándar y sus modificaciones afectan las propiedades del sistema, proporcionando una herramienta teórica clave para analizar el equilibrio líquido-vapor. El enfoque teórico del modelo no aditivo resulta especialmente relevante para investigar la estabilidad de las fases líquida y vapor, las propiedades críticas y la estructura local. En este trabajo, se han empleado diferentes configuraciones de  $\sigma_{ij}$ , con valores que se ajustan manualmente para las interacciones heterogéneas, rompiendo con las reglas de combinación estándar. Esto introduce un parámetro de no aditividad ( $\Delta$ ), cuyo valor varía entre  $-0.5$  y  $1.0$  en las distintas simulaciones realizadas. Este enfoque teórico y metodológico se basa en fundamentos ampliamente discutidos en trabajos clave sobre líquidos simples y simulaciones moleculares [1] y [2].

Las variaciones de  $\sigma_{ij}$  afectan a las propiedades fundamentales como la densidad y la temperatura crítica, definiendo los límites de coexistencia de las fases. Por otro lado, en las simulaciones donde  $\Delta=0$ , las reglas aditivas estándar sirven como referencia para comparar cómo los ajustes no aditivos impactan el equilibrio líquido-vapor.

### **1.2.3 Conceptos básicos de equilibrio líquido-vapor**

El equilibrio líquido-vapor describe el estado en el cual las fases líquida y vapor de un sistema coexisten en condiciones de temperatura y densidad específicas. Este fenómeno ocurre debido al intercambio dinámico de partículas entre las dos fases, alcanzando un balance en el que la velocidad de evaporación del líquido se iguala a

la velocidad de condensación del vapor. Este equilibrio es un tema central en el estudio de transiciones de fase y propiedades críticas.

#### - **Transición de fase**

La transición líquido-vapor se refiere al cambio de estado entre una fase condensada y una fase dispersa. Este proceso puede ser inducido al variar parámetros termodinámicos como la temperatura, la densidad o la presión del sistema. Durante la transición, las dos fases coexisten separadas por una interfaz que define la región de cambio gradual en la densidad. A medida que se alcanzan condiciones críticas, las diferencias entre las fases líquida y vapor desaparecen, marcando el punto crítico del sistema.

#### - **Propiedades críticas**

Las propiedades críticas son parámetros que caracterizan el estado en el que las fases líquida y vapor se vuelven indistinguibles. Los más relevantes son:

**Temperatura crítica:** La temperatura más alta a la cual el líquido y el vapor pueden coexistir.

**Densidad crítica:** La densidad en el punto crítico, donde ambas fases tienen la misma densidad.

**Presión crítica:** La presión en el punto crítico.

Por encima de la presión y temperatura críticas, el sistema entra en el estado supercrítico. En este estado, el fluido tiene propiedades intermedias entre un líquido y un gas, lo que le confiere características únicas, como una densidad similar a la de los líquidos y una difusividad y viscosidad parecidas a las de los gases.

Estos valores son fundamentales para describir el comportamiento del sistema y definir los límites del equilibrio líquido-vapor.

### **1.3. Justificación del estudio**

La investigación de sistemas iónicos mediante simulaciones moleculares es esencial para comprender las transiciones de fase líquido-vapor y sus propiedades críticas, particularmente en el caso de materiales con aplicaciones tecnológicas avanzadas, como los líquidos iónicos. Desde un punto de vista teórico, el artículo clásico [3] establece un marco fundamental para analizar las interacciones Coulombianas de largo alcance y su papel en la estabilización de fases líquidas en sistemas cargados. Este modelo introduce la idea de representar el fluido cargado como un sistema de dipolos ligados, mitigando las dificultades asociadas a las fuerzas Coulombianas de largo alcance y permitiendo el análisis mediante técnicas de mecánica estadística para dieléctricos. Además, este modelo destaca que, en sistemas no cargados, las funciones de distribución no cumplen las mismas relaciones estructurales, lo que refuerza la importancia de las condiciones de electroneutralidad y conductividad eléctrica en sistemas cargados. Este enfoque también conecta la estructura microscópica con propiedades termodinámicas macroscópicas, como la energía libre de Helmholtz y la función dieléctrica dependiente de la longitud de onda, proporcionando herramientas clave para estudiar sistemas similares al de este trabajo.

Por otro lado, el artículo [4] extiende este marco al analizar cómo los fluidos cargados pueden representarse como una mezcla de dipolos ligados y cargas libres, mostrando que la transición líquido-vapor del sistema está dominada por las interacciones entre los dipolos. A través de simulaciones de Monte Carlo, se concluye que las cargas libres son irrelevantes para la transición de fase, en contradicción con teorías previas. Este hallazgo es particularmente relevante, ya que implica que las características críticas del sistema están controladas principalmente por los dipolos ligados, incluso en mezclas con cargas libres. Además, el artículo plantea la hipótesis de que, si las cargas libres se modelan por separado, su transición debe ocurrir a temperaturas más bajas que las de la mezcla original (fluido cargado). Este trabajo busca corroborar dicha hipótesis, mostrando cómo la inclusión de interacciones no aditivas influye en la transición líquido-vapor del sistema.

El artículo [5] complementa este análisis al demostrar cómo las interacciones combinadas de los potenciales Lennard-Jones y Coulomb afectan las propiedades termodinámicas de líquidos iónicos. En este trabajo se emplearon simulaciones de dinámica molecular para calcular el diagrama de fases líquido-vapor y analizar el impacto de la carga sobre la línea de equilibrio. Los resultados destacan que, al incrementar la contribución de las interacciones Coulombianas, la temperatura crítica aumenta significativamente, mientras que la densidad crítica disminuye. Además, este estudio refuerza la idea de que las propiedades críticas y el comportamiento del sistema pueden describirse mediante leyes de escalamiento generalizadas, lo que proporciona un marco robusto para estudiar sistemas no aditivos similares.

Desde un punto de vista práctico, los líquidos iónicos son materiales clave en aplicaciones tecnológicas como baterías avanzadas, captura de dióxido de carbono y procesos de separación industrial [5]. La comprensión de la coexistencia líquido-vapor y de las condiciones críticas asociadas es esencial para optimizar estos sistemas. En este trabajo, se emplean simulaciones moleculares para estudiar un sistema iónico equimolar con interacciones Lennard-Jones no aditivas y fuerzas Coulombianas de largo alcance. Estas simulaciones se diseñaron para explorar cómo el tamaño efectivo de las partículas, la geometría de la caja de simulación y la temperatura influyen en la estabilidad de las fases y las propiedades críticas.

Además, este enfoque se inspira en investigaciones recientes sobre la relación entre parámetros termodinámicos y propiedades críticas en fluidos simples [9]. Aunque no se aborda directamente la línea de Fisher–Widom en este trabajo, el análisis de las interacciones atractivas y repulsivas y el impacto de los parámetros del potencial intermolecular resultan directamente aplicables para interpretar los resultados de las simulaciones.

En este contexto, este trabajo busca avanzar en el entendimiento de los mecanismos que gobiernan la transición líquido-vapor en sistemas cargados y, al mismo tiempo, aportar conocimiento relevante para el diseño de nuevos materiales.

## 1.4. Objetivos

El presente trabajo tiene como objetivo principal el estudio detallado del equilibrio líquido-vapor en sistemas iónicos mediante simulaciones de dinámica molecular. Este análisis se centra en investigar cómo las propiedades críticas del sistema, como la temperatura y la densidad críticas, se ven afectadas por las variaciones en parámetros clave como el tamaño efectivo de las partículas ( $\sigma$ ), la densidad y la temperatura del sistema.

Los resultados obtenidos tienen como finalidad contribuir al entendimiento de las transiciones de fase en sistemas iónicos complejos, cuya relevancia se extiende a aplicaciones tecnológicas y fenómenos fundamentales en ciencia de materiales.

Para alcanzar este objetivo general, se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- **Evaluar la influencia de las variaciones en  $\sigma$ .** Estudiar cómo los cambios en este parámetro impactan en la coexistencia líquido-vapor y las propiedades críticas, utilizando modelos Lennard-Jones aditivos y no aditivos.
- **Analizar el efecto de la densidad y la temperatura.** Investigar cómo estos parámetros modifican la distribución espacial de partículas, la formación de interfaces y las condiciones de equilibrio entre las fases líquida y vapor.
- **Comparar configuraciones aditivas y no aditivas.** Explorar cómo las reglas de combinación estándar y las desviaciones introducidas por el parámetro de no aditividad ( $\Delta$ ) afectan la estabilidad de las fases y la estructura local del sistema.
- Proporcionar un marco teórico y computacional para determinar las propiedades de coexistencia en sistemas cargados.

En conjunto, estos objetivos específicos contribuyen al objetivo general de comprender y caracterizar la coexistencia líquido-vapor en sistemas Lennard-Jones cargados, sentando bases sólidas para investigaciones futuras y aplicaciones en sistemas complejos y materiales avanzados.



## CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Introducción

En este trabajo se ha empleado el método de simulaciones de dinámica molecular para estudiar la coexistencia líquido-vapor en sistemas cargados. Esta técnica computacional permite modelar el comportamiento dinámico de partículas individuales bajo el efecto de fuerzas intermoleculares y condiciones termodinámicas controladas, proporcionando una herramienta ideal para investigar fenómenos complejos como las transiciones de fase. Para un análisis detallado de los algoritmos y metodologías empleados en simulaciones de dinámica molecular, se utilizó [6], que describe ampliamente las técnicas computacionales y su aplicación en el estudio de líquidos y sólidos.

Se utilizó el software LAMMPS [7] (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator), ampliamente reconocido por su capacidad para simular interacciones moleculares con alta precisión. Este software permite implementar modelos clásicos de potenciales con una asignación de valores de forma individualizada, obteniendo versiones específicamente adaptadas a las necesidades de nuestra simulación, como el potencial de Lennard-Jones no aditivo y el cálculo de interacciones Coulombianas mediante el método de suma de Ewald, para una correcta simulación de las interacciones de largo alcance en sistemas iónicos.

Las simulaciones se llevaron a cabo utilizando el colectivo canónico (NVT), en el que el número de partículas, el volumen y la temperatura del sistema permanecen constantes. Para mantener la temperatura estable, se empleó el termóstato de Nose-Hoover, el cual, garantiza que el sistema evolucione hacia el equilibrio térmico de manera eficiente. Este enfoque permitió explorar distintos valores de parámetros clave, como el tamaño efectivo de las partículas ( $\sigma$ ) que afectan las propiedades críticas del sistema. Además, se prestó especial atención a la configuración de la caja de simulación, considerando alargamientos de tres y seis veces  $L_z$ , respecto a su tamaño simétrico original ( $L_x=L_y=L_z$ ), para facilitar la formación de las fases líquida y vapor. Este diseño metodológico permitió un análisis detallado de las transiciones de fase y las propiedades críticas en sistemas cargados.

Durante las simulaciones, se calcularon propiedades termodinámicas fundamentales como la energía potencial, la energía cinética, la presión y la energía total del sistema, junto con sus errores asociados. Estos cálculos se realizaron para una variedad de valores del parámetro  $\sigma$ , explorando distintos puntos en el espacio de temperatura y densidad. El análisis detallado de estas propiedades permitió caracterizar el comportamiento del sistema, complementando los resultados obtenidos a partir de los perfiles de densidad y los histogramas.

Los resultados se procesaron utilizando herramientas de análisis en Python [8], desarrollando scripts personalizados para calcular perfiles de densidad, diagramas de fases y propiedades como la temperatura y densidad críticas. Esta metodología

asegura un enfoque robusto y reproducible, alineado con las mejores prácticas en simulaciones moleculares.

## 2.2. CONFIGURACIÓN DE LA SIMULACIÓN

### 2.2.1 Caja de simulación y condiciones periódicas

En este trabajo, se utilizó una caja tridimensional con condiciones de contorno periódicas (PBC), que permiten modelar un sistema infinito replicando la caja en todas las direcciones. Estas condiciones eliminan los efectos de borde y garantizan que las interacciones moleculares sean consistentes en todo el sistema.

Para estudiar la coexistencia líquido-vapor, se empleó una caja anisotrópica, es decir, alargada en el eje z. Esta configuración geométrica es esencial por varias razones:

- En simulaciones de coexistencia de fases, estas tienden a separarse naturalmente, formando una interfaz. El alargamiento en el eje z proporciona espacio suficiente para que estas interfaces se desarrollen y establezcan de forma clara.
- El tamaño de la caja debe ser lo suficientemente grande para evitar que cada partícula interactúe con sus imágenes de manera espuria.
- Una caja anisotrópica permite observar como las propiedades del sistema, como la densidad y la presión, varían a lo largo del eje z. Esto es crucial para caracterizar la coexistencia y la estructura de las fases.
- Este diseño está directamente relacionado con el objetivo principal de este trabajo, analizar cómo el parámetro  $\sigma$  afecta las propiedades críticas y a la transición líquido-vapor. Al garantizar que las fases estén bien definidas, se obtienen datos confiables para el análisis.

El procedimiento utilizado para definir el alargamiento de la caja de simulación se implementó mediante un factor de elongación. El volumen total de la caja se calculó a partir de la densidad deseada y el número de partículas, como:

$$V = \frac{N}{\rho}$$

siendo N el número de partículas y  $\rho$  la densidad

A partir de este volumen, la longitud de la caja en el eje z se calculó como:

$$L_z = V^{\frac{1}{3}} \cdot \text{factor de elongación}$$

La longitud en los ejes x e y se ajustó proporcionalmente para respetar el volumen total:

$$L_x = L_y = \sqrt{\frac{V}{L_z}}$$

Se utilizaron dos factores de elongación para todas las simulaciones de interacciones aditivas y no aditivas. Resultando un alargamiento de la caja en el eje de z, de tres y de seis veces.

### 2.2.2. Unidades reducidas de Lennard-Jones

Las unidades reducidas de Lennard-Jones, son un sistema de referencia adimensional, utilizado en simulaciones de dinámica molecular para expresar propiedades físicas en términos relativos a parámetros característicos del potencial Lennard-Jones. Estas unidades simplifican el análisis y la comparación de los resultados, ya que eliminan las dimensiones físicas y normalizan las magnitudes respecto a escalas universales del sistema.

El sistema Lennard-Jones utiliza un potencial que describe la interacción entre partículas en función de dos parámetros fundamentales,  $\sigma$  y  $\epsilon$ . Las unidades reducidas permiten expresar cantidades físicas como longitud, energía, temperatura o tiempo en términos de  $\sigma$  y  $\epsilon$ , convirtiéndolas en adimensionales.

Las unidades reducidas son las siguientes:

- Longitud reducida

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

- Energía reducida

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

- Temperatura reducida

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

Siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann

- Presión reducida

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

- Densidad reducida

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

- Volumen reducido

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

- Tiempo reducido

$$t^* = \frac{t}{\tau} \quad \text{siendo} \quad \tau = \sigma \cdot \sqrt{\frac{m}{\epsilon}}$$

- Carga reducida

$$q^* = \frac{q}{q_0}$$

### 2.2.2.1 Cálculo del valor de la carga

Uno de los aspectos clave para simular un fluido cargado es la asignación adecuada de valores de carga a las partículas. En este estudio, se asignaron cargas de +30.88 para las partículas de tipo 1 y -30.88 para las partículas de tipo 2, asegurando que el sistema sea neutro en su conjunto y que el parámetro de interacción  $\alpha$  sea 954 en unidades reducidas Lennard-Jones. Este valor de  $\alpha$  fue seleccionado siguiendo las recomendaciones de estudios previos y es crítico para que las interacciones electrostáticas tengan una intensidad apropiada, permitiendo observar el comportamiento de coexistencia líquido-vapor en el sistema.

La elección de los valores de carga se justifica mediante la relación en unidades reducidas de Lennard-Jones, donde la carga reducida  $q^*$  se define como:

$$q^* = \frac{q}{\sqrt{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \sigma \cdot \epsilon}}$$

Siendo  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica del vacío

Donde en este caso:

$$\sigma = \frac{q^2}{\epsilon \cdot \sigma} = 954$$

Obtenemos un valor de la carga reducida de  $\pm 30.88$ , asegurando un equilibrio de fuerzas dentro del sistema, facilitando el estudio de la estabilidad de fases y de las transiciones de fase.

La inclusión de las interacciones Coulombianas, combinada con el modelo Lennard-Jones, diferencia este estudio de otros trabajos que se limitan a interacciones de corto alcance. Esto amplía significativamente el entendimiento de los sistemas iónicos y su equilibrio líquido-vapor.

### 2.2.3 Potencial Lennard-Jones y configuraciones de interacción

Las partículas interactuaron mediante un potencial Lennard-Jones, configurado tanto para interacciones aditivas como no aditivas. Este potencial describe las interacciones entre partículas, combinando una atracción de largo alcance y una repulsión de corto alcance. Además, se incluyeron interacciones Coulombianas de largo alcance, fundamentales en sistemas iónicos, para capturar con mayor precisión las propiedades críticas y los comportamientos de fase del sistema. El parámetro  $\epsilon_{ij}$  se mantuvo constante en 1.0 en todas las configuraciones, mientras que los parámetros de interacción ( $\sigma_{++}$ ,  $\sigma_{--}$ ,  $\sigma_{+-}$ ) y el parámetro de no aditividad ( $\Delta$ ) se ajustaron según los objetivos del estudio.

El parámetro  $\Delta$ , definido mediante la fórmula presentada en el capítulo 1, se utilizó para cuantificar la desviación respecto a las reglas de combinación estándar. Este diseño permitió explorar cómo los valores de  $\sigma$  influyen en las propiedades críticas del sistema, particularmente la temperatura crítica y la coexistencia líquido-vapor.

#### - Interacciones aditivas

En el caso aditivo, las interacciones heterogéneas ( $\sigma$ ) siguen las reglas estándar:  $\sigma_{++}=\sigma_{--}=\sigma=1.0$ ,  $\Delta=0$ .

Esta configuración se utilizó como referencia para estudiar el efecto de la no aditividad y su impacto en la transición de fases.

#### - Interacciones no aditivas

En las configuraciones no aditivas, se emplearon diferentes valores de  $\sigma$  para evaluar su impacto en la transición de fases. Los resultados de  $\Delta$  para cada configuración fueron los siguientes:

##### $\sigma=0.5$

$\sigma_{++}=\sigma_{--}=0.5$ ,  $\sigma_{+-}=1.0$ ,  $\Delta=1.0$ . Las interacciones heterogéneas son el doble de las homogéneas, lo que favorece significativamente la formación de estructuras heterogéneas y afecta la estabilidad de fases.

##### $\sigma=1.3$

$\sigma_{++}=\sigma_{--}=1.3$ ,  $\sigma_{+-}=1.0$ ,  $\Delta=-0.23$ . Las interacciones heterogéneas son ligeramente menores que las homogéneas, introduciendo una leve no aditividad en el sistema.

##### $\sigma=1.5$

$\sigma_{++}=\sigma_{--}=1.5$ ,  $\sigma_{+-}=1.0$ ,  $\Delta=-0.33$ . Las interacciones heterogéneas son un tercio menores que las homogéneas, reflejando una desviación moderada de la aditividad.

##### $\sigma=2.0$

$\sigma_{++}=\sigma_{--}=2.0$ ,  $\sigma_{+-}=1.0$ ,  $\Delta=-0.50$ . Las interacciones heterogéneas son la mitad de las homogéneas, mostrando no aditividad significativa.

Este diseño metodológico de las simulaciones se centra en analizar cómo las propiedades críticas del sistema, particularmente la temperatura crítica y la coexistencia líquido-vapor, se ven afectadas por las interacciones moleculares descritas. Este enfoque constituye el pilar fundamental del estudio, ya que las

variaciones en  $\sigma_{++}$  y  $\sigma_{--}$  permiten explorar diferentes regímenes de interacción, desde sistemas altamente no aditivos ( $\Delta > 0$ ) hasta configuraciones más estándar ( $\Delta < 0$ ).

La relevancia de este enfoque está respaldada por estudios previos, como el trabajo de [2], que enfatizó como la interacción entre partículas afecta directamente la estructura de las fases coexistentes y los parámetros críticos en sistemas líquidos. En particular, este estudio mostró que los ajustes en los parámetros de interacción molecular pueden alterar significativamente la distribución de partículas y la energía de cohesión, impactando la transición de fases.

El diseño metodológico de estas simulaciones se fundamenta en trabajos previos como el [5], quienes analizaron sistemas cargados utilizando una combinación de potenciales Lennard-Jones y Coulomb. Su trabajo destacó como estas interacciones afectan las propiedades críticas y el equilibrio líquido-vapor en fluidos cargados, aportando las siguientes observaciones relevantes para este estudio:

- El equilibrio líquido-vapor se ve significativamente afectado por la intensidad de las interacciones Coulombianas, que desplazan la temperatura y densidad críticas del sistema. A medida que aumenta la contribución de las interacciones Coulombianas, la temperatura crítica del sistema se incrementa, mientras que la densidad crítica disminuye.
- El comportamiento del sistema puede describirse mediante leyes de escalamiento generalizadas, lo que refuerza la importancia de los parámetros  $\sigma$  y  $\Delta$  para entender la estabilidad de las fases.
- El artículo destaca que incluir configuraciones no aditivas es fundamental para modelar sistemas iónicos complejos, donde las interacciones heterogéneas son dominantes en la definición de las propiedades críticas.

Estos hallazgos proporcionan un marco teórico sólido para analizar cómo las variaciones en  $\sigma_{++}$  y  $\sigma_{--}$  afectan la transición líquido-vapor en sistemas no aditivos, conectando directamente con los objetivos de este trabajo.

#### **2.2.4 Colectivo termodinámico NVT y regulación de temperatura mediante el termostato Nose-Hoover**

En las simulaciones realizadas para este estudio, se utilizó el colectivo termodinámico NVT, donde el número de partículas, el volumen de la caja, y la temperatura se mantienen constantes. Este colectivo es ideal para estudiar sistemas en equilibrio termodinámico y resulta especialmente adecuado para explorar propiedades críticas, como la temperatura crítica y la coexistencia líquido-vapor, ya que garantiza un entorno controlado y estable para observar la evolución del sistema.

##### **- Colectivo termodinámico NVT**

El colectivo NVT permite modelar un sistema cerrado donde las propiedades macroscópicas se estabilizan a una temperatura definida. Esto se logra mediante el control de la energía cinética de las partículas, que es proporcional a la temperatura

del sistema. Este control es particularmente relevante en este trabajo, ya que la influencia de la temperatura en las propiedades críticas y las fases del sistema es un aspecto central del diseño experimental.

En todas las simulaciones, se utilizaron 2000 partículas, divididas equitativamente entre dos tipos:  $N_1=1000$  y  $N_2=1000$ . Estas partículas interactúan mediante un potencial Lennard-Jones y fuerzas electrostáticas. Además, las cargas asignadas a las partículas fueron  $q_1=+30.88$  y  $q_2=-30.88$ , en unidades reducidas de Lennard-Jones, asegurando la neutralidad global del sistema y un fuerte acoplamiento electrostático.

#### - **Termostato de Nose-Hoover**

Para mantener constante la temperatura, se empleó el termostato de Nose-Hoover, un método ampliamente utilizado en simulaciones de dinámica molecular. Este termostato introduce un grado de libertad adicional al sistema mediante una variable de acoplamiento que ajusta dinámicamente las velocidades de las partículas, logrando una temperatura promedio constante.

En este trabajo, las temperaturas variaron progresivamente desde 20 a 60, evaluando cómo estas modificaciones afectaban la transición líquido-vapor y las propiedades críticas del sistema.

Las características principales del termostato de Nose-Hoover son:

- Dinámica suave y realista. A diferencia de otros métodos, como el termostato de rescaling, el de Nose-Hoover no interfiere abruptamente en las velocidades de las partículas. Esto permite que las fluctuaciones naturales del sistema se mantengan, respetando la física del equilibrio térmico.
- Acoplamiento eficiente a la temperatura objetivo. El termostato regula la temperatura mediante un parámetro de relajación ( $\tau=0.1$ ), que se ajustó cuidadosamente en función del paso de integración ( $\Delta t=0.001$ ) utilizado en las simulaciones. Este parámetro garantiza una estabilización eficiente sin introducir oscilaciones artificiales en el sistema.

El termostato de Nose-Hoover se configuró para mantener una temperatura constante durante cada simulación. La temperatura se incrementó progresivamente en simulaciones independientes en un rango amplio, desde 20 a 60 unidades reducidas, permitiendo analizar cómo esta variación afecta la estabilidad de las fases y la coexistencia líquido-vapor.

La simulación inicial incluyó una fase de relajación de  $10^5$  pasos, seguida por una etapa de producción para recolectar datos relevantes.

#### **2.2.5 Interacciones Coulombianas y método de suma de Ewald**

En este trabajo, las interacciones Coulombianas complementan el potencial Lennard-Jones para describir con mayor precisión los sistemas cargados. Estas fuerzas, de largo alcance, son esenciales para modelar fenómenos electrostáticos como la formación de atmósferas iónicas, que estabilizan las fases coexistentes y afectan las propiedades críticas del sistema.

El cálculo de estas interacciones presenta desafíos computacionales debido a su alcance infinito y la necesidad de modelar sistemas con condiciones periódicas de contorno. Para resolver esto, se empleó el método de suma de Ewald, que divide las interacciones en:

- Espacio real, que captura las interacciones dentro de un radio de corte definido.
- Espacio recíproco, que considera las contribuciones de largo alcance mediante transformadas de Fourier.

El uso del método de suma de Ewald es clave en este trabajo porque permite dos aspectos fundamentales:

- Modelar con precisión los sistemas cargados. Las fuerzas Coulombianas dominan la interacción entre partículas y son críticas para describir sistemas donde las interacciones electrostáticas juegan un papel fundamental en la transición líquido-vapor.
- Explorar configuraciones variadas. Se realizaron diferentes simulaciones, variando la densidad, temperatura y configuración de interacción, lo que permite analizar cómo estos parámetros afectan las propiedades críticas del sistema.

### 2.3. Archivos generados en la simulación

Las simulaciones de dinámica molecular realizadas en este trabajo generan diversos archivos que contienen información fundamental para el análisis de las propiedades del sistema. Cada archivo desempeña un fin específico en la interpretación de los resultados, proporcionando datos clave sobre la dinámica, la estructura y las características termodinámicas del sistema. A continuación, se detallan los archivos principales utilizados en este estudio.

El archivo **log.lammps** es un registro detallado de las condiciones y resultados obtenidos durante la simulación. Este archivo incluye información esencial sobre las condiciones iniciales, tales como la temperatura, densidad, presión, dimensiones de la caja de simulación y los parámetros de interacción utilizados. Adicionalmente, registra magnitudes termodinámicas como la energía potencial, la energía cinética, la presión y la temperatura a lo largo de los pasos de simulación. Estos datos permiten evaluar la evolución temporal del sistema y verificar que se ha alcanzado el equilibrio. Por último, el **log.lammps** también documenta el rendimiento computacional, proporcionando información sobre el tiempo requerido para cada paso y la eficiencia general del cálculo, especialmente útil para simulaciones extensas.

Otro archivo clave es el **density\_profile.txt**, el cual contiene la distribución de densidad del sistema a lo largo del eje z. Este eje se alargó deliberadamente en la caja de simulación con el fin de facilitar la observación de la coexistencia de fases líquida y vapor. Los perfiles de densidad registrados en este archivo permiten

identificar y caracterizar las regiones líquida y gaseosa del sistema. Además, su análisis facilita la construcción de diagramas de fase, ya que permite extraer las densidades de coexistencia en distintas temperaturas.

Por último, el archivo **dump.atom** almacena la información espacial de las partículas a lo largo de la simulación. Contiene las coordenadas cartesianas de cada partícula, así como sus velocidades y tipos asociados. Este archivo es particularmente útil para estudiar la estructura local del sistema y analizar configuraciones espaciales mediante herramientas de visualización como VMD.

Además, se generaron dos archivos, uno de datos y otro de reinicio (s2T.dat y s2T.rest). Estos archivos guardan el estado final del sistema, permitiendo continuar simulaciones desde el punto donde se detuvieron o realizar nuevos análisis basados en las configuraciones obtenidas.

El análisis detallado de los archivos generados en las simulaciones no solo facilita la interpretación de los resultados, sino que también es fundamental para establecer correlaciones entre las propiedades macroscópicas del sistema, como la temperatura crítica y la coexistencia de fases, y las interacciones intermoleculares a nivel microscópico. Este enfoque permite abordar los objetivos específicos del presente trabajo, como la caracterización de las propiedades críticas bajo distintas configuraciones de los parámetros de interacción.

Además, el uso de herramientas computacionales para procesar y visualizar los datos asegura un análisis reproducible y preciso, alineado con las mejores prácticas en simulaciones moleculares. En conjunto, estos archivos representan la base sobre la cual se construyen las conclusiones de este estudio, proporcionando un marco robusto para comprender las transiciones de fase en sistemas iónicos con interacciones complejas.



## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las simulaciones de dinámica molecular realizadas para estudiar la coexistencia de fases líquido-vapor en sistemas iónicos. El objetivo principal de este análisis es investigar cómo las variaciones en los parámetros del modelo, como el tamaño del alargamiento de la caja y el parámetro  $\sigma$ , influyen en las propiedades termodinámicas, la estabilidad estructural y las características críticas del sistema. Las simulaciones fueron realizadas utilizando los recursos computacionales del Centro de Supercomputación de Galicia (CESGA) [9], lo que permitió llevar a cabo cálculos intensivos y de alta precisión

El estudio se centra en dos configuraciones principales de interacciones:

- **Interacciones aditivas:** Las partículas interactúan únicamente mediante un potencial Lennard-Jones estándar, con alargamientos de la caja de simulación de 3 y 6 veces en el eje z.
- **Interacciones no aditivas:** Se incluyen términos adicionales al potencial Lennard-Jones, variando el parámetro  $\sigma$  con valores de 0.5, 1.3, 1.5 y 2.0. En ciertas configuraciones, también se estudió el efecto del radio de corte sobre la estabilidad de las fases en la simulación con valor de  $\sigma$  0.5.

Estas simulaciones se llevaron a cabo utilizando el conjunto NVT y el termostato Nose-Hoover para controlar la temperatura. Además, se implementaron condiciones de contorno periódicas para garantizar que el sistema fuera representativo de un volumen infinito. Este diseño experimental se eligió para maximizar la capacidad de observar la coexistencia de fases y analizar cómo la geometría de la caja afecta las propiedades críticas del sistema.

El análisis se divide en dos partes principales:

- **Propiedades termodinámicas:** Se evalúan utilizando los datos del archivo log.lammps, analizando magnitudes como temperatura, presión, densidad y energía en diferentes configuraciones. Este apartado confirma la estabilización del sistema y permite calcular propiedades promedio en equilibrio, como el caso de la temperatura y su error asociado, imprescindible para la obtención de los distintos diagramas de fases.
- **Perfiles de densidad:** A partir del archivo density\_profile.txt, se estudia la distribución espacial de la densidad para identificar regiones de coexistencia de fases. Este análisis caracteriza las densidades líquida y vapor, así como su evolución con respecto a la temperatura y el parámetro  $\sigma$ .

Este análisis nos permite responder a preguntas fundamentales sobre el comportamiento de los sistemas iónicos, en las que se centra este trabajo de investigación.

El capítulo concluye con un análisis comparativo entre las configuraciones de interacción aditivas y no aditivas, resaltando las implicaciones de los parámetros

seleccionados en la estabilidad estructural y el comportamiento termodinámico de los sistemas modelados.

## 3.2 Análisis de propiedades termodinámicas

Para realizar este análisis de las distintas propiedades termodinámicas, se utilizó el archivo resultante en la simulación, con el nombre log.lammps. Todas las simulaciones incluyeron un total de 101,000 pasos, excluyendo una fase inicial de minimización, cuyo propósito fue estabilizar la configuración inicial de las partículas. Los datos correspondientes a esta etapa de minimización fueron descartados del análisis posterior, asegurando que solo se consideraran los pasos en los que el sistema alcanzó un estado representativo de equilibrio.

### 3.2.1. Carga y validación de datos

Los datos termodinámicos se extrajeron del archivo log.lammps utilizando la biblioteca Python pandas. Esta herramienta permitió organizar y procesar columnas clave que representan magnitudes relevantes, como:

- Step: Paso de simulación.
- Temp: Temperatura del sistema.
- PotEng: Energía potencial.
- KinEng: Energía cinética.
- TotEng: Energía total.
- Press: Presión.
- Density: Densidad.

Antes de proceder con el análisis, los datos fueron sometidos a un proceso de validación. Este incluyó, la eliminación de valores no numéricos o vacíos, que pudieran afectar la precisión de los cálculos, la verificación de consistencia temporal, asegurando que no existieran interrupciones o anomalías en las magnitudes reportadas y la normalización de formatos, adaptando las unidades y nomenclaturas para facilitar cálculos posteriores.

### 3.2.2. Cálculo de promedios, fluctuaciones y errores

Para calcular propiedades representativas en estado de equilibrio, se identificó el tramo más estable de la simulación en función de la energía potencial. Este parámetro, que refleja directamente las interacciones entre partículas, se utilizó como indicador principal del equilibrio térmico y estructural del sistema.

La simulación se dividió en segmentos de 1,000 pasos, seleccionando el tramo con la menor desviación estándar de la energía potencial. Este enfoque permitió minimizar la variabilidad en los datos y garantizar que los cálculos promedio reflejaran un estado representativo del sistema.

Como ejemplo, se muestra el gráfico obtenido para la temperatura y energía potencial en la simulación de  $\sigma = 1.5$  y un alargamiento de seis veces el eje z.

- para una **temperatura de 35**, el inicio del tramo estable identificado donde la energía potencial fluctúa poco se encuentra alrededor de los 1200 step, las fluctuaciones encontradas rondan el 0.28 %

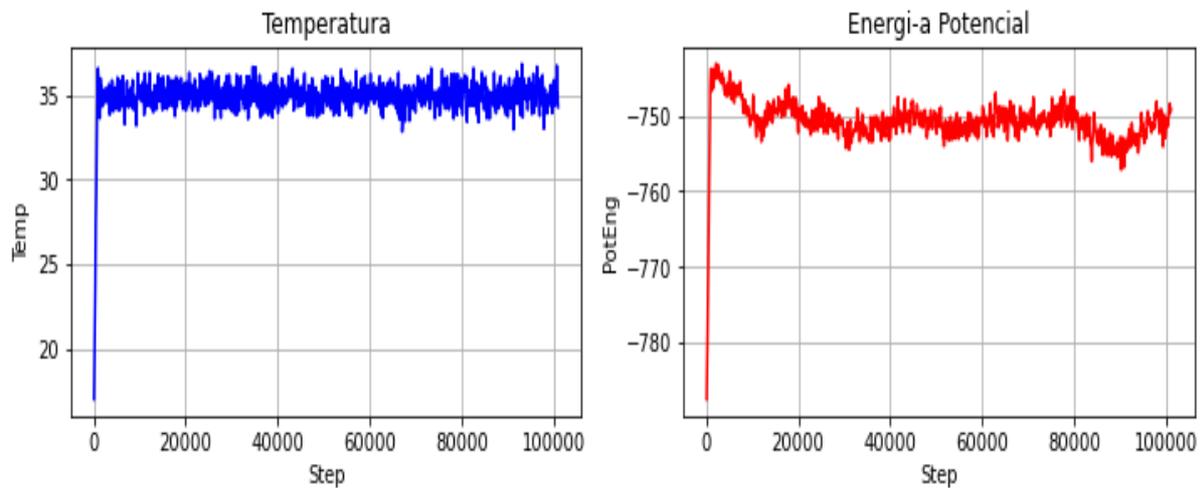


Figura 1. Evolución de la temperatura y la energía potencial frente al número de pasos para  $\sigma=1.5$  y alargamiento 6 veces del eje z, para una temperatura de 35.

- **Cálculos realizados en las distintas simulaciones**

Tanto en las interacciones aditivas como no aditivas, a partir del tramo identificado, se calcularon las siguientes propiedades:

El **promedio** se calculó para cada magnitud en el tramo estable de la siguiente manera:

$$\langle X \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i$$

donde N es el número de pasos en el tramo estable y  $X_i$  el valor de la magnitud en el paso i.

La **desviación estándar** se calculó para medir las fluctuaciones en torno al promedio de la siguiente manera:

$$\sigma_X = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X_i - \langle X \rangle)^2}$$

El **porcentaje de fluctuación** relativo al promedio se calculó:

$$\text{Fluctuación (\%)} = \frac{\sigma_x}{|\langle X \rangle|} \cdot 100$$

Para calcular el **error** en el promedio se dividió el tramo estable en 10 segmentos iguales y se calculó la desviación estándar de los promedios segmentados

$$Error = \sqrt{\frac{1}{M-1} \sum_{k=1}^M (\langle X_k \rangle - \langle X \rangle)^2}$$

donde M=10 es el número de segmentos.

Estos cálculos aseguraron que las propiedades termodinámicas evaluadas fueran representativas y fiables, proporcionando una base sólida para el análisis comparativo entre configuraciones y temperaturas.

### 3.2.3. Visualización de resultados

Se generaron gráficos que muestran la evolución de cada magnitud termodinámica a lo largo del tiempo, evidenciando su estabilización en el tramo seleccionado. Este procedimiento se aplicó de manera uniforme a todas las simulaciones, tanto para configuraciones de interacción aditiva como no aditiva.

En este apartado, a modo de ejemplo, se presentan las gráficas correspondientes a tres temperaturas representativas para el sistema simulado con  $\sigma=1.3$  y alargamiento de tres veces el eje z. Estas gráficas ilustran la evolución de las magnitudes principales durante la simulación para temperaturas de T=40, T=45 y T=50, valores que, como se explicará más adelante, corresponden a la transición desde el punto crítico hasta un sistema completamente supercrítico. En las tres configuraciones, la temperatura se estabiliza adecuadamente tras los primeros 10000 pasos, lo que confirma un control térmico eficaz del sistema.

Es importante destacar que las fluctuaciones termodinámicas, alcanzan un máximo cuando el sistema se encuentra cerca del punto crítico. Esto se debe a varios motivos:

- En las proximidades del punto crítico, las partículas interactúan de tal manera que los cambios en las propiedades de una partícula afectan significativamente a las partículas a su alrededor, incluso a distancias relativamente grandes, esto genera fluctuaciones marcadas, características del comportamiento crítico.
- En las proximidades del punto crítico, la compresibilidad isotérmica tiende a infinito, eso amplifica las fluctuaciones.
- Cerca del punto crítico, las diferencias entre las fases líquida y vapor se reducen drásticamente, lo que permite que las partículas alternen entre comportamientos típicos de cada fase.

A medida que el sistema se aleja del punto crítico y entra en el régimen supercrítico, estas fluctuaciones disminuyen gradualmente, reflejando un sistema más homogéneo donde las fases líquida y vapor han desaparecido.

En las gráficas, estas características se observan como diferencias importantes en las magnitudes principales (Figuras 2, 3 y 4), reflejando los regímenes termodinámicos correspondientes:

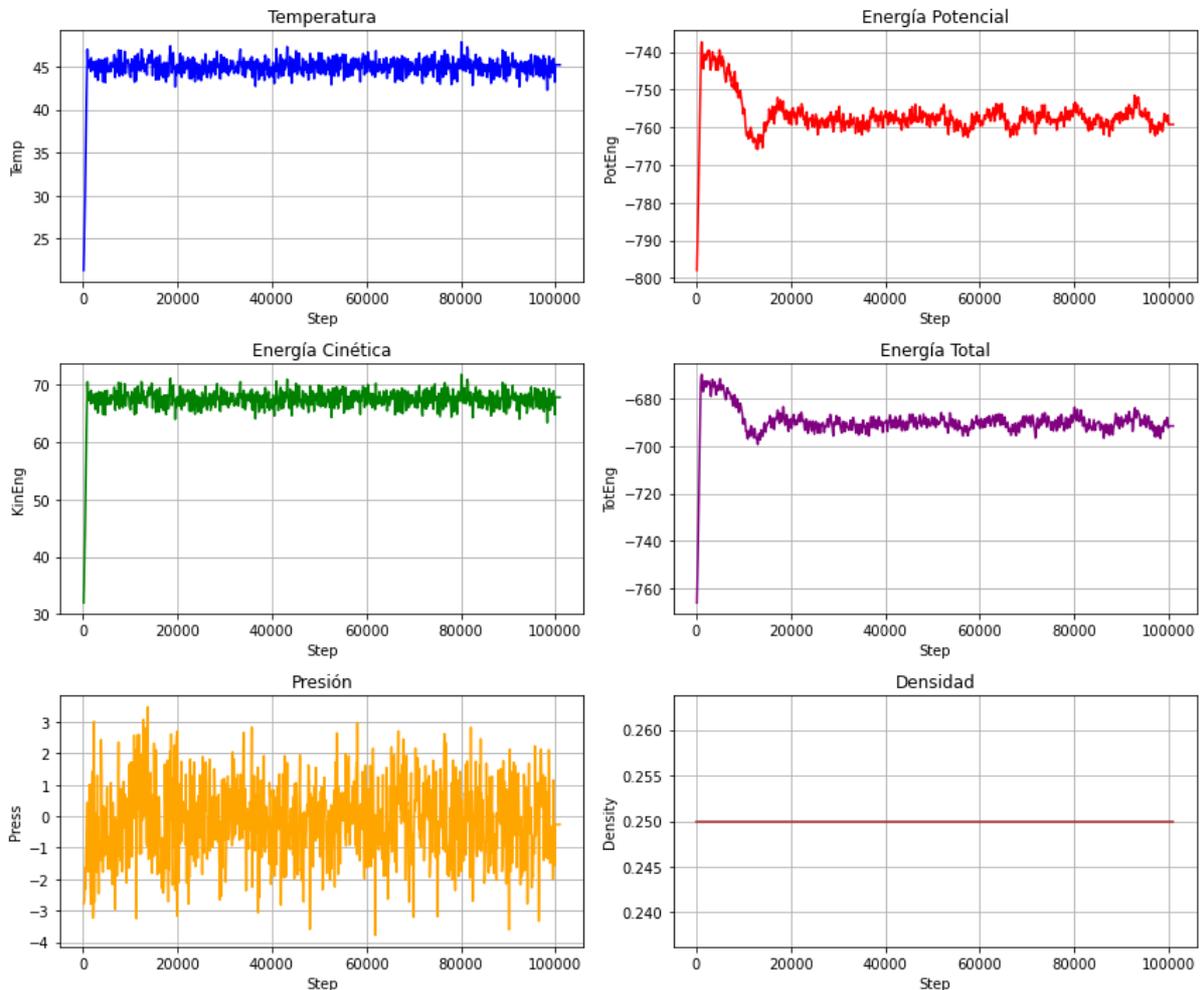


Figura 2. Evolución de las distintas magnitudes termodinámicas frente al número de pasos para  $\sigma=1.3$  y alargamiento 3 veces del eje z, para una temperatura de 45.

A  $T=45$  (Figura 2), el sistema se encuentra en condiciones cercanas al punto crítico, lo que se refleja en fluctuaciones máximas de la energía potencial y la temperatura. Estas oscilaciones son indicativas de una fase inestable en la que las partículas alternan entre comportamientos líquidos y gaseosos debido a la proximidad de la transición de fase. La energía potencial promedio es de aproximadamente  $-760$ , lo que evidencia la presencia de interacciones cohesivas significativas

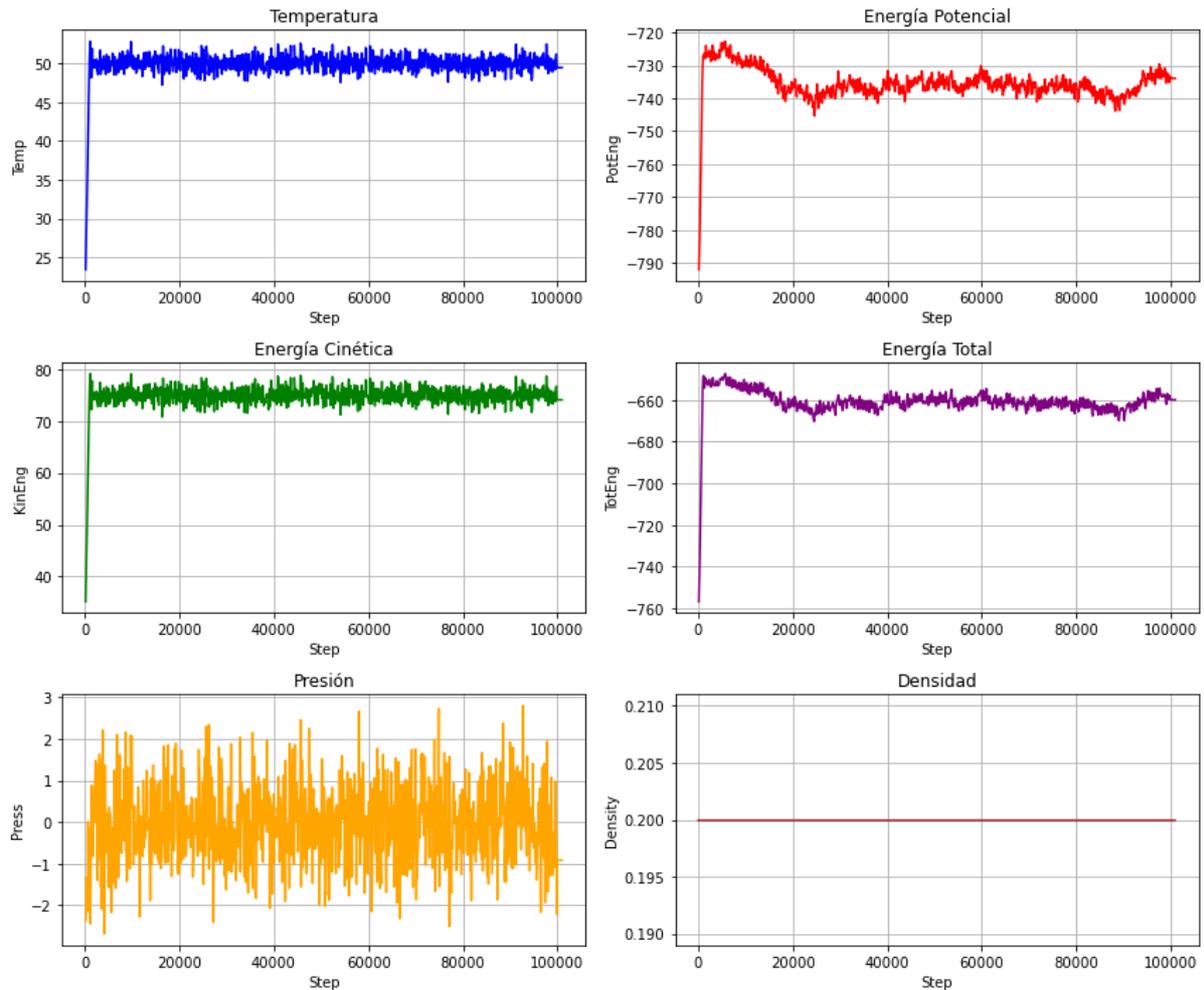


Figura 3. Evolución de las magnitudes termodinámicas frente al número de pasos para  $\sigma=1.3$  y alargamiento 3 veces del eje z, para una temperatura de 50.

A  $T=50$  (Figura 3), en esta configuración, el sistema se encuentra cada vez más cerca del punto crítico, la energía potencial promedio de  $-740$  confirma la dispersión de las partículas y la pérdida de cualquier estructura asociada a las fases líquida y vapor.

A  $T=60$  (Figura 4), en esta configuración, el sistema se encuentra completamente en el régimen supercrítico. Las fluctuaciones de temperatura y energía potencial son menores que en las condiciones críticas, reflejando un sistema homogéneo donde las interacciones atractivas han disminuido significativamente. La energía potencial promedio de  $-730$  confirma la dispersión de las partículas y la pérdida de cualquier estructura asociada a las fases líquida y vapor.

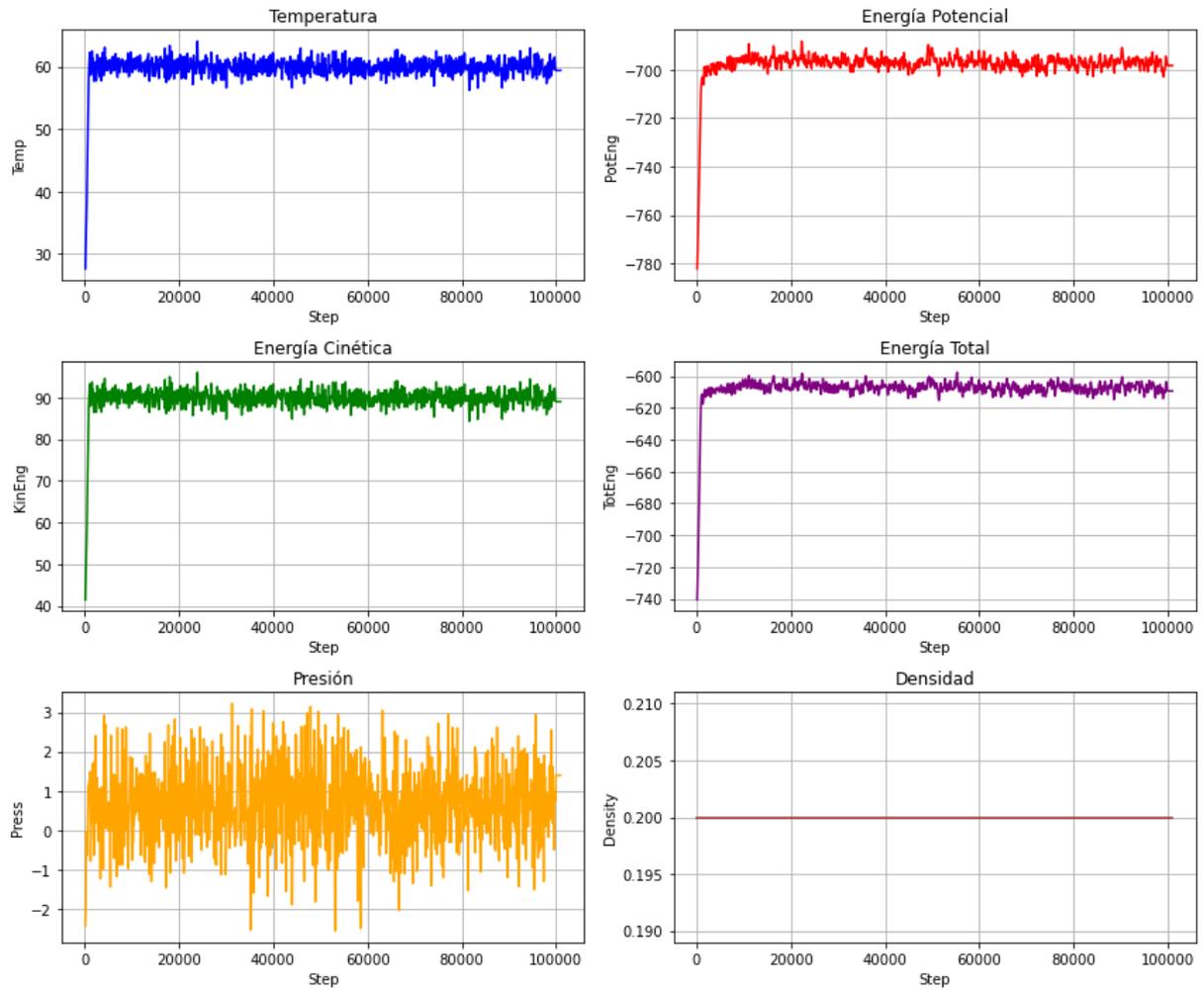


Figura 4. Evolución de las magnitudes termodinámicas frente al número de pasos para  $\sigma=1.3$  y alargamiento 3 veces del eje z, para una temperatura de 60.

### 3.2.4. Resultados obtenidos para las distintas simulaciones

#### 3.2.4.1. Resultados para interacciones aditivas

a) Alargamiento de tres veces el eje z

Interacciones aditivas con un alargamiento de tres veces el eje z					
Temperatura	Energía potencial	Energía cinética	Energía total	Presión	Densidad
20.002±0.040	-857.7±7.0	29.9± 0.06	-827.7± 7.1	-0.9±1.1	0.40
25.006±0.055	-841.4±6.0	37.5± 0.08	-803.9±6.0	-0.75±0.61	0.35
29.99±0.040	-825.4±5.4	45.0±0.07	-780.4±5.4	-0.50±0.36	0.30
35.034±0.044	-806.6±3.8	52.5±0.07	-754.1±3.9	-0.71±0.30	0.30
40.021±0.060	-789.9±4.6	60.0±0.09	-729.9 ±4.6	-0.31±0.17	0.25
44.90±0.31	-772.9±2.7	67.3±0.47	-705.6±2.7	-0.38±0.16	0.25
50.016±0.10	-756.1±3.7	75.0±0.12	-681.1±3.7	-0.081±0.10	0.20
55.005±0.10	-732.5±3.2	82.5±0.14	-650.1±3.1	0.063±0.093	0.20
59.94±0.080	-707.9±1.4	89.9±0.11	-618.0±1.4	0.40±0.076	0.20

b) Alargamiento de seis veces el eje z

Interacciones aditivas con un alargamiento de seis veces el eje z					
Temperatura	Energía Potencial	Energía Cinética	Energía Total	Presión	Densidad
20.010±0.054	-859.2± 6.5	30.0± 0.08	-829.2±6.5	-1.1± 1.0	0.40
24.99±0.032	-843.4± 4.3	37.5± 0.05	-805.9±4.3	-0.58±0.47	0.35
30.040±0.040	-828.3± 2.6	45.0± 0.06	-783.3±2.6	-0.30±0.32	0.30
35.035±0.081	-812.6± 1.7	52.5± 0.12	-760.0±1.6	-0.27±0.19	0.30
39.97 ± 0.060	-795.3± 3.5	59.9± 0.09	-735.3±3.4	-0.22±0.18	0.25
44.99± 0.091	-778.7± 2.5	67.4± 0.14	-711.2±2.5	-0.15±0.21	0.25
50.020±0.065	-756.1± 2.6	75.0± 0.10	-681.1±2.6	-0.04±0.11	0.20
55.023 ± 0.10	-735.0± 4.2	82.5± 0.15	-652.5±4.2	0.15±0.13	0.20
60.020 ± 0.11	-709.2± 1.7	90.0± 0.16	-619.2±1.8	0.46±0.11	0.20

#### 3.2.4.2. Resultados para interacciones no aditivas utilizando $\sigma$ de 0.5

a) Alargamiento de tres veces el eje z para un  $r_c$  de 2

Interacciones no aditivas con $\sigma=0.5$ . Alargamiento 3 y $r_c=2$					
Temperatura	Energía Potencial	Energía Cinética	Energía Total	Presión	Densidad
19.99±0.035	-849.4±5.6	30.0± 0.05	-819.4±5.6	-1.5± 0.85	0.40
25.026±0.035	-835.0±7.1	37.5± 0.05	-797.5±7.2	-0.77±0.80	0.35
30.022±0.063	-819.2±5.8	45.0± 0.09	-774.2±5.7	-0.53±0.43	0.30
34.96±0.063	-804.6±5.3	52.4± 0.09	-752.2±5.3	-0.47±0.32	0.30
40.027±0.086	-786.4± 5.0	60.0± 0.13	-726.4±5.0	-0.39±0.28	0.25
44.97±0.088	-770.4± 4.1	67.4± 0.13	-702.9±4.0	-0.27±0.15	0.25

50.005±0.20	-752.7± 4.1	75.0± 0.24	-677.7±4.1	-0.04±0.10	0.20
54.97±0.089	-727.2± 2.8	82.4± 0.13	-644.8±2.8	0.13± 0.11	0.20
60.013±0.12	-620.5±0.29	90.0± 0.18	-530.6±0.29	11.8± 0.10	0.20

b) Alargamiento de seis veces el eje z para un  $rc=2$

Interacciones no aditivas con $\sigma=0.5$ . Alargamiento 6 y $rc=2$					
Temperatura	Energía Potencial	Energía Cinética	Energía Total	Presión	Densidad
20.004±0.03	-853.0±6.2	30.0± 0.04	-823.0± 6.2	-1.0 ± 0.94	0.40
25.011±0.035	-835.7±4.9	37.5± 0.05	-798.2± 4.9	-0.85± 0.56	0.35
29.99±0.061	-820.6±3.7	45.0± 0.09	-775.6± 3.7	-0.46± 0.28	0.30
35.014±0.063	-805.7±2.1	52.5± 0.09	-753.2± 2.1	-0.37 ± 0.14	0.30
39.98±0.077	-791.9±1.5	60.0± 0.11	-731.9± 1.5	-0.12± 0.14	0.25
45.001±0.12	-774.9±1.3	67.5± 0.17	-707.4± 1.3	-0.07 ± 0.06	0.25
50.013±0.057	-752.5±2.6	75.0± 0.08	-677.5± 2.6	0.01± 0.10	0.20
54.98±0.12	-730.2±3.6	82.4± 0.18	-647.8 ± 3.5	0.12± 0.13	0.20
59.95±0.072	-706.6±1.5	89.9± 0.11	-616.8 ± 1.5	0.51 ± 0.10	0.20

c) Alargamiento de tres veces el eje z para un  $rc= 4$

Interacciones no aditivas con $\sigma=0.5$ . Alargamiento 3 y $rc=4$					
Temperatura	Energía Potencial	Energía Cinética	Energía Total	Presión	Densidad
19.99±0.032	-851.5± 4.8	30.0± 0.05	-821.5± 4.8	-1.2± 0.79	0.40
25.02±0.04	-836.0± 5.4	37.5± 0.06	-798.4± 5.4	-0.70± 0.58	0.35
30.01±0.052	-819.1± 5.5	45.0± 0.08	-774.1± 5.4	-0.64± 0.38	0.30
34.99±0.095	-805.0± 4.3	52.5± 0.14	-752.5± 4.3	-0.39± 0.31	0.30
40.040±0.11	-788.6± 4.6	60.0± 0.16	-728.6± 4.6	-0.25± 0.17	0.25
45.002±0.10	-770.5± 4.7	67.5± 0.15	-703.1± 4.8	-0.34 ±0.21	0.25
50.016±0.091	-751.2± 4.1	75.0± 0.14	-676.2± 4.9	-0.13 ±0.15	0.20
54.94±0.10	-727.2± 3.6	82.4± 0.15	-644.8± 3.6	0.08± 0.10	0.20
59.96±0.070	-705.6± 1.1	89.9± 0.10	-615.7± 1.1	0.47± 0.12	0.20

d) Alargamiento de seis veces el eje z para un  $rc=4$

Interacciones no aditivas $\sigma$ de 0.5 con alargamiento de seis veces el eje z y $rc 4$					
Temperatura	Energía Potencial	Energía Cinética	Energía Total	Presión	Densidad
20.002±0.041	-854.3±5.5	30.0±0.06	-824.3± 5.5	-0.80±0.87	0.40
25.020±0.061	-837.6±4.9	37.5±0.09	-800.1± 4.9	-0.61±0.53	0.35
30.006±0.060	-820.4±4.3	45.0±0.09	-775.4± 4.2	-0.48±0.37	0.30
35.002±0.075	-805.2±3.5	52.5±0.11	-752.7± 3.5	-0.45±0.22	0.30

39.99±0.060	-789.2±4.4	60.0±0.09	-729.2± 4.4	-0.24±0.24	0.25
45.004±0.096	-773.4±3.4	67.5±0.14	-706.0± 3.5	-0.20±0.22	0.25
49.97±0.067	-752.4±3.7	74.9±0.10	-677.5± 3.7	-0.07±0.05	0.20
54.98± 0.071	-730.0±1.5	82.4±0.11	-647.5± 1.6	0.22±0.14	0.20
59.99± 0.089	-707.2±1.3	89.9±0.13	-617.3±1.3	0.50±0.11	0.20

### 3.2.4.3. Resultados para interacciones no aditivas utilizando $\sigma$ de 1.3

a) Alargamiento de tres veces el eje z

Interacciones no aditivas $\sigma$ de 1.3 con alargamiento de tres veces el eje z					
Temperatura	Energía potencial	Energía cinética	Energía total	Presión	Densidad
20.009±0.035	-834.6±4.6	30.0± 0.05	-804.6± 4.6	-0.80± 1.0	0,40
24.98±0.047	-819.6±4.4	37.5± 0.07	-782.2± 4.4	-0.50±0.51	0,35
30.031±0.076	-801.5±2.8	42.8± 0.11	-758.7± 2.8	-0.75±0.23	0,30
34.98±0.062	-789.3±4.0	52.4± 0.09	-736.9± 4.0	-0.31±0.31	0,30
39.99±0.097	-773.8±4.1	60.0± 0.14	-713.9± 4.1	-0.22±0.24	0,25
44.99±0.094	-756.9±3.5	67.4± 0.14	-689.4± 3.6	-0.14±0.15	0,25
50.030±0.11	-735.3±3.2	75.0± 0.16	-660.3± 3.3	-0.03±0.08	0,20
55.051±0.097	-710.6±1.2	82.5± 0.14	-628.1±1.2	0.19± 0.13	0,20
59.98±0.14	-697.1±0.70	89.9± 0.21	-607.2±0.70	0.08±0.10	0,20

b) Alargamiento de seis veces el eje z

Interacciones no aditivas $\sigma$ de 1.3 con alargamiento de seis veces el eje z					
Temperatura	Energía Potencial	Energía Cinética	Energía Total	Presión	Densidad
19.98±0.13	-836.4± 4.7	29.9± 0.19	-806.4± 4.5	-0.49± 1.1	0,40
24.95±0.15	-819.7± 3.3	37.4± 0.23	-782.3± 3.1	-0.70±0.53	0,35
29.99±0.057	-804.5± 2.9	45.0± 0.08	-759.5± 2.9	-0.53±0.29	0,30
34.96±0.060	-789.8± 1.5	52.4± 0.09	-737.4± 1.4	-0.32±0.20	0,30
40.045±0.10	-773.6± 2.8	60.0± 0.15	-713.5± 2.7	-0.19±0.15	0,25
45.022±0.11	-756.6± 2.4	67.5± 0.17	-689.1± 2.4	-0.10±0.17	0,25
50.046±0.068	-735.9± 4.1	75.0± 0.10	-660.8± 4.1	0.08± 0.15	0,20
54.99±0.094	-714.3± 1.5	82.4± 0.14	-631.9± 1.5	0.27± 0.12	0,20

60.002±0.11	-698.1±0.75	90.0± 0.16	-608.1±0.77	0.67± 0.10	0,20
-------------	-------------	------------	-------------	------------	------

### 3.2.4.4. Resultados para interacciones no aditivas utilizando $\sigma$ de 1.5

a) Alargamiento de tres veces el eje z

Interacciones no aditivas $\sigma$ de 1.5 con alargamiento de tres veces el eje z					
Temperatura	Energía potencial	Energía cinética	Energía total	Presión	Densidad
19.95±0.12	-795.8±2.2	29.9± 0.17	-765.9±2.1	-0.79±0.82	0,40
25.016±0.049	-779.3±2.6	37.5± 0.07	-741.8±2.6	-0.73±0.52	0,35
29.98±0.037	-765.2±2.6	44.9± 0.06	-720.2±2.6	-0.27±0.40	0,30
34.96±0.10	-749.5±2.2	52.4± 0.16	-697.1±2.2	-0.17±0.26	0,30
40.016±0.069	-732.6±1.6	60.0± 0.10	-672.7±1.6	-0.15±0.15	0,25
45.015±0.095	-718.4±0.40	67.5± 0.14	-650.9±0.47	0.20± 0.06	0,25
50.015±0.12	-702.4±0.35	75.0± 0.18	-627.4±0.39	0.48± 0.11	0,20
54.97±0.11	-691.3±0.28	82.4± 0.17	-608.9±0.38	0.97± 0.10	0,20
60.041±0.065	-681.4±0.47	90.0± 0.10	-591.4±0.48	1.6± 0.10	0,20

b) Alargamiento de seis veces el eje z

Interacciones no aditivas $\sigma$ de 1.5 con alargamiento de seis veces el eje z					
Temperatura	Energía potencial	Energía cinética	Energía total	Presión	Densidad
19.95± 0.12	-797.8± 1.7	29.9± 0.18	-767.9±1.5	-0.03±0.80	0,40
24.99±0.037	-782.0± 2.1	37.5± 0.06	-744.6± 2.1	-0.11±0.47	0,35
29.99±0.045	-766.7±2.2	45.0±0.07	-721.7±2.2	-0.09±0.36	0,30
34.99±0.082	-750.6± 1.6	52.5± 0.12	-698.2±1.6	-0.09±0.33	0,30
40.015±0.078	-734.9±1.3	60.0± 0.12	-674.9±1.2	-0.01±0.13	0,25
45.034±0.13	-719.1±1.0	67.5± 0.20	-651.6±1.0	0.24 ±0.14	0,25
50.033±0.078	-703.0±0.87	75.0± 0.12	-628.0±0.78	0.52±0.09	0,20
54.97±0.073	-692.0±0.46	82.4± 0.11	-609.6±0.48	1.03± 0.10	0,20
60.003±0.11	-681.9±0.54	90.0± 0.16	-591.9±0.59	1.6± 0.12	0,20

### 3.2.4.5. Resultados para interacciones no aditivas utilizando $\sigma$ de 2

a) Alargamiento de tres veces el eje z

Interacciones no aditivas $\sigma$ de 2.0 con alargamiento de tres veces el eje z					
Temperatura	Energía potencial	Energía cinética	Energía total	Presión	Densidad
20.011±0.039	-711.1± 2.6	30.0 ± 0.06	-681.1±2.7	55.2± 1.9	0,40
25.024±0.041	-707.0± 3.2	37.5± 0.06	-669.5 ±3.1	31.3± 1.4	0,35
30.005±0.046	-688.1±0.23	45.0 ± 0.07	-643.1±0.25	19.4± 0.12	0,30
35.009±0.064	-675.4±0.25	52.5± 0.10	-622.9±0.27	22.5± 0.17	0,30
39.98± 0.11	-663.0±0.20	59.9± 0.17	-603.0±0.35	12.7±0.10	0,25
44.99±0.071	-653.4±0.13	67.4± 0.11	-585.9±0.17	14.7±0.10	0,25
49.98±0.088	-639.9±0.16	74.9± 0.13	-564.9±0.21	8.2±0.12	0,20
54.84± 0.37	-632.4± 1.0	82.2± 0.55	-550.1± 1.6	9.5± 0.14	0,20

60.086±0.11	-624.7±0.20	90.1± 0.17	-534.6±0.33	10.8± 0.07	0,20
-------------	-------------	------------	-------------	------------	------

b) Alargamiento de seis veces el eje z

Interacciones no aditivas $\sigma$ de 2.0 con alargamiento de seis veces el eje z					
Temperatura	Energía potencial	Energía cinética	Energía total	Presión	Densidad
19.99±0.031	-714.5± 3.1	30.0± 0.05	-684.5± 3.2	51.1± 2.74	0,40
24.98±0.047	-709.4± 4.0	37.4± 0.07	-672.0± 4.0	30.0± 2.09	0,35
29.98±0.050	-688.5± 0.26	44.9± 0.07	-643.5±0.27	19.3± 0.06	0,30
34.99±0.039	-675.4± 0.20	52.5± 0.06	-622.9±0.19	22.5± 0.15	0,30
39.97±0.093	-663.1± 0.25	59.9± 0.14	-603.2±0.32	12.6± 0.11	0,25
44.99±0.098	-653.5± 0.23	67.4± 0.15	-586.0±0.31	14.7± 0.10	0,25
49.94±0.071	-640.0± 0.26	74.9± 0.12	-565.1±0.25	8.2± 0.13	0,20
54.98±0.065	-632.1± 0.41	82.4± 0.10	-549.7±0.46	9.5± 0.12	0,20
60.011±0.11	-625.0± 0.36	90.0± 0.16	-535.1±0.42	10.9± 0.12	0,20

### 3.2.5. Impacto del alargamiento de la caja de la simulación en los resultados

El análisis comparativo entre las simulaciones con alargamientos de la caja de simulación de 3 y 6 veces en el eje z confirma que el tamaño de la caja tiene un impacto significativo en las propiedades termodinámicas y en la estabilidad del sistema. Los principales hallazgos, tanto a partir de los valores numéricos como de las gráficas generadas, son los siguientes:

- **Reducción de las fluctuaciones:** las simulaciones con un alargamiento de 6 veces en el eje z muestran una reducción notable en las fluctuaciones de la energía potencial para todos los valores de  $\sigma$  estudiados. Este patrón sugiere que una mayor separación entre las fases permite minimizar las interferencias debidas a las condiciones de contorno periódico. Para sistemas con interacciones más débiles ( $\sigma=0.5$ ), las fluctuaciones relativas de la energía potencial disminuyen significativamente al pasar de un alargamiento de 3 veces a 6 veces, especialmente a altas temperaturas. Esto indica una mayor estabilidad térmica y estructural del sistema. En sistemas con interacciones más fuertes ( $\sigma=2.0$ ), las fluctuaciones son intrínsecamente más bajas debido a las fuerzas cohesivas más intensas, lo que hace que la diferencia entre los alargamientos sea menos pronunciada.
- **Estabilización de la energía potencial:** la gráfica muestra que, para cada valor de  $\sigma$ , las curvas correspondientes al alargamiento de 6 veces tienen una

pendiente más uniforme y menos dispersión en comparación con las curvas del alargamiento de 3 veces. Esto confirma que un mayor alargamiento contribuye a una estabilización más consistente de la energía potencial promedio.

- **Separación de fases y claridad en la transición:** el alargamiento de la caja en el eje z facilita la separación entre las fases líquida y vapor. En valores de  $\sigma$  intermedios ( $\sigma=1.3$  y  $\sigma=1.5$ ), el impacto del alargamiento es más evidente, ya que estos sistemas presentan una mayor sensibilidad a las condiciones de contorno.

Los resultados sugieren que un alargamiento mayor de la caja, como 6 veces el eje z, es preferible en configuraciones destinadas a estudiar transiciones de fase o propiedades críticas. Esto es particularmente relevante para sistemas con interacciones débiles o moderadas, donde las fluctuaciones son más susceptibles al tamaño de la caja. En sistemas con interacciones débiles ( $\sigma=0.5$ ), el alargamiento desempeña un papel más importante debido a la mayor movilidad de las partículas y la menor cohesión entre fases. Para sistemas con interacciones fuertes ( $\sigma=2$ ), aunque el alargamiento sigue siendo beneficioso, su impacto es menor debido a la estabilidad intrínseca del sistema.

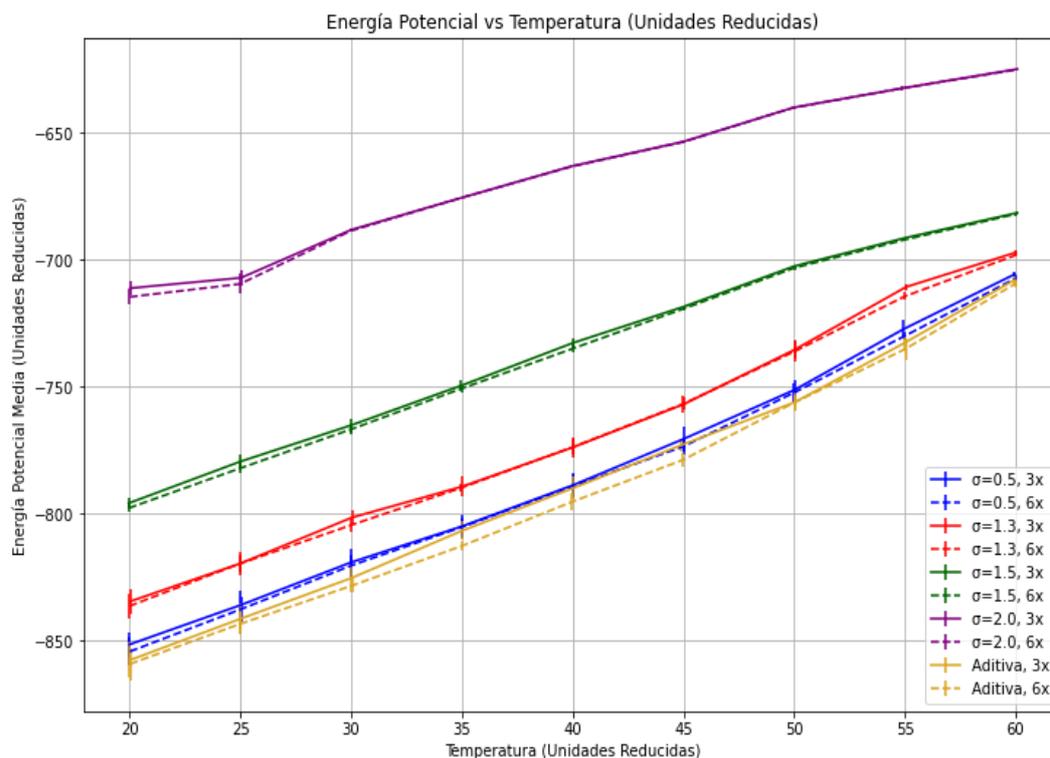


Figura 5. Energía Potencial Media vs. Temperatura para Diferentes Valores de  $\sigma$  y Alargamientos

### 3.3. Análisis de los perfiles de densidad

El archivo `density_profile.txt` contiene datos clave sobre la distribución de densidades en el eje  $z$ , lo que permite caracterizar la fase líquida y vapor presente en el sistema simulado. Este análisis es esencial para identificar regiones de coexistencia y evaluar cómo la densidad se distribuye espacialmente en función del tiempo.

#### 3.3.1. Carga y validación de los datos

El análisis de los datos de densidad se llevó a cabo utilizando un script en Python que permite:

- Leer y procesar el archivo `density_profile.txt`, organizando los datos por pasos de tiempo y posiciones a lo largo del eje  $z$
- Extraer perfiles de densidad y calcular métricas clave, como máximos, mínimos y valores medios de densidad.
- Ajustar distribuciones de densidad utilizando funciones gaussianas para caracterizar la separación entre las fases líquida y vapor.

Los datos se procesaron en intervalos temporales seleccionados para asegurar que el sistema hubiera alcanzado un estado de equilibrio. Esto permitió evaluar la estabilidad de los perfiles de densidad a lo largo del tiempo.

#### 3.3.2. Identificación de regiones y cálculo de parámetros

Se identificaron los intervalos de densidad más bajos mediante máscaras que delimitan las áreas correspondientes al vapor. En estas regiones, se calcularon valores promedio de densidad y su error asociado utilizando el método de media ponderada:

$$\text{Media ponderada} = \sum (x_i \cdot n_{\{i\}}) \cdot (\sum n_i)^{-1}$$

donde  $x_i$  es el valor de densidad y  $n_i$  el recuento asociado.

Los intervalos de densidad más altos se ajustaron con una función gaussiana, de la forma:

$$f(x) = A \exp \left( -\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right)$$

Aquí,  $\mu$  representa la densidad promedio de la fase líquida, mientras que  $\sigma$  describe la dispersión de los valores.

### 3.3.3. Visualización de resultados

Se generaron gráficos de barras para los perfiles de densidad en intervalos temporales seleccionados. Estos gráficos destacan porque separan las fases líquida y vapor, y muestran la evolución temporal de la distribución de densidades.

Además, se construyó una animación para observar cómo los perfiles de densidad cambian a lo largo de los pasos de simulación. Esta herramienta permitió identificar la estabilización de las fases en el sistema.

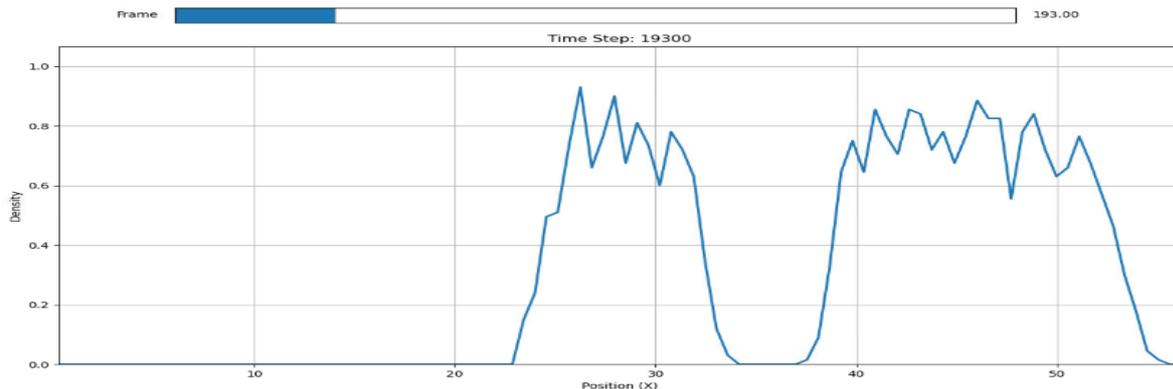


Figura 6. Animación para las interacciones no aditivas con  $\sigma=1.3$  y  $T=35$  y un Step 19300. Se representa la densidad en función de la posición.

### 3.3.4. Resultados para las distintas simulaciones.

El análisis del archivo density\_profile.txt nos permitió observar la separación entre las fases líquida y vapor, los ajustes gaussianos confirmaron la estabilidad de las fases líquida y vapor en el intervalo seleccionado. Estos resultados fueron determinantes para este trabajo de investigación. Los valores que se obtuvieron fueron los siguientes:

- Mean X: este valor representa la densidad promedio de la región de baja densidad.
- Error X: este valor indica la incertidumbre asociada con el cálculo de la media. Refleja la variabilidad estadística de las mediciones en esa región.
- Gaussian Mean: este valor corresponde a la densidad promedio ajustada en la región de alta densidad mediante un ajuste gaussiano.
- Std Dev: se refiere a la desviación estándar, una medida de dispersión que indica cuánto varían los datos de la media ajustada.

### 3.3.4.1. Resultados para las Interacciones Aditivas

a) Alargamiento de tres veces en el eje z

Interacciones Aditivas con alargamiento de tres veces el eje z					
Temperatura	Error Temperatura	$\rho$ líquido	Error $\rho$ líquido	$\rho$ vapor	Error $\rho$ vapor
20,00	0,040	0,010	0,030	1,30	0,10
25,00	0,060	0,010	0,020	1,20	0,10
30,00	0,040	0,010	0,030	1,10	0,09
35,00	0,040	0,020	0,050	0,94	0,10
40,00	0,060	0,020	0,040	0,81	0,10
44,90	0,31	0,030	0,060	0,69	0,12
50,00	0,080	0,020	0,050	0,59	0,10
55,00	0,10	0,040	0,050	0,41	0,10

b) Alargamiento de seis veces en el eje z

Interacciones Aditivas con alargamiento de seis veces el eje z					
Temperatura	Error Temperatura	$\rho$ líquido	Error $\rho$ líquido	$\rho$ vapor	Error $\rho$ vapor
20,00	0,050	0,010	0,030	1,30	0,070
25,00	0,030	0,010	0,010	1,20	0,080
30,00	0,040	0,010	0,010	1,20	0,080
35,00	0,080	0,010	0,020	1,00	0,080
40,00	0,060	0,010	0,020	0,84	0,080
45,00	0,090	0,020	0,040	0,73	0,090
50,00	0,060	0,020	0,040	0,60	0,10
55,00	0,10	0,020	0,030	0,43	0,12

#### 3.3.4.1.1. Análisis de los resultados obtenidos para las interacciones aditivas

A medida que la temperatura aumenta, la densidad promedio de la fase líquida disminuye de manera consistente. Esto es indicativo de una transición hacia una fase más homogénea. Para el alargamiento de tres veces el eje z, la densidad líquida cae desde  $1.3 \pm 0.10$  a  $0.41 \pm 0.10$ . Con un alargamiento de seis veces, los valores son ligeramente más altos a temperaturas bajas  $1.3 \pm 0.07$ , pero convergen en temperaturas elevadas  $0.43 \pm 0.12$ .

Las diferencias entre los alargamientos son más notorias a bajas temperaturas, mientras que, en temperaturas altas, los resultados de ambos alargamientos convergen. El alargamiento de seis veces reduce las fluctuaciones de densidad en ambas fases (líquida y vapor), estabilizando las propiedades promedio. Por tanto, el alargamiento del eje z mejora la claridad en la separación de fases y la precisión en los valores promedio de densidad, especialmente en temperaturas bajas. Sin embargo, cerca del punto crítico, las diferencias entre los diferentes alargamientos son menos significativas.

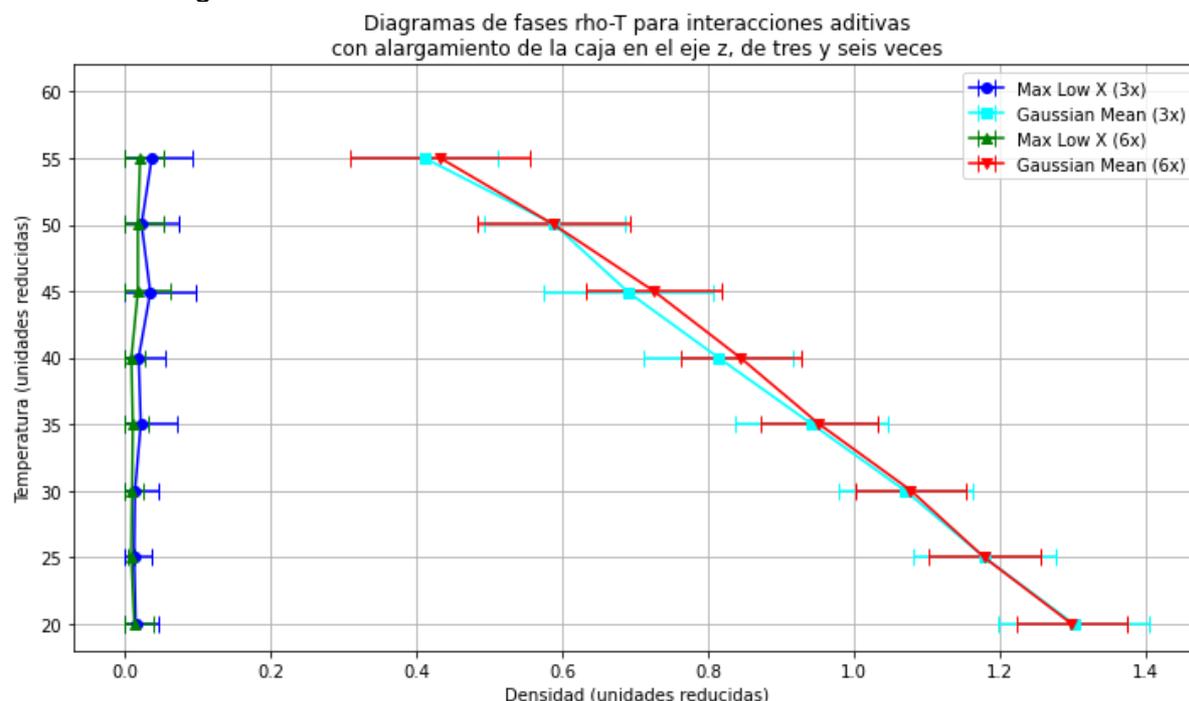


Figura 7. Diagrama de fases para interacciones aditivas, con un alargamiento de la caja de simulación de tres veces y seis veces el eje z.

### 3.3.4.2. Resultados para interacciones no aditivas utilizando $\sigma$ de 0.5

a) Alargamiento de tres veces el eje z para un rc de 2

Interacciones No Aditivas $\sigma= 0.5$ rc=2 alargamiento de 3 veces el eje z					
Temperatura	Error Temperatura	$\rho$ líquido	Error $\rho$ líquido	$\rho$ vapor	Error $\rho$ vapor
20,00	0,030	0,020	0,03	1,3	0,11
25,00	0,030	0,010	0,03	1,2	0,10
30,00	0,060	0,010	0,03	1,0	0,09
35,00	0,060	0,020	0,04	0,94	0,09
40,00	0,090	0,020	0,04	0,81	0,10
45,00	0,090	0,020	0,05	0,68	0,10
50,00	0,16	0,020	0,04	0,57	0,09
55,00	0,090	0,050	0,05	0,38	0,11

b) Alargamiento de seis veces el eje z para un rc de 2

<b>Interacciones No Aditivas, <math>\sigma=0.5</math> rc=2 alargamiento de 6 veces el eje z</b>					
<b>Temperatura</b>	<b>Error Temperatura</b>	<b><math>\rho</math> líquido</b>	<b>Error <math>\rho</math> líquido</b>	<b><math>\rho</math> vapor</b>	<b>Error <math>\rho</math> vapor</b>
20,00	0,030	0,010	0,010	1,30	0,080
25,00	0,030	0,010	0,020	1,10	0,080
30,00	0,060	0,010	0,030	1,00	0,080
35,00	0,060	0,020	0,040	0,93	0,090
40,00	0,080	0,010	0,020	0,82	0,090
45,00	0,12	0,010	0,040	0,70	0,10
50,00	0,060	0,020	0,040	0,55	0,11
55,00	0,12	0,030	0,040	0,40	0,13

c) Alargamiento de tres veces el eje z para un rc de 4

<b>Interacciones No Aditivas, <math>\sigma=0.5</math> rc=4 alargamiento de 3 veces el eje z</b>					
<b>Temperatura</b>	<b>Error Temperatura</b>	<b><math>\rho</math> líquido</b>	<b>Error <math>\rho</math> líquido</b>	<b><math>\rho</math> vapor</b>	<b>Error <math>\rho</math> vapor</b>
20,00	0,030	0,020	0,040	1,30	0,10
25,00	0,040	0,010	0,030	1,20	0,10
30,00	0,050	0,010	0,020	1,00	0,10
35,00	0,090	0,020	0,040	0,92	0,090
40,00	0,11	0,020	0,040	0,81	0,090
45,00	0,10	0,030	0,060	0,69	0,10
50,00	0,090	0,020	0,040	0,56	0,10
55,00	0,10	0,050	0,050	0,36	0,11

d) Alargamiento de seis veces el eje z para un rc de 4

<b>Interacciones No Aditivas <math>\sigma=0.5</math> rc=4 alargamiento de 6 veces el eje z</b>					
<b>Temperatura</b>	<b>Error Temperatura</b>	<b><math>\rho</math> líquido</b>	<b>Error <math>\rho</math> líquido</b>	<b><math>\rho</math> vapor</b>	<b>Error <math>\rho</math> vapor</b>
20,00	0,040	0,010	0,030	1,30	0,080
25,00	0,060	0,010	0,020	1,20	0,080
30,00	0,060	0,010	0,030	1,00	0,080
35,00	0,070	0,020	0,040	0,93	0,090
40,00	0,060	0,010	0,040	0,82	0,090
45,00	0,10	0,020	0,050	0,70	0,10
50,00	0,070	0,020	0,050	0,56	0,12
55,00	0,070	0,040	0,050	0,42	0,12

### 3.3.4.2.1. Análisis de los resultados para interacciones no aditivas utilizando $\sigma=0.5$

Al analizar los resultados para  $\sigma=0.5$ , los datos muestran que el radio de corte ( $r_c$ ) y el alargamiento del eje  $z$  tienen un impacto limitado en las densidades promedio de las fases líquida y vapor. Aunque hay ligeras diferencias en la densidad, los valores promedio son prácticamente idénticos para los diferentes valores de  $r_c$  y alargamientos. Los hallazgos principales son los siguientes:

Para  $r_c=4$  y  $r_c=2$ , las densidades promedio de la fase líquida a bajas temperaturas son prácticamente iguales. Por ejemplo, a  $T=20$ , los valores son  $1.3\pm 0.10$  (alargamiento de 3 veces y  $r_c=4$ ) y  $1.3\pm 0.11$  (alargamiento de tres veces y  $r_c=2$ ).

Aunque la desviación estándar es ligeramente menor para  $r_c=4$  en algunas temperaturas, estas diferencias son pequeñas y no parecen afectar significativamente las propiedades globales del sistema.

De igual manera, el alargamiento de seis veces introduce una ligera reducción en el error asociado a la densidad en comparación con el alargamiento de tres veces. Por ejemplo, para  $r_c=4$  y  $T=20$ , la densidad líquida promedio es  $1.3\pm 0.08$  con alargamiento de 6 veces, frente a  $1.3\pm 0.10$  con alargamiento de 3 veces.

Sin embargo, los valores promedio son prácticamente idénticos y las diferencias no son representativas para determinar un cambio en las propiedades críticas o en la transición de fases.

A medida que la temperatura aumenta, las densidades promedio de las fases líquida y vapor se acercan gradualmente. El punto crítico se caracteriza por la igualdad de densidades entre las dos fases, lo que indica que el sistema evoluciona hacia una fase homogénea. Para  $\sigma=0.5$ , el punto crítico ocurre aproximadamente entre  $T=50$  y  $T=55$ , las densidades de las fases son prácticamente iguales, con valores cercanos para todas las configuraciones geométricas y radios de corte.

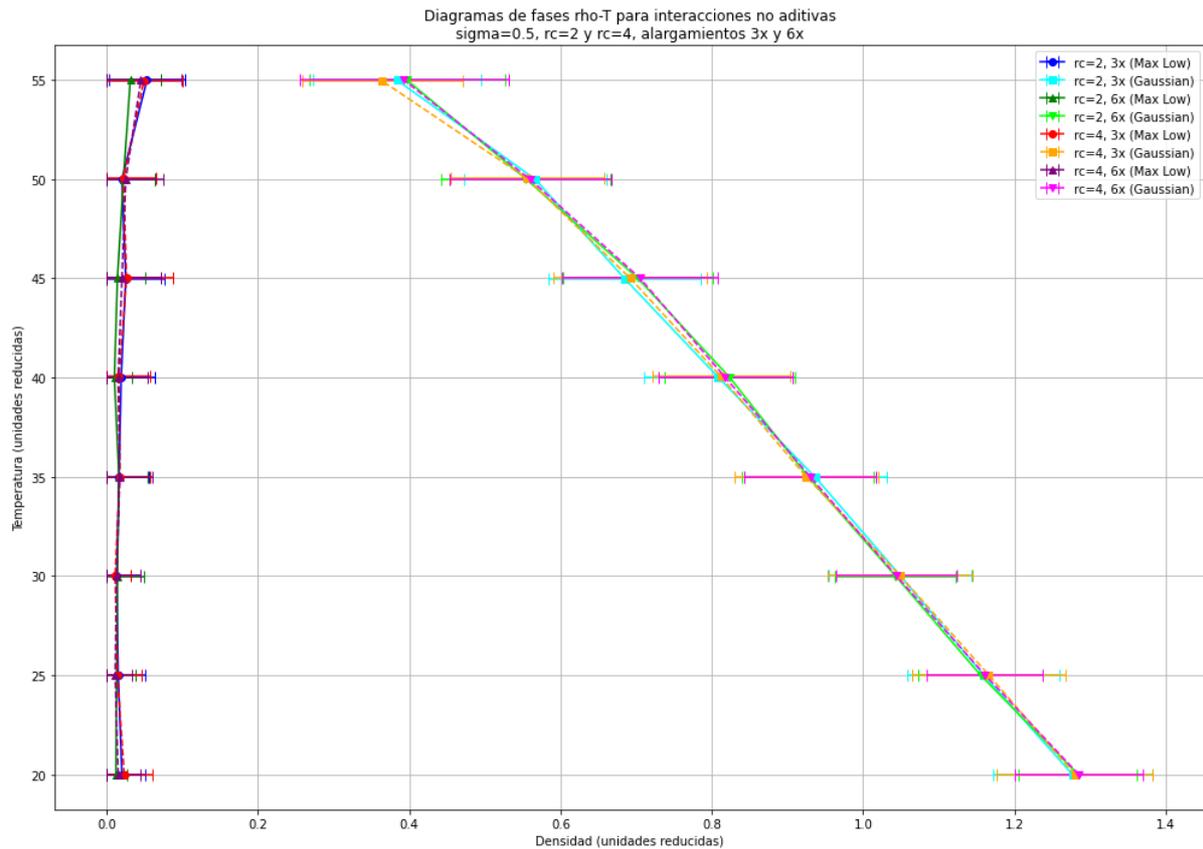


Figura 8. Diagrama de fases para interacciones no aditivas  $\sigma$  0.5 , con un alargamiento de la caja de simulación de tres veces y seis veces el eje z.

Transición hacia la región crítica, en las siguientes imágenes se puede observar una animación de la simulación, donde se muestra el número de pasos en la que se encuentra la simulación y la densidad vs a la posición de las partículas, a la  $T=50$ , 55 y 60, respectivamente.

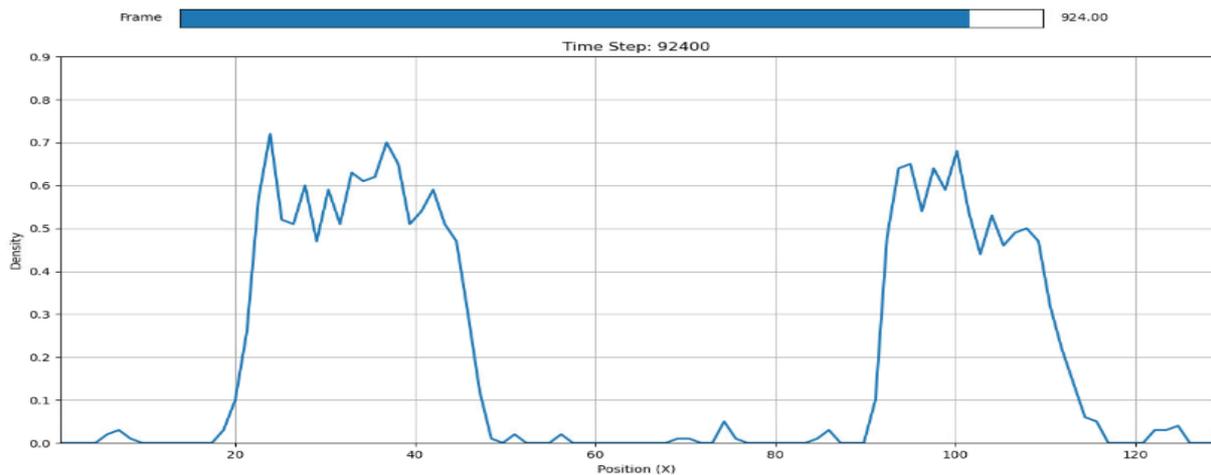


Figura 9. Animación de la densidad en función de la posición y del número de pasos a la  $T=50$ , para las interacciones no aditivas de  $\sigma$  0.5,  $rc=4$  y alargamiento de la caja de seis veces.

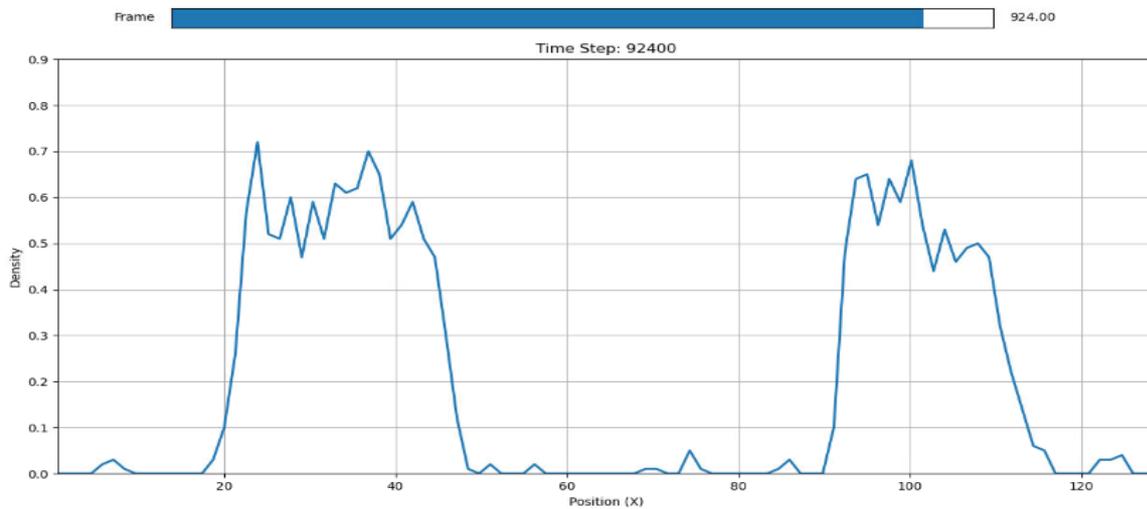


Figura 10. Animación de la densidad en función de la posición y del número de pasos a la  $T=55$ , para las interacciones no aditivas de  $\sigma = 0.5$ ,  $rc=4$  y alargamiento de la caja de seis veces.

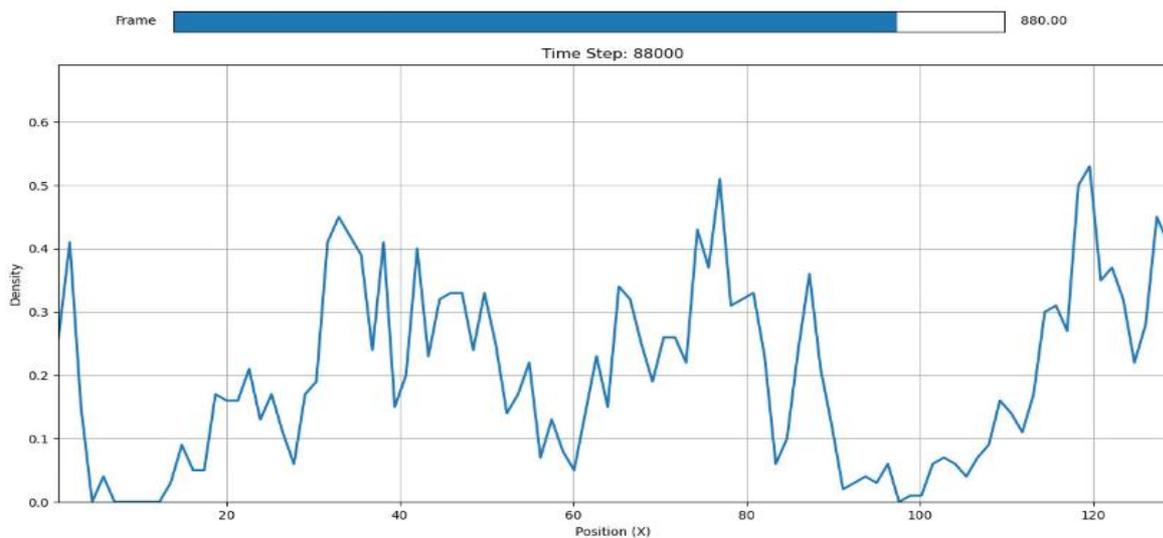


Figura 11. Animación de la densidad en función de la posición y del número de pasos a la  $T=60$ , para las interacciones no aditivas de  $\sigma = 0.5$ ,  $rc=4$  y alargamiento de la caja de seis veces.

A medida que la temperatura aumenta, la densidad de la fase líquida disminuye de manera constante y las fases comienzan a homogeneizarse. Para temperaturas cercanas al punto crítico ( $T \approx 55$ ), las densidades líquida y vapor convergen hacia valores similares, lo que refleja la pérdida de la separación de fases.

Los histogramas obtenidos para las temperaturas de 50, 55 y 60 son los siguientes:

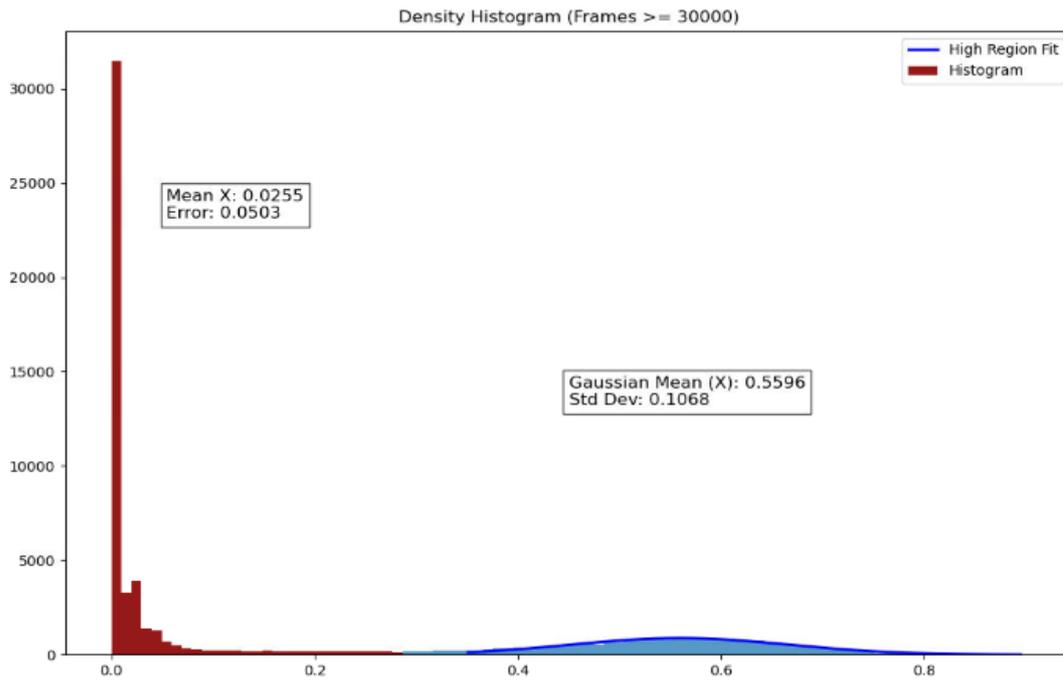


Figura 12. Histograma para la Temperatura de 50, para las interacciones no aditivas de  $\sigma$  0.5,  $rc=4$  y alargamiento de la caja de seis veces.

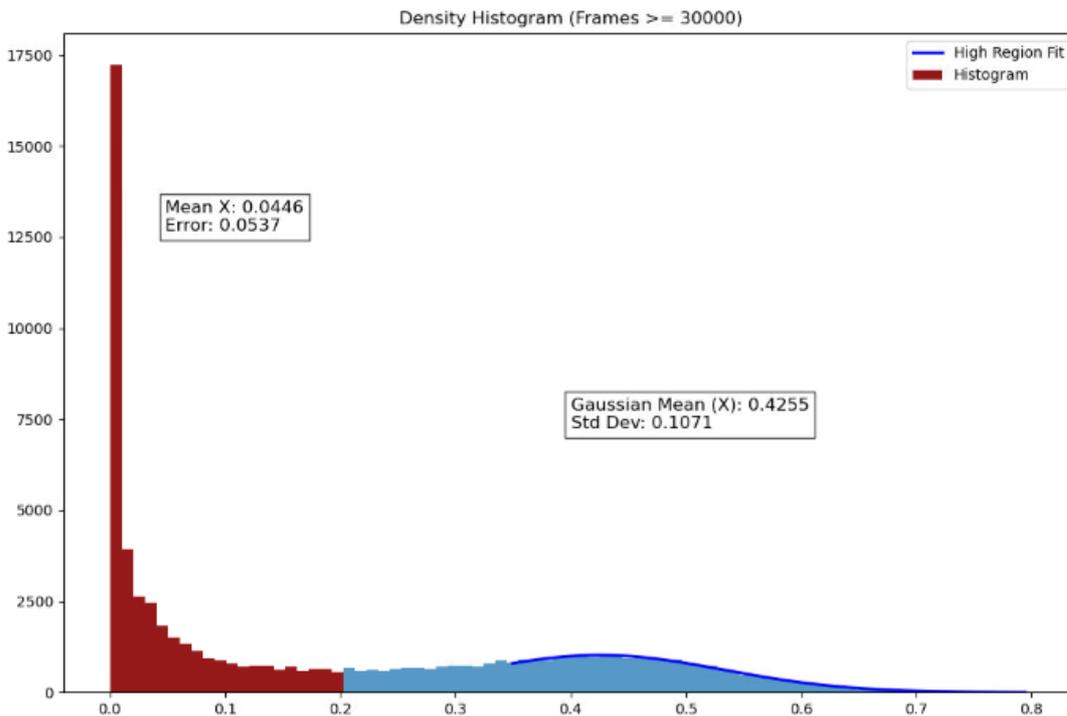


Figura 13. Histograma para la Temperatura de 55, para las interacciones no aditivas de  $\sigma$  0.5,  $rc=4$  y alargamiento de la caja de seis veces.

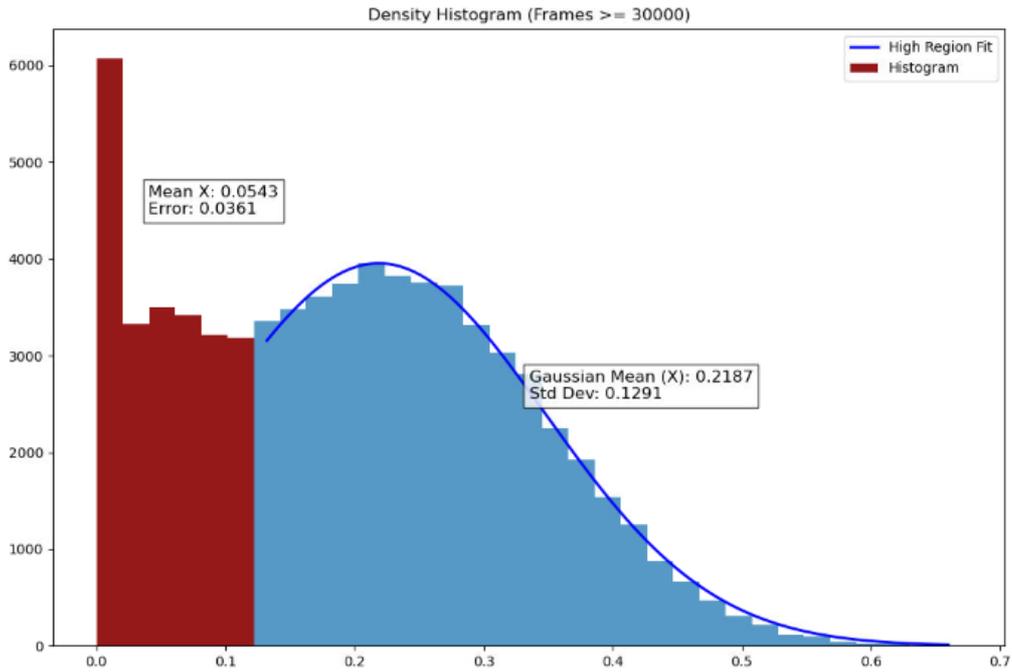


Figura 14. Histograma para la Temperatura de 60, para las interacciones no aditivas de  $\sigma$  0.5,  $rc=4$  y alargamiento de la caja de seis veces.

Como puede observarse, a la temperatura de 60, el sistema se encuentra en un estado supercrítico, por lo que la transición ocurre a temperaturas inferiores.

### 3.3.4.3. Resultados para interacciones no aditivas utilizando $\sigma$ de 1.3

a) Alargamiento de tres veces el eje z

Interacciones No Aditivas $\sigma=1.3$ con alargamiento de tres veces el eje z					
Temperatura	Error Temperatura	$\rho$ líquido	Error $\rho$ líquido	$\rho$ vapor	Error $\rho$ vapor
20,00	0,030	0,010	0,010	0,98	0,10
25,00	0,050	0,020	0,040	0,90	0,090
30,00	0,080	0,020	0,030	0,80	0,090
35,00	0,060	0,020	0,040	0,73	0,090
40,00	0,10	0,020	0,060	0,64	0,090
45,00	0,090	0,020	0,030	0,53	0,090
50,00	0,11	0,030	0,040	0,40	0,090

b) Alargamiento de seis veces el eje z

Interacciones No Aditivas $\sigma= 1.3$ con alargamiento de seis veces el eje z					
Temperatura	Error Temperatura	$\rho$ líquido	Error $\rho$ líquido	$\rho$ vapor	Error $\rho$ vapor
20,00	0,13	0,010	0,010	0,99	0,070
25,00	0,15	0,010	0,020	0,90	0,070
30,00	0,060	0,010	0,020	0,81	0,070
35,00	0,060	0,020	0,050	0,72	0,080
40,00	0,10	0,010	0,030	0,64	0,080
45,00	0,12	0,020	0,040	0,54	0,090
50,00	0,070	0,020	0,030	0,42	0,090

### 3.3.4.3.1. Análisis de los resultados para interacciones no aditivas utilizando $\sigma$ de 1.3

Las densidades promedio para ambas configuraciones son prácticamente idénticas en todo el rango de temperaturas, con diferencias mínimas que están dentro del margen de error. Por ejemplo, para  $T=20$  la densidad del líquido es de  $0.98 \pm 0.10$  para el alargamiento de tres veces y de  $0.99 \pm 0.07$  para el alargamiento de seis veces. Para  $T=50$ , es de  $0.40 \pm 0.09$  (alargamiento 3) vs.  $0.42 \pm 0.09$  (alargamiento 6), por lo que a esta temperatura la desviación estándar es la misma.

Por tanto, el alargamiento del eje z no tiene un impacto significativo en las densidades promedio o en el error obtenido.

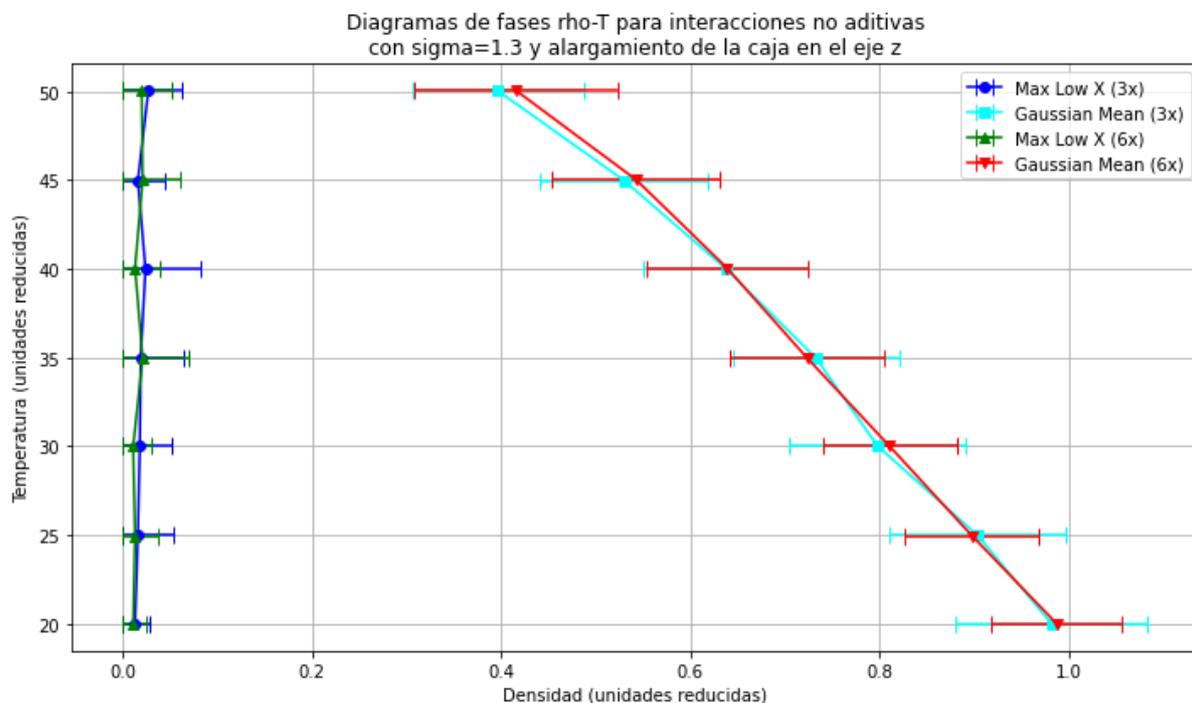


Figura 15. Diagrama de fases para interacciones no aditivas  $\sigma$  1.3, con un alargamiento de la caja de simulación de tres veces y seis veces el eje z.

Veamos ahora los histogramas para esta simulación en las cercanías del punto crítico.

A  $T=45$ , aún se observan características de la coexistencia de fases.

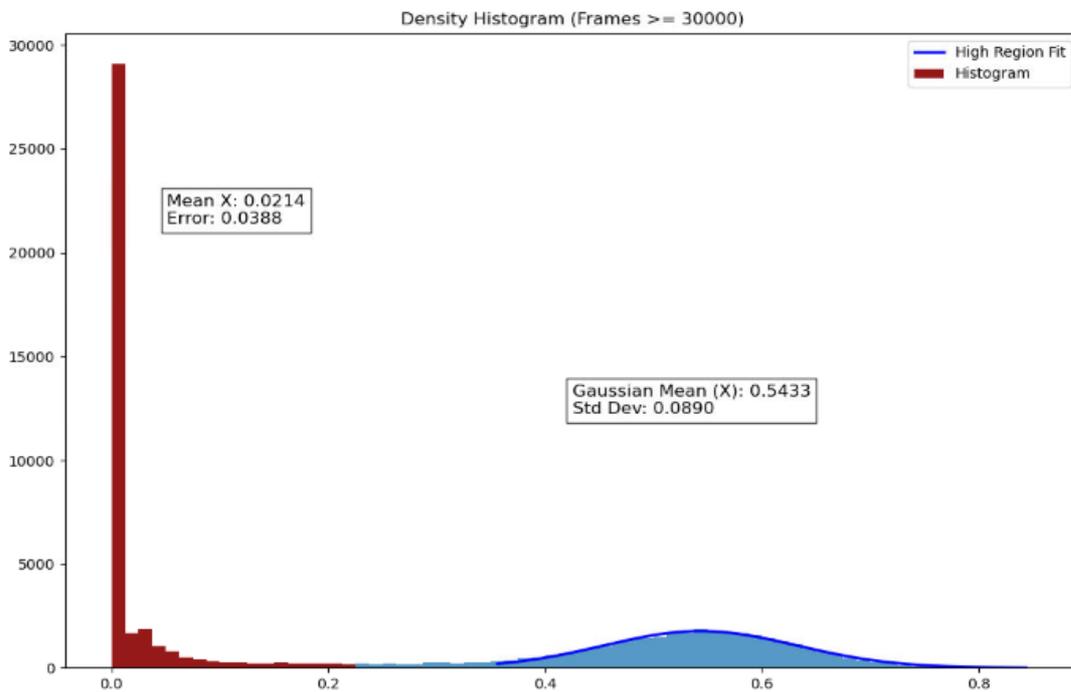


Figura 16. Histograma para la Temperatura de 45, para las interacciones no aditivas de  $\sigma$  1.3,  $rc=4$  y alargamiento de seis veces el eje z.

A  $T=50$ , las fases comienzan a perder definición. Para el alargamiento de seis, la densidad líquida desciende a  $0.42 \pm 0.09$ , indicando la proximidad a la región crítica.

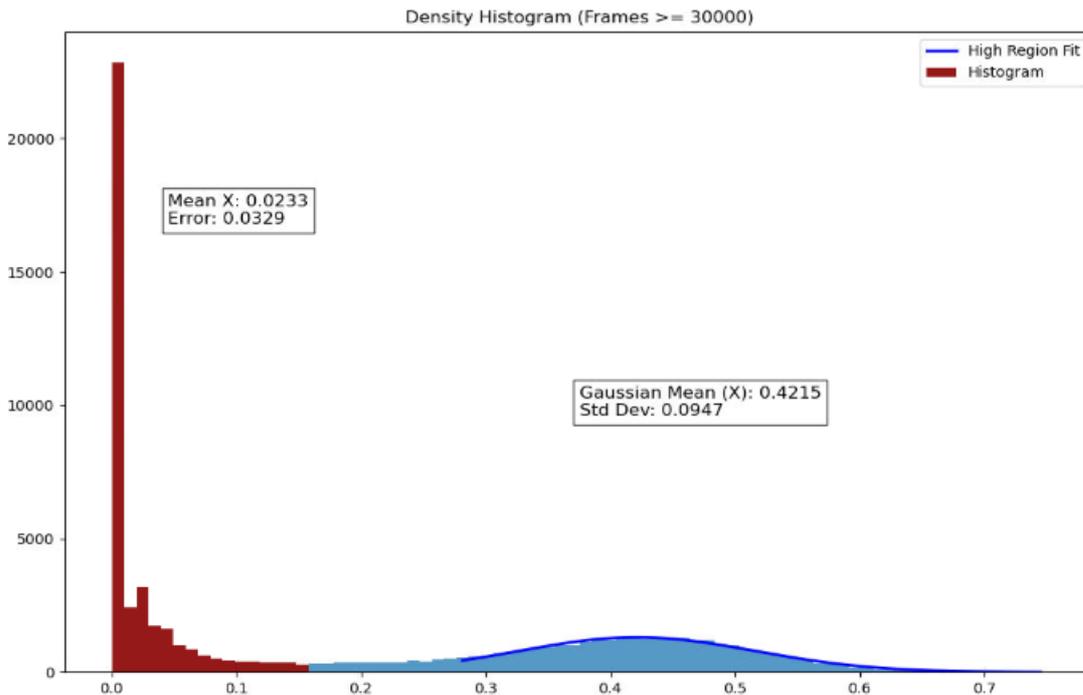


Figura 17. Histograma para la Temperatura de 50, para las interacciones no aditivas de  $\sigma$  1.3,  $rc=4$  y alargamiento de seis veces el eje z.

Para T=55, se observa que el sistema ha evolucionado hacia un estado supercrítico

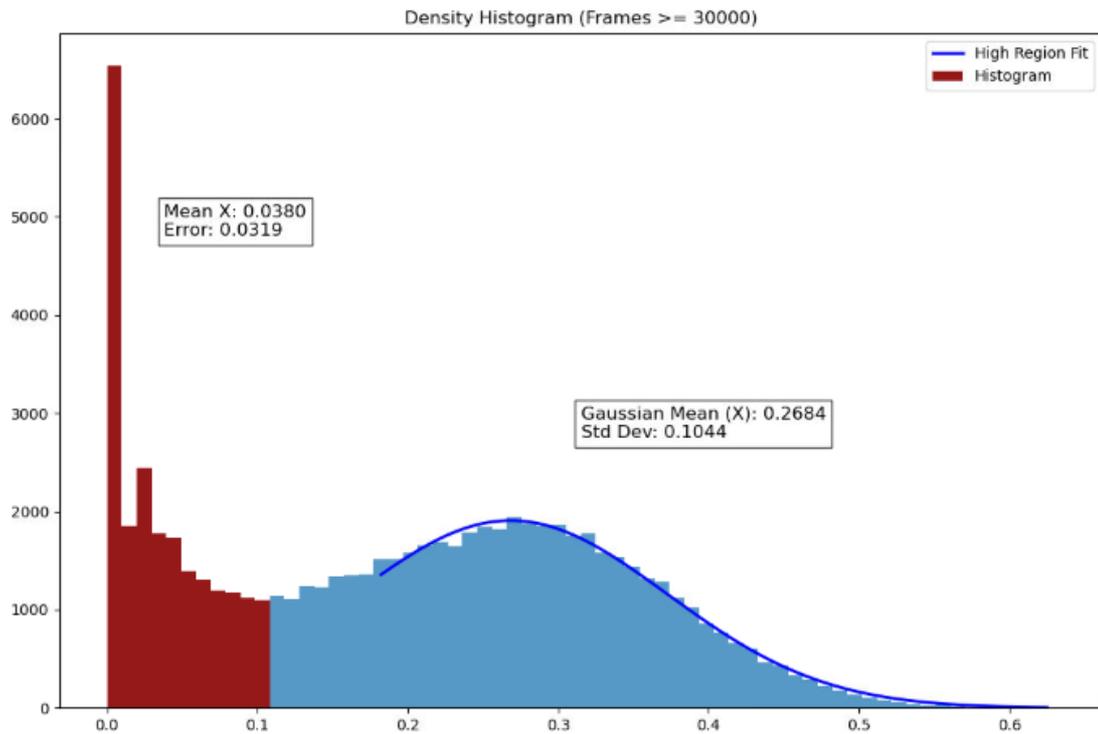


Figura 18. Histograma para la Temperatura de 55, para las interacciones no aditivas de  $\sigma$  1.3,  $rc=4$  y alargamiento de seis veces el eje z.

### 3.3.4.3. Resultados para interacciones no aditivas utilizando $\sigma$ de 1.5

a) Alargamiento de tres veces el eje z

Interacciones No Aditivas $\sigma$ 1.5 y $rc=8$ alargamiento de 3 veces el eje					
Temperatura	Error Temperatura	$\rho$ líquido	Error $\rho$ líquido	$\rho$ vapor	Error $\rho$ vapor
20,00	0,060	0.020	0.040	0.65	0.090
25,00	0,040	0.020	0.050	0.59	0.090
30,00	0,040	0.020	0.040	0.51	0.080
35,00	0,040	0.030	0.040	0.43	0.080
40,00	0,050	0.030	0.030	0.32	0.080

a) Alargamiento de seis veces el eje z

Interacciones No Aditivas $\sigma$ 1.5 y $rc=6$ alargamiento de 6 veces el eje					
Temperatura	Error	$\rho$	Error $\rho$	$\rho$	Error $\rho$

	Temperatura	líquido	líquido	vapor	vapor
20,00	0,10	0,010	0,010	0,99	0,070
25,00	0,15	0,010	0,020	0,90	0,070
30,00	0,060	0,010	0,020	0,81	0,070
35,00	0,060	0,020	0,050	0,72	0,080
40,00	0,10	0,010	0,030	0,64	0,080
45,00	0,12	0,020	0,040	0,54	0,090
50,00	0,070	0,020	0,030	0,42	0,090

### 3.3.4.3.1. Análisis de los resultados para interacciones no aditivas utilizando $\sigma$ de 1.5

A  $T=20$ , la densidad promedio es 0.65, lo que refleja un sistema relativamente disperso. Con el aumento de la temperatura, la densidad promedio disminuye gradualmente, alcanzando 0.32 a  $T=40$ . Esto indica una tendencia hacia una estructura más homogénea a temperaturas altas, característica de sistemas en transición hacia el punto crítico. La desviación estándar se mantiene constante en valores de  $\pm 0.08$  a  $\pm 0.09$  a lo largo del rango de temperaturas, indicando una dispersión uniforme en los datos calculados de densidad.

Para el alargamiento de seis veces el eje z,  $rc=6$  y  $T=20$ , la densidad promedio es 0.99, significativamente mayor que en el caso del alargamiento de tres veces el eje z. La densidad promedio disminuye gradualmente con el aumento de la temperatura, alcanzando 0.42 a  $T=50$ . Este comportamiento refleja una transición hacia una estructura homogénea similar al caso de tres veces, pero con valores promedio consistentemente más altos. A bajas temperaturas, la desviación estándar es menor ( $\pm 0.07$ ) en comparación con el alargamiento de tres veces el eje z, sugiriendo un comportamiento más estable en esta configuración. En temperaturas altas ( $T=50$ ), la desviación estándar alcanza  $\pm 0.09$ , igualando los valores observados para el alargamiento de tres veces.

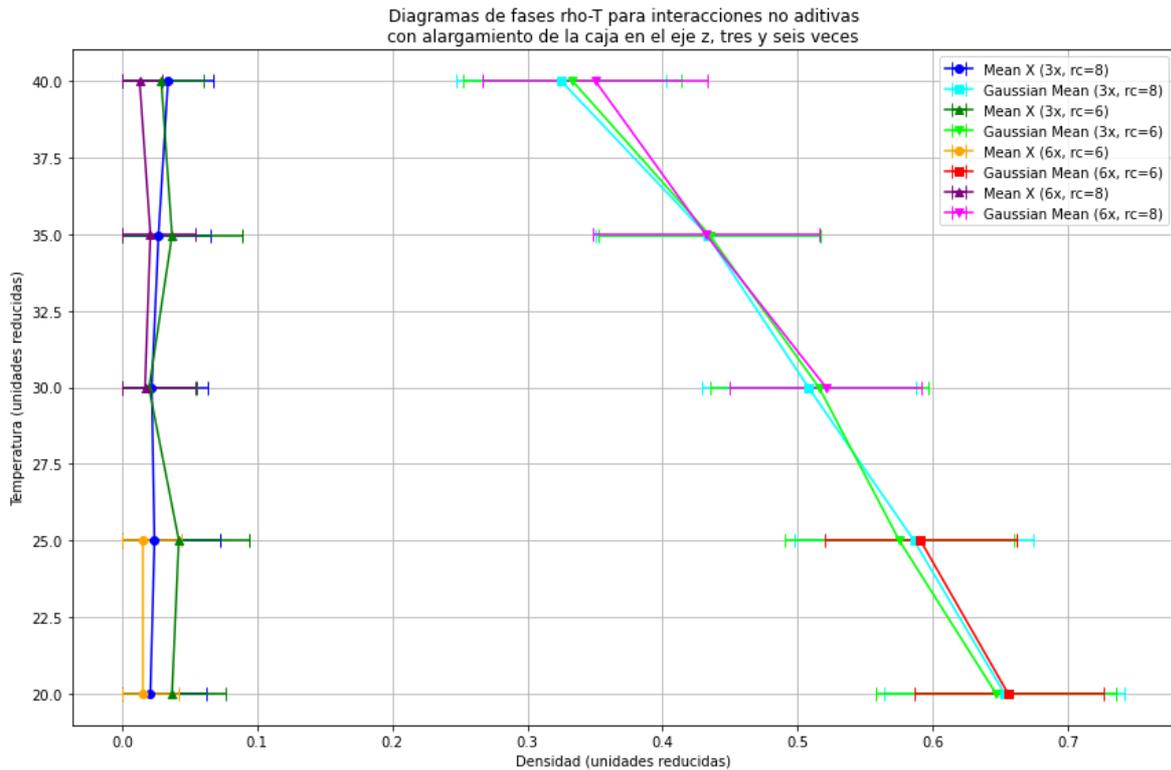


Figura 19. Diagrama de fases para interacciones no aditivas  $\sigma$  1.5, con un alargamiento de la caja de simulación de tres veces y seis veces el eje z.

Veamos ahora el análisis de los distintos histogramas obtenidos en las cercanías del punto crítico.

A  $T=35$ , el sistema presenta una separación clara entre las fases líquida y vapor, por lo que todavía coexisten las fases, pero la desviación estándar de la fase líquida comienza a aumentar, lo que es indicativo del acercamiento al punto crítico.

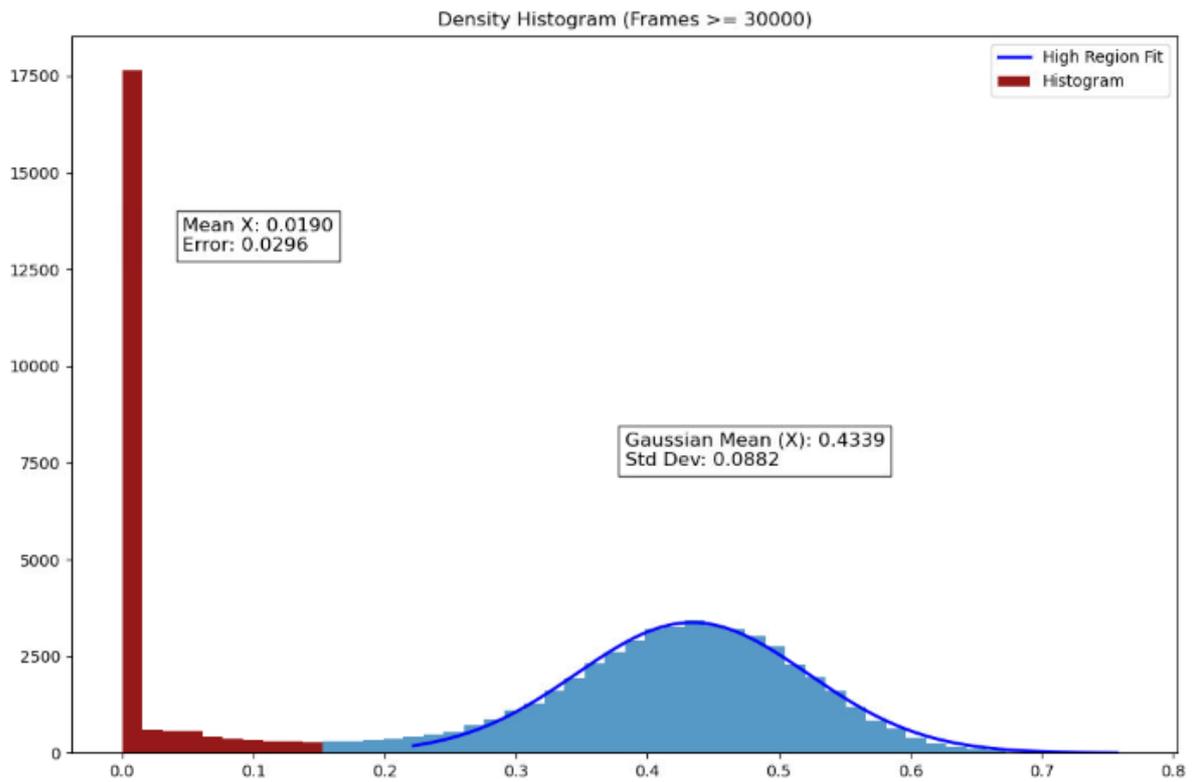


Figura 20. Histograma para la Temperatura de 35, para las interacciones no aditivas de  $\sigma$  1.5 y alargamiento de seis veces en el eje z

A  $T=40$ , se observa un histograma que muestra un pico único más disperso, con una densidad del líquido más baja, lo que sugiere una fase más homogénea, sin separación clara entre el líquido y el vapor.

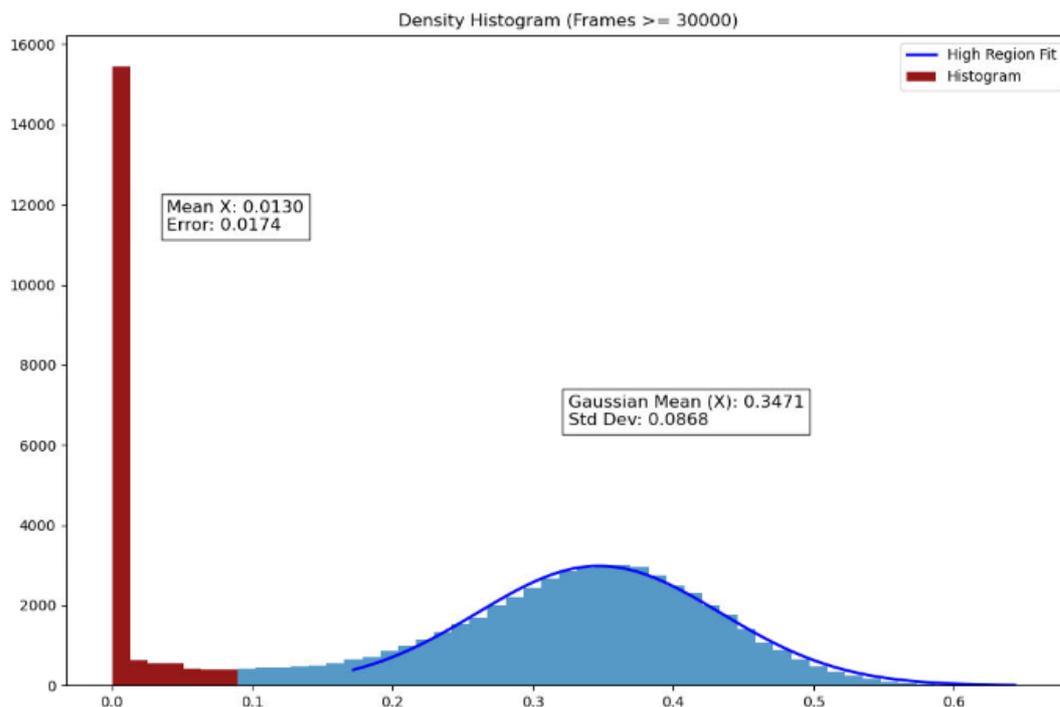


Figura 21. Histograma para la Temperatura de 40, para las interacciones no aditivas de  $\sigma$  1.5 y alargamiento de seis veces en el eje z

En comparación con  $\sigma=1.3$ , donde la transición hacia la fase homogénea ocurre alrededor de  $T \approx 50$ , los datos de  $\sigma=1.5$  indican que el punto crítico se encuentra en una temperatura inferior, cercana a  $T=40$ . Esto se debe a que las interacciones entre partículas son menos intensas a mayor valor de  $\sigma$ , lo que reduce la estabilidad de las fases líquida y vapor.

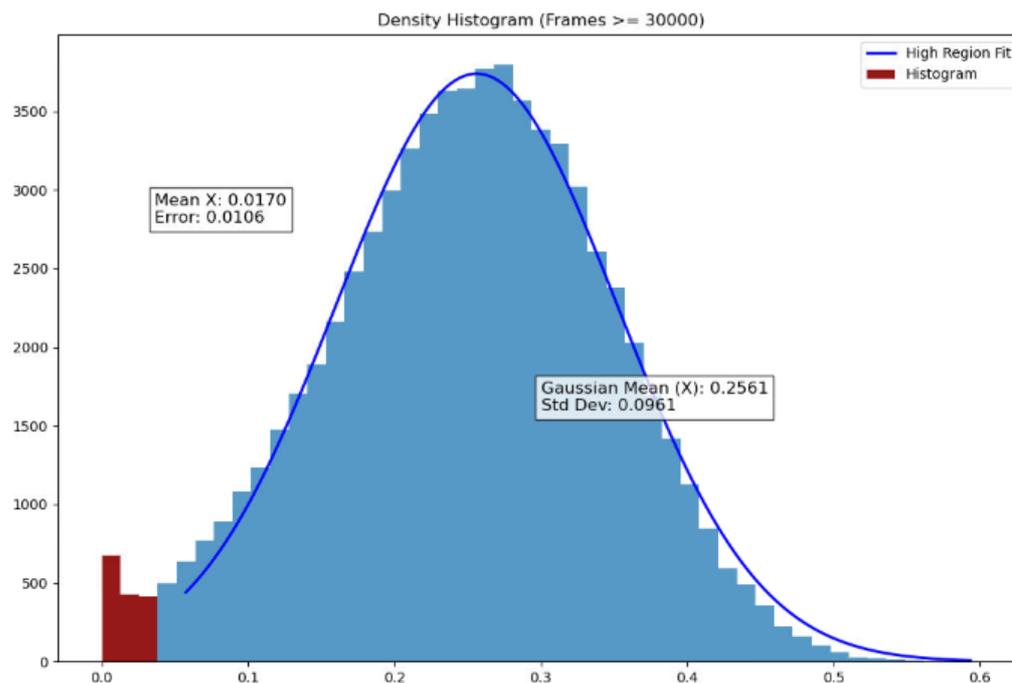


Figura 22. Histograma para la Temperatura de 45, para las interacciones no aditivas de  $\sigma$  1.5 y alargamiento de seis veces en el eje z

### 3.3.4.5. Resultados para interacciones no aditivas utilizando $\sigma$ de 2

a) Alargamiento de tres veces el eje z

Interacciones No Aditivas, $\sigma=2$ con alargamiento de tres veces el eje z					
Temperatura	Error Temperatura	$\rho$ líquido	Error $\rho$ líquido	$\rho$ vapor	Error $\rho$ vapor
20.00	0.040	0.11	0.00	0.39	0.080
25.00	0.040	0.040	0.00	0.35	0.080

b) Alargamiento de seis veces el eje z

Interacciones No Aditivas, $\sigma=2$ con alargamiento de seis veces el eje z					
Temperatura	Error Temperatura	$\rho$ líquido	Error $\rho$ líquido	$\rho$ vapor	Error $\rho$ vapor
20.00	0.030	0.15	0.00	0.40	0.040
25,00	0.050	0.17	0.00	0.35	0.040

#### 3.3.4.5.1. Análisis de los resultados para interacciones no aditivas utilizando $\sigma$ de 2

Los resultados obtenidos para  $\sigma=2$  muestran características notables en comparación con los otros valores de  $\sigma$  destacándose la ausencia de separación de fases en las simulaciones. Los datos indican que el sistema se encuentra en una fase homogénea en todo el rango de temperaturas estudiado, sin evidencias claras de coexistencia entre líquido y vapor.

Como podemos ver en la animación obtenida para la temperatura de 20

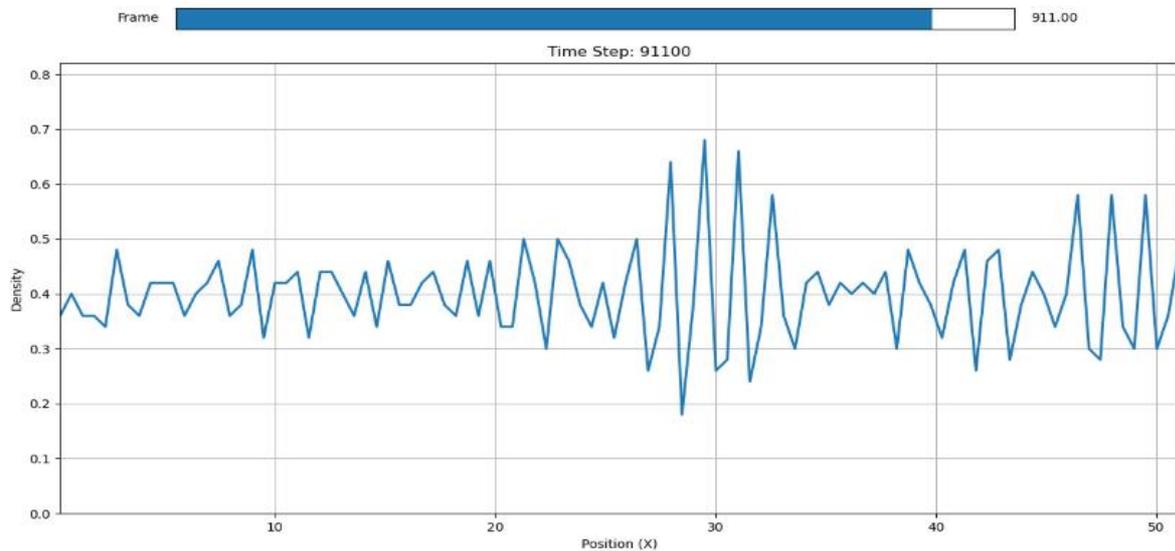


Figura 23. Animación de la densidad frente a la posición para el paso del tiempo a la T=20

Tanto para el alargamiento de tres como para seis veces el eje z, los histogramas y valores calculados muestran que no se desarrolla una fase distinguible de alta densidad o baja densidad, por lo que no existe separación de fases. Esto se evidencia en los valores de obtenidos para el histograma de T=20.

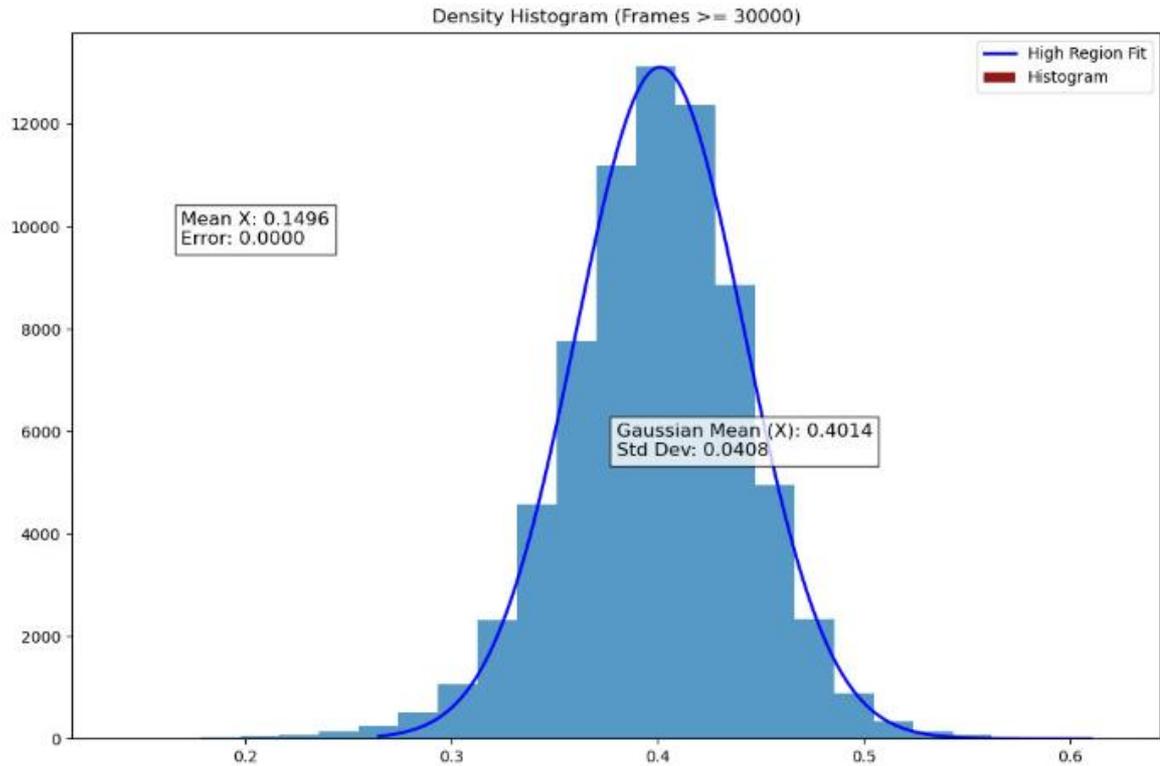


Figura 24. Histograma para la Temperatura de 20, para las interacciones no aditivas de  $\sigma^2$  y alargamiento de seis veces el eje z

Cuando se aumenta el valor de  $\sigma$ , como es el caso de  $\sigma=2$ , las partículas están más separadas unas de otras. Para las partículas del mismo signo, estas sufren una repulsión natural por las fuerzas coulombianas y, además, estas partículas estarán más separadas por este aumento de  $\sigma$ . Las partículas de signos opuestos tienen atracción, sin embargo, si  $\sigma$  es muy alto, también les cuesta más acercarse entre sí, porque  $\sigma$  está alejándolas. Esto hace que sea más difícil para las partículas de signos opuestos formar pares o estructuras densas, que son necesarias para crear fases líquidas separadas, por tanto, las partículas no se pueden acercar lo suficiente para formar fases separadas líquida y vapor. Como resultado, el sistema tiende a ser más homogéneo y evita la formación de fases bien diferenciadas.

### 3.3.5. Comparativa y conclusiones en los diagramas de fases

#### Interacciones aditivas

Las interacciones aditivas muestran una separación de fases bien definida en todo el rango de temperaturas estudiado. La transición entre las fases líquida y vapor ocurre a temperaturas notablemente más altas en comparación con las interacciones no aditivas.

Aunque se emplearon dos configuraciones geométricas diferentes (alargamientos de 3 y 6 veces el eje z), no se observan diferencias significativas entre ambas. Las densidades y las temperaturas críticas convergen de manera consistente, incluso en los límites superiores de la temperatura. Esto indica que los efectos observados son dominados por las interacciones intermoleculares y no por la geometría de la caja de simulación.

#### Interacciones no aditivas

- $\sigma=0.5$ : este caso presenta la separación de fases más clara dentro de las configuraciones no aditivas. Aunque la temperatura crítica disminuye en comparación con las interacciones aditivas, la transición de fase líquido-vapor se conserva y sigue estando bien definida. La influencia del alargamiento de la caja es despreciable, reafirmando que el sistema no es sensible a la configuración geométrica bajo estas condiciones. El radio de corte no altera significativamente los resultados, demostrando robustez en el modelo.
- $\sigma=1.3$ : con este valor, la separación de fases comienza a debilitarse. La temperatura crítica se reduce claramente respecto a  $\sigma=0.5$ , y las densidades de las fases líquida y vapor convergen rápidamente al acercarse al punto crítico. Este comportamiento refleja un sistema menos estable en el que las interacciones heterogéneas comienzan a perder intensidad. Además, el aumento de  $\sigma$  introduce un alejamiento efectivo entre las partículas, tanto de igual signo (repulsivas) como de signos opuestos (atractivas), lo que dificulta la formación de estructuras densas. Nuevamente, no se identifican diferencias significativas entre los alargamientos de la caja.
- $\sigma=1.5$ : a medida que aumenta  $\sigma$ , las diferencias entre las densidades de las fases líquida y vapor se vuelven menos pronunciadas, sugiriendo una transición más suave hacia un sistema homogéneo. Este comportamiento puede atribuirse al efecto combinado del aumento de  $\sigma$ , que promueve un alejamiento entre partículas y reduce la intensidad de las interacciones heterogéneas necesarias para estabilizar las fases. Las curvas de coexistencia indican que el efecto del alargamiento de la caja sigue siendo irrelevante, incluso cuando la transición de fase se debilita progresivamente. A temperaturas cercanas a 40, el sistema muestra una estructura predominantemente homogénea.
- $\sigma=2.0$ : en este caso extremo, no se observa separación de fases en ninguno de los casos analizados. El sistema es completamente homogéneo en todo el rango de temperaturas, con densidades promedio que disminuyen ligeramente al aumentar la temperatura. El aumento de  $\sigma$  provoca que las partículas de

igual signo se mantengan alejadas debido a la repulsión y que las de signos opuestos también tengan dificultades para formar pares iónicos densos, eliminando la posibilidad de coexistencia de fases líquida y vapor. La falta de sensibilidad a la geometría de la caja sigue siendo evidente.

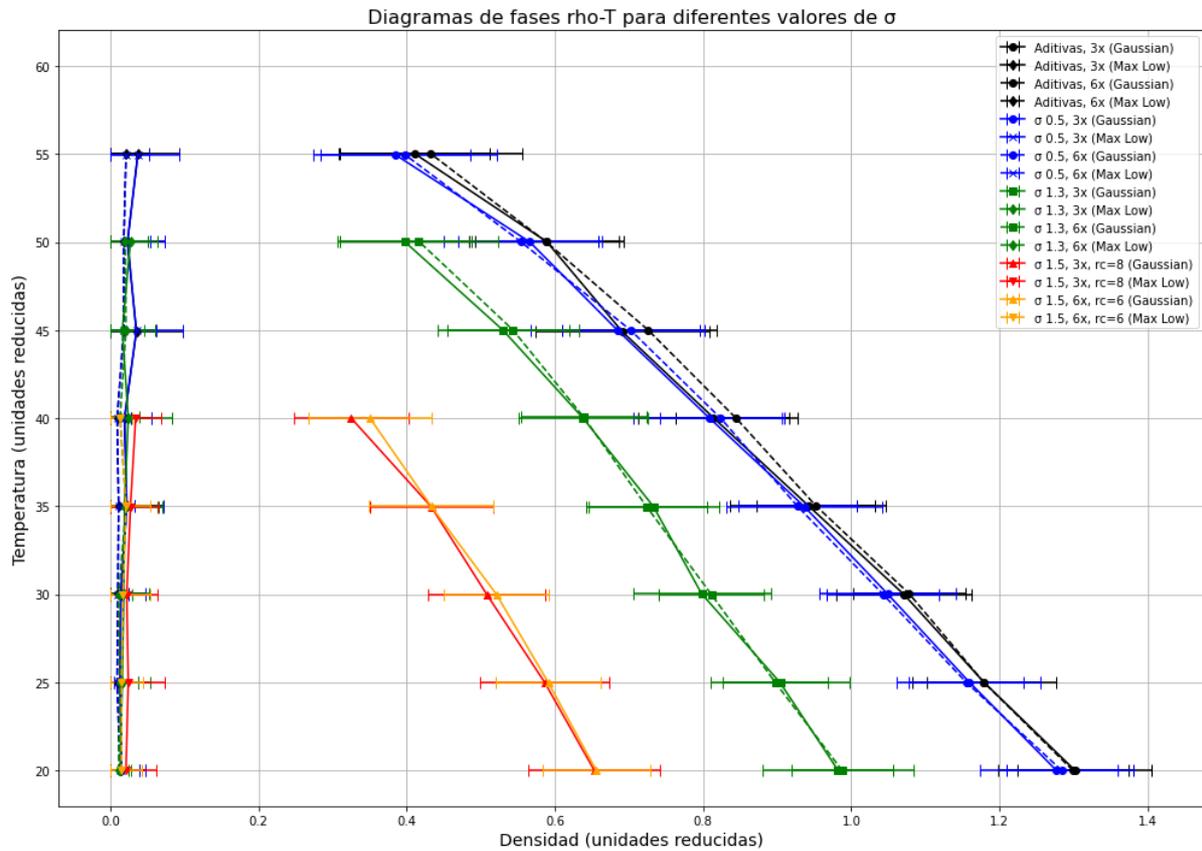


Figura 24. Diagramas de fases para las interacciones aditivas y no aditivas ( $\sigma=0.5, 1.3, 1.5$  y  $2$ ) para un alargamiento de tres veces y seis veces el eje  $z$

En conclusión, a medida que  $\sigma$  aumenta, la temperatura crítica disminuye significativamente y la separación de fases se debilita o desaparece. Las interacciones aditivas muestran la mayor estabilidad y separación de fases, con temperaturas críticas más altas y una coexistencia más clara. Sin embargo, las interacciones no aditivas, donde se introduce el parámetro  $\Delta$ , revelan cómo las desviaciones de las reglas estándar influyen en la estabilidad de las fases.

El parámetro  $\Delta$  modifica las reglas de combinación estándar para las interacciones cruzadas  $\sigma_{ij}$  entre partículas de tipos diferentes. Específicamente:

- Para  $\Delta > 0$ , el valor efectivo de  $\sigma_{ij}$  aumenta, alejando a las partículas de signos opuestos (interacciones heterogéneas). Esto reduce la fuerza de atracción entre ellas, debilitando la capacidad del sistema para formar estructuras densas y estabilizar fases líquida y vapor diferenciadas.
- Para  $\Delta < 0$ ,  $\sigma_{ij}$  disminuye, acercando a las partículas de signos opuestos y fortaleciendo las interacciones heterogéneas. Esto favorece la formación de estructuras densas y estabiliza la coexistencia de fases.

En configuraciones no aditivas con  $\sigma > 1.5$ , la desaparición de la separación de fases se explica por el aumento de  $\sigma_{ij}$ , que dificulta tanto la formación de pares iónicos como la estabilización de fases líquida y vapor. Como resultado, el sistema se vuelve completamente homogéneo. Por otro lado, para  $\sigma = 0.5$ , incluso con interacciones no aditivas, el sistema conserva una transición de fases clara debido a que  $\Delta$  mantiene interacciones heterogéneas suficientemente fuertes para estabilizar la separación de fases.

Los resultados también destacan el rol limitado de la configuración geométrica. Aunque los alargamientos en el eje  $z$  afectan ligeramente los resultados a bajas temperaturas, no introducen diferencias significativas en las densidades o temperaturas críticas a temperaturas altas. Esto confirma que los efectos principales en la transición de fase son dominados por las interacciones intermoleculares y no por la geometría de la caja.

Finalmente, los resultados subrayan la importancia de  $\sigma$  como herramientas clave para explorar la estabilidad de fases en sistemas no aditivos. Este parámetro permite controlar las desviaciones de las reglas estándar y, por tanto, manipular las propiedades de sistemas complejos, como mezclas de partículas heterogéneas o materiales avanzados con características específicas. Este enfoque abre nuevas posibilidades para diseñar simulaciones moleculares dirigidas a entender y optimizar materiales y sistemas líquidos-vapor.

### 3.4. Análisis de los Potenciales Lennard-Jones y Coulomb

El análisis detallado de los potenciales Lennard-Jones y Coulomb permite comprender cómo las interacciones moleculares y los parámetros  $\sigma$  determinan el carácter de las fuerzas (repulsivas o atractivas) y la distancia a la cual estas interacciones predominan. Estos factores influyen directamente en la estabilidad de las fases líquido-vapor y en la organización estructural de los sistemas estudiados. En este contexto, se analizan los comportamientos de las líneas discontinuas y continuas de la figura 25, que representan las contribuciones individuales de los potenciales y el comportamiento combinado, respectivamente.

Las líneas discontinuas en la gráfica representan las contribuciones individuales de los potenciales Lennard-Jones (LJ) y Coulomb. En particular, el potencial de Lennard-Jones domina las interacciones a distancias muy cortas debido a su término repulsivo. Por otro lado, el potencial de Coulomb muestra un carácter repulsivo para partículas del mismo signo y un carácter atractivo intenso para partículas de signo contrario, lo que predomina en configuraciones específicas.

En configuraciones con iones del mismo signo, no se observan mínimos en los potenciales individuales ni combinados. A medida que aumenta  $\sigma$  (1.0, azul; 0.5, verde; 1.5, negro; 2.0, rojo), la interacción repulsiva se desplaza a distancias mayores, haciéndose más intensa. Este comportamiento refleja cómo el aumento en el tamaño efectivo de las partículas amplifica las fuerzas repulsivas y afecta la organización estructural del sistema.

En configuraciones con iones de signo contrario (naranja), el comportamiento es distinto. El potencial Coulombiano muestra un pozo profundo a  $r=1.0$ , con una profundidad de  $U=-75.92$ . Este comportamiento indica una interacción atractiva intensa, que predomina incluso en el comportamiento combinado con el Lennard-

Jones. Estas interacciones atractivas son responsables de estabilizar fases líquidas densas y favorecer la separación líquido-vapor.

#### Comportamiento combinado

Las líneas continuas en la gráfica representan el comportamiento combinado de los potenciales Lennard-Jones y Coulomb. Para configuraciones de iones del mismo signo, las partículas interactúan exclusivamente de forma repulsiva, con una mayor separación a medida que aumenta  $\sigma$ , lo que conduce a interacciones más débiles y sistemas menos diferenciados. Por otro lado, para configuraciones de iones de signo contrario, el pozo a  $r=1.0$  y la profundidad de  $U=-75.92$  confirman una atracción intensa. Este contraste destaca cómo las interacciones atractivas dominan en configuraciones de signo opuesto, mientras que las interacciones repulsivas predominan en configuraciones de igual carga.

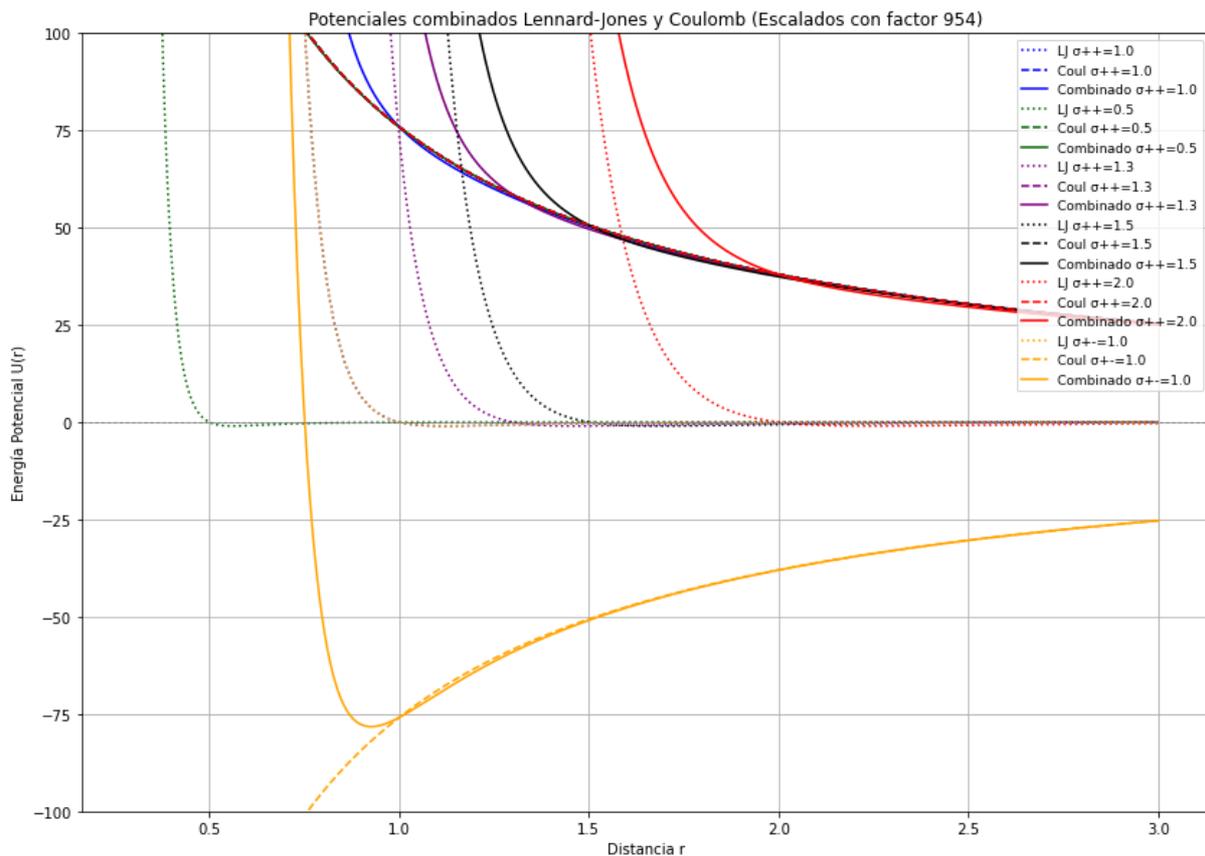


Figura 25. Potenciales Lennard-Jones y Coulomb para diferentes configuraciones de  $\sigma$  en unidades reducidas.

Los valores calculados muestran una relación clara entre la distancia entre las partículas ( $r$ ) y el carácter del potencial ( $U$ ). Para configuraciones con iones del mismo signo, un aumento en  $\sigma$  no solo desplaza las interacciones repulsivas a mayores distancias, sino que también intensifica esta repulsión, debido a que partículas más grandes experimentan una separación efectiva mayor. Este comportamiento reduce la posibilidad de formación de estructuras diferenciadas y genera sistemas con interacciones más débiles. Por el contrario, para configuraciones con iones de signo contrario ( $\sigma+ = -1.0$ ), el pozo del potencial presenta una atracción intensa a  $r=1.0$ , lo que favorece la formación de fases líquidas densas y facilita la separación líquido-vapor.

Además, el análisis de las líneas discontinuas y continuas revela cómo cada potencial contribuye individualmente y en conjunto al comportamiento del sistema. A distancias cortas, el término repulsivo de Lennard-Jones domina, pero sin mínimos claros en configuraciones de iones del mismo signo. A distancias mayores, el potencial de Coulomb determina la naturaleza de la interacción, ya sea atractiva (en iones de signo contrario) o repulsiva (en iones del mismo signo). Este equilibrio entre fuerzas repulsivas y atractivas es crucial para comprender las propiedades termodinámicas y estructurales del sistema, así como su estabilidad en diferentes configuraciones geométricas.

Por último, configuraciones con  $\sigma$  pequeño en iones del mismo signo no alteran significativamente el comportamiento del sistema respecto al caso aditivo, ya que la parte repulsiva del potencial Coulombiano sigue dominando. Sin embargo, configuraciones con  $\sigma$  más alto amplifican las interacciones repulsivas a distancias mayores, contribuyendo a sistemas más débiles en términos de interacción y menos diferenciados estructuralmente. Por otro lado, la atracción intensa en configuraciones de iones de signo contrario resalta su papel esencial en la formación de estructuras compactas y fases diferenciadas, características de sistemas iónicos.



## CAPITULO 4. CONCLUSIONES

Este trabajo ha investigado la coexistencia de fases líquido-vapor y las propiedades críticas en sistemas iónicos mediante simulaciones de dinámica molecular. Utilizando un modelo que combina interacciones Coulombianas de largo alcance y potenciales Lennard-Jones (aditivos y no aditivos), se analizaron de manera sistemática los efectos de parámetros clave como el tamaño efectivo de las partículas ( $\sigma$ ), la geometría de la caja de simulación y el radio de corte ( $r_c$ ) en la estabilidad de fases y las temperaturas críticas. A continuación, se presentan las principales conclusiones derivadas del estudio:

### 4.1. Influencia de $\sigma$ y las interacciones aditivas y no aditivas en las propiedades críticas

El parámetro  $\sigma$  tiene un impacto directo en la temperatura crítica, la separación de fases y las interacciones moleculares. Los valores de  $\sigma$  determinan la distancia efectiva entre partículas y la intensidad de las fuerzas atractivas o repulsivas, lo que afecta la estabilidad estructural de las fases líquida y vapor.

- $\sigma=0.5$ : Las configuraciones con  $\sigma$  pequeño presentaron temperaturas críticas más altas ( $T < 55$ ), favoreciendo una separación bien definida entre las fases líquida y vapor. Esto se debe a la mayor proximidad entre partículas de cargas opuestas, lo que intensifica las interacciones atractivas heterogéneas y estabiliza las fases. En la gráfica de los potenciales (figura 25), esta configuración muestra un pozo profundo en el potencial combinado ( $U = -75.92$ ), con un mínimo claro a  $r = 1.0$ , reflejando la intensa atracción entre partículas de signo contrario.
- $\sigma > 1.0$  (1.3, 1.5 y 2.0): Las configuraciones con  $\sigma$  mayores muestran una transición hacia sistemas con interacciones más débiles a temperaturas más bajas ( $T < 50$ ,  $T < 45$  y  $T < 20$ , respectivamente). Conforme  $\sigma$  aumenta, la distancia efectiva entre partículas incrementa, desplazando las interacciones atractivas y reduciendo su intensidad. En la gráfica de los potenciales, las configuraciones con  $\sigma > 1.0$  para partículas del mismo signo exhiben un carácter puramente repulsivo, que se intensifica y desplaza a mayores distancias conforme  $\sigma$  crece, reflejando sistemas más uniformes y menos diferenciados.

El análisis de las contribuciones individuales y combinadas de los potenciales Lennard-Jones y Coulomb confirma que para  $\sigma < 1$ , la atracción es dominante debido al carácter atractivo de los iones de distinto signos, mientras que para  $\sigma > 1$  (como 1.5 y 2.0), los iones del mismo signo exhiben un carácter puramente repulsivo.

En sistemas con interacciones aditivas ( $\Delta = 0$ ), las reglas estándar determinan un comportamiento más predecible y estable, mientras que la introducción de no aditividad ( $\Delta \neq 0$ ) aporta complejidad al sistema, modificando tanto las transiciones de fase como las estructuras locales. Esto subraya la relevancia de ajustar los parámetros no aditivos para explorar configuraciones específicas y su impacto en las propiedades críticas.

## 4.2. Alargamiento de la caja de la simulación en uno de los ejes

El alargamiento de la caja en el eje z (3 y 6 veces) tuvo un impacto limitado en las propiedades críticas del sistema. Los resultados muestran que las densidades promedio no presentan diferencias significativas entre las configuraciones de alargamiento de 3 y 6 veces el eje z, especialmente a temperaturas altas, donde las propiedades críticas son dominadas por las interacciones intermoleculares y no por la geometría de la caja.

A temperaturas bajas, el alargamiento de 6 veces mostró una leve reducción en la desviación estándar de propiedades como la densidad promedio, indicando un sistema más estable en esta configuración. Sin embargo, estas diferencias son mínimas y no alteran la transición de fases ni las propiedades críticas globales.

## 4.3. El radio de corte

Al comparar configuraciones con radios de corte  $r_c=2$  y  $r_c=4$ , se encontró que un  $r_c$  mayor mejora la estabilidad de las fases y reduce las fluctuaciones en las propiedades termodinámicas, especialmente en configuraciones no aditivas con  $\sigma$  pequeños. Esto resalta la importancia de incluir interacciones más allá de distancias cortas para capturar adecuadamente la dinámica de sistemas iónicos.

## 4.4. Metodología utilizada

La implementación del termostato Nose-Hoover y el método de suma de Ewald permitió controlar eficazmente la temperatura y las interacciones Coulombianas de largo alcance, respectivamente. Esto asegura que los resultados sean representativos de sistemas reales con alta carga electrostática.

La utilización de herramientas computacionales avanzadas para analizar perfiles de densidad y diagramas de fase proporcionó un enfoque robusto y reproducible, que podría aplicarse a futuros estudios de sistemas más complejos.

## 4.5. Limitaciones del estudio y futuras líneas de investigación

A pesar de los avances logrados, el trabajo presenta algunas limitaciones. Las simulaciones se realizaron bajo condiciones ideales con una cantidad limitada de partículas (2000), lo que podría no capturar completamente la dinámica de sistemas más grandes o heterogéneos. Además, no se exploraron efectos de presión externa o confinamiento, que podrían alterar significativamente las propiedades críticas.

El modelo se centró en sistemas binarios equimolares, por lo que no se evaluó la influencia de composiciones no equimolares o mezclas multicomponentes.

Con respecto a las futuras líneas de investigación, los resultados obtenidos abren múltiples oportunidades para extender este trabajo, como pueden ser los siguientes:

- Estudios de composiciones no equimolares: Investigar cómo proporciones diferentes de iones positivos y negativos afectan la estabilidad de las fases y las temperaturas críticas.
- Confinamiento geométrico: Evaluar sistemas bajo confinamiento (por ejemplo, en nanocanales o interfaces sólidas) para analizar cómo estas condiciones modifican las propiedades críticas.

- Exploración de otros potenciales: Integrar potenciales más complejos, como interacciones dependientes del entorno o modelos anisotrópicos, para sistemas cargados más realistas.
- Validación experimental: Comparar los resultados simulados con datos experimentales en sistemas reales, como líquidos iónicos utilizados en baterías y dispositivos electroquímicos.

Este estudio no solo profundiza en la comprensión de la dinámica líquido-vapor en sistemas cargados, sino que también ofrece una base sólida para el diseño de materiales funcionales en aplicaciones tecnológicas. Como pueden ser los electrolitos avanzados, optimizando estos líquidos iónicos con propiedades ajustables para baterías de estado sólido. Mejorar las técnicas de separación de gases o extracción de metales críticos mediante la manipulación de las condiciones de coexistencia líquido-vapor, o el desarrollo de herramientas computacionales que permitan predecir propiedades críticas en sistemas más allá del equilibrio.



## BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids: With Applications to Soft Matter* (Academic Press, Oxford, 2013).
- [2] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, Oxford, 2017).
- [3] F. H. Stillinger, J. Chem. Phys. **49**, 1996 (1968)
- [4] J. M. Romero-Enrique, L. F. Rull, A. Z. Panagiotopoulos. Physical Review E, **66**, 041204 (2002).
- [5] I. Anashkin and A. Klinov. Journal of Molecular Liquids. **234**, 424 (2017).
- [6] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* (Academic Press, San Diego, 2002).
- [7] S.J. Plimpton. Journal of Computational Physics. **117**, 1 (1995), disponible en: <https://www.lammps.org>.
- [8] Python Software Foundation, Python Language Reference, disponible en: <https://www.python.org>.
- [9] Recursos de computación utilizados en el desarrollo de las simulaciones, Cesga, disponible en: <https://www.cesga.es>.