



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

# Sobre la Transición Sólido-Líquido y la Inestabilidad Mecánica Provocada por Defectos en Dos Dimensiones

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN  
CIENCIAS CON MENCIÓN EN FÍSICA

DANIEL ARTHUR ASENJO ANDREWS

**PROFESOR GUÍA:**

FERNANDO LUND PLANTAT

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:**

MARCELA CRUCHAGA

GONZALO GUTIÉRREZ GALLARDO

ALVARO NÚÑEZ VÁSQUEZ

RODRIGO SOTO BERTRÁN

SANTIAGO DE CHILE

JULIO 2009

*Todo debe hacerse tan simple como sea posible,  
pero no más simple.*

Albert Einstein (1879-1955).

# Resumen

Se estudió un sistema de  $3,6864 \times 10^4$  partículas que interactúan a través del potencial de Lennard-Jones mediante dinámica molecular, usando un código paralelo que integra las ecuaciones de movimiento diseñadas para simular un sistema a tensor de presiones y temperatura constantes (NPT) en dos dimensiones.

Se investigó una región del espacio de fase correspondiente a presión nula y temperaturas cercanas al punto de fusión, para comparar los resultados con las predicciones de la teoría de Kosterlitz, Thouless, Halperin, Nelson y Young (KTHNY). En esta teoría la fusión de un sólido bidimensional, provocada por los defectos topológicos, ocurre a través de dos transiciones de fase continuas. En la primera transición se pierde el orden traslacional y en la segunda el orden orientacional, resultando en un líquido que carece de orden. Los mecanismos que provocan la fusión tienen una estrecha relación con el comportamiento y la dinámica de los defectos, particularmente las dislocaciones y el desligamiento de pares de ellas. En la teoría KTHNY las constantes elásticas se acercan a un valor universal cuando el sólido se acerca a su temperatura de fusión.

Con el fin de explorar la compatibilidad del sistema simulado con la teoría se ha estudiado el comportamiento de la entalpía, las constantes elásticas, la fracción de defectos y se ha hecho un análisis visual de los defectos en función de la temperatura. También se investigó el número de iteraciones que demora el sistema en llegar al equilibrio en función de la temperatura y las condiciones iniciales.

Se ha observado una transición de fase sólido-líquido entre las temperaturas reducidas 0,40725 (sólido) y 0,4095 (líquido). Se ha estudiado el tiempo que demora el sistema en llegar al equilibrio en función de la temperatura. Al acercarse a la temperatura de transición este tiempo aumenta. El comportamiento de las propiedades mecánicas del sistema está en acuerdo con la teoría KTHNY. El análisis de los defectos presentes en el sistema a diferentes temperaturas permite concluir que en el sólido frío sólo se observan pares de dislocaciones ligadas mientras que al subir la temperatura y acercarse a la transición de fase se forman regiones densas de defectos y los pares se empiezan a desligar. En el líquido se ve una mayor concentración de defectos muy desordenados. Este escenario está de acuerdo con la teoría KTHNY que dice que la fusión ocurre a partir del desligamiento de pares de dislocaciones.

# Agradecimientos

Esta investigación no hubiera sido posible sin la ayuda de muchas personas. En primer lugar el autor quisiera agradecer la ayuda y el apoyo de su profesor guía Fernando Lund. También quisiera dar las gracias a los miembros de la comisión evaluadora por sus correcciones y sugerencias que ayudaron a mejorar esta tesis.

Un agradecimiento especial a los compañeros de facultad: Simón, Maite, Gabriel y Roberto que siempre estuvieron presentes para discutir tanto sobre temas académicos como otros.

La realización de este trabajo fue posible gracias a los recursos computacionales de CIMAT y el Departamento de Física, FCFM, Universidad de Chile. También quisiera agradecer la ayuda técnica de Rodrigo Soto, Patricio Cordero, Dino Risso, Sebastián González y Fernando Aguayo.

En último lugar quisiera agradecer cariñosamente el apoyo de mi familia y amigos. En especial a mi mujer por soportarme y a mis padres por siempre darme las oportunidades necesarias.

# Índice general

Índice de figuras	v
Índice de tablas	vii
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Revisión Bibliográfica: Estado del Arte</b>	<b>6</b>
2.1. Resultados Experimentales . . . . .	6
2.2. Resultados Numéricos . . . . .	9
2.3. Resultados Experimentales y Numéricos . . . . .	11
2.4. Comentarios Generales . . . . .	12
<b>3. Mecánica Estadística y Simulaciones</b>	<b>14</b>
3.1. Transiciones de Fase . . . . .	14
3.2. Simulaciones . . . . .	16
3.2.1. Dinámica Molecular . . . . .	17
3.3. Dinámica Molecular Extendida . . . . .	17
3.4. Dinámica Molecular No-Hamiltoniana . . . . .	22
3.5. Potencial de Lennard-Jones . . . . .	28
3.5.1. Potencial Truncado . . . . .	29
3.5.2. Corrimiento del Potencial . . . . .	30
<b>4. Teoría de Dislocaciones y KTHNY</b>	<b>31</b>
4.1. Teoría de Dislocaciones . . . . .	31
4.1.1. Vector de Burgers . . . . .	31
4.2. Teoría KTHNY . . . . .	34
<b>5. Metodología para el Cálculo Numérico</b>	<b>37</b>
5.1. Parámetros . . . . .	37
5.1.1. Condiciones Iniciales . . . . .	39
5.2. Entalpía . . . . .	39
5.3. Salto en la Entalpía . . . . .	41
5.4. Cálculo de las Constantes Elásticas . . . . .	42
5.5. Diagramas de Voronoi . . . . .	46
<b>6. Resultados</b>	<b>47</b>
6.1. Entalpía en función de la Temperatura . . . . .	47
6.2. Salto de la Entalpía en función de la Temperatura . . . . .	51

6.3. Constante Elástica $K$ en función de la Temperatura . . . . .	52
6.4. Análisis de Defectos mediante Diagramas de Voronoi . . . . .	54
6.4.1. Fracción de Defectos en función de la Temperatura . . . . .	54
6.4.2. Análisis visual de los Defectos . . . . .	54
<b>7. Discusión y Conclusiones</b>	<b>58</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>61</b>
<b>A. Detalles de la Simulación</b>	<b>65</b>
A.1. Integración de las Ecuaciones de Movimiento . . . . .	65
A.2. Optimización y Paralelización . . . . .	67
<b>B. Cálculo de Incertezas</b>	<b>69</b>
B.1. Entalpía . . . . .	69
B.2. Salto en la Entalpía . . . . .	69
B.3. Constante Elástica . . . . .	70
<b>C. Ecuaciones de Movimiento</b>	<b>72</b>

# Índice de figuras

3.1. Potencial de Lennard-Jones (12,6). . . . .	29
4.1. Esquema del vector de Burgers en dislocaciones de borde ( <i>edge</i> ) (arriba) y helicoidales ( <i>screw</i> ) (abajo). (Autor de la imagen: Javier Bartolomé Vílchez)	32
4.2. Una línea de dislocación $l$ y un circuito $s$ que encierra la línea. . . . .	33
4.3. La figura muestra de izquierda a derecha: una dislocación en una red cuadrada y una dislocación en una red triangular (figura original: [1]). . . . .	33
5.1. Entalpía en función del número de iteraciones para distintas temperaturas. .	40
5.2. Ilustración del método para ubicar el salto en la entalpía. A la izquierda la evolución de la entalpía del sistema. La curva roja es una función suave que pasa por algunos de los puntos. A la derecha tenemos su curvatura, es decir, su segunda derivada con respecto al numero de iteraciones. . . . .	41
5.3. Celda unitaria, deformación del cristal determinada por el tensor de la ecuación (5.1) (corresponde al estado instantáneo del sistema) y la celda de referencia.	44
5.4. Diagrama de Voronoi de un conjunto de puntos. . . . .	46
6.1. Entalpía en función del tiempo (iteraciones) para distintas temperaturas a partir de las condiciones iniciales del primer tipo. . . . .	48
6.2. Entalpía en función del tiempo (iteraciones) para distintas temperaturas a partir de las condiciones iniciales del segundo tipo. . . . .	48
6.3. Entalpía en función de la temperatura. Las barras de error se calculan según el método descrito en el Apéndice B. . . . .	49
6.4. Función distribución de pares definido en (4.2) para $T = 0,40725$ (sólido) y $T = 0,41$ (líquido). . . . .	50
6.5. Función de correlación orientacional definido en (4.3) para $T = 0,40725$ (sólido) y $T = 0,41$ (líquido). . . . .	50
6.6. Iteración en que la entalpía salta en función de la temperatura para ambas condiciones iniciales. . . . .	51
6.7. Iteración en que la entalpía salta en función de la temperatura para ambas condiciones iniciales, escala logarítmica (loglog). . . . .	52
6.8. Constante $K$ renormalizada en función de la temperatura. Primera definición, $K_1$ de la ecuación (5.18). . . . .	53
6.9. Constante $K$ renormalizada en función de la temperatura. Segunda definición, $K_2$ de la ecuación (5.19). . . . .	53
6.10. Constante $K$ renormalizada en función de la temperatura. Tercera definición, $K_3$ de la ecuación (5.20). . . . .	53

6.11. Fracción de defectos en función de la temperatura. La región acotada por las líneas verticales punteadas es donde ocurre la transición de fase. . . . .	54
6.12. Diagrama de Voronoi para un conjunto de partículas simuladas. . . . .	55
6.13. Defectos de 5 y 7 vecinos a $T = 0,4$ que corresponde a sólido. La parte izquierda es la celda entera y la derecha es un acercamiento. . . . .	56
6.14. Defectos de 5 y 7 vecinos a $T = 0,405$ que corresponde a sólido. La parte izquierda es la celda entera y la derecha es un acercamiento. . . . .	56
6.15. Defectos de 5 y 7 vecinos a $T = 0,40725$ que corresponde a sólido justo antes de la transición de fase. La parte izquierda es la celda entera y la derecha es un acercamiento. . . . .	57
6.16. Defectos de 5 y 7 vecinos a $T = 0,4095$ que corresponde a líquido justo después de la transición de fase. La parte izquierda es la celda entera y la derecha es un acercamiento. . . . .	57



# Índice de tablas

3.1. Variables usadas para escribir las ecuaciones de movimiento de Martyna, Tobias y Klein [2]. . . . .	26
4.1. Resumen de la teoría KTHNY. Donde $K \rightarrow 16\pi$ en la transición sólido-hexático y $K_A \rightarrow 72/\pi$ en la transición hexático-líquido [3]. . . . .	36
5.1. Parámetros del potencial de Lennard-Jones para distintos elementos [4]. . . . .	38
5.2. Unidades reducidas del sistema estudiado. . . . .	38
5.3. Parámetros usados en las simulaciones de dinámica molecular. . . . .	38

# Capítulo 1

## Introducción

En esta tesis se estudia la transición de fase sólido-líquido en un sistema bidimensional y la presencia de dislocaciones al producirse esta transición. Esto es para comparar los resultados numéricos con la teoría de Kosterlitz, Thouless, Halperin, Nelson y Young (KTHNY) que dice que la transición es continua (de segundo orden, provocada por dislocaciones) y que ocurre en dos pasos con una fase intermedia entre sólido y líquido [5–7]. Algunos resultados anteriores muestran consistencia con una transición de primer orden [8–13] pero al mismo tiempo son consistentes con otros aspectos de la teoría, como por ejemplo el comportamiento de las propiedades mecánicas del sistema. Se usa el método de Dinámica Molecular para simular un sistema de  $3,6864 \times 10^4$  partículas que interactúan a través de un potencial de Lennard-Jones<sup>1</sup> en dos dimensiones.

Cualquier sustancia química, como el agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), puede existir en formas homogéneas cuyas propiedades se pueden caracterizar, llamadas estados. Para el caso del agua tenemos gas (vapor), líquido y sólido (hielo). Estos tres estados difieren en densidad, capacidad calórica, etc. Las propiedades ópticas y mecánicas del líquido y sólido también son muy diferentes. Al someter hielo a presiones altas se pueden obtener distintas variedades de hielo correspondientes a distintas configuraciones cristalinas. En general para la misma sustancia líquida o sólida pueden existir varias configuraciones distintas de los átomos, partículas o moléculas asociadas a la misma sustancia que corresponden a distintas propiedades de ésta. Estas son distintas *fases* de la sustancia. Entonces existen distintas fases de hielo que corresponden a distintas variedades cristalinas o amorfas de agua sólida. Para algunas sustancias líquidas se puede obtener tanto la fase isotrópica como las distintas fases de cristal líquido que se pueden

---

<sup>1</sup>Potencial de Lennard-Jones se define en la sección 3.5.

distinguir por sus propiedades ópticas y en la orientación de sus moléculas. Los experimentos muestran entonces *transiciones de fase* como por ejemplo: la fusión de un sólido al pasar de sólido a líquido; la modificación de las posiciones de las moléculas en un cristal, el paso de una fase cristalina a otra, al aplicar una presión externa. Estos eventos físicos se conocen desde hace mucho tiempo y se encuentran en la naturaleza (por ejemplo la condensación del agua en las nubes), en la vida cotidiana y también son usadas en varios procesos industriales. La evaporación de agua es un proceso fundamental en un generador termoeléctrico de una central nuclear y la solidificación de metales es importante para la industria metalúrgica [14].

Aunque la transición sólido-líquido ha sido objeto de estudio durante muchos años<sup>2</sup>, todavía no se logra un entendimiento completo de los mecanismos microscópicos que la provocan en relación a las teorías y experimentos existentes [16]. Esto es especialmente cierto en el caso de dos dimensiones<sup>3</sup>, donde el sistema sólido cristalino presenta distintas características del ordenamiento de las partículas que el caso tridimensional. Este ordenamiento se puede caracterizar mediante dos tipos de orden: traslacional y orientacional. Orden traslacional significa que partiendo de una partícula cualquiera, si se avanza grandes distancias por caminos compuestos por pasos bien definidos se llegará a otra partícula. Orden orientacional significa que si se miran dos partículas muy separadas sus vecinos estarán orientados de la misma manera respecto a un eje fijo. En tres dimensiones los cristales perfectos tienen orden traslacional de largo alcance mientras que en dos dimensiones es de cuasi largo alcance a causa de los fonones de longitud de onda larga [17]. Esto significa que las correlaciones traslacionales decaen como una potencia de la distancia.

En 1973, Kosterlitz y Thouless [5] propusieron una teoría que explica la fusión de cristales bidimensionales a través de la proliferación de defectos topológicos llamados *dislocaciones* y en particular el desligamiento de pares de dislocaciones. Luego Halperin y Nelson, [6], mostraron que existe una fase entre la fase sólida (cristalina) y líquida llamada *fase hexática* donde la correlación traslacional es de corto alcance, la correlación orientacional es de cuasi largo alcance y el sistema no es capaz de soportar esfuerzos de cizalle. Posteriormente, Young [7] presentó una teoría para el caso de la red triangular que calcula el comportamiento de las

---

<sup>2</sup>Una de las primeras teorías para describir la fusión de los cristales fue desarrollada por F. A. Lindemann en 1910 [15] y se basa en que las vibraciones atómicas crecen en amplitud al subir la temperatura.

<sup>3</sup>Los experimentos se hacen con sistemas cuasi bidimensionales donde se permiten desplazamientos pequeños en la tercera dimensión espacial. Ver la sección 2.1.

constantes elásticas al acercarse a la transición de fase sólido–hexático a partir de la teoría de Kosterlitz y Thouless. En general esta teoría se denomina KTHNY y se resume en la Tabla 4.1 [3]. Una característica importante de esta teoría es que tanto la transición sólido–hexático como la transición hexático–líquido son continuas o de segundo orden, es decir, no hay calor latente asociado a la transición.

En tres dimensiones, la teoría Arias–Lund [18] demostró la existencia de una inestabilidad mecánica generada por dislocaciones en el *bulk* (sin tomar en cuenta los efectos de superficies), inspirada en las interacciones propuestas por Kosterlitz y Thouless. La idea es que la fusión está asociada a esta inestabilidad. Recientemente Sciaini *et al* [19] estudiaron la fusión del bismuto cristalino inducido por láser y se dieron cuenta que el desorden atómico emerge excepcionalmente rápido y la fusión ocurre en menos de 200 femtosegundos, una fracción del período de las vibraciones atómicas asociadas a una red cristalina. La descripción de la transición sólido–líquido en tres dimensiones no es una tarea fácil ya que cuando se derrite un cristal no solo se desordenan los átomos, también se vuelven libres de moverse en una red de enlaces débiles que constantemente se están quebrando y re-formando. El líquido entonces debe ser descrito por las posiciones relativas de los átomos y también por sus velocidades relativas. Es por esto que es difícil identificar un procedimiento matemático que trace la transición entre sólido y líquido y que describa tanto la pérdida de simetría como la debilitación de los enlaces [16].

Como se mencionó anteriormente, en esta tesis se utiliza un programa de Dinámica Molecular para integrar las ecuaciones de movimiento de 36 864 partículas a temperatura y presión constante que interactúan a través de un potencial de Lennard-Jones para estudiar la fusión en dos dimensiones. Se eligió este número porque es el cuadrado de un número (192) y también cumple  $24^2 \times 64 = 36864$  por lo que se tiene un arreglo de  $24 \times 24$  celdas con 64 partículas en cada celda que corresponde al número de éstas que se espera encontrar dentro del radio de la lista de vecinos de cada una (ver Apéndice A para más detalles). Otra razón para usar este número es el hecho de que Chen *et al* [20] encontraron que al variar el número de partículas aparece una fase hexática meta-estable para sistemas de 36864 y más partículas (sus simulaciones son con presión externa no nula a diferencia de los sistemas simulados en esta tesis). Este código está escrito en el lenguaje de programación C usando el estándar MPI para correr en un arreglo de computadores en paralelo o *cluster*. El programa fue elaborado

por Marcos Sotomayor [21] basado en rutinas del libro [22]. Se trabaja a presión externa nula, en torno en el cuál se desarrolló la teoría KTHNY, a partir de los resultados encontrados por S. Poblete en [23].

Las constantes elásticas se calculan a partir de las fluctuaciones en el volumen y forma de la celda de simulación [24, 25]. Este método es conveniente y computacionalmente eficiente ya que es aplicado una vez terminada la simulación y no hace falta calcular la función auto-correlación de velocidades. Los defectos topológicos se analizan mediante *diagramas de Voronoi*, una construcción geométrica que asigna inequívocamente el número de vecinos a cada partícula [22, 26]. Cabe destacar que es un método fácil de emplear ya que sólo se necesitan las posiciones de las partículas en un momento dado (una “fotografía” del sistema).

Los objetivos de esta tesis son los siguientes:

- Caracterizar el orden de la transición de fase.
- Calcular las constantes elásticas como función de la temperatura.
- Analizar los defectos topológicos en las distintas fases:
  - Identificar los defectos.
  - Calcular el número de coordinación de cada partícula y la densidad de defectos en función de la temperatura.
- Contrastar los resultados con la teoría KTHNY.
- Estudiar el tiempo que demora el sistema en llegar al equilibrio cerca de la temperatura de transición.

Esta investigación hace un aporte hacia la comprensión de los mecanismos microscópicos que ocasionan la fusión de sistemas confinados a dos dimensiones espaciales y a la caracterización de la transición de fase. Esto ayuda a evaluar la factibilidad de una transición tipo KTHNY en una simulación de Dinámica Molecular y abre paso al posible estudio de sistemas tridimensionales y la posibilidad de analizar el efecto que producen los defectos en estos sistemas. Para poder desechar o aceptar completamente la teoría KTHNY hace falta determinar

el orden de la transición, verificar el comportamiento de las propiedades mecánicas relevantes y encontrar una fase hexática estable.

En el capítulo 2 se dan a conocer los resultados previos, tanto experimentales como numéricos, que son la base de este trabajo y dan cuenta de la falta de conocimiento sobre el tema en el sentido que los resultados tanto experimentales como numéricos son ambiguos. El capítulo 3 es un breve repaso de algunos conceptos relevantes de mecánica estadística y las simulaciones computacionales. Se revisan las propiedades del potencial inter-molecular de Lennard-Jones. En el capítulo 4 se exponen los conceptos de la teoría de dislocaciones y también la teoría del derretimiento en dos dimensiones creada por KTHNY. El capítulo 5 expone los parámetros utilizados en las simulaciones y explica el método para calcular las constantes elásticas y construir los diagramas de Voronoi. En el capítulo 6 se presentan los resultados obtenidos sobre los cuales se discute en el capítulo 7, donde también se formularán las conclusiones de la investigación. El apéndice A contiene algunos detalles importantes de como se llevaron a cabo las simulaciones mientras que el apéndice B es sobre la incerteza involucrada en el cálculo de las constantes elásticas, el promedio de la entalpía y el salto en la entalpía (definido en la sección 5.3).

# Capítulo 2

## Revisión Bibliográfica: Estado del Arte

Los siguientes trabajos han ayudado a comprender la fusión y de alguna manera respaldar y/o contradecir las predicciones teóricas de KTHNY sobre la fusión en dos dimensiones. Se trata tanto de resultados experimentales como numéricos y teóricos.

### 2.1. Resultados Experimentales

Se han usado distintas técnicas experimentales para estudiar la naturaleza de la fusión en dos dimensiones entre los que destacan las capas de cristales líquidos, electrones en una superficie de helio líquido, distintos gases absorbidos en grafito y la suspensión coloidal de partículas submicrónicas cargadas [3]. La comparación de estos experimentos con las teorías para el derretimiento bidimensional es difícil ya que los experimentos en sí son difíciles de llevar a cabo y las cantidades teóricas relevantes son difíciles de medir. Además la mayoría de los sistemas experimentales son cuasi bidimensionales, es decir, pueden tener pequeños desplazamientos en la tercera dimensión. Los efectos de esta no-idealidad sobre la transición de fase son, en principio, considerables [3].

A pesar de las dificultades ligadas a los sistemas experimentales, el estudio de la fusión resulta muy interesante. Se han observado transiciones de fase continuas en algunos sistemas y también la presencia de una fase hexática entre las fases líquida y sólida. Estos resultados se darán a conocer a continuación. Cabe notar que para la mayoría de los experimentos se han usado suspensiones coloidales. Estos sistemas se componen de esferas submicrónicas (de tamaño menor a un micrón) suspendidas en agua y confinadas entre dos placas de vidrio.

Con este montaje experimental resulta fácil reducir la densidad acercando las placas [3, 27] y el número de partículas es  $\approx 10^5$  mientras que el campo de visión es de  $\approx 10^3$  partículas [28] lo que en la práctica es un sistema infinito sin bordes.

En el artículo *Experimental observation of two-stage melting in a classical two-dimensional screened Coulomb system* de 1987 [27], Murray y Van Winkle observaron la fusión en dos etapas de una suspensión coloidal de partículas fuertemente cargadas. El sistema es bidimensional ya que está confinado dentro de dos placas de vidrio. El sistema se observó a través de imágenes digitales y microscopía óptica. Se observaron directamente los defectos topológicos y se calcularon las funciones de correlación lo que da una idea de como funciona la transición. Este fue el primer artículo que despertó el interés por el derretimiento bidimensional en sistemas coloidales.

Luego, en 1994, Kusner, Mann, Kerins y Dahm, en su artículo *Two-Stage Melting of a Two-Dimensional Colloidal Lattice with Dipole Interactions* [29], observaron la fusión en dos etapas de una mono-capa confinada de partículas coloidales con interacciones tipo dipolo. Los defectos observados son consistentes con las fases cristal, hexático y fluido propuestas por la teoría KTHNY. La función correlación orientacional muestra claramente una transición hexático-fluido y la energía potencial del ensemble no muestra ninguna discontinuidad obvia cerca de ninguna de las dos transiciones.

En el artículo *Observations of First-Order Liquid-to-Hexatic and Hexatic-to-Solid Phase Transitions in a Confined Colloid Suspension* de 1996 [8], Marcus y Rice utilizaron técnicas de videomicroscopía <sup>1</sup> digital para estudiar la estructura de equilibrio de una suspensión cuasi bidimensional de esferas de polimetilmetacrilato no cargadas. Los experimentos revelaron la existencia de una fase hexática estable y transiciones líquido-hexático y hexático-sólido fuertemente de primer orden (dado que la concentración de dislocaciones desligadas en la fase sólida cerca de la transición sólido-hexático es pequeña ( $< 0,1\%$ ), la energía de las dislocaciones supera la cota teórica de Chui [30], propuesta para caracterizar el orden de la transición). Estos resultados son consistentes con las predicciones de Blandon y Frenkel [9] los que se darán a conocer en la sección 2.2. Estos experimentos no concuerdan completamente

---

<sup>1</sup>Un sistema de videomicroscopía (VM) permite observar la imagen obtenida a través de un microscopio óptico en una pantalla de video. En un sistema de videomicroscopía digital esta imagen es digitalizada y almacenada en un computador.



con KTHNY ya que se encontraron transiciones de primer orden.

En 1998 Zahn, Lenke y Maret escribieron el artículo *Two-Stage Melting of Paramagnetic Colloidal Crystals in Two Dimensions* [28], donde investigaron las propiedades estáticas y dinámicas de la transición sólido-líquido de un sistema bidimensional de partículas coloidales que interactúan magnéticamente. Se observó la fusión en dos etapas tal como lo predice la teoría de Kosterlitz y Thouless (la disociación de dislocaciones es estudiada mediante diagramas de Voronoi). Se demostró que no depende del tamaño del sistema ni de la tasa de enfriamiento.

Luego, en 2004, von Grünberg, Keim, Zahn y Maret escribieron el artículo *Elastic Behavior of a Two-Dimensional Crystal Near Melting* [31] donde se midieron las constantes elásticas de un cristal coloidal en función de la temperatura a través de videomicroscopía. Encontraron que la constante elástica de la teoría KTHNY,  $K$  (definido en la sección 4.2, ecuación (4.6)) se acerca al valor predicho por la teoría,  $16\pi$ , al acercarse a la temperatura crítica aunque no concluyen nada sobre el orden de la transición.

En el artículo *Two-Dimensional Melting Transition Observed in a Block Copolymer* [10] de 2005, Angelescu *et al* observaron el derretimiento de una mono-capa de esferas formadas por micro-dominios de polímeros de 2 bloques (como micelas). Se obtiene un registro completo de la transición de fase hexático de baja temperatura a líquido de alta temperatura en un solo experimento a través de un gradiente de temperatura bien controlado, de hecho se pudo obtener una micrografía del sistema cada  $0,4$  [°C] en un rango de  $110$ – $150$  [°C]. Se estudia como las correlaciones, tanto orientacionales como traslacionales, y la densidad de defectos topológicos dependen de la temperatura. Todos los indicios apuntaron a que la transición es de primer orden, como la coexistencia hexática-líquida. Las correlaciones en la fase líquida a temperaturas más altas, lejos de la transición, son consistentes con una transición subyacente de segundo orden anulada por el congelamiento de primer orden. Al acercarse a la temperatura de transición notaron que se trata de una transición de primer orden.

Luego, en 2007, Lin y Chen escribieron el artículo *Phase transitions in two-dimensional colloidal particles at oil/water interfaces* [11], donde se estudió una mono-capa de partículas cargadas de sulfato-poliestireno (diámetro de  $2$  [ $\mu\text{m}$ ]) en la interfaz agua-aceite a través de la videomicroscopía digital. Al disminuir la densidad superficial se produce una transición de

fase secuencial sólido  $\rightarrow$  hexático  $\rightarrow$  coexistencia hexático-líquido  $\rightarrow$  líquido. Se analizaron la estructura de defectos mediante construcciones de Voronoi. Se encontró que el potencial de interacción de a pares de partículas es fuertemente repulsivo y decae como  $r^{-3}$  ( $r$  es la distancia entre partículas). El comportamiento de los defectos concuerda con la teoría KTHNY mientras que el orden de la transición y la coexistencia de fases difiere de la teoría que predice transiciones de segundo orden sin coexistencia de fases.

## 2.2. Resultados Numéricos

Desde el descubrimiento de la transición de fase sólido-líquido en un sistema de discos duros en dos dimensiones, por Alder y Wainwright en 1962 [32], las simulaciones computacionales se han usado para estudiar el derretimiento en diversos sistemas bidimensionales con potenciales de interacción diferentes [3]. En esta sección se darán a conocer algunos de estos resultados relevante al tema de esta tesis.

En el artículo *Evidence for an Orientationally Ordered Two-Dimensional Fluid Phase from Molecular-Dynamics Calculations* [33] de 1979, de Frenkel y McTague se estudió un sistema bidimensional Lennard-Jones de 256 partículas a través de dinámica molecular. Se encontró que el sistema pierde la resistencia a los esfuerzos de cizalle a una temperatura  $T_1$  ( $\approx 0,36$  en unidades reducidas). Sin embargo, el orden orientacional persiste hasta una temperatura más alta  $T_2$  ( $\approx 0,57$  en unidades reducidas). Estas observaciones son compatibles con la existencia de una fase intermedia con características tipo cristal líquido y dos transiciones de segundo orden que separan esta fase del sólido y líquido. Este es el comportamiento predicho por Halperin y Nelson.

Luego, en 1981, Toxvaerd escribió el artículo *Computer simulation of melting in a two-dimensional Lennard-Jones system* [12]. En él se investiga sobre sistemas Lennard-Jones bidimensionales de hasta 3600 partículas para analizar el efecto del tamaño del sistema sobre la fusión. La transición es de primer orden y presenta histéresis, es decir, al variar el parámetro de control en un sentido el sistema recorre distintos estados que cuando se varía en el otro sentido (en este caso el parámetro de control es la densidad de partículas del sistema). Un análisis de los defectos muestra un leve incremento en su densidad al aumentar el tamaño del

sistema. Los defectos aparecen formando grandes circuitos y cúmulos justo antes de la fusión. El efecto del tamaño del sistema sobre la proliferación de defectos hace más débil la transición de primer orden al aumentar el tamaño del sistema y acercarse al límite termodinámico.

En el artículo *A Monte Carlo simulation study of the two-dimensional melting mechanism* [13] del año 1983, escrito por Allen, Frenkel, Gignac y McTague, se estudió un sistema bidimensional de 2500 partículas que interactúa a través de un potencial de a pares netamente repulsivo  $\propto r^{-6}$ . Se utilizó el método de Monte Carlo para analizar las estructuras formadas por los defectos y estudiar las propiedades termodinámicas cerca el punto de fusión. Se utilizaron diagramas de Voronoi [22, 26] para analizar los defectos. Se observaron fluctuaciones precursoras tanto en el lado fluido como en el lado sólido. También se observó el desligamiento de pares de dislocaciones en la fusión con la ayuda de los diagramas de Voronoi. Cerca del punto de fusión se observaron también estructuras de defectos de mayor complejidad como por ejemplo circuitos de dislocaciones similares a bordes de grano. Se estudió el comportamiento de la constante elástica de KTHNY  $K$  que se acerca al valor universal  $16\pi$  (en unidades reducidas) en el sólido, predicho por la teoría. El rango de las correlaciones orientacionales (o *correlation length*) tiende a divergir (crece sin límite aparente dentro de lo que permiten determinar las simulaciones) en el fluido cerca del congelamiento. Sin embargo no se pudo distinguir entre una transición de primer orden muy débil ( $\Delta V/V \simeq 0,7\%$ ) y una transición continua (de segundo orden) dado que las estructuras de defectos se hacen grandes y el tiempo de relajación del sistema se hace muy largo.

Luego, en el artículo clave *Melting in Two-Dimensional Lennard-Jones Systems: Observation of a Metastable Hexatic Phase* [20] de 1995, escrito por Chen y Mostoller se realizaron simulaciones de dinámica molecular en dos dimensiones sobre sistemas Lennard-Jones de 576, 4096, 16386, 36864 y 102400 átomos usando el algoritmo de Parinello-Rahman en computadores paralelos. Al estudiar la fusión se encuentra una fase meta-estable entre los estados sólido y líquido. Este estado intermedio tiene las características de la fase hexática predicha por KTHNY. Notemos que sólo se observa la fase hexática meta-estable para 36864 y más partículas.

En 1995, Frenkel y Blandon escribieron el artículo *Dislocation Unbinding in Dense Two-Dimensional Crystals* [9] en el cual se investigaron sólidos bidimensionales con interacciones

atractivas de corto-alcance tipo pozo a través de dinámica molecular. Cerca del punto crítico sólido-sólido (entre sólido de alta y baja densidad) se encontró que el cristal se torna inestable frente al desligamiento de dislocaciones. Ya que la concentración de dislocaciones libres es baja la fase resultante debería ser una fase hexática estable como lo predice la teoría.

Marcos Sotomayor [21] elaboró un código paralelo de dinámica molecular que resuelve las ecuaciones de Martyna, Tobias y Klein [2] en el ensemble NPT mediante el método predictor-corrector para su tesis de magíster *Estudios Numéricos de Transiciones Sólido - Líquido*. Para la interacción entre partículas incorporó el potencial de Lennard-Jones. Existen versiones del código para dos y tres dimensiones. La versión de dos dimensiones se ha usado para esta investigación. Sotomayor estudió la transición sólido-líquido en dos y tres dimensiones corroborando los resultados de Chen *et al* [20].

En su tesis de magíster *Estudio de las Propiedades Mecánicas de Sistemas Bidimensionales Tipo Lennard-Jones Cerca del Punto de Fusión* [23], Simón Poblete, utilizando el código mencionado en el párrafo anterior, estudió la transición sólido-líquido en sistemas bidimensionales. Investigó el comportamiento de las propiedades mecánicas cerca de la transición y examinó la naturaleza de la transición. También estudió el efecto del tamaño del sistema sobre estos resultados. El trabajo de Poblete se ha usado como punto de partida para esta investigación.

En el artículo *Effect of the range of the potential on two-dimensional melting* [34] del año 2008, escrito por Lee y Lee se estudia el efecto del alcance del potencial interatómico sobre la fusión en sistemas atómicos simples en dos dimensiones a través de la dinámica molecular en los ensembles isobárico-isotérmico y isocórico-isotérmico. Se encuentra que los potenciales de largo-alcance son importantes para la formación de una fase hexática estable ya que es un fenómeno colectivo entre muchas partículas. Se presenta el diagrama de fase para distintos potenciales.

## 2.3. Resultados Experimentales y Numéricos

En adición a los estudios del papel que juegan las dislocaciones en la transición sólido-líquido, recientemente se han realizado estudios de las propiedades mecánicas de nano siste-

mas en tres dimensiones y de como las influye las dislocaciones. Estos combinan el estudio experimental con la simulación numérica.

Un ejemplo interesante es el artículo *Plastic Deformation of Single Nanometer-Sized Crystals* [35] escrito por Sun *et al* en 2008, comentado por Suresh y Li [36], que informa observaciones experimentales (microscopía electrónica *in situ*) y resultados numéricos (dinámica molecular) sobre la deformación plástica de nanocristales individuales de Au, Pt, W y Mo en tres dimensiones. Se enjaulan los cristales en una capa de grafito diseñada específicamente para contraerse al ser irradiado con un haz de electrones. Las simulaciones atómicas confirman que la lenta deformación plástica observada se debe a la actividad de dislocaciones. Se concluye también que la concentración de vacancias es menor en un nano-cristal que en el material macroscópico aunque este aspecto no ha sido estudiado todavía.

Muchos materiales nano-estructurados son capaces de soportar esfuerzos de alrededor de un décimo de su límite teórico como máximo. La deformación de los nanocristales en los experimentos de Sun [35] ocurre cerca del límite teórico para la fuerza que pueden soportar. La manera en que estos materiales responden a deformaciones a altas temperaturas sigue siendo un misterio ya que los experimentos y especialmente las mediciones son difíciles de hacer [36].

## 2.4. Comentarios Generales

Al revisar la diversa literatura disponible sobre el tema de la fusión de sistemas bidimensionales es claro que no existe evidencia (experimental o numérica) convincente sobre la naturaleza de esta transición de fase.

La mayoría de los resultados experimentales (con sistemas coloidales) tienden a apoyar la existencia de una transición de segundo orden que concuerda en la mayoría de los casos con las predicciones teóricas de KTHNY. También avalan el comportamiento universal de la constante elástica  $K$  que es una parte fundamental de esta teoría.

Por otra parte los resultados numéricos son más irregulares en el sentido que algunos apoyan la existencia de una transición de primer orden y otros de segundo orden. La mayoría

de los cálculos del comportamiento de la constante  $K$  si están de acuerdo con la teoría KTHNY y en algunos casos también se ha podido ver el desligamiento de dislocaciones en estos sistemas aunque la transición sea de primer orden. El tamaño de los sistemas simulados jugaría un rol importante en el hecho de que la transición sea de primer orden y no continua como en la teoría ya que los efectos de un sistema finito hacen más difícil distinguir entre una transición continua y una transición de primer orden. En estricto rigor sólo se puede hablar de fases termodinámicas en el límite termodinámico lo que hace muy difícil encontrar evidencia convincente sobre el orden de la transición en los sistemas numéricos finitos. Las fluctuaciones de longitud de onda larga juegan un papel clave en la teoría KTHNY (particularmente en la existencia de la fase hexática [20]) y no están presentes en sistemas finitos. Otro aspecto notorio de las simulaciones es que a veces se necesita un tiempo de simulación muy largo para asegurar que el sistema esté en equilibrio, especialmente si se simula cerca de una transición de fase (*critical slowing down* [37]).

A partir de los resultados anteriores presentados en este capítulo notamos la necesidad inminente de estudiar numéricamente la transición sólido-líquido y descifrar su naturaleza y los mecanismos que la provocan.

# Capítulo 3

## Mecánica Estadística y Simulaciones

Para poner en contexto las materias tratadas en este trabajo es necesario revisar algunos conceptos de la mecánica estadística y cómo ésta se relaciona con las simulaciones computacionales. Se dará un breve repaso sobre las transiciones de fase de primer y segundo orden (también conocidas como abruptas y continuas respectivamente). Se profundizará particularmente en la técnica de dinámica molecular en el ensemble de número de partículas, temperatura y tensor de presiones constante el cual se escogió por simular correctamente el sistema y evitar la coexistencia de fases. Al final del capítulo se revisarán las propiedades del potencial de Lennard-Jones que se ha usado para simular las interacciones inter-moleculares en el sistema estudiado.

### 3.1. Transiciones de Fase

Cuando se habla de transición de fase desde el punto de vista de la termodinámica, se refiere a la transformación del sistema (representado por sus respectivas cantidades termodinámicas) de una fase a otra. Las fases se diferencian por un cambio abrupto en sus propiedades físicas que ocurre en el punto de transición, generalmente asociado con una temperatura crítica. Por ejemplo en el punto de ebullición del agua hay un cambio abrupto en el volumen específico al pasar de agua a vapor. Esto ocurre una temperatura determinada, dada por la presión atmosférica, que corresponde a la temperatura de ebullición del agua (100 °C a nivel del mar).

El término transición de fase se usa muchas veces al referirse a la transformación entre

distintos estados de la materia: sólido, líquido, gas. Estas no son las únicas transiciones de fase que existen. Tenemos por ejemplo la transición entre ferromagneto y paramagneto que ocurre a la temperatura de Curie en materiales magnéticos, la condensación cuántica de fluidos bosónicos como la condensación de Bose-Einstein y la transición de superfluido en helio líquido, y la transición a superconductor al llevar a ciertos materiales a temperaturas muy bajas.

En teoría las transiciones de fase ocurren cuando la energía libre del sistema es una función no-analítica en algún punto [38]. En el punto de la transición, las dos fases tienen la misma energía libre por lo que son igualmente estables. Por arriba (muchas veces se varía la temperatura, también la presión o algún otro parámetro como la densidad) del punto de transición una fase es más estable mientras que la otra fase es estable por debajo de la transición. Existen dos tipos de transición de fase que se describen a continuación.

El primer tipo, llamado *de primer orden* o abrupta se caracteriza por tener un calor latente asociado. Para este tipo de transición el sistema absorbe o libera una cantidad fija de calor a temperatura constante como por ejemplo cuando se hierve agua. También se asocia la coexistencia de fases a este tipo de transición. El agua no se evapora de forma homogénea en toda la muestra sino que se producen regiones de coexistencia entre agua y vapor. La entropía de las fases antes y después de la transición es distinta, es decir, tiene un salto en la entropía (discontinuo) que es igual al calor latente multiplicado por la temperatura de transición.

El segundo tipo, llamado *de segundo orden* o continua no tiene un calor latente asociado. La transición magnética es de este tipo. En este tipo de transición la entropía del sistema varía continuamente de una fase a otra y no hay coexistencia entre fases.

Uno de los objetivos de este trabajo es acotar la fusión bidimensional, es decir, determinar la temperatura de transición con mayor exactitud que en trabajos anteriores como [23]. Se logra este objetivo pero persiste la dificultad en encontrar evidencia que apoya la caracterización del orden de la transición. Cabe destacar que las teorías expuestas aquí son válidas en el límite termodinámico por lo que esta evidencia será difícil de encontrar en un sistema finito.



## 3.2. Simulaciones

En la mecánica clásica se aprende por ejemplo que el problema gravitacional de dos cuerpos tiene solución analítica y el de tres cuerpos no. Entonces si se quiere estudiar un sistema molecular macroscópico, donde el número de partículas es del orden del mol, es necesario implementar métodos numéricos. Pese al gran número de partículas que es posible estudiar hoy en día ( $\approx 10^6$ ) es imposible estudiar un sistema de  $\approx 10^{23}$  partículas ( $\sim$  un mol) en un tiempo de cálculo razonable con los sistemas computacionales disponibles por lo que se debe considerar este hecho al comparar los resultados numéricos con las teorías válidas en el límite termodinámico (sistemas infinitos).

Las simulaciones computacionales nacieron después de la Segunda Guerra Mundial cuando los primeros computadores, construidos para operaciones militares, fueron puestos a disposición de la comunidad científica. Una de las primeras simulaciones fue hecha en *Los Alamos National Laboratory* en los Estados Unidos por Metropolis *et al* [39] en uno de los computadores más poderosos del momento, el MANIAC que podía hacer 11000 operaciones de punto flotante por segundo (FLOPS). Los supercomputadores de hoy, como el *Roadrunner*, también residente de *Los Alamos National Laboratory* alcanza los  $1,7 \times 10^{15}$  operaciones por segundo y consiste en 129 600 núcleos<sup>1</sup>. Los computadores de escritorio pueden alcanzar el orden de los  $10^7$  operaciones por segundo.

Hoy en día la memoria es el factor limitante a la hora de realizar una simulación sobre un mol de partículas. Se necesitan seis coordenadas por partícula para guardar las posiciones y velocidades de las  $10^{23}$  partículas. Se se usa precisión *double* (quince dígitos) cada número ocupa ocho bytes de memoria. Esto es en total  $4,8 \times 10^{15}$  Gb de memoria. Esto es una cantidad considerable tomando en cuenta que el *Roadrunner* mencionado anteriormente tiene  $1,1 \times 10^5$  Gb de memoria.

Esencialmente existen dos tipos de simulaciones moleculares: el método Metropolis Monte Carlo (MC), usado por Metropolis *et al* [39], y el método de la Dinámica Molecular (MD) [40] que fue usado para esta investigación y sobre la cuál se profundizará en la siguiente sección.

---

<sup>1</sup>Según <http://www.top500.org/list/2009/06/100>, la lista de los 500 supercomputadores más rápidos del mundo en junio de 2009.

### 3.2.1. Dinámica Molecular

La simulación de dinámica molecular es una técnica para calcular las propiedades de equilibrio y de transporte de un sistema clásico de muchos cuerpos. También se puede extender y usar para sistemas fuera del equilibrio ya que se trabaja directamente con la trayectoria de las partículas (en vez de configuraciones en el espacio de fase como el método de Monte Carlo). Es muy similar a lo que se hace al realizar un experimento real: primero se prepara la muestra eligiendo un sistema modelo de  $N$  partículas, luego se integran las ecuaciones de movimiento (Newton) hasta que las propiedades del sistema no cambian en el tiempo dentro de ciertas fluctuaciones permitidas (se llega al equilibrio). Después se miden las cantidades de interés. Al igual que en un experimento, mientras mayor es el tiempo de medición, más confiable es el resultado debido al mayor número de datos para calcular promedios. Es importante notar que la dinámica molecular es la evolución temporal de un sistema de  $N$  partículas en un volumen  $V$  a través de la integración de las ecuaciones de movimiento. La energía del sistema es constante si se considera el sistema de partículas aislado. Esto corresponde al ensemble microcanónico (NVE). Nosotros queremos trabajar en el ensemble NPT, para simular un sistema de  $N$  partículas a tensor de presiones y temperatura constante y evitar la coexistencia de fase, en que el sistema dejaría de ser homogéneo, que puede hacer difícil determinar la existencia de una fase hexática [3]. Para esto se debe utilizar una técnica llamada Dinámica Molecular Extendida que será explicada en la siguiente sección.

### 3.3. Dinámica Molecular Extendida

Teóricamente, en la mecánica estadística, se puede poner el sistema estudiado en contacto con otro sistema infinito (reservorio o baño) para lograr el ensemble deseado mediante el intercambio de energía. Por ejemplo si se estudia un sistema en contacto con un baño térmico, se intercambia energía con el baño tal que la temperatura del sistema es constante. Como el baño térmico es un sistema infinito éste puede intercambiar energía con el sistema estudiado manteniendo siempre una temperatura constante. Esto es imposible en una simulación de Dinámica Molecular donde necesariamente se trabaja en el ensemble microcanónico (ver sección anterior). La dinámica molecular extendida es una técnica para simular sistemas

en ensembles distintos al microcanónico. Introduce nuevos grados de libertad al sistema (el *sistema extendido* es el sistema real más los nuevos grados de libertad) con tal de lograr una distribución microcanónica que se reduzca al ensemble deseado en el sistema real. Se puede suponer que un reservorio puede ser representado por uno o dos grados de libertad, y que su acoplamiento al sistema puede ser aplicado uniformemente sobre todas las partículas [41]. A continuación se explican los pormenores teóricos de la dinámica molecular extendida.

Se considera un sistema de  $N$  partículas en un volumen fijo  $V$ . El estado del sistema viene determinado por  $3N$  coordenadas  $\{\mathbf{r}^N\} = \{\mathbf{r}_i, i = 1, \dots, N\}$  y  $3N$  momentos  $\{\mathbf{p}^N\} = \{\mathbf{p}_i, i = 1, \dots, N\}$  y la dinámica se rige por el Hamiltoniano

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \phi(\mathbf{r}^N) = \mathcal{K}(\mathbf{p}^N) + \phi(\mathbf{r}^N) \quad (3.1)$$

donde  $\mathcal{K}$  y  $\phi$  son las energías cinética y potencial respectivamente y las partículas tienen masa  $m_i$ . En ausencia de perturbaciones externas la energía total del sistema  $E = \mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$  es conservada. Haciendo uso de la hipótesis ergódica se pueden calcular entonces promedios en el ensemble microcanónico (NVE). La idea clave del artículo de Andersen de 1980 [42] es que los reservorios para otros ensembles pueden ser representados por uno o dos grados de libertad adicionales, y que su acoplamiento al sistema puede ser aplicado uniformemente sobre todas las partículas. Esto se logra inventando nuevas ecuaciones de movimiento para el sistema extendido definido anteriormente. Estas ecuaciones se eligen tal que la distribución de equilibrio microcanónica producida por una trayectoria de energía constante en el sistema extendido se reduce a la distribución deseada en el sistema real después de integrar sobre las variables extras de los reservorios [41]. Por una cuestión de claridad notemos que los estados del sistema original o real, que consiste en las posiciones y momentos de las partículas simuladas, viven en el espacio de fase real o simplemente espacio real. Los estados del sistema extendido, que consiste en las variables correspondientes a las partículas junto con las variables asociadas a los reservorios, viven en el espacio de fase virtual o simplemente el espacio virtual. A continuación se mostrará el formalismo empleado para simular sistemas en el ensemble NPT, es decir, un sistema cuyo número de partículas, presión y temperatura son constantes.

Para simular un sistema a presión y temperatura constante es necesario introducir dos

reservorios. Un baño térmico que cambia las velocidades de las partículas mediante un re-escalamiento del tiempo y un pistón que regula la presión del sistema por lo que el volumen ya no es constante. Se escala el tiempo y las coordenadas como sigue:

$$\mathbf{s}_i = V^{-1/3} \mathbf{r}_i \quad (3.2)$$

$$d\tau = \rho dt \quad (3.3)$$

donde  $V$  es el volumen (variable) del sistema y  $\rho$  es una nueva coordenada que representa el baño térmico (termostato).

Se propone el siguiente Lagrangiano para la descripción de un sistema a  $P$  y  $T$  constantes, como se demuestra a continuación, donde las variables dinámicas son  $\mathbf{s}_i$ ,  $V$  y  $\rho$  con  $i = 1, \dots, N$  [41]:

$$\mathcal{L}(\mathbf{s}^N, V, \rho) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \rho^2 V^{2/3} \dot{\mathbf{s}}_i^2 - \phi(V^{1/3} \mathbf{s}_i) + \frac{M_\rho}{2} \dot{\rho}^2 - (3N + 1) k_B T \ln \rho + \frac{M_V}{2} \rho^2 \dot{V}^2 - P_{\text{ext}} V \quad (3.4)$$

donde  $M_\rho$  es un factor de inercia asociado al termostato,  $M_V$  es otro factor de inercia asociado al barostato (masa del pistón virtual que comprime o descomprime el sistema isotrópicamente cuyo movimiento es descrito por la variable  $V$ ),  $T$  es la temperatura y  $P_{\text{ext}}$  es la presión externa. Los momentos conjugados son:

$$\mathbf{b}_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{s}}_i} = m_i \rho^2 V^{2/3} \dot{\mathbf{s}}_i \quad (3.5)$$

$$\Pi_V = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{V}} = M_V \rho^2 \dot{V} \quad (3.6)$$

$$\Pi_\rho = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\rho}} = M_\rho \rho^2 \dot{\rho} \quad (3.7)$$

y el Hamiltoniano es:

$$\mathcal{H}(\mathbf{s}^N, \mathbf{b}^N, V, \Pi_V, \rho, \Pi_\rho) = \sum_{i=1}^N \mathbf{b}_i \cdot \dot{\mathbf{s}}_i + \Pi_V \dot{V} + \Pi_\rho \dot{\rho} - \mathcal{L} \quad (3.8)$$

$$= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{b}_i^2}{2m_i \rho^2 V^{2/3}} + \phi(\mathbf{s}_i V^{1/3}) + \frac{\Pi_V^2}{2M_V \rho^2} + P_{\text{ext}} V + \frac{\Pi_\rho^2}{2M_\rho} + (3N + 1) k_B T \ln \rho \quad (3.9)$$

A partir del Hamiltoniano del sistema extendido (3.9) se pueden obtener las ecuaciones de movimiento usando las ecuaciones de Hamilton (ver los cálculos en apéndice C). El sistema es ergódico (en [43] se muestra que el sistema extendido de un sistema Lennard-Jones a temperatura constante es ergódico) por lo que los promedios temporales corresponden a promedios microcanónicos en el espacio virtual  $(\mathbf{s}, \mathbf{b}, \tau)$ . La pregunta es: ¿A qué ensemble corresponden estos promedios en el espacio real? A continuación se responderá esta pregunta.

Se quiere calcular el promedio sobre el ensemble estadístico de propiedades macroscópicas del sistema, por ejemplo, del observable  $F(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, V; t)$  que corresponde al observable  $G$  en el espacio virtual que se define como:

$$F(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, V; t) \equiv F(V^{1/3}\mathbf{s}^N, \rho^{-1}V^{-1/3}\mathbf{b}^N, \rho, V; \tau) \quad (3.10)$$

$$= G(\mathbf{s}^N, \mathbf{b}^N, V, \Pi_V, \rho, \Pi_\rho; \tau) \quad (3.11)$$

donde  $\tau = \tau(t)$  y  $G$  depende de las variables del espacio virtual. Se puede calcular el promedio temporal a partir de la trayectoria como:

$$\langle F \rangle_t = \lim_{t' \rightarrow \infty} \frac{\int_0^{t'} dt F(\mathbf{r}^N[t], \mathbf{p}^N[t], V[t])}{\int_0^{t'} dt} \quad (3.12)$$

$$= \lim_{\tau'(t') \rightarrow \infty} \frac{\int_0^{\tau'} d\tau G(\mathbf{s}^N, \mathbf{b}^N, V, \Pi_V, \rho, \Pi_\rho; \tau) / \rho(\tau)}{\int_0^{\tau'} d\tau / \rho(\tau)} \quad (3.13)$$

$$\langle F \rangle_t = \frac{\langle G/\rho \rangle_\tau}{\langle 1/\rho \rangle_\tau} \quad (3.14)$$

La ecuación anterior da una relación entre los promedios dinámicos calculados en el espacio real y virtual. Se sabe que si el sistema es ergódico los promedios temporales sobre  $\tau$  son equivalentes a promedios sobre el ensemble microcanónico:

$$\frac{\langle G/\rho \rangle_\tau}{\langle 1/\rho \rangle_\tau} = \frac{\langle G/\rho \rangle_{\text{microcanónico}}}{\langle 1/\rho \rangle_{\text{microcanónico}}} = \langle F \rangle_{\text{ensemble?}} \quad (3.15)$$

La pregunta es: ¿A qué ensemble corresponde el promedio de  $F$ ? Para responder esta pregunta se debe expresar  $F$  en términos de las variables reales  $\{\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, V\}$  e integrar sobre las

variables extras de los reservorios. Explícitamente el promedio microcanónico corresponde a:

$$\frac{\langle G/\rho \rangle_{\text{MC}}}{\langle 1/\rho \rangle_{\text{MC}}} = \frac{\int dZ [G/\rho] \delta(\mathcal{H} - E)}{\int dZ [1/\rho] \delta(\mathcal{H} - E)} \quad (3.16)$$

Donde  $\mathcal{H}$  está dado por (3.9) y  $dZ$  es el elemento de volumen en el espacio de fase virtual<sup>2</sup>. Usaremos  $\delta(f(\rho)) = \sum_{\rho_0} \delta(\rho - \rho_0)/|f'(\rho_0)|$  con  $f(\rho) = \mathcal{H}(\rho) - E$  y  $\mathcal{H}$  dado por (3.9). Se tiene [41]:

$$\rho_0 = \exp[-(\mathcal{H}_T - E)/(3N + 1)k_B T] \quad (3.17)$$

$$f'(\rho_0) = \frac{(3N + 1)k_B T}{\rho_0} \quad (3.18)$$

y, por lo tanto,

$$\delta(\mathcal{H} - E) = \frac{1}{(3N + 1)k_B T} \exp[-(\mathcal{H}_T - E)/(3N + 1)k_B T] \delta(\rho - \rho_0) \quad (3.19)$$

con

$$\mathcal{H}_T = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \phi(\mathbf{r}^N) + \frac{P_V^2}{2M_V} + P_{\text{ext}}V + \frac{\Pi_\rho^2}{2M_\rho}. \quad (3.20)$$

Con esto, el denominador de la ecuación (3.16) queda

$$\int dZ [1/\rho] \delta(\mathcal{H} - E) = \int d\Gamma \rho^{3N+1} \frac{\rho_0}{(3N + 1)k_B T} \frac{1}{\rho} \delta(\rho - \rho_0) \quad (3.21)$$

$$= \frac{1}{(3N + 1)k_B T} \times \quad (3.22)$$

$$\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N dV dP_V dP_\rho \exp[-(\mathcal{H}_T - E)/k_B T] \quad (3.23)$$

y el numerador queda

$$\int dZ [G/\rho] \delta(\mathcal{H} - E) = \frac{1}{(3N + 1)k_B T} \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N dV dP_V dP_\rho F \exp[-(\mathcal{H}_T - E)/k_B T]. \quad (3.24)$$

Sustituyendo en (3.14) y (3.16) se obtiene que el promedio de  $F$  sobre el ensemble desconocido

---

<sup>2</sup>

$dZ = ds^N d\mathbf{b}^N dV d\Pi_V d\rho d\Pi_\rho$  ;  $d\Gamma = d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N dV dP_V d\rho dP_\rho$  ;  $dZ = \rho^{3N+1} d\Gamma$

es

$$\langle F \rangle_{i\text{ensemble?}} = \frac{\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N dV dP_V dP_\rho F \exp[-\mathcal{H}_T/k_B T]}{\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N dV dP_V dP_\rho \exp[-\mathcal{H}_T/k_B T]} \quad (3.25)$$

y como  $F$  no depende de  $P_V, P_\rho$  podemos integrar sobre estas variables y el promedio corresponde al ensemble NPT:

$$\langle F \rangle_{i\text{ensemble?}} = \langle F \rangle_{\text{NPT}} = \frac{\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N dV F(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, V) \exp[-(K(\mathbf{p}^N) + \phi(\mathbf{r}^N) + P_{\text{ext}}V)/k_B T]}{\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N dV \exp[-(K(\mathbf{p}^N) + \phi(\mathbf{r}^N) + P_{\text{ext}}V)/k_B T]} \quad (3.26)$$

Entonces se ha mostrado que, mientras se cumpla la hipótesis ergódica en el sistema extendido, los promedios temporales calculados sobre la trayectoria dinámica en el espacio virtual (sistema extendido) son equivalentes a promedios calculados en el ensemble NPT en el espacio real [41].

### 3.4. Dinámica Molecular No-Hamiltoniana

Las ecuaciones de Newton describen la evolución temporal de un sistema clásico de  $N$  partículas en un volumen  $V$  con una energía  $E$ . Muchas veces se quiere mantener constante otras variables termodinámicas, como la temperatura y la presión, por lo que se ha introducido el Lagrangiano extendido de la sección anterior. En la práctica esta técnica se puede aplicar fácilmente pero se debe tomar en cuenta que en general estos Lagrangianos no se pueden representar mediante el formalismo Hamiltoniano en el espacio real [44]. Tukerman [45] propuso una técnica para aplicar correctamente los conceptos de mecánica estadística a estos sistemas que se revisará a continuación.

Aunque en la sección anterior se ha llegado al promedio en el ensemble deseado, el razonamiento que se utilizó no refleja el hecho de que el volumen en el espacio de fase no se conserva [45]. El problema surge de la estructura no-Hamiltoniana de las ecuaciones de movimiento ((C.7)–(C.16)). La transformación entre variables reales y virtuales no es canónica por lo que el volumen en el espacio de fase no se conserva ya que las ecuaciones de movimiento (calculadas en el apéndice C) no son derivables de un Hamiltoniano en el espacio real.

En el caso de dinámica **Hamiltoniana**, se construye la función partición microcanónica

de la siguiente manera en caso que la energía sea la única cantidad conservada

$$\Omega = \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \delta(\mathcal{H} - E). \quad (3.27)$$

El teorema de Liouville asegura que el volumen en el espacio de fase es conservado cuando el sistema evoluciona. Todos los puntos son visitados con la misma probabilidad, principio fundamental de la mecánica estadística.

Si la dinámica es **no-Hamiltoniana**, como el caso de la sección anterior, la función partición debe ser la integral de la función distribución con respecto a una medida invariante [45], es decir, se modifica la métrica de modo que el volumen del espacio de fase sea invariante bajo el flujo.

Para determinar esta medida invariante se procede de la siguiente manera [45]: se considera un sistema dinámico general

$$\dot{\mathbf{x}} = \xi(\mathbf{x}, t) \quad (3.28)$$

que se resuelve a partir de una condición inicial  $\mathbf{x}_0$ , usando la notación:

$$\mathbf{x} = (x_t^1, \dots, x_t^N) \quad (3.29)$$

$$x_t^i = x_t^i(t; x_0^1, \dots, x_0^N) \quad (3.30)$$

Esto se puede interpretar como un cambio de coordenadas desde las coordenadas iniciales en  $t_0 \rightarrow t$ . El cambio del elemento de volumen en el espacio de fase está dado por el Jacobiano  $J$  de la transformación.

$$dx_t = J(x_t; x_0) dx_0 \quad (3.31)$$

donde  $J(x_t; x_0)$  es el determinante de la matriz  $M_{ij} = \partial x_t^i / \partial x_0^j$ .

Usando

$$J(x_t; x_0) = \det(M) = e^{\text{Tr}(\ln M)} \quad (3.32)$$



se obtiene

$$\frac{dJ}{dt} = e^{\text{Tr}(\ln M)} \frac{d}{dt} \text{Tr}(\ln M) \quad (3.33)$$

$$= J \cdot \text{Tr} \left( \frac{d}{dt} \ln M \right) \quad (3.34)$$

$$= J \cdot \text{Tr} \left( M^{-1} \frac{dM}{dt} \right) \quad (3.35)$$

$$= J \sum_{i,j} M_{ij}^{-1} \frac{dM_{ji}}{dt} \quad (3.36)$$

donde  $M_{ij}^{-1} = \partial x_0^i / \partial x_t^j$  y  $dM_{ji}/dt = \partial \dot{x}_t^j / \partial x_0^i$ . Entonces

$$\frac{dJ}{dt} = J \sum_{i,j,k} \frac{\partial x_0^i}{\partial x_t^j} \frac{\partial \dot{x}_t^j}{\partial x_t^k} \frac{\partial x_t^k}{\partial x_0^i} \quad (3.37)$$

$$= J \sum_{j,k} \delta_{jk} \frac{\partial \dot{x}_t^j}{\partial x_t^k} = J \sum_i \frac{\partial \dot{x}_t^i}{\partial x_t^i} \equiv J(x_t; x_0) \kappa(x, t) \quad (3.38)$$

con la condición inicial  $J(0) \equiv J(x_0; x_0) = 1$  y la compresibilidad  $\kappa$  definida por

$$\kappa(x, t) = \nabla_x \cdot \dot{\mathbf{x}} = \nabla_x \cdot \xi(x, t). \quad (3.39)$$

Para un sistema Hamiltoniano  $\kappa(x, t) = 0$ . Se tiene la siguiente ecuación para  $J$ :

$$J(x_t; x_0) = \exp \left[ \int_0^t \kappa(x_s, s) ds \right] \quad (3.40)$$

y como  $\kappa = d \ln J / dt$

$$J(x_t; x_0) = e^{w(x_t, t) - w(x_0, 0)} \quad (3.41)$$

donde  $w(x, t)$  es la integral indefinida de  $\kappa(x, t)$  sobre el tiempo. Sustituyendo la ecuación (3.41) en (3.31) se llega a que

$$e^{-w(x_t, t)} dx_t = e^{-w(x_0, 0)} dx_0 \quad (3.42)$$

es la medida invariante. Se define el factor métrico,  $\sqrt{g}$  como

$$\sqrt{g(x_t, t)} \equiv e^{-w(x_t, t)} \quad (3.43)$$

con lo que se obtiene una ecuación de Liouville generalizada [45]:

$$\frac{\partial(f\sqrt{g})}{\partial t} + \nabla \cdot (f\sqrt{g}\dot{\mathbf{x}}) = 0 \quad (3.44)$$

para una función distribución  $f(\mathbf{x}, t)$  en el espacio de fase. El promedio de un observable  $F$  cualquiera sobre el ensemble es calculado a partir de la medida invariante y la función distribución  $f(\mathbf{x}, t)$ :

$$\langle F \rangle_{\text{MC}} = \frac{\int dx \sqrt{g(x, t)} F(x) f(x, t)}{\int dx \sqrt{g(x, t)} f(x, t)}. \quad (3.45)$$

que difiere del promedio calculado para sistemas Hamiltonianos en la sección anterior, ecuación (3.26), donde el factor métrico es uno.

En general un sistema puede tener  $n_c$  cantidades conservadas  $\Lambda_k(x)$  donde  $k = 1, \dots, n_c$  tal que  $d\Lambda_k/dt = 0$ . La función distribución de probabilidad en el espacio de fase viene dada por:

$$f(x) = \prod_{k=1}^{n_c} \delta(\Lambda_k(x) - c_k) \quad (3.46)$$

Es decir, todos los microestados compatibles con las leyes de conservación tienen igual probabilidad en equilibrio y la ecuación (3.46) satisface la ecuación de Liouville (3.44). Con lo anterior se puede escribir un procedimiento general para construir la función partición en el ensemble de equilibrio generado por un sistema no-Hamiltoniano descrito anteriormente [45]:

1. Se determinan *todas* las leyes de conservación que cumplen las ecuaciones de movimiento. De esta manera la función distribución está dada por (3.46).
2. Se usan las leyes de conservación y las ecuaciones de movimiento para eliminar las variables o soluciones linealmente dependientes.
3. Se calcula la compresibilidad del espacio de fase (equivale a determinar  $\sqrt{g(x)}$ ).
4. Se construye la función partición microcanónica como el volumen del espacio de fase al que tiene acceso el sistema:

$$\Omega(c_1, \dots, c_k) = \int dx' \sqrt{g(x')} \prod_{k=1}^{n_c} \delta(\Lambda_k(x) - c_k) \quad (3.47)$$

que representa también la multiplicidad de los microestados.

Símbolo	Definición
$\mathbf{r}_i$	Posición de la partícula $i$ .
$\mathbf{p}_i$	Momento de la partícula $i$ .
$\vec{\mathbf{h}}$	Matriz que tiene como columnas los vectores de la caja de simulación.
$V = \det \vec{\mathbf{h}}$	Volumen del sistema.
$D$	Dimensión del espacio.
$\vec{\mathbf{h}}_0 = V^{-1/D} \vec{\mathbf{h}}$	Matriz $\vec{\mathbf{h}}$ normalizado por el volumen del sistema.
$\vec{\mathbf{p}}_{g_0}$	Momento conjugado de $\vec{\mathbf{h}}_0$ .
$p_\epsilon$	Momento conjugado del volumen $V$ .
$\xi$	Variable asociada al termostato.
$p_\xi$	Momento conjugado de $\xi$ .
$Q$	Masa asociada al barostato.
$W$	Masa asociada al termostato, usada para describir la dinámica del volumen, $V$ .
$W_{g_0} = W/D$	Masa asociada al termostato, normalizada por la dimensión del espacio, usada para describir la dinámica de la celda $\vec{\mathbf{h}}_0$ .
$N$	Número de partículas.
$P_{\text{ext}}$	Presión externa.
$P_{\text{int}}$	Presión interna instantáneo definido en (3.56).
$\vec{\mathbf{P}}_{\text{int}}$	Tensor de presión definido en (3.57).

Tabla 3.1: Variables usadas para escribir las ecuaciones de movimiento de Martyna, Tobias y Klein [2].

5. Se integra sobre las variables extendidas asociadas a los reservorios para regresar al espacio de fase de las variables reales.

En esta investigación se usan las ecuaciones de movimiento propuestas por Martyna, Tobias y Klein [2] que generan el ensemble para  $N$  partículas a temperatura y tensor de presiones constante; tanto el volumen como la forma del recipiente que contiene las partículas puede cambiar. Estas ecuaciones, (3.48)–(3.55), cumplen todos los requisitos descritos anteriormente con respecto a la estructura no-Hamiltoniana del sistema dinámico en cuestión. Cabe destacar que estas ecuaciones describen de manera separada las fluctuaciones de volumen isotrópicas y las fluctuaciones en la forma del recipiente, permitiendo asociar diferentes escalas de tiempo a éstas a través de distintas masas[2]. Esto hace que sea fácil permitir o no las fluctuaciones en la forma del recipiente en un mismo código computacional. En la Tabla 3.1 se definen los símbolos usados.

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{\vec{\mathbf{p}}_{g_0}}{W_{g_0}} \mathbf{r}_i + \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{r}_i \quad (3.48)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{f}_i - \frac{\vec{\mathbf{p}}_{g_0}}{W_{g_0}} \mathbf{p}_i - \left(1 + \frac{D}{DN}\right) \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{p}_i - \frac{p_\xi}{Q} \mathbf{p}_i \quad (3.49)$$

$$\dot{V} = \frac{DV p_\epsilon}{W} \quad (3.50)$$

$$\dot{p}_\epsilon = DV(P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}) + \frac{D}{DN} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - \frac{P_\xi}{Q} p_\epsilon \quad (3.51)$$

$$\dot{\mathbf{h}}_0 = \frac{\vec{\mathbf{p}}_{g_0} \vec{\mathbf{h}}_0}{W_{g_0}} \quad (3.52)$$

$$\dot{\vec{\mathbf{p}}}_{g_0} = V \left( \vec{\mathbf{P}}_{\text{int}} - \vec{\mathbf{I}} P_{\text{ext}} \right) - \frac{V}{D} \text{Tr} \left[ \vec{\mathbf{P}}_{\text{int}} - \vec{\mathbf{I}} P_{\text{ext}} \right] \vec{\mathbf{I}} - \frac{p_\xi}{Q} \vec{\mathbf{p}}_{g_0} \quad (3.53)$$

$$\dot{\xi} = \frac{p_\xi}{Q} \quad (3.54)$$

$$\dot{p}_\xi = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \frac{p_\epsilon^2}{W} + \frac{1}{W_{g_0}} \text{Tr} \left[ \vec{\mathbf{p}}_{g_0}^t \vec{\mathbf{p}}_{g_0} \right] - (DN + D^2) k_B T \quad (3.55)$$

Los promedios en el tiempo calculados a partir de las soluciones de estas ecuaciones equivalen a promedios termodinámicos en el ensemble NPT. La presión interna instantánea viene dada por

$$P_{\text{int}} = \frac{1}{DV} \left[ \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i - (DV) \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, V)}{\partial V} \right] \quad (3.56)$$

donde  $\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \phi(\mathbf{r}, V)$  y la componente  $lm$  del tensor de presión se define como

$$[\vec{\mathbf{P}}_{\text{int}}]_{lm} = \frac{1}{V} \left[ \sum_{i=1}^N \frac{[\mathbf{p}_i]_l [\mathbf{p}_i]_m}{m_i} + [\mathbf{F}_i]_l [\mathbf{r}_i]_m - [\vec{\phi}^t \vec{\mathbf{h}}^t]_{lm} \right] \quad (3.57)$$

donde

$$[\vec{\phi}^t]_{lm} = \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, \vec{\mathbf{h}})}{\partial [\vec{\mathbf{h}}]_{lm}}. \quad (3.58)$$

Una cantidad conservada es el Hamiltoniano:

$$\begin{aligned} H' = & \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2W_{g_0}} \text{Tr} \left[ \vec{\mathbf{p}}_{g_0}^t \vec{\mathbf{p}}_{g_0} \right] + \frac{p_\epsilon^2}{2W} + \frac{p_\xi^2}{2Q} + \\ & + \phi(\mathbf{r}, V, \vec{\mathbf{h}}_0) + P_{\text{ext}} V + (DN + D^2) k_B T \xi. \end{aligned} \quad (3.59)$$

Se puede verificar, usando (3.48)–(3.55) y luego de varias páginas de álgebra, que  $dH'/dt = 0$ . Otras cantidades conservadas son  $\det[\vec{\mathbf{h}}_0]$  y  $\text{Tr}[\vec{\mathbf{p}}_{g_0}]$ . El Jacobiano de la dinámica es  $J = \exp[(DN + D^2)\xi]$ . Estas ecuaciones dinámicas dan lugar, de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente, a la función partición:

$$\Delta = \frac{e^{E/k_B T}}{(DN + D^2)k_B T} \int dp_\xi dp_\epsilon dV d\vec{\mathbf{h}}_0 d\vec{\mathbf{p}}_{g_0} \cdot \int d\mathbf{p} d\mathbf{r} e^{-H''/k_B T} \delta(\det[\vec{\mathbf{h}}_0] - 1) \delta(\text{Tr}[\vec{\mathbf{p}}_{g_0}]) \quad (3.60)$$

donde

$$H'' = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2W_{g_0}} \text{Tr}[\vec{\mathbf{p}}_{g_0}^t \vec{\mathbf{p}}_{g_0}] + \frac{p_\epsilon^2}{2W} + \frac{p_\xi^2}{2Q} + \phi(\mathbf{r}, V, \vec{\mathbf{h}}_0) + P_{\text{ext}} V. \quad (3.61)$$

En lugar de las masas  $W$ ,  $W_{g_0}$  y  $Q$  se puede introducir frecuencias  $\omega_b$  para el barostato y  $\omega_p$  para el termostato [2] definidas a través de las siguientes relaciones:

$$W_{g_0} = \frac{(ND + D)T}{D\omega_b^2} \quad (3.62)$$

$$W = \frac{(ND + D)T}{\omega_b^2} \quad (3.63)$$

$$Q = \frac{NDT}{\omega_p^2}. \quad (3.64)$$

### 3.5. Potencial de Lennard-Jones

El primer paso para empezar una simulación es elegir el potencial inter-molecular que se utiliza para describir las interacciones entre las partículas  $\phi(\mathbf{r}^N)$ . Generalmente se toma un potencial que considera solamente interacciones entre pares de partículas:

$$\phi(\mathbf{r}^N) = \sum_{i < j} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (3.65)$$

donde la suma es sobre todos los pares de partículas y  $r_{ij}$  es la distancia entre las partículas  $i$  y  $j$ .

En 1924, J. E. Lennard-Jones introdujo en [46] un modelo para la interacción de a pares

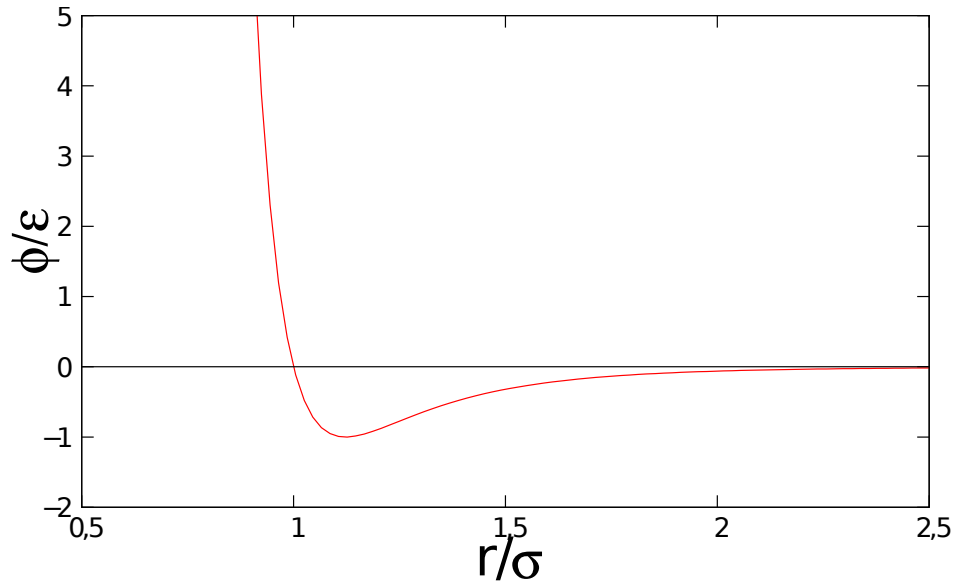


Figura 3.1: Potencial de Lennard-Jones (12,6).

de esferas blandas.

$$\phi_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (3.66)$$

Ver Figura 3.1. A diferencia de los modelos de esferas duras, este modelo incluye fuerzas repulsivas de corto alcance,  $\sim r^{-12}$  (repulsión de Pauli), y fuerzas atractivas de largo alcance  $\sim r^{-6}$  (atracción por fuerzas de Van der Waals). Dado que las fuerzas inter-moleculares son conservativas se puede escribir la magnitud de la fuerza como

$$F(r) = -\frac{d\phi_{LJ}}{dr} = 24\frac{\epsilon}{\sigma} \left[ 2\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^7 \right] \quad (3.67)$$

Este potencial es muy común usándose tanto para simulaciones tipo Monte Carlo como Dinámica Molecular. Esto se debe a que es fácil de evaluar computacionalmente y aproxima fielmente el potencial empírico de los gases nobles (ver Sección 5.1, [47]). Se usa el potencial de Lennard-Jones en esta investigación también con el fin de comparar los resultados con trabajos anteriores como los de Sotomayor [21], Poblete [23] y Chen *et al* [20].

### 3.5.1. Potencial Truncado

En un sistema de  $N$  partículas hay que evaluar  $\frac{1}{2}N(N-1)$  interacciones de a pares en cada paso de la simulación. Si se incrementa  $N$  el número de interacciones aumenta como

$N^2$ . Esto es muy costoso computacionalmente, especialmente si se trata de sistemas grandes<sup>3</sup> que generalmente es el caso en simulaciones moleculares. Si se mira detenidamente el gráfico del potencial de Lennard-Jones, Figura 3.1 se puede ver que éste tiene un alcance modesto ya que decae como  $r^{-6}$ . Es por esto que se puede ahorrar considerable tiempo de cómputo ignorando las interacciones entre partículas con una separación mayor a un cierto radio de corte,  $r_c$ . El potencial de Lennard-Jones truncado tiene la forma:

$$\phi_{\text{LJ}}^{\text{trunc}}(r) = \begin{cases} \phi_{\text{LJ}}(r) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (3.68)$$

Una elección recurrente es  $r_c = 2,5\sigma$  tal que  $\phi_{\text{LJ}}(r_c) = -0,0163\epsilon$  y  $F(r_c) = -0,039\epsilon/\sigma$ , por lo que para dos partículas separadas por una distancia  $r_c$  la interacción es muy débil y se puede despreciar sin influir considerablemente en las propiedades físicas del sistema dependiendo de la precisión que se quiere lograr [47]. Sin embargo el alcance del potencial de interacción a veces importa (ver [34] y Capítulo 2).

### 3.5.2. Corrimiento del Potencial

Al introducir el potencial truncado de la sección anterior, se introduce también una discontinuidad del potencial en el radio de corte,  $r_c$ , lo que introduce una singularidad en la fuerza y produce pequeños impulsos sobre las partículas que cruzan  $r_c$  lo que afecta la conservación de energía del sistema. Esto se arregla fácilmente mediante un corrimiento del potencial para que se anule en  $r_c$ . Entonces el potencial truncado y corrido que se usa en las simulaciones queda:

$$\phi_{\text{LJ}}^{\text{final}}(r) = \begin{cases} \phi_{\text{LJ}}(r) - \phi_{\text{LJ}}(r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (3.69)$$

que se anula continuamente en  $r_c$ .

---

<sup>3</sup>Para  $10^3$  partículas, en cada paso temporal hay que evaluar del orden de  $10^6$  interacciones y con un paso temporal de 34 [fs] se hacen por lo menos  $10^6$  iteraciones lo que da un total de  $10^{12}$  operaciones que equivale a  $3,4 \times 10^{-8}$  [s]. Esto demora  $\sim 28$  horas en un computador de escritorio común.

# Capítulo 4

## Teoría de Dislocaciones y KTHNY

### 4.1. Teoría de Dislocaciones

Los defectos en un cristal son capaces de explicar algunas propiedades fundamentales de los materiales como la conductividad eléctrica y las deformaciones plásticas de los sólidos. El esfuerzo de cizalle real necesario para deformar un sólido cristalino, determinado experimentalmente, es varios ordenes de magnitud menor que el valor teórico [4]. Esto se debe a la presencia y movilidad de dislocaciones que permite un re-ordenamiento macroscópico del cristal sin tener que romper muchos enlaces atómicos a la vez. Esto hace que “fluya” el cristal y hace la diferencia entre sólidos dúctiles (*ductile*) y frágiles (*brittle*). El concepto dislocación fue desarrollado por primera vez por Vito Volterra en el año 1905 para sólidos continuos y no se relacionó con los cristales hasta la década de 1930 [48].

Una dislocación es un defecto topológico vectorial en una red cristalina que se define por su vector de Burgers correspondiente, concepto que se desarrolla en la sección siguiente.

#### 4.1.1. Vector de Burgers

Existen esencialmente dos tipos de dislocaciones: de borde (*edge*) y helicoidales (*screw*) que se muestran en la Figura 4.1.

La dislocación de borde es el borde de un semi-plano extra insertado en el cristal perfecto (parte superior de la Figura 4.1). Los átomos alrededor se acomodan pero lejos de la dislocación la red mantiene su estructura perfecta. Si se mira el circuito tomado en la parte superior



de la Figura 4.1 se ve que en la red cristalina perfecta al lado izquierdo el circuito es cerrado. Si el mismo circuito encierra una dislocación, como en el lado derecho, no es cerrado.

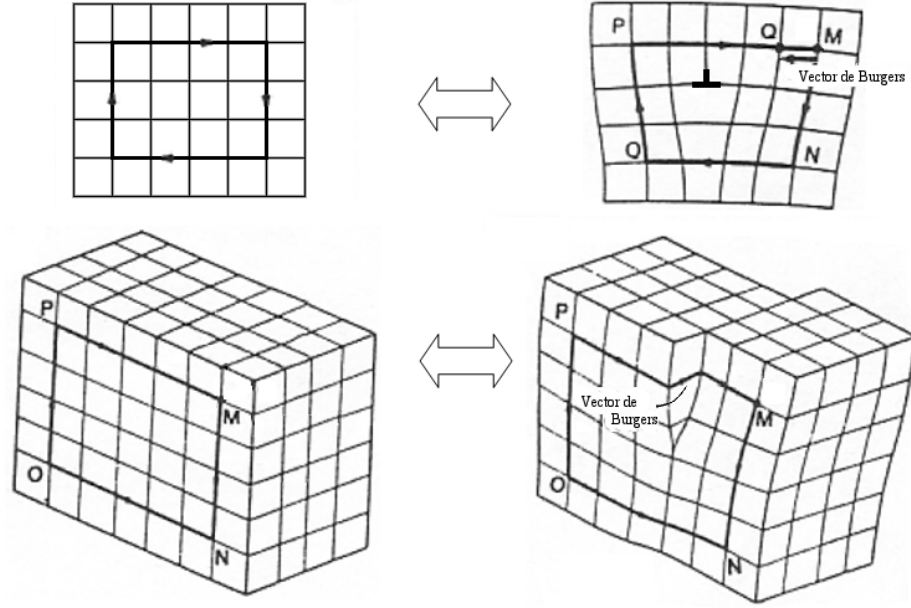


Figura 4.1: Esquema del vector de Burgers en dislocaciones de borde (*edge*) (arriba) y helicoidales (*screw*) (abajo). (Autor de la imagen: Javier Bartolomé Vílchez)

El vector que falta para cerrar el circuito, en este caso  $\vec{MQ}$ , se denomina **vector de Burgers**. Una dislocación en un cristal es una línea  $l$  con las siguientes propiedades:

- Al considerar un circuito que encierra a la dislocación  $l$ , el vector de desplazamiento elástico  $\mathbf{u}$  incrementa en un vector  $\mathbf{b}$ , el vector de Burgers, que es igual a uno de los vectores de la red cristalina:

$$\oint du_i = \int \frac{du_i}{ds} ds = -b_i \quad (4.1)$$

donde  $i = x, y, z$  las tres componentes del vector [49].

- La dirección del circuito tomado alrededor de  $l$  sigue la regla de la mano derecha con respecto a la dirección de la tangente  $\mathbf{t}$  (ver Figura 4.2).
- La línea de dislocación  $l$  es una línea de singularidades del campo elástico.

La dislocación de borde es representada por una línea  $l$  tal que los vectores  $\mathbf{t}$  y  $\mathbf{b}$  son perpendiculares. Si  $\mathbf{t}$  y  $\mathbf{b}$  son paralelos, se trata de una dislocación helicoidal (ver la parte

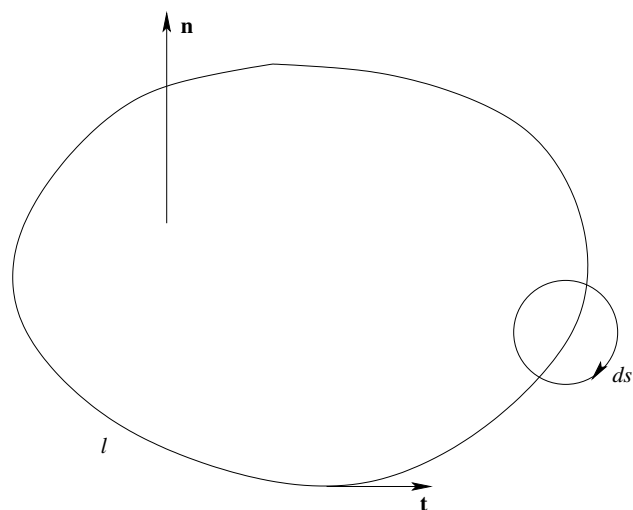


Figura 4.2: Una línea de dislocación  $l$  y un circuito  $s$  que encierra la línea.

inferior de la Figura 4.1). Si la línea de dislocación no es ni perpendicular ni paralela al vector de Burgers se trata de una dislocación mixta.

La Figura 4.3 muestra dislocaciones de borde en redes cristalinas bidimensionales. La parte izquierda es una red cuadrada y la parte derecha corresponde al caso sólido estudiado en las simulaciones de esta investigación: la red triangular o hexagonal. En los dos casos se muestra el circuito alrededor de la dislocación y lo que falta por cerrarlo es el vector de Burgers correspondiente. Notemos que en el centro de una dislocación en una red triangular existen dos partículas adyacentes cuyos números de vecinos son cinco y siete. Este hecho permite identificar las dislocaciones sabiendo el número de vecinos de cada partícula.

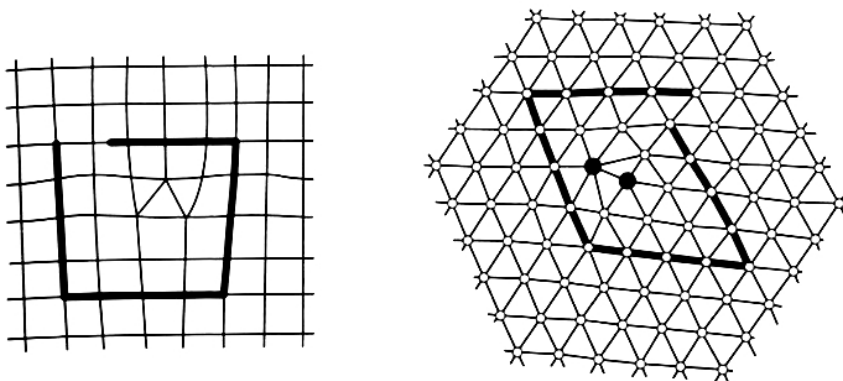


Figura 4.3: La figura muestra de izquierda a derecha: una dislocación en una red cuadrada y una dislocación en una red triangular (figura original: [1]).

## 4.2. Teoría KTHNY

Como se dijo anteriormente (Capítulo 1), el ordenamiento de un sistema de partículas se puede caracterizar mediante dos tipos de orden: traslacional y orientacional. Orden traslacional significa que partiendo de una partícula cualquiera, si se avanza grandes distancias por caminos compuestos por pasos bien definidos se llegará a otra partícula. Orden orientacional significa que si se miran dos partículas muy separadas sus vecinos estarán orientados de la misma manera respecto a un eje fijo.

Las transiciones de fase en dos dimensiones son interesantes ya que los cristales bidimensionales carecen del orden traslacional de largo alcance típico presente en los sistemas tridimensionales [17] a temperaturas bajas. Estos sólidos poseen orden traslacional de cuasi largo alcance, y correlaciones entre los ángulos entre átomos vecinos, es decir, orden orientacional de largo alcance.

La teoría KTHNY (siglas que representan los apellidos de sus creadores Kosterlitz, Thouless, Halperin, Nelson y Young [5–7]) describe la fusión en sistemas bidimensionales mediante el desligamiento de dislocaciones y la ruptura del orden orientacional. De esta manera, la fusión ocurre en dos pasos. Primero transita de la fase sólida a la fase hexática, que posee orden orientacional de corto alcance (la función de correlación orientacional decae como una potencia) y no posee orden traslacional (la función de correlación traslacional decae exponencialmente). Luego, a una temperatura mayor, transita de hexático a líquido, es decir, pierde el orden orientacional. La teoría dice que estas transiciones ocurren continuamente, es decir, son de segundo orden.

Para medir el orden traslacional resulta útil introducir la función de correlación traslacional, también conocida como la función de correlación de pares,  $g(r)$  que representa la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia  $r$  sabiendo que hay una en el origen [22]:

$$g(r) = \frac{V}{2\pi r N^2} \left\langle \sum_{l=1}^N \sum_{m \neq l} \delta(r - r_{lm}) \right\rangle \quad (4.2)$$

También se introduce la función de correlación orientacional,  $g_6(r)$

$$g_6(r) = \langle \Phi_6(\mathbf{r}) \Phi_6^*(\mathbf{0}) \rangle \quad (4.3)$$

$$\Phi_6(\mathbf{r}) = \frac{1}{n_v} \sum_m^{n_v} e^{6i\theta_{lm}(\mathbf{r}_v)} \quad (4.4)$$

donde  $\theta$  es el ángulo de enlace entre las partículas  $l$  y  $m$  y la suma es sobre los seis primeros vecinos en dos dimensiones (número de vecinos en una red triangular,  $n_v = 6$  y  $\mathbf{r}_v$  es el vector que une la partícula con sus vecinos). Esta función mide la correlación entre la orientación de los átomos con sus vecinos. La teoría KTHNY predice que  $g_6(r)$  decae algebraicamente en la fase hexática:

$$g_6(r) \sim r^{-\eta_6} \quad (4.5)$$

con  $\eta_6 < 1/4$ .

La teoría KTHNY también predice el comportamiento de las constantes elásticas durante la fusión. Al transitar de la fase sólida a la fase hexática se pierde la capacidad de soportar esfuerzos de cizalle dada la gran cantidad de dislocaciones libres en el sistema. Si se define la siguiente combinación de las constantes elásticas de Lamé<sup>1</sup>:

$$K = \frac{4\mu(\mu + \lambda)}{2\mu + \lambda} \quad (4.6)$$

que tiene unidades de  $k_B T / b^2$  donde  $b$  es el parámetro de red del sistema. La teoría dice que

$$\lim_{T \rightarrow T_c^-} K = 16\pi \left[ \frac{k_B T}{b^2} \right] \quad (4.7)$$

y  $K = 0$  para  $T > T_c$  donde  $T_c$  es la temperatura de transición sólido-hexático. Se resume la teoría KTHNY en la Tabla 4.1.

---

<sup>1</sup> $\lambda$  y  $\mu$  donde  $\mu$  es el módulo de cizalle (*shear modulus*) y  $\lambda$  representa la energía asociada al cambio de volumen producido por la deformación de un cuerpo para materiales homogéneos e isotrópicos.

	Sólido	Hexático	Líquido
Dislocaciones	Ligados en pares	Libres	Libres
Disclinaciones	Ligados en cuartetos	Ligados en pares	Libres
Correlación traslacional	Cuasi largo alcance	Corto alcance	Corto alcance
Correlación orientacional	Largo alcance	Cuasi largo alcance	Corto alcance
Constante elástica $K = \frac{4\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda}$	Finita, $\neq 0$	0	0
Constante de Frank $K_A$	$\infty$	Finita, $\neq 0$	0

Tabla 4.1: Resumen de la teoría KTHNY. Donde  $K \rightarrow 16\pi$  en la transición sólido-hexático y  $K_A \rightarrow 72/\pi$  en la transición hexático-líquido [3].

# Capítulo 5

## Metodología para el Cálculo Numérico

En este capítulo se presentan los parámetros usados para las simulaciones de dinámica molecular, se describen los procedimientos utilizados para calcular la entalpía (que equivale a la suma de la energía cinética y potencial de las partículas ya que se trabaja a presión cero) en función de la temperatura, las constantes elásticas, el salto en la entalpía en función de la temperatura y se ilustra la construcción de Voronoi.

Para simular los sistemas de interés se ha utilizado un programa paralelo de dinámica molecular escrito por Marcos Sotomayor [21] cuyos detalles están en el Apéndice A. Este código emplea MPI y los cálculos se realizaron en un cluster<sup>1</sup> usando 12 núcleos Pentium<sup>®</sup> IV de 1,7 [GHz] con una memoria RAM de 386 [MB] cada uno y en una estación de trabajo Dell<sup>®</sup> usando 8 núcleos Xeon<sup>®</sup> de 3,2 [GHz] y 16 [Gb] de memoria RAM en total.

### 5.1. Parámetros

En la Tabla 5.1 se muestran los parámetros del potencial Lennard-Jones para emular el potencial empírico de cristales de helio, neón, argón, criptón y xenón. Se sabe que hay una buena concordancia para los gases nobles [4]. En las simulaciones hechas para esta tesis se usaron los parámetros correspondientes a argón en 3D.

En sistemas de un solo tipo de partícula conviene usar unidades reducidas donde los parámetros del potencial, la constante de Boltzmann y la masa de una partícula valen uno:  $\sigma = \epsilon = k_B = m_i = 1$ . Estas unidades se han usado en los gráficos y resultados de esta

---

<sup>1</sup>CIMAT. <http://www.cimat.cl>.

Gas Noble	$\epsilon$ [eV]	$\sigma$ [Å]
He	0,00086	2,56
Ne	0,00310	2,74
Ar	0,01040	3,40
Kr	0,01400	3,65
Xe	0,02000	3,98

Tabla 5.1: Parámetros del potencial de Lennard-Jones para distintos elementos [4].

	Símbolo	Expresión
Temperatura	$T^*$	$k_B T / \epsilon$
Energía	$E^*$	$E / \epsilon$
Presión	$P^*$	$P \sigma^3 / \epsilon$
Tiempo	$t^*$	$t \sqrt{\epsilon / m \sigma^2}$

Tabla 5.2: Unidades reducidas del sistema estudiado.

investigación y se resumen en la Tabla 5.2. Al usar un potencial de a pares simple, como el de Lennard-Jones, las cantidades quedan expresadas en términos de unos pocos parámetros [22].

La convención más usada es usar un asterisco para diferenciar las unidades reducidas de las unidades normales (que son por ejemplo: MKS, CGS o una mezcla). Como se mencionó anteriormente, en esta investigación se usaron los parámetros de argón en 3D por lo que la unidad de temperatura es 120,6 [°K], la unidad de energía 0,0104 [eV], una iteración en el tiempo 34 [fs] ( $\Delta t$  definido en la sección A.1), la unidad de presión 42 [MPa] y la unidad de longitud 3,4 [Å].

Los parámetros de las simulaciones son los de Chen *et al* [20, 21] pero a presión nula [23]. Se resumen los parámetros en la Tabla 5.3.

	Símbolo	Valor en unidades reducidas
Número de partículas	$N$	36 864
Presión externa	$P$	0
Frecuencia de termostato	$\omega_p$	80
Frecuencia de barostato	$\omega_b$	0,1
Radio de corte del potencial	$r_c$	4,0
Radio de la lista de vecinos	$r_l$	5,9
Número de iteraciones	$n$	hasta $1,7 \times 10^7$
Paso temporal	$dt$	0,0005
Número de celdas	$M^2$	$24 \times 24$

Tabla 5.3: Parámetros usados en las simulaciones de dinámica molecular.

Las frecuencias del termostato y barostato no influyen en los promedios calculados pero pueden introducir fluctuaciones en el sistema. Se eligieron entonces tal que se asegura numéricamente la conservación de ciertas cantidades como el momento total y la cantidad conservada (3.59).

### 5.1.1. Condiciones Iniciales

Se utilizaron tres tipos de condición inicial para las simulaciones realizadas. En algunos casos esto sirve para realizar las simulaciones en menos tiempo, partiendo de una configuración más cerca del equilibrio y también para corroborar que la elección de las condiciones iniciales no influye en los promedios calculados. El primer tipo consiste en tomar una red triangular perfecta, desplazar los átomos aleatoriamente una distancia del orden de 0,05 [unidades reducidas] y asignar las velocidades según una distribución gaussiana consistente con la temperatura del sistema. El parámetro de red se elige a partir del volumen de una simulación anterior a una temperatura levemente menor [23].

El segundo tipo de condición inicial es la configuración (todas las variables del sistema extendido) de una simulación anterior (en equilibrio o “termalizada”) a una temperatura muy parecida, ya sea mayor o menor.

El tercer y último tipo de condición inicial que se usó es una mezcla de los dos anteriores, es decir, sólo las posiciones de los átomos de una simulación anterior y asignar las velocidades según el primer tipo (distribución gaussiana).

## 5.2. Entalpía

La entalpía se define como  $H = E + pV$  donde  $E$  es la energía del sistema,  $p$  la presión y  $V$  el volumen. En los sistemas estudiados en esta tesis  $E$  corresponde a la energía cinética más la energía potencial de las partículas y la presión es nula por lo que  $H = E$ .

Se estudia la entalpía en función de la temperatura ya que para un proceso isobárico el cambio en la entalpía es proporcional al cambio en la entropía. Siendo más preciso,  $dH =$



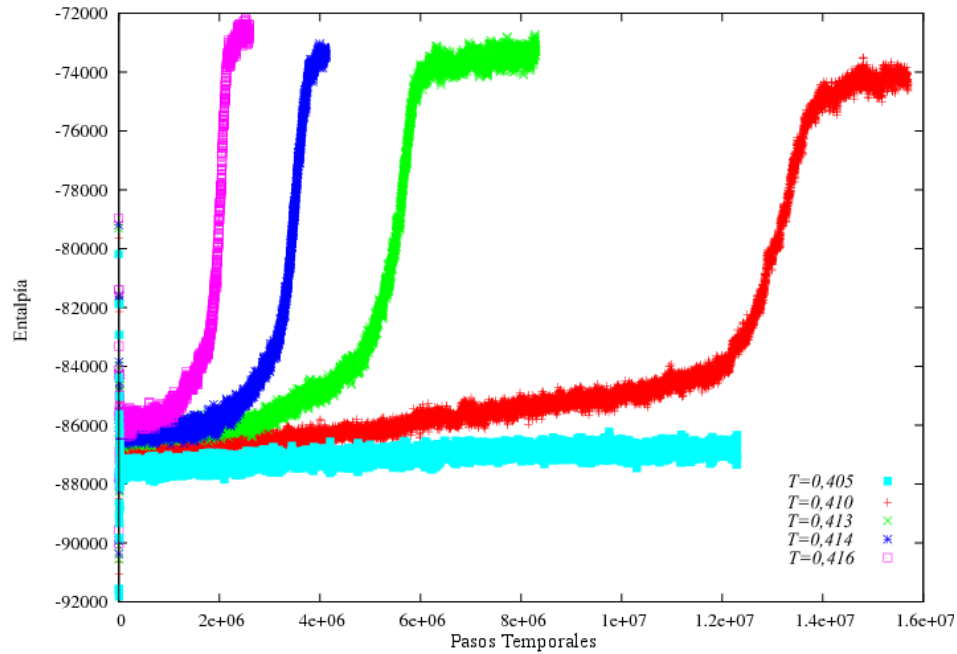


Figura 5.1: Entalpía en función del número de iteraciones para distintas temperaturas.

$TdS$  ( $H$  entalpía,  $T$  temperatura y  $S$  entropía) por lo que  $dH$  representa el calor latente en una transición de primer orden. En este caso tanto la entalpía como la entropía serían discontinuas y si la transición es de segundo orden serían continuas. La evolución temporal de la entalpía para varias temperaturas (sólido y líquido) se muestra en la Figura 5.1. La única temperatura a la cual el sistema se encuentra en la fase sólida es  $T = 0,405$ . Para el resto de las temperaturas el estado final se encuentra en la fase líquida.

Para  $T = 0,405$  (sólido) la entalpía mantiene un valor constante (dentro de las fluctuaciones permitidas) y sólo es necesario desechar los primeros datos para tomar mediciones de equilibrio. Si se miran las temperaturas mayores, correspondientes a líquido, vemos que como la condición inicial es del primer tipo, es decir, una red casi perfecta, el sistema parte lejos del equilibrio y éste llega, en el caso extremo de  $T = 0,416$ , recién a los  $\approx 1,4 \times 10^7$  iteraciones. Luego de “saltar” a su nuevo valor de equilibrio se mantiene constante la entalpía y se puede decir que llegamos al equilibrio dentro de lo que permiten determinar las simulaciones realizadas.

Cuando se calcula el valor de la entalpía del sistema para una temperatura dada, eso significa tomar el promedio aritmético de los valores de la entalpía en el tiempo, cuidando que el sistema haya alcanzado el equilibrio.

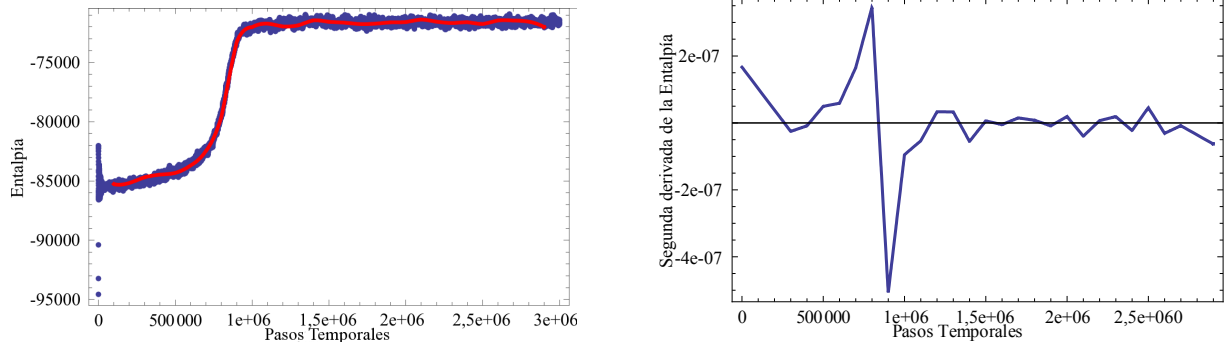


Figura 5.2: Ilustración del método para ubicar el salto en la entalpía. A la izquierda la evolución de la entalpía del sistema. La curva roja es una función suave que pasa por algunos de los puntos. A la derecha tenemos su curvatura, es decir, su segunda derivada con respecto al numero de iteraciones.

### 5.3. Salto en la Entalpía

Como vimos en la sección anterior, para las temperaturas correspondientes a la fase líquida, la entalpía salta si se toman condiciones iniciales de red casi perfecta: es una condición inicial lejos del equilibrio para los sistemas en la fase líquida que tienen una estructura atómica desordenada.

Es con esto en mente que se desarrolló un mecanismo para cuantificar este salto en la entalpía para analizar el tiempo que se demora el sistema en equilibrarse en función de la temperatura. Primero se calcula una función que pasa por algunos puntos del gráfico de la entalpía en función de las iteraciones (cada 200000 iteraciones por ejemplo). Para esta tarea se usa el programa Mathematica<sup>©</sup> y la función *Interpolate*. Luego se puede trabajar directamente con esta función (línea roja en la parte izquierda de la Figura 5.2) en Mathematica<sup>©</sup> y derivarla dos veces para determinar la curvatura. Esto se hace porque el salto de la entalpía es un cambio en la curvatura de la entalpía con respecto al tiempo. La parte derecha de la Figura 5.2 es el gráfico de la segunda derivada mencionada anteriormente. El salto se ubica en la iteración  $t_{\max} + (t_{\min} - t_{\max})/2$ . Con este método se ha logrado cuantificar el tiempo que demora el sistema en llegar al equilibrio.

## 5.4. Cálculo de las Constantes Elásticas

En esta sección se explica la fórmula de fluctuación de la caja de simulación usado para calcular las constantes elásticas. Este método fue desarrollado por Ray [24] y luego Ray y Rahman [25]. Esta fórmula permite relacionar las fluctuaciones en la energía cinética y la deformación (*strain*) con el tensor de constantes elásticas, calor específico y el tensor de expansión térmica; pueden ser usadas para calcular estas cantidades en simulaciones de dinámica molecular de sólidos [24]. A continuación se describe los fundamentos de esta teoría.

El tensor  $\vec{\mathbf{h}}$  está definido como el tensor cuyas columnas son los vectores que delimitan la celda de simulación. En tres dimensiones es de  $3 \times 3$  como en la ecuación (5.1). La transformación entre la celda unitaria y la celda de simulación deformada está representada esquemáticamente en la Figura 5.3 donde  $V = \det \vec{\mathbf{h}}$  es el volumen del sistema.

$$\vec{\mathbf{h}} = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

Un punto en  $\mathbf{s}$  en la celda unitaria representa un punto  $\mathbf{r}$  en la celda real deformada (ver Figura 5.3).

Un cuerpo sólido se deforma bajo la acción de fuerzas externas, es decir, cambia en forma y volumen. Esta deformación se describe matemáticamente a través del vector desplazamiento  $\mathbf{u}$ :

$$\mathbf{u} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_R \quad (5.2)$$

donde  $\mathbf{r}_R$  es una posición de referencia. Se define también  $\vec{\mathbf{h}}_R$  como el tensor que tiene como columnas los vectores que delimitan la celda de referencia (ver Figura 5.3) tal que

$$\mathbf{s} = \vec{\mathbf{h}}_R^{-1} \mathbf{r}_R \quad (5.3)$$

y el vector de desplazamiento queda

$$\mathbf{u} = \vec{\mathbf{h}} \vec{\mathbf{h}}_R^{-1} \mathbf{r}_R - \mathbf{r}_R. \quad (5.4)$$

El tensor de deformaciones se define, en términos del desplazamiento, como [50]

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} + \frac{\partial u_l}{\partial r_i} \frac{\partial u_l}{\partial r_j} \right). \quad (5.5)$$

Las constantes elásticas de un sólido miden su respuesta a deformaciones externas. Si  $\vec{\sigma}$  es el tensor de esfuerzos y  $\vec{\epsilon}$  la deformación que resulta, para un sistema a tensión constante se define:

$$S_{ijkl} = \left. \frac{\partial \langle \epsilon_{ij} \rangle}{\partial \sigma_{kl}} \right|_{\sigma_{kl} = \sigma_{kl}^0} \quad (5.6)$$

donde  $S_{ijkl} = C_{ijkl}^{-1}$  es el inverso del tensor de constantes elásticas y  $\sigma_{kl}$  es la componente  $kl$  del tensor de esfuerzos. Para calcular  $S_{ijkl}$  se debe expresar la energía elástica explícitamente en función de los tensores de deformaciones y esfuerzos,  $\epsilon_{ij}$  y  $\sigma_{ij}$  respectivamente. Se puede escribir esta contribución como  $-\sigma_{ij}\epsilon_{ij}V_R$  [23] donde  $V_R$  es el volumen de referencia<sup>2</sup>.

Cuando el sólido está sometido a una tensión externa  $\sigma_{ij}$  la función partición es  $Z = \int d\Gamma z e^{-\beta \sigma_{lm} \epsilon_{lm} V_R}$  donde  $z$  representa las contribuciones de otros grados de libertad sobre  $Z$  y  $d\Gamma$  es el elemento de volumen en el espacio de fase. Entonces el promedio es

$$\langle \epsilon_{ij} \rangle = \frac{\int d\Gamma z e^{-\beta \sigma_{lm} \epsilon_{lm} V_R} \epsilon_{ij}}{\int d\Gamma z e^{-\beta \sigma_{lm} \epsilon_{lm} V_R}} \quad (5.7)$$

y un cálculo simple muestra que:

$$\frac{\partial \langle \epsilon_{ij} \rangle}{\partial \sigma_{kl}} = \beta V_R (\langle \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \rangle - \langle \epsilon_{ij} \rangle \langle \epsilon_{kl} \rangle) \quad (5.8)$$

por lo que, usando (5.6)

$$S_{ijkl} = \beta V_R (\langle \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \rangle - \langle \epsilon_{ij} \rangle \langle \epsilon_{kl} \rangle) \quad (5.9)$$

que es una relación entre el tensor de constantes elásticas y el tensor de deformaciones.

Ahora se quiere encontrar  $\epsilon_{ij}$  en términos de las fluctuaciones del tamaño y la forma de

---

<sup>2</sup>Se toma como estado de referencia, ya sea para el volumen y/o la forma de la celda, el promedio sobre toda la simulación (en equilibrio) o los valores de un estado no deformado. En esta investigación se usa la primera opción: el promedio sobre toda la simulación dado que es fácil de calcular una vez terminada la simulación

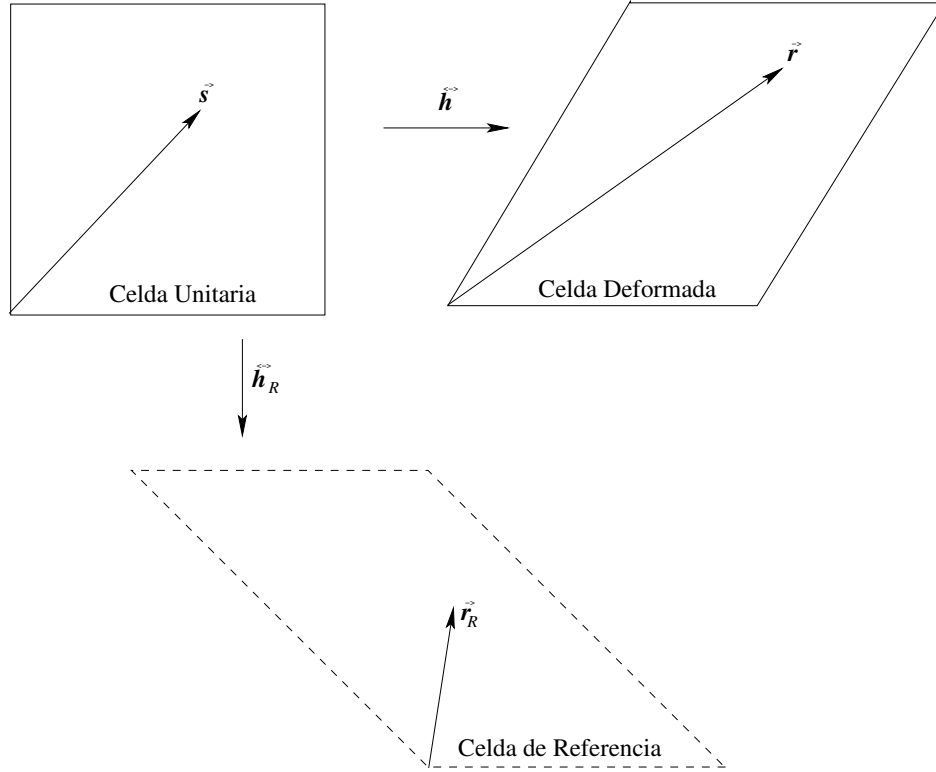


Figura 5.3: Celda unitaria, deformación del cristal determinada por el tensor de la ecuación (5.1) (corresponde al estado instantáneo del sistema) y la celda de referencia.

la caja de simulación en dos dimensiones. Se puede escribir cualquier vector posición como

$$\mathbf{r} = \vec{\mathbf{h}}\mathbf{s} \quad (5.10)$$

Tal como se ve en la Figura 5.3, el vector  $\mathbf{s}$  corresponde a una posición virtual en una caja cuadrada de volumen constante unitario y la caja real de simulación es la celda deformada. El tensor de deformaciones se puede expresar como (5.5) para desplazamientos no necesariamente pequeños [50]. Sustituyendo (5.4) en (5.5) tenemos una expresión para el tensor de deformaciones

$$\vec{\epsilon} = \frac{1}{2} \left[ (\vec{\mathbf{h}}_R^{-1})^t \vec{\mathbf{h}}^t \vec{\mathbf{h}} \vec{\mathbf{h}}_R^{-1} - \vec{\mathbf{I}} \right] \quad (5.11)$$

donde se relaciona directamente con la caja de simulación  $\vec{\mathbf{h}}$  y  $\vec{\mathbf{I}}$  es la matriz identidad. Ahora se puede relacionar el tensor inverso de constantes elásticas con las constantes de Lamé. Para un medio isótropo se tiene

$$S_{ijkl} = \frac{1}{4\mu} \left( \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \frac{\lambda}{\lambda + \mu} \delta_{ij}\delta_{kl} \right) \quad (5.12)$$

por lo que la constante  $K$  de la teoría KTHNY (definida en la sección 4.2, ecuación (4.6)), que representa el acoplamiento entre dislocaciones de borde, se puede expresar como

$$K = \frac{4\mu(\lambda + \mu)}{2\mu + \lambda} \quad (5.13)$$

$$= \frac{1}{S_{0000}} \quad (5.14)$$

$$= \frac{1}{S_{1111}} \quad (5.15)$$

$$= \frac{1}{S_{0011} + 2S_{0101}} \quad (5.16)$$

que son definiciones equivalentes y

$$\lim_{T \rightarrow T_c^-} K = 16\pi \frac{k_B T_c}{b^2} \quad (5.17)$$

al acercarse a la temperatura de transición,  $T_c$ , a la cual se produce la transición sólido-hexático y es cero para  $T > T_c$ . Cabe destacar que  $K \propto \mu$  por lo que  $K = 0$  ocurre cuando el material pierde la capacidad de soportar esfuerzos de cizalle, es decir, fluye.

Se puede entonces calcular la constante  $K$  a partir de los resultados de las simulaciones mediante el procedimiento descrito en esta sección. Conviene introducir las tres definiciones equivalentes de la **constante de acoplamiento renormalizada** que se usan más adelante para comparar los resultados de esta investigación con las predicciones teóricas de KTHNY:

$$K_1 = 16\pi S_{0000} \frac{k_B T}{b^2} \quad (5.18)$$

$$K_2 = 16\pi S_{1111} \frac{k_B T}{b^2} \quad (5.19)$$

$$K_3 = 16\pi (S_{0011} + 2S_{0101}) \frac{k_B T}{b^2}. \quad (5.20)$$

Estas tres definiciones equivalentes deben ser consistentes y acercarse a la unidad al alcanzar la transición sólido-líquido desde la fase sólida, según la teoría.

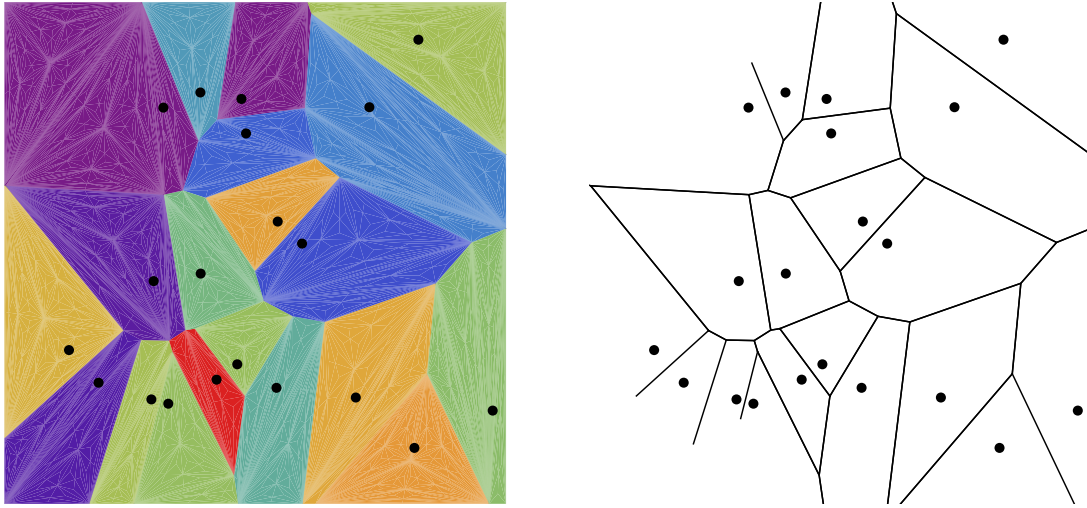


Figura 5.4: Diagrama de Voronoi de un conjunto de puntos.

## 5.5. Diagramas de Voronoi

Un diagrama de Voronoi [26] es una construcción geométrica a partir de un conjunto de puntos en dos dimensiones. A cada punto le corresponde un polígono tal que la región contenida por éste queda más cerca de ese punto que de cualquier otro. La Figura 5.4 corresponde a dos representaciones del diagrama de Voronoi de puntos aleatoriamente ubicados realizado en Mathematica<sup>©</sup>.

Un diagrama de Voronoi llena todo el espacio y el número de lados corresponde al número de coordinación (de vecinos) de cada partícula del sistema. En una red triangular perfecta cada átomo tiene seis vecinos y los polígonos de Voronoi son hexágonos regulares. Se puede medir la cantidad de defectos en este sistema, contando cada átomo que no tiene seis vecinos. Las dislocaciones se representan a través de un par de átomos vecinos con número de coordinación cinco y siete como en la parte derecha de la Figura 4.3, los átomos representados por círculos negros y un par de dislocaciones corresponde a un cuarteto 5-7-5-7 [22]. Los diagramas de Voronoi realizados durante esta investigación se realizaron con el programa Matlab<sup>©</sup>.

Los diagramas de Voronoi sirven para identificar los distintos tipos de defectos, ya sea dislocaciones, pares de dislocaciones o disclinaciones. De esta manera se podrá analizar el comportamiento de los defectos a distintas temperaturas y compararlo con las predicciones teóricas de KTHNY.

# Capítulo 6

## Resultados

Los resultados expuestos en este capítulo provienen de simulaciones de dinámica molecular descritas anteriormente con los parámetros de la sección 5.1.

### 6.1. Entalpía en función de la Temperatura

La Figura 6.1 muestra un gráfico de la entalpía en función de las iteraciones para distintas temperaturas partiendo de la condición inicial del primer tipo, es decir, la red triangular casi-perfecta.

Para la temperatura menor,  $T = 0,405$  (sólido), el sistema parte en una condición inicial cerca del equilibrio y se observa que la entalpía se mantiene cerca de su valor inicial, fluctuando alrededor de un valor constante. Para las temperaturas mayores, correspondientes a sistemas en la fase líquida, se observa que el sistema se demora en equilibrarse y la entalpía sube hasta llegar a  $\approx -72500$ . Al subir la temperatura el tiempo que demora en llegar al equilibrio es cada vez menor.

La Figura 6.2 muestra el mismo gráfico con la diferencia que se parte del segundo tipo de condición inicial, es decir, posiciones aleatorias y velocidades gaussianas. Se observa lo mismo que en la figura anterior pero como en este caso la condición inicial es desordenada, el líquido se equilibra más rápidamente, siguiendo la misma tendencia al subir la temperatura.

Se calculó la entalpía según el método descrito en la sección 5.2 donde el error se estimó considerando el método descrito en el apéndice B. Los resultados de este cálculo se muestran, para un rango de temperaturas cercanas a la transición de fase, en la Figura 6.3.



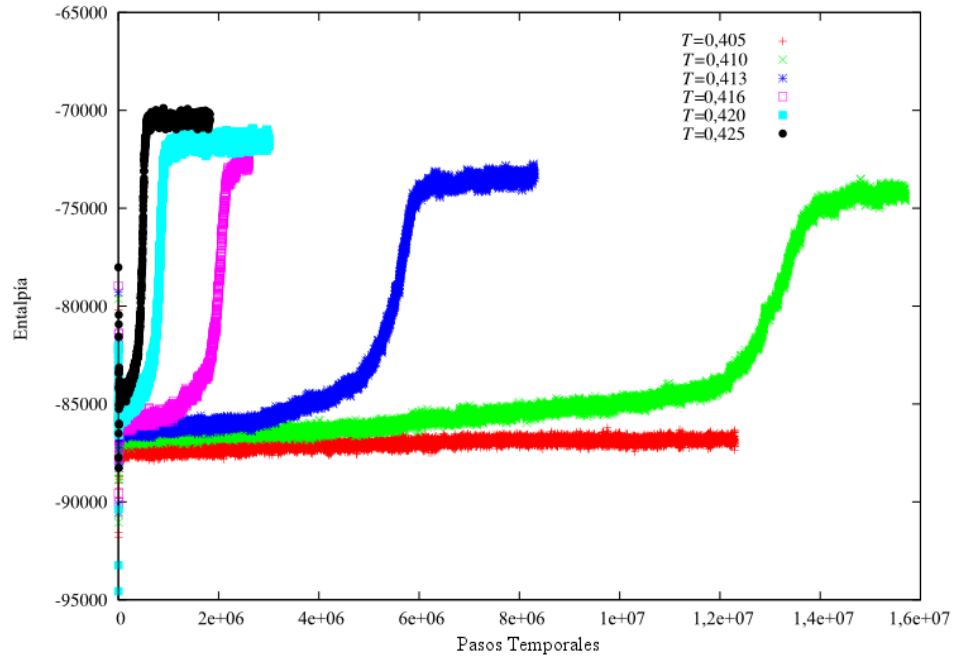


Figura 6.1: Entalpía en función del tiempo (iteraciones) para distintas temperaturas a partir de las condiciones iniciales del primer tipo.

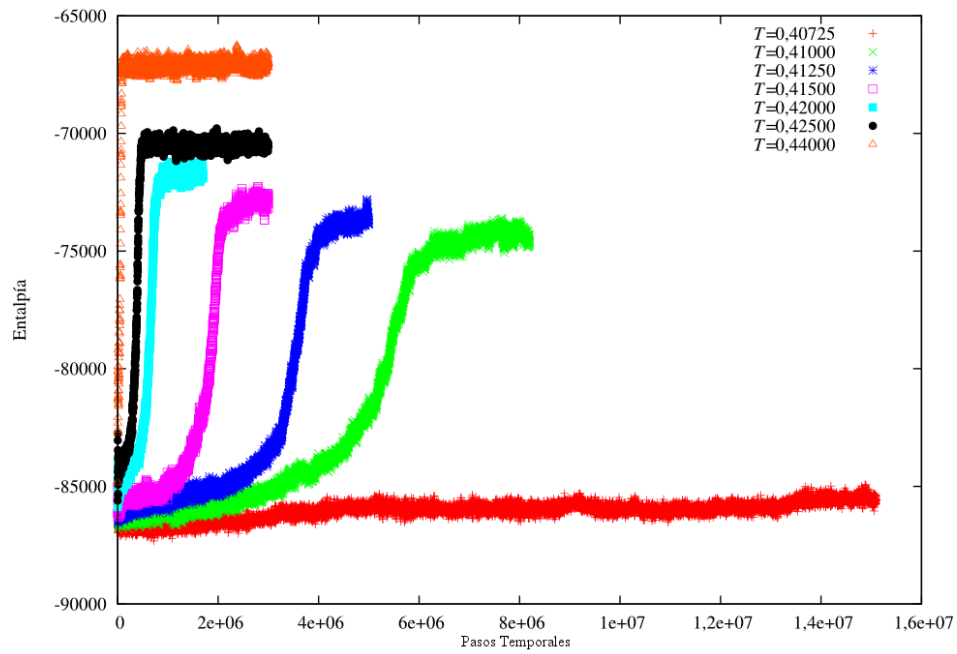


Figura 6.2: Entalpía en función del tiempo (iteraciones) para distintas temperaturas a partir de las condiciones iniciales del segundo tipo.

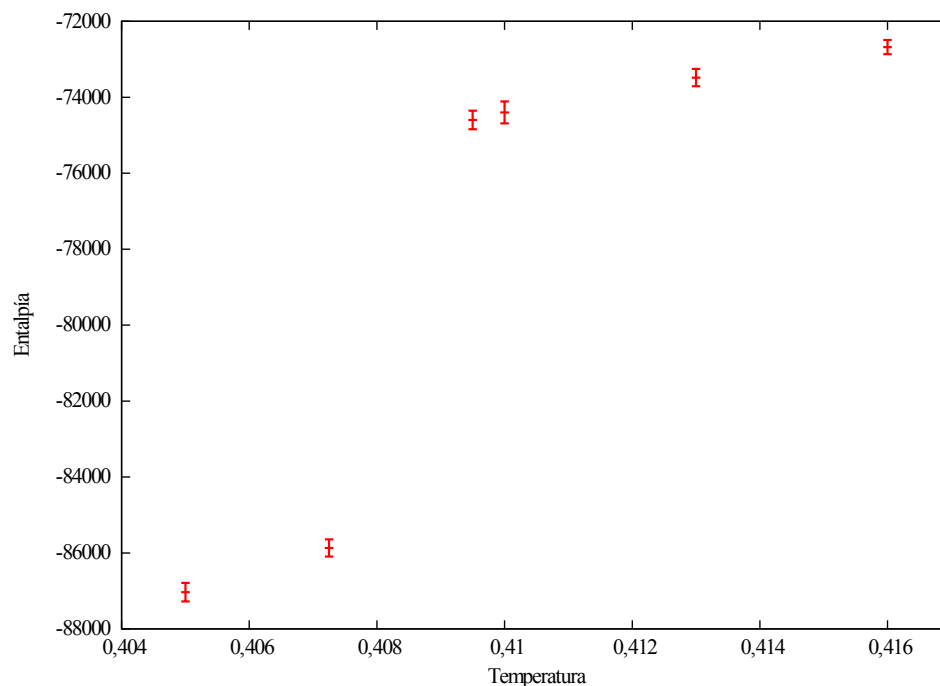


Figura 6.3: Entalpía en función de la temperatura. Las barras de error se calculan según el método descrito en el Apéndice B.

Se usaron las funciones de correlación traslacional (función distribución de pares) y orientacional, (4.2) y (4.3) respectivamente, para determinar si el sistema se encuentra en la fase sólida o líquida. Los gráficos de estas funciones se muestran en las Figuras 6.4 y 6.5. En la fase sólida, la distribución de pares,  $g(r)$ , se mantiene periódica para distancias grandes y la correlación orientacional  $g_6(r)$  decae algebraicamente. En la fase líquida las oscilaciones periódicas de  $g(r)$  se reducen rápidamente para distancias cortas y la función se acerca a la unidad, indicando la misma probabilidad de encontrar una partícula en cualquier lugar, es decir, no existe orden traslacional. En el caso líquido  $g_6(r)$  decae exponencialmente indicando que tampoco existe orden orientacional.

A partir de estos datos podemos deducir que hay una transición sólido-líquido a una temperatura  $T_c = 0,408 \pm 0,001$ , diciendo que queda en la mitad entre el sólido de mayor temperatura y el líquido de menor temperatura y asignando el error igual a la mitad de la diferencia entre éstas.

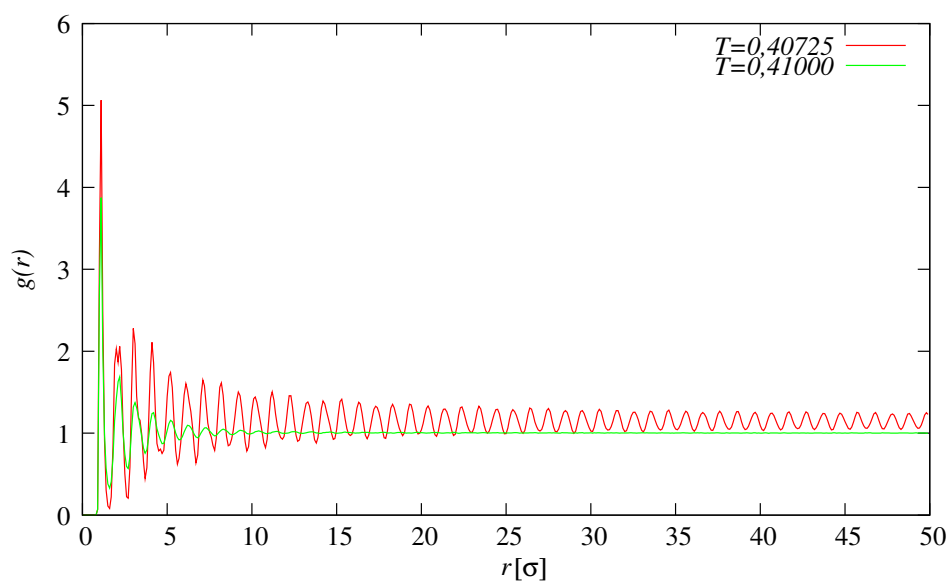


Figura 6.4: Función distribución de pares definido en (4.2) para  $T = 0,40725$  (sólido) y  $T = 0,41$  (líquido).

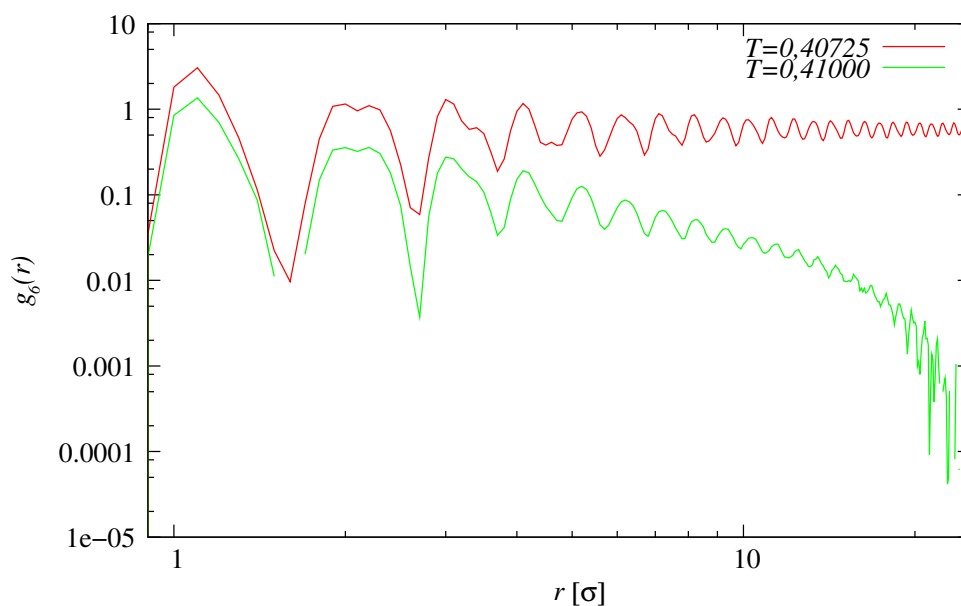


Figura 6.5: Función de correlación orientacional definido en (4.3) para  $T = 0,40725$  (sólido) y  $T = 0,41$  (líquido).

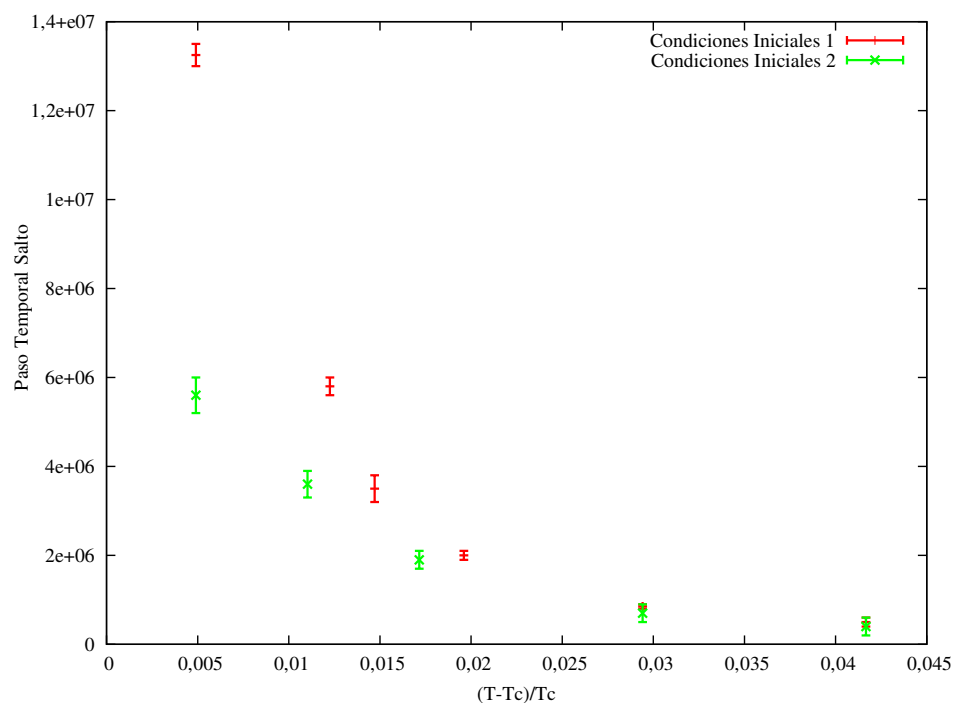


Figura 6.6: Iteración en que la entalpía salta en función de la temperatura para ambas condiciones iniciales.

## 6.2. Salto de la Entalpía en función de la Temperatura

Se usó el método descrito en la sección 5.3 para calcular la iteración en que la entalpía salta. Se usaron las dos condiciones iniciales, es decir, la red casi perfecta y la red desordenada. Las barras de error se calcularon mediante el proceso descrito en el apéndice B. Se resumen los resultados en el gráfico de la Figura 6.6.

Se realizó este procedimiento con el fin de cuantificar el tiempo que demora el sistema en llegar al equilibrio. Se puede concluir que mientras más cerca a la temperatura de transición, más se demora en equilibrarse y además la pendiente es cada vez mayor (Figura 6.6). Además, el equilibrio llega antes para los sistemas que parten del segundo tipo de condiciones iniciales, al tratarse de posiciones desordenadas que se acomodan mejor a la estructura líquida.

Con el fin de identificar alguna tendencia del tiempo que demora el sistema en equilibrarse, en función de la temperatura, se ha realizado la misma gráfica que en la Figura 6.6 pero con escala logarítmica en los dos ejes (loglog) en Figura 6.7.

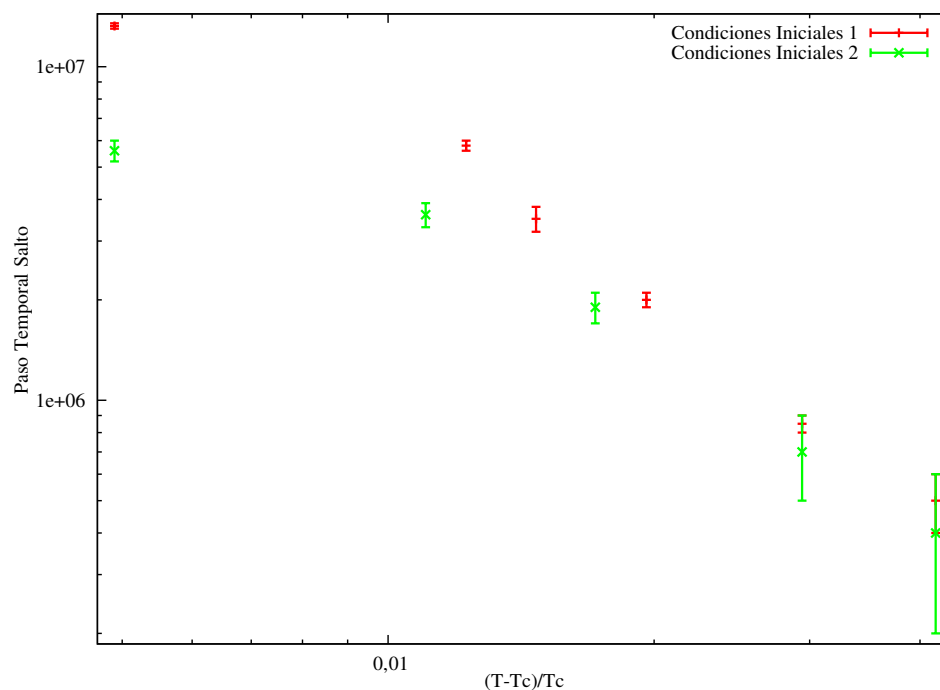


Figura 6.7: Iteración en que la entalpía salta en función de la temperatura para ambas condiciones iniciales, escala logarítmica (loglog).

### 6.3. Constante Elástica $K$ en función de la Temperatura

Se calculó la constante elástica  $K$  mediante la fórmula de fluctuación [24, 25] y se usaron las tres definiciones (ver sección 5.4, ecuaciones (5.18)-(5.19)) para asegurar su equivalencia y así corroborar que los cálculos se hicieron de manera correcta. Las incertezas se calcularon según un análisis de bloques descrito en el apéndice B.

Se aprecia la equivalencia entre las tres definiciones y la tendencia de éstas a acercarse al valor predicho por la teoría (1 en el caso de  $K$  renormalizado) aunque la incerteza (calculada según el apéndice B) es muy grande, llegando a 40 % en el peor de los casos. Esto es una mejora con respecto a los cálculos de Poblete [23] que muestran un gran error justo antes de la transición de fase (> 50 % en el peor de los casos).

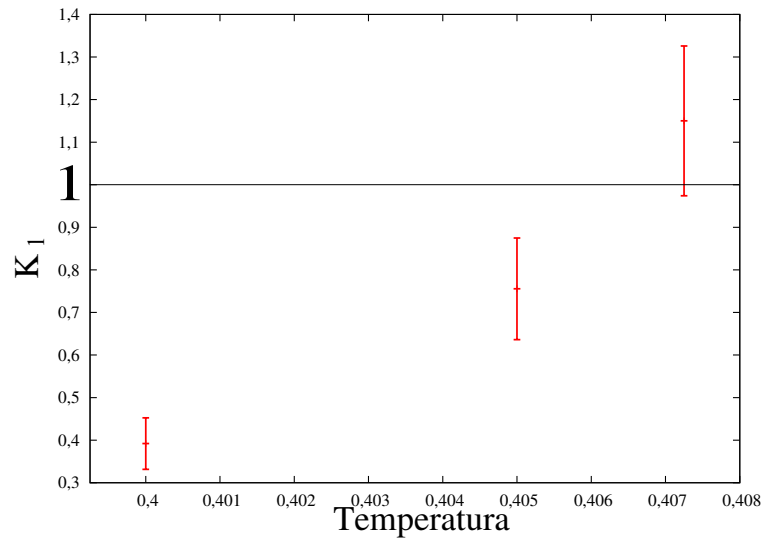


Figura 6.8: Constante  $K$  renormalizada en función de la temperatura. Primera definición,  $K_1$  de la ecuación (5.18).

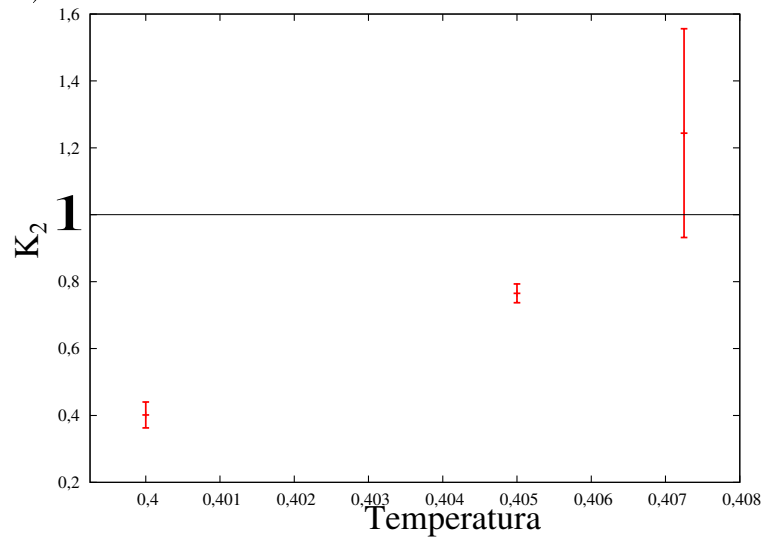


Figura 6.9: Constante  $K$  renormalizada en función de la temperatura. Segunda definición,  $K_2$  de la ecuación (5.19).

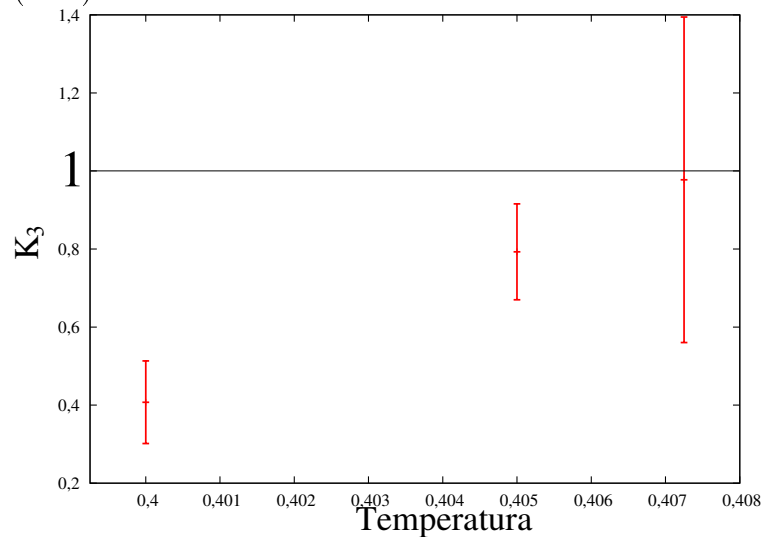


Figura 6.10: Constante  $K$  renormalizada en función de la temperatura. Tercera definición,  $K_3$  de la ecuación (5.20).

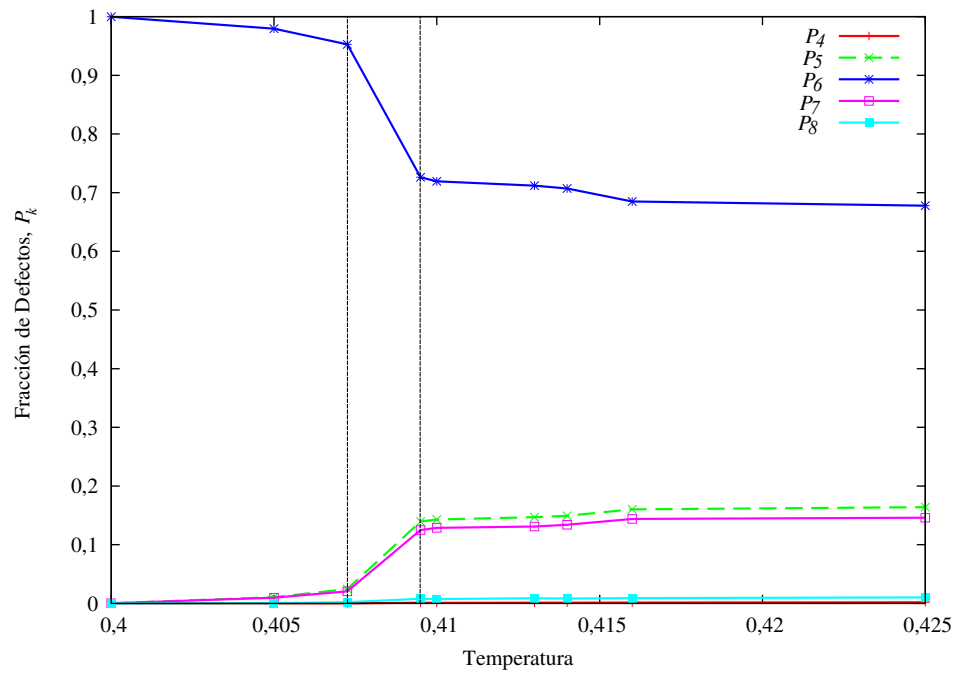


Figura 6.11: Fracción de defectos en función de la temperatura. La región acotada por las líneas verticales punteadas es donde ocurre la transición de fase.

## 6.4. Análisis de Defectos mediante Diagramas de Voronoi

### 6.4.1. Fracción de Defectos en función de la Temperatura

Se calculó la fracción de defectos (partículas con número de vecinos distinto a seis) para configuraciones a distintas temperaturas. El número de vecinos se calculó mediante diagramas de Voronoi como el de la Figura 6.12. En el gráfico de la Figura 6.11  $P_k$  es la fracción de partículas con  $k$  vecinos.

Se puede apreciar que para el sólido,  $T = 0,405$ , la fracción de defectos es casi nula. Al ir subiendo en temperatura, en el líquido la fracción de defectos se mantiene mas bien constante mientras que siempre hay una mayor fracción de partículas con seis vecinos.

### 6.4.2. Análisis visual de los Defectos

Se identificaron las partículas con número de vecinos distinto a seis mediante los diagramas de Voronoi. Son particularmente interesantes los pares cercanos de átomos con cinco y siete

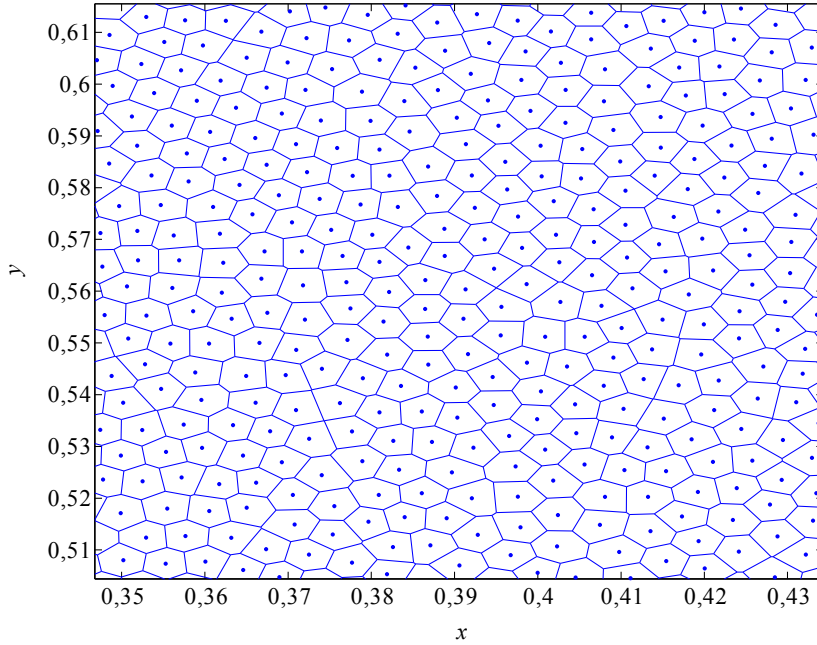


Figura 6.12: Diagrama de Voronoi para un conjunto de partículas simuladas.

vecinos que representan una dislocación y los cuartetos 5-7-5-7 que representan un par ligado de dislocaciones ya que juegan un rol fundamental en la teoría KTHNY.

En la Figura 6.13 se ve una configuración sólida fría a temperatura reducida  $T = 0,4$  donde solamente existen tres pares de dislocaciones ligadas.

En la Figura 6.14 se ve una configuración sólida a una temperatura levemente mayor ( $T = 0,405$  en unidades reducidas) donde existe una mayor cantidad de dislocaciones ligadas con respecto a la Figura 6.13.

A una temperatura mayor ( $T = 0,40725$  en unidades reducidas), justo por debajo de la transición de fase, Figura 6.15, se ve una concentración mayor de dislocaciones y aglomeraciones de éstas. Aquí se puede notar que por lo general los pares de dislocaciones están más separados que a temperaturas más bajas.

Al pasar la temperatura de transición, pasamos al líquido frío, a temperatura reducida  $T = 0,4095$ , donde el sistema está muy desordenado y ya no tiene mucho sentido hablar de las dislocaciones como vemos en la Figura 6.16.



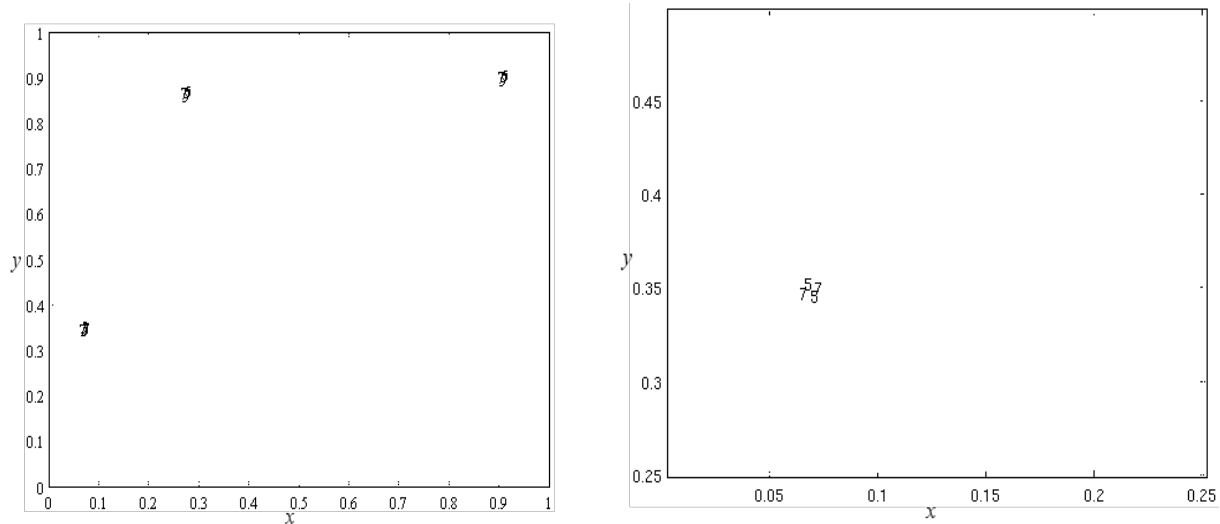


Figura 6.13: Defectos de 5 y 7 vecinos a  $T = 0,4$  que corresponde a sólido. La parte izquierda es la celda entera y la derecha es un acercamiento.

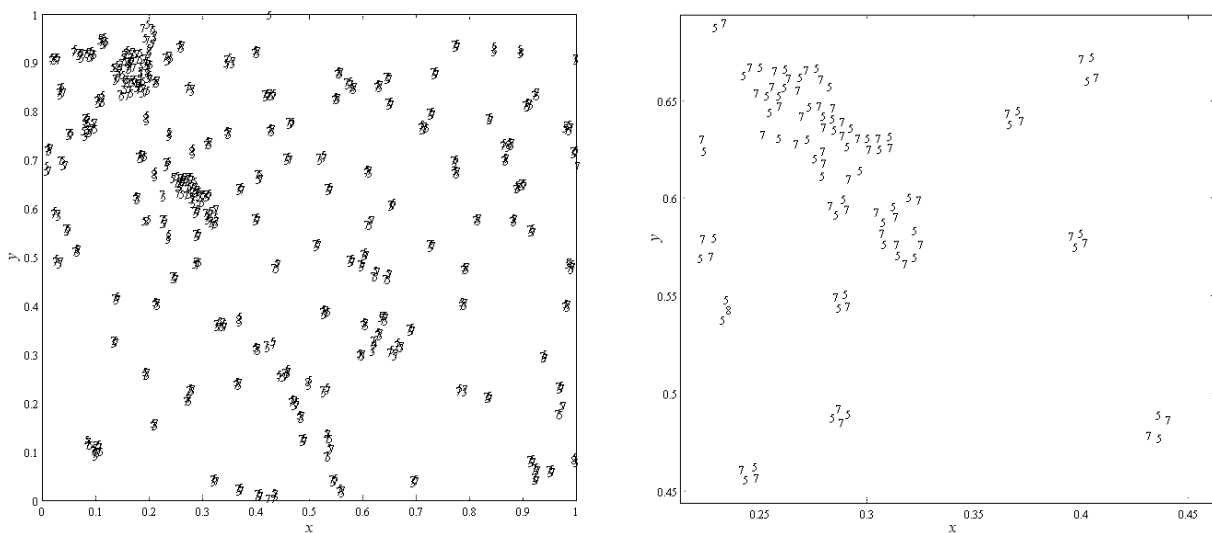


Figura 6.14: Defectos de 5 y 7 vecinos a  $T = 0,405$  que corresponde a sólido. La parte izquierda es la celda entera y la derecha es un acercamiento.

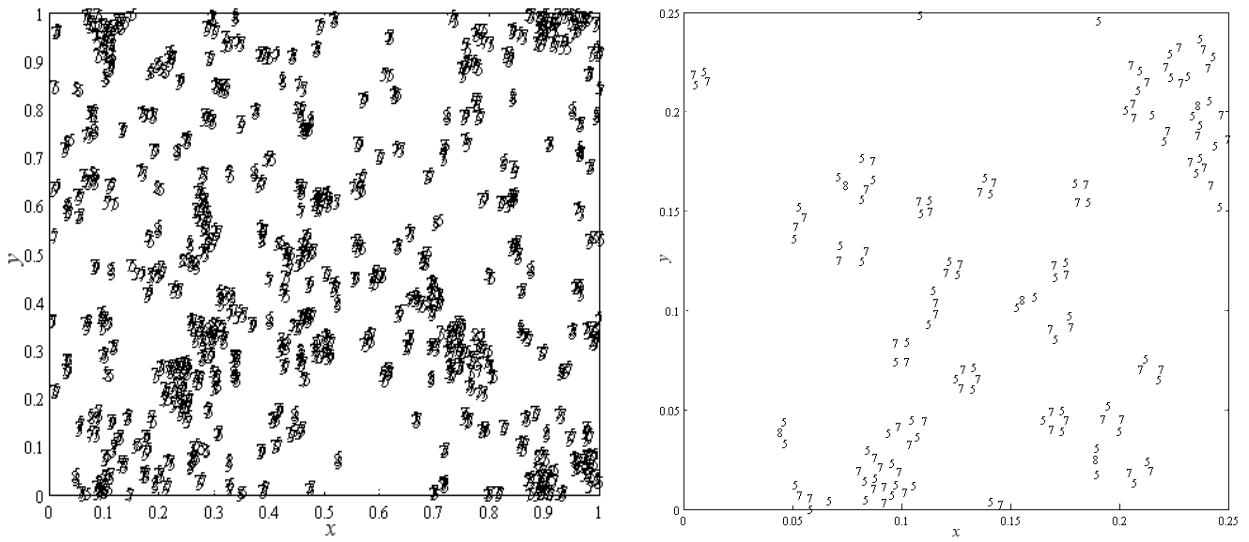


Figura 6.15: Defectos de 5 y 7 vecinos a  $T = 0,40725$  que corresponde a sólido justo antes de la transición de fase. La parte izquierda es la celda entera y la derecha es un acercamiento.

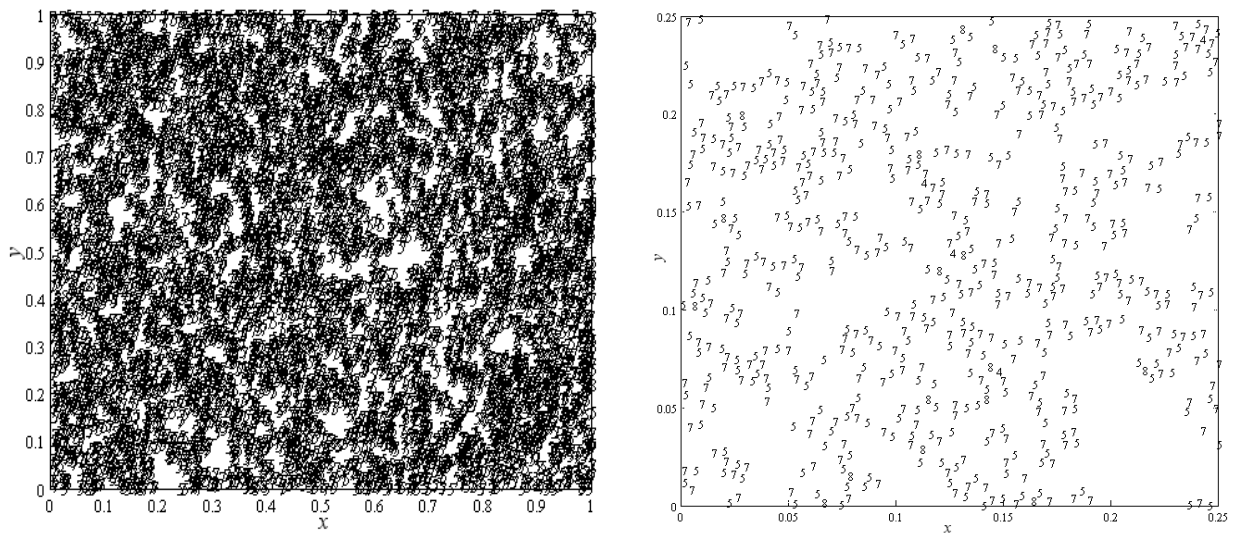


Figura 6.16: Defectos de 5 y 7 vecinos a  $T = 0,4095$  que corresponde a líquido justo después de la transición de fase. La parte izquierda es la celda entera y la derecha es un acercamiento.

# Capítulo 7

## Discusión y Conclusiones

En esta investigación se ha estudiado la transición de fase solido-líquido de un sistema bidimensional de átomos que interactúan a través del potencial de Lennard-Jones. Se ha usado el método de Dinámica Molecular en el ensemble NPT con presión externa nula.

A partir de los resultados de entalpía en función de la temperatura se puede concluir que ocurre una transición de fase entre las temperaturas 0,40725 (sólido) y 0,4095 (líquido) en unidades reducidas. Se ha acotado más la región en la cual ocurre la fusión con respecto al trabajo de Poblete [23]. Cabe destacar que cerca de la temperatura de transición sólido-líquido se requieren tiempos de simulación cada vez mayores para lograr el equilibrio. Notemos que cuando se parte de una configuración inicial ordenada (red triangular casi perfecta, primer tipo) el sistema se demora más en llegar al equilibrio que si se parte de una configuración inicial desordenada (posiciones del sólido desordenado, segundo tipo). El tercer tipo de condición inicial se usó solamente para verificar la consistencia de los resultados (el estado de equilibrio no depende del tipo de condición inicial)

A partir de los resultados para el salto en la entalpía con respecto a la temperatura del sistema, presente en los casos en que se parte de una configuración sólida (en este caso del segundo tipo) y se simula una temperatura que corresponde a líquido, se puede concluir que mientras sube la temperatura el tiempo que demora en saltar es menor. Esto significa que a mayor temperatura el sistema llega antes al equilibrio ya que las partículas se desordenan rápidamente al tener una velocidad mayor. No se encontró una ley de potencias para este fenómeno (ver Figura 6.7).

Mediante diagramas de Voronoi se han analizado los defectos presentes en el sistema a

diferentes temperaturas. Se ha calculado la fracción de defectos ( $P_k$ , ver Figura 6.11) que es consistente con los resultados de Lin *et al.*, [11]. La diferencia reside en que [11] es experimental y se varía la densidad en vez de la temperatura. Gracias a sus métodos experimentales se puede lograr una gran gama de densidades, algunas particularmente bajas, donde la fracción de defectos es comparable con la fracción de no defectos (átomos con seis vecinos). En los resultados expuestos aquí, la fracción de no-defectos no baja de 0,67 con una pendiente final poco pronunciada siendo que en [11] la fracción de defectos es similar a la fracción de átomos con seis vecinos para la fase líquida. Esto significa que se está explorando otra región del espacio de fase. A pesar de estas diferencias cuantitativas, los resultados siguen la misma tendencia y concuerdan cualitativamente. Es interesante notar el comportamiento de  $P_k$  para distintos valores de  $k$ . Como es de esperar,  $P_6$  toma un valor cercano a la unidad en la fase sólido y baja a un valor casi constante al producirse la transición de fase.  $P_4$  y  $P_8$  aumentan levemente al pasar a la fase líquida aunque su valor es pequeño comparado con  $P_5$  y  $P_7$  que toman valores parecidos. Esto es consistente con que este tipo de defectos ocurre en pares lo que implica una presencia importante de dislocaciones que están representados por pares de átomos cercanos con 5 y 7 vecinos.

La constante elástica se acerca al valor predicho por la teoría al acercarse a la transición de fase. Esto ocurre para las tres definiciones de esta constante, hecho que avala la validez de los cálculos aunque el error estadístico cambia en cada caso. Estos resultados son consistentes con el trabajo de Poblete [23] aunque los resultados presentados en esta tesis muestran una mejor concordancia con la teoría ya que se ha acotado mejor la región en la que ocurre la transición sólido-líquido.

Las Figuras 6.13, 6.14, 6.15 y 6.16 muestran los defectos de cinco y siete vecinos para distintas temperaturas. Estos tipos de defectos, cuando están juntos, representan el núcleo de una dislocación. Un cuarteto 5-7-5-7 representa un par de dislocaciones. En la Figura 6.13, a una temperatura reducida  $T = 0,4$ , que corresponde a la fase sólida fría, se puede observar que solamente existen tres pares de dislocaciones muy ligadas. La Figura 6.14, a  $T = 0,405$  en unidades reducidas, corresponde también a la fase sólida. Aquí se puede observar como las dislocaciones se agrupan en pares, con algunas “islas” formadas por más dislocaciones. La Figura 6.15, a  $T = 0,40725$ , corresponde a la fase sólida caliente, es decir, justo antes de la transición de fase. En esta imagen se nota que en general hay una mayor presencia de

defectos y ya no se observan tantos cuartetos 5-7-5-7 sino una proliferación de islas y algunas pocas dislocaciones solas. La Figura 6.16 corresponde a un líquido frío,  $T = 0,4095$ , justo después de la transición de fase. Aquí se observa una densidad de defectos mayor y en general el sistema está muy desordenado y no tiene sentido hablar de pares de dislocaciones. Más bien se observan regiones densas de defectos muy desordenados que podrían corresponder a bordes de grano al parecerse a los resultados de [12].

En conclusión se puede decir que se ha podido observar una transición de fase sólido-líquido y se ha acotado la región en la cual ocurre en relación a trabajos anteriores. Se ha estudiado el tiempo que demora el sistema en llegar al equilibrio en función de la temperatura y se concluye que al acercarse a la temperatura de transición este tiempo aumenta. La constante elástica  $K$  muestra un comportamiento en acuerdo con la teoría KTHNY aunque con un error estadístico grande (hasta 40 % en el peor de los casos). El análisis de los defectos presentes en el sistema a diferentes temperaturas permite concluir que en el sólido frío sólo se observan pares de dislocaciones ligadas mientras que al subir la temperatura y acercarse a la transición de fase se forman regiones densas de defectos y los pares se empiezan a desligar. En el líquido se ve una mayor concentración de defectos muy desordenados. Este escenario está de acuerdo con la teoría KTHNY que dice que la fusión ocurre a partir del desligamiento de pares de dislocaciones.

Como trabajo futuro sería muy interesante estudiar el rol que juegan los defectos en un sistema tridimensional. Para esto se necesita un mayor poder de cálculo. También se podría estudiar sistemas bidimensionales de mayor tamaño y a distintas presiones para evaluar la existencia de la fase hexática y analizar los defectos en estos sistemas. Esto ayudaría a determinar la temperatura de transición de fase con mayor exactitud. Sería interesante también estudiar la separación de los pares de dislocaciones en función de la temperatura y utilizar las técnicas de *Finite size scaling* y Cumulante de Binder para determinar la naturaleza de la transición.

# Bibliografía

- [1] D. R. Nelson, *Defects and Geometry in Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, 2002).
- [2] G. J. Martyna, D. J. Tobias y M. L. Klein, *Constant pressure molecular dynamics algorithms*, J. Chem. Phys. **101**, 4177 (1994).
- [3] K. J. Strandburg, *Two-dimensional melting*, Rev. Mod. Phys. **60**, 161 (1988).
- [4] M. P. Marder, *Condensed Matter Physics* (John Wiley & Sons, Inc., 2000).
- [5] J. M. Kosterlitz y D. J. Thouless, *Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems*, J. Phys. C **6**, 1181 (1973).
- [6] B. I. Halperin y D. R. Nelson, *Theory of Two-Dimensional Melting*, Phys. Rev. Lett. **41**, 121 (1978).
- [7] A. P. Young, *Melting and the vector Coulomb gas in two dimensions*, Phys. Rev. B **19**, 1855 (1979).
- [8] A. H. Marcus y S. A. Rice, *Observations of First-Order Liquid-to-Hexatic and Hexatic-to-Solid Phase Transitions in a Confined Colloid Suspension*, Phys. Rev. Lett. **77**, 2577 (1996).
- [9] P. Bladon y D. Frenkel, *Dislocation Unbinding in Dense Two-Dimensional Crystals*, Phys. Rev. Lett. **74**, 2519 (1995).
- [10] D. E. Angelescu, C. K. Harrison, M. L. Trawick, R. A. Register y P. M. Chaikin, *Two-Dimensional Melting Transition Observed in a Block Copolymer*, Phys. Rev. Lett. **95**, 025702 (2005).
- [11] B.-J. Lin y L.-J. Chen, *Phase transitions in two-dimensional colloidal particles at oil/water interfaces*, J. Chem. Phys. **126**, 034706 (2007).
- [12] S. Toxvaerd, *Computer simulation of melting in a two-dimensional Lennard-Jones system*, Phys. Rev. A **24**, 2735 (1981).
- [13] M. P. Allen, D. Frenkel, W. Gignac y J. P. McTague, *A Monte Carlo simulation study of the two-dimensional melting mechanism*, J. Chem. Phys. **78**, 4206 (1983).
- [14] P. Papon, J. Leblond y P. H. E. Meijer, *The Physics of Phase Transitions* (Springer, 2006), segunda edición.

- [15] F. A. Lindemann, *Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen*, Z. Phys. **11**, 609 (1910).
- [16] A. Cavalleri, *Chemical physics: Melted in a flash*, Nature **458**, 42 (2009).
- [17] N. D. Mermin, *Crystalline Order in Two Dimensions*, Phys. Rev. **176**, 250 (1968).
- [18] R. Arias y F. Lund, *On a Mechanical Instability Driven by Dislocation Loops*, Defect and Diffusion Forum **150–151**, 121 (1997).
- [19] G. Sciaini, M. Harb, S. G. Kruglik, T. Payer, C. T. Hebeisen, F.-J. M. z. Heringdorf, M. Yamaguchi, M. H.-v. Hoegen, R. Ernstorfer y R. J. D. Miller, *Electronic acceleration of atomic motions and disordering in bismuth*, Nature **458**, 56 (2009).
- [20] K. Chen, T. Kaplan y M. Mostoller, *Melting in Two-Dimensional Lennard-Jones Systems: Observation of a Metastable Hexatic Phase*, Phys. Rev. Lett. **74**, 4019 (1995).
- [21] M. Sotomayor, Estudios numéricos de transiciones sólido - líquido, Tesis de Magíster, FCFM, Universidad de Chile (2002).
- [22] M. Allen y D. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, 1989).
- [23] S. Poblete, Estudio de las propiedades mecánicas de sistemas bidimensionales tipo lennard-jones cerca del punto de fusión, Tesis de Magíster, FCFM, Universidad de Chile (2007).
- [24] J. R. Ray, *Fluctuations and thermodynamic properties of anisotropic solids*, J. Appl. Phys. **53**, 6441 (1982).
- [25] J. R. Ray y A. Rahman, *Statistical ensembles and molecular dynamics studies of anisotropic solids*, J. Chem. Phys. **80**, 4423 (1984).
- [26] G. Voronoi, *Nouvelles applications des parametres continus à la theorie des formes quadratiques*, J. Reine Angew. Math. **134** (1908).
- [27] C. A. Murray y D. H. Van Winkle, *Experimental observation of two-stage melting in a classical two-dimensional screened Coulomb system*, Phys. Rev. Lett. **58**, 1200 (1987).
- [28] K. Zahn, R. Lenke y G. Maret, *Two-Stage Melting of Paramagnetic Colloidal Crystals in Two Dimensions*, Phys. Rev. Lett. **82**, 2721 (1999).
- [29] R. E. Kusner, J. A. Mann, J. Kerins y A. J. Dahm, *Two-Stage Melting of a Two-Dimensional Colloidal Lattice with Dipole Interactions*, Phys. Rev. Lett. **73**, 3113 (1994).
- [30] S. T. Chui, *Grain-boundary theory of melting in two dimensions*, Phys. Rev. B **28**, 178 (1983).
- [31] H. H. von Grünberg, P. Keim, K. Zahn y G. Maret, *Elastic Behavior of a Two-Dimensional Crystal Near Melting*, Phys. Rev. Lett. **93**, 255703 (2004).
- [32] B. J. Alder y T. E. Wainwright, *Phase Transition in Elastic Disks*, Phys. Rev. **127**, 359 (1962).

- [33] D. Frenkel y J. P. McTague, *Evidence for an Orientationally Ordered Two-Dimensional Fluid Phase from Molecular-Dynamics Calculations*, Phys. Rev. Lett. **42**, 1632 (1979).
- [34] S. I. Lee y S. J. Lee, *Effect of the range of the potential on two-dimensional melting*, Phys. Rev. E **78**, 041504 (2008).
- [35] L. Sun, A. V. Krasheninnikov, T. Ahlgren, K. Nordlund y F. Banhart, *Plastic Deformation of Single Nanometer-Sized Crystals*, Phys. Rev. Lett. **101**, 156101 (2008).
- [36] S. Suresh y J. Li, *Materials science: Deformation of the ultra-strong*, Nature **456**, 716 (2008).
- [37] D. P. Landau y K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics* (Cambridge University Press, 2000), segunda edición.
- [38] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics* (Butterworth-Heinemann, 1996), segunda edición.
- [39] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller y E. Teller, *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
- [40] B. J. Alder y T. E. Wainwright, *Studies in Molecular Dynamics. I. General Method*, The Journal of Chemical Physics **31**, 459 (1959).
- [41] M. Ferrario, *Computer Simulation in Chemical Physics* (Kluwer Academic Publishers, 1993), Cap. 5.
- [42] H. C. Andersen, *Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature*, J. Chem. Phys. **72**, 2384 (1980).
- [43] K. Cho y J. D. Joannopoulos, *Ergodicity and dynamical properties of constant-temperature molecular dynamics*, Phys. Rev. A **45**, 7089 (1992).
- [44] D. Frenkel y B. Smit, *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press, 2002), segunda edición.
- [45] M. E. Tuckerman, Y. Liu, G. Ciccotti y G. J. Martyna, *Non-Hamiltonian molecular dynamics: Generalizing Hamiltonian phase space principles to non-Hamiltonian systems*, J. Chem. Phys. **115**, 1678 (2001).
- [46] J. E. Lennard-Jones, *Cohesion*, Proc. Phys. Soc. **43**, 461 (1931).
- [47] J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation* (John Wiley & Sons, Inc., 1992).
- [48] J. P. Hirth y J. Lothe, *Theory of Dislocations* (Krieger Publishing Company, 1982), segunda edición.
- [49] F. R. N. Nabarro, *Dislocations in Solids*, Vol. 1 (North-Holland Publishing Company, 1979).
- [50] L. D. Landau y E. M. Lifshitz, *Theory of Elasticity* (Elsevier, 1986), tercera edición.
- [51] A. Rahman, *Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon*, Phys. Rev. **136**, A405 (1964).



- [52] L. Verlet, *Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).

# Apéndice A

## Detalles de la Simulación

En este capítulo se dan a conocer los métodos utilizados para integrar las ecuaciones de movimiento, las aproximaciones y la optimización del código usado durante esta investigación. Estos métodos corresponden a los mismos que usaron Sotomayor [21] y Poblete [23] y se describen acá a modo de completar el conocimiento sobre como se obtienen los resultados numéricos expuestos en esta tesis.

### A.1. Integración de las Ecuaciones de Movimiento

Primero se explica brevemente el algoritmo predictor-corrector de Gear (*5-value Gear predictor-corrector algorithm*) que es utilizado para resolver las ecuaciones de movimiento del sistema (3.55). Los algoritmos tipo predictor-corrector consisten en tres pasos: predicción, evaluación y corrección. En particular si se tiene la posición  $x(t)$  y velocidad  $v(t)$  actual se aplican los pasos de la siguiente manera:

1. Predecir la posición  $x(t + \Delta t)$  y la velocidad  $v(t + \Delta t)$  en el siguiente paso temporal.
2. Evaluar las fuerzas en el instante  $t + \Delta t$  usando la posición predicha en el paso anterior.
3. Corregir las predicciones usando alguna combinación de los valores de las posiciones y velocidades anteriores y predichas.

Estos métodos fueron introducidos en los cálculos de Dinámica Molecular por Rahman [51]. El algoritmo predictor-corrector más usado en Dinámica Molecular fue elaborado por C. W. Gear en el año 1971 [47]. El algoritmo de cinco valores consiste en los siguientes pasos:

*Predecir* las posiciones de las moléculas  $\mathbf{r}_i$  en el instante  $t + \Delta t$  mediante una expansión de Taylor de quinto orden por lo que se necesitan las cinco primeras derivadas en cada paso temporal. Éstas se calculan como sigue:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\frac{\Delta t^2}{2!} + \mathbf{r}_i^{(3)}(t)\frac{\Delta t^3}{3!} + \mathbf{r}_i^{(4)}(t)\frac{\Delta t^4}{4!} + \mathbf{r}_i^{(5)}(t)\frac{\Delta t^5}{5!} \quad (\text{A.1})$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t + \Delta t) = \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + \mathbf{r}_i^{(3)}(t)\frac{\Delta t^2}{2!} + \mathbf{r}_i^{(4)}(t)\frac{\Delta t^3}{3!} + \mathbf{r}_i^{(5)}(t)\frac{\Delta t^4}{4!} \quad (\text{A.2})$$

$$\ddot{\mathbf{r}}_i(t + \Delta t) = \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathbf{r}_i^{(3)}(t)\Delta t + \mathbf{r}_i^{(4)}(t)\frac{\Delta t^2}{2!} + \mathbf{r}_i^{(5)}(t)\frac{\Delta t^3}{3!} \quad (\text{A.3})$$

$$\mathbf{r}_i^{(3)}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i^{(3)}(t) + \mathbf{r}_i^{(4)}(t)\Delta t + \mathbf{r}_i^{(5)}(t)\frac{\Delta t^2}{2!} \quad (\text{A.4})$$

$$\mathbf{r}_i^{(4)}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i^{(4)}(t) + \mathbf{r}_i^{(5)}(t)\Delta t \quad (\text{A.5})$$

$$\mathbf{r}_i^{(5)}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i^{(5)}(t) \quad (\text{A.6})$$

*Evaluar* la fuerza intermolecular  $\mathbf{F}_i$  sobre cada molécula en el instante  $t + \Delta t$  usando las posiciones predichas en el paso anterior. En el caso de una energía potencial continua, de a pares,  $u(r_{ij})$ , tenemos

$$\mathbf{F}_i = \sum_{i \neq j} \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (\text{A.7})$$

Esta operación es computacionalmente costosa ya que se deben evaluar todos los pares de átomos (la mitad usando  $\mathbf{F}(\mathbf{r}_{ij}) = -\mathbf{F}(\mathbf{r}_{ji})$  pero sigue siendo muchos). En la sección siguiente se presentan algunas técnicas usadas para acelerar este paso.

*Corregir* las posiciones y derivadas “pronosticadas” usando la diferencia  $\Delta \ddot{\mathbf{r}}_i$  entre la aceleración prevista y la aceleración dada por la fuerza “evaluada”  $\mathbf{F}_i$ . Dadas las fuerzas de la ecuación (A.7) en el instante  $t + \Delta t$  se puede usar la segunda ley de Newton para determinar la aceleración de cada partícula  $\ddot{\mathbf{r}}_i(t + \Delta t)$ . La diferencia entre las aceleraciones es:

$$\Delta \ddot{\mathbf{r}}_i = [\ddot{\mathbf{r}}_i(t + \Delta t) - \ddot{\mathbf{r}}_i^P(t + \Delta t)] \quad (\text{A.8})$$

En el algoritmo de Gear para ecuaciones diferenciales de segundo orden esta diferencia

es usada para corregir todas las posiciones y sus derivadas:

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i^P + \alpha_0 \Delta \mathbf{R} \mathbf{2} \quad (\text{A.9})$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i \Delta t = \dot{\mathbf{r}}_i^P \Delta t + \alpha_1 \Delta \mathbf{R} \mathbf{2} \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\ddot{\mathbf{r}}_i \Delta t^2}{2!} = \frac{\ddot{\mathbf{r}}_i^P \Delta t^2}{2!} + \alpha_2 \Delta \mathbf{R} \mathbf{2} \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{\mathbf{r}_i^{(3)} \Delta t^3}{3!} = \frac{\mathbf{r}_i^{(3)P} \Delta t^3}{3!} + \alpha_3 \Delta \mathbf{R} \mathbf{2} \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{\mathbf{r}_i^{(4)} \Delta t^4}{4!} = \frac{\mathbf{r}_i^{(4)P} \Delta t^4}{4!} + \alpha_4 \Delta \mathbf{R} \mathbf{2} \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{\mathbf{r}_i^{(5)} \Delta t^5}{5!} = \frac{\mathbf{r}_i^{(5)P} \Delta t^5}{5!} + \alpha_5 \Delta \mathbf{R} \mathbf{2} \quad (\text{A.14})$$

donde

$$\Delta \mathbf{R} \mathbf{2} \equiv \frac{\Delta \ddot{\mathbf{r}}_i \Delta t^2}{2!} \quad (\text{A.15})$$

Las constantes  $\alpha_i$  se eligen según el tipo de ecuaciones diferenciales que se quiere resolver y aseguran la estabilidad del algoritmo [47].

## A.2. Optimización y Paralelización

Al considerar un potencial de a pares, como el de Lennard-Jones, hay que evaluar las interacciones entre cada par de moléculas en cada paso del programa. Esta operación es la más costosa computacionalmente y coincide con el paso *evaluar* del algoritmo de Gear visto en la sección anterior. Es por esto que para mejorar la eficiencia de un código de Dinámica Molecular los esfuerzos se concentran en agilizar este paso.

A continuación se explican varias técnicas para mejorar la eficiencia de un programa de Dinámica Molecular con interacciones de a pares. Primero se explicará como se usa una lista de vecinos, una estructura de celdas y finalmente como se puede usar esto para paralelizar un código.

Si se considera la molécula  $i$  hay que iterar sobre las demás moléculas para determinar la distancia entre ellas. Si la distancia es mayor al radio de corte del potencial (ver sección 3.5.1) no interactúan. Con este método el tiempo que requiere evaluar todas las separaciones

es proporcional a  $N^2$ . Verlet inventó una técnica para mejorar la eficiencia de un programa manteniendo una lista de los vecinos de la molécula que se actualiza cada cierto número de iteraciones [52]. Esto reduce el número de pares evaluados ya que entre las actualizaciones de la lista no se itera sobre todas las demás moléculas sino sobre las que están en la lista.

Al simular una gran cantidad de partículas ( $> 1000$ ) la lista de vecinos es demasiado larga para almacenarla eficientemente y el análisis de cada par de partículas es engorroso. Una manera de mejorar el seguimiento de los vecinos es usar una estructura de celdas [22]. La celda de simulación cúbica se divide en una red regular de  $M \times M \times M$  celdas. En dos dimensiones tenemos una red de  $M \times M$  cuadrados con la condición de que el lado de la celda  $l = L/M$  es mayor que el radio de corte del potencial de interacción  $r_c$ . Esto significa que los vecinos de una partícula en una celda dada deben estar en alguna de las celdas vecinas o en la misma celda (nueve en total) lo que hace más rápida la búsqueda de vecinos. Hay aproximadamente  $N/M^2$  partículas en cada celda por lo que sólo tenemos que analizar  $9N^2/M^2$  pares en vez de  $N^2$ .

Para poder usar simultáneamente una gran cantidad de procesadores el código comparte las partículas de manera que a cada procesador le corresponde un cierto número de celdas. El código que se utilizó [21] paraleliza el dominio en el eje  $x$  solamente. De esta manera se comparte la información de las partículas ubicadas en dos franjas verticales a la izquierda y derecha de cada celda con la celda que está al lado correspondiente. Lo ideal es minimizar la comunicación entre procesadores ya que no es eficiente.

# Apéndice B

## Cálculo de Incertezas

### B.1. Entalpía

Al finalizar cada simulación se tiene una tabla de la entalpía cada cierto número de iteraciones. A partir del gráfico de entalpía en función del tiempo (como los de las Figuras 6.1 y 6.2) podemos decidir cuando el sistema llega al equilibrio, es decir, la entalpía fluctúa alrededor de una cantidad promedio constante. Se toman sólo los datos de equilibrio de la entalpía para calcular el promedio aritmético  $\mu$  de la siguiente manera:

$$\mu = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{B.1})$$

donde tenemos  $n$  datos y  $x_i$  es el  $i$ -ésimo valor de la entalpía.

La incerteza se considera como la desviación estándar asociado a los  $n$  datos y el promedio  $\mu$  que se define como

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\mu - x_i)^2} \quad (\text{B.2})$$

y es una medida de la dispersión de los datos con respecto al promedio.

### B.2. Salto en la Entalpía

Usando el método descrito en la sección 5.3 se ha ubicado el salto en la entalpía en la iteración  $t_{\max} + (t_{\min} - t_{\max})/2$ . La incerteza se considera como  $(t_{\min} - t_{\max})/2$  iteraciones,

que corresponde a la mitad del ancho de la franja entre el máximo de la segunda derivada, donde cambia la curvatura de la entalpía por primera vez y el mínimo de la segunda derivada, donde cambia la curvatura por segunda vez. Como ejemplo, en el caso de la Figura 5.2, el salto está ubicado en la iteración  $800000 + (900000 - 800000)/2 = 850000$  y el ancho de la franja es de 100000 iteraciones por lo que la incerteza es 50000 iteraciones.

### B.3. Constante Elástica

En la sección 5.4 se explica el método usado para calcular la constante elástica renormalizada. Ésta se calcula promediando las fluctuaciones en la celda de simulación cuya forma y tamaño evoluciona en el tiempo por lo que existe correlación entre los datos promediados y se debe tener cuidado al asignarle una incerteza al promedio.

El método que se eligió para calcular los promedios con sus incertezas respectivas es el de promedios de bloque (*block averages*) [44] que se explica a continuación.

Un promedio de bloque es simplemente un promedio tomado sobre una “ventana” de  $t_B$  datos tal que  $t_B$  es menor que  $n$  el número total de datos:

$$\bar{A}_B = \frac{1}{t_B} \sum_{i=1}^{t_B} A_i. \quad (\text{B.3})$$

Si  $\bar{A}$  corresponde promedio de todos los bloques, es decir,

$$\bar{A} = \frac{1}{n_B} \sum_{B=1}^{n_B} \bar{A}_B \quad (\text{B.4})$$

Donde  $n_B$  es el número de bloques (todos los bloques son del mismo tamaño). Se puede calcular la desviación estándar asociada a  $\bar{A}$ :

$$\sigma(\bar{A}) = \sqrt{\frac{1}{n_B} \sum_{B=1}^{n_B} (\bar{A}_B - \bar{A})^2}. \quad (\text{B.5})$$

por lo que se obtiene un promedio y una desviación estándar asociados al número/tamaño de bloques. Se considera que el resultado es confiable y que la simulación es suficientemente

larga cuando se tienen valores consistentes al aumentar el tamaño de la ventana temporal (bloque) [23].



# Apéndice C

## Ecuaciones de Movimiento

Las ecuaciones de Hamilton para (3.9) son:

$$\frac{d\mathbf{b}_i}{d\tau} = -\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\mathbf{s}_i} = -V^{1/3}\frac{\partial\phi}{\partial\mathbf{r}_i} \equiv V^{1/3}\mathbf{f}_i \quad (\text{C.1})$$

$$\frac{d\mathbf{s}_i}{d\tau} = \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\mathbf{b}_i} = \frac{\mathbf{b}_i}{m_i\rho^2V^{2/3}} \quad (\text{C.2})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Pi_V}{d\tau} &= -\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial V} = \sum_i \frac{-\mathbf{b}_i^2}{2m_i\rho^2} \frac{\partial}{\partial V} V^{-2/3} - \frac{\partial\phi}{\partial V}(\mathbf{r}_i) - P_{\text{ext}} \\ &= \frac{1}{3V} \left[ \sum_i \frac{\mathbf{b}_i^2}{m_i\rho^2V^{2/3}} + V^{1/3}\mathbf{f}_i \cdot \mathbf{s}_i \right] - P_{\text{ext}} \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\Pi_V} = \frac{\Pi_V}{M_V\rho^2} \quad (\text{C.4})$$

$$\frac{d\Pi_\rho}{d\tau} = -\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\rho} = \frac{1}{\rho^3} \left[ \sum_i \frac{\mathbf{b}_i^2}{m_iV^{2/3}} + \frac{\Pi_V^2}{M_V} \right] - \frac{(3N+1)k_B T}{\rho} \quad (\text{C.5})$$

$$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\Pi_\rho} = \frac{1}{\rho^3} \left[ \sum_i \frac{\mathbf{b}_i^2}{m_iV^{2/3}} + \frac{\Pi_V^2}{M_V} \right] - \frac{(3N+1)k_B T}{\rho} \quad (\text{C.6})$$

Volviendo al espacio real (no escalado):

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{s}_i V^{1/3} ; V = V ; \rho = \rho ; dt = d\tau/\rho$$

$$\mathbf{p}_i = \frac{\mathbf{b}_i}{\rho V^{1/3}} ; P_V = \frac{\Pi_V}{\rho} ; P_\rho = \Pi_\rho$$

Las ecuaciones de movimiento son:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{d\mathbf{s}_i}{dt}V^{1/3} + \frac{d(V^{1/3})}{dt}\mathbf{s}_i \quad (\text{C.7})$$

$$= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{dV}{dt} \frac{\mathbf{r}_i}{3V} \quad (\text{C.8})$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \frac{d\mathbf{b}_i}{dt} \frac{1}{\rho V^{1/3}} - \frac{\mathbf{b}_i}{\rho^2 V^{2/3}} \frac{d}{dt}(\rho V^{1/3}) \quad (\text{C.9})$$

$$= \mathbf{f}_i - \mathbf{p}_i \left( \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} + \frac{1}{3V} \frac{dV}{dt} \right) \quad (\text{C.10})$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dV}{d\tau} \rho = \frac{\Pi_V}{M_V \rho} = \frac{P_V}{M_V} \quad (\text{C.11})$$

$$\frac{dP_V}{dt} = \frac{d\Pi_V}{d\tau} - \frac{P_V}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \quad (\text{C.12})$$

$$= \frac{1}{3V} \sum_i \left[ \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{r}_i \right] - P_{\text{ext}} - \frac{P_V}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \quad (\text{C.13})$$

$$\frac{d\rho}{dt} = \rho \frac{d\rho}{d\tau} = \rho \frac{P_\rho}{M_\rho} \quad (\text{C.14})$$

$$\frac{dP_\rho}{dt} = \frac{d\Pi_\rho}{dt} = \rho \frac{d\Pi_\rho}{d\tau} \quad (\text{C.15})$$

$$= \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \frac{P_V}{M_V} - (3N + 1)k_B T. \quad (\text{C.16})$$

Cabe destacar que estas ecuaciones son las ecuaciones de Hamilton para el Hamiltoniano extendido (3.9) pero NO son las ecuaciones de Hamilton para el Hamiltoniano en el sistema real ya que la transformación no es canónica.