

## Propiedades termodinámicas de fluidos de hombro/pozo cuadrado

M. Bárcenas

*División de Ingeniería Química y Bioquímica, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec,  
Av. Tecnológico S/N, 55210 Edo. de México, México,  
e-mail: mbarcenas@tese.edu.mx*

G. Odriozola y P. Orea

*Programa de Ingeniería Molecular, Instituto Mexicano del Petróleo,  
Eje Central Lázaro Cárdenas 152, México D.F., 07730 México.*

Recibido el 25 de julio de 2011; aceptado el 19 de septiembre de 2011

Utilizando la técnica de simulación Monte Carlo de intercambio de réplicas se estudió un sistema compuesto por partículas esféricas que interactúan a través de un potencial discreto, constituido por un hombro repulsivo más un pozo cuadrado atractivo. Se presentan diagramas de fase, estructura y el efecto sobre el comportamiento de fases para tres alturas del hombro, manteniendo la profundidad y el alcance del pozo constante. Los resultados muestran que el incremento de la altura del hombro conlleva a una disminución en la temperatura y densidad del punto crítico. También se observa que el incremento de la energía del hombro restringe el rango de longitudes del enlace favoreciendo la cristalización.

*Descriptor:* Fluido de hombro/pozo cuadrado; propiedades termodinámicas; simulación Monte Carlo.

Shoulder-square-well systems are studied by means of replica exchange Monte Carlo simulations. By fixing the depth and range of the square well, the influence of the shoulder height is analyzed on the phase diagrams, structure, and phase behavior. Results show that an increase of the shoulder height leads to a decrease of the critical point temperature and density. Furthermore, a larger shoulder height also favors crystallization by restricting the bonding length range.

*Keywords:* Shoulder-square-well fluid; thermodynamic properties; Monte Carlo simulations.

PACS: 05.70.Np; 68.35.Md; 61.20.Ja

### 1. Introducción

El modelado de fluidos mediante potenciales discretos como esfera dura (ED) [1–6], pozo-cuadrado (PC) [7–10], hombro-cuadrado (HC) [8, 10–12], triangular [13, 14], Yukawa [15] y Sutherland [16], ha sido de gran utilidad para el entendimiento del comportamiento estructural y termodinámico de sistemas reales. Estos modelos tienen en común la representación de la interacción repulsiva por medio de una discontinuidad en el potencial, gracias a lo cual su solución teórica se simplifica (no así su solución mediante técnicas de simulación, dado que las discontinuidades en el potencial necesitan, en algunos casos, tratamientos especiales). Debido a su amplio uso, estos modelos se han convertido en una referencia tanto para el desarrollo de nuevas teorías y técnicas de simulación como para su comparación con sistemas reales.

El modelo PC incluye, además de la parte repulsiva tipo ED, una región atractiva, y las propiedades termodinámicas de sistemas formados por entidades tipo PC dependen sólo de tres parámetros. Estos son el diámetro de la partícula,  $\sigma$ , la energía mínima o de enlace,  $\epsilon$ , y el alcance del pozo,  $\lambda$ . Este modelo puede considerarse como el más simple que logra capturar la separación líquido-vapor [17–19]. Por otro lado, el modelo de HC puede visualizarse como un tipo especial de modelo PC, donde la energía mínima definida para el PC,  $\epsilon$ , tiene el signo cambiado. Es decir, el pozo se convierte en un hombro y la coexistencia líquido-vapor desaparece. Recientemente se ha estudiado la combinación de HC con

PC, dando lugar al potencial conocido como hombro-pozo cuadrado (HPC) [20–27]. Este modelo mantiene una forma matemáticamente simple y ha permitido capturar comportamientos complejos de sustancias reales, tal como la transición de fase líquido-gel en mezclas [28], transiciones de fase de componentes puros (diferentes a la líquido vapor) [20–22, 29] y transiciones fluido-cristal [25, 30, 31]. Estos comportamientos complejos aparecen en sustancias tan usuales como agua, fósforo, carbón, cristales metálicos (cerio y cesio), materiales micelares, sílica, materiales granulares, proteínas, coloides, entre otras (ver Ref. 21 y sus referencias). El modelo HPC está caracterizado por cinco parámetros (ver Fig. 1): el diámetro de la partícula,  $\sigma$ , los alcances  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  que definen las extensiones del hombro repulsivo y del pozo atractivo, respectivamente, y dos niveles energéticos,  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$ , que corresponden al hombro y a la profundidad del pozo.

Es sabido que algunas sustancias puras presentan comportamientos termodinámicos anómalos [20, 29, 32]. Por ejemplo, para el agua, además de su bien conocida curva de fusión con pendiente negativa, se ha postulado la existencia de un segundo punto crítico en su diagrama de fases a presiones elevadas, e incluso una transición líquido-líquido a altas presiones y temperaturas donde las fases amorfas cristalizan rápidamente debido a una elevada movilidad molecular (ver Ref. 29). Este tipo de comportamiento es consecuencia del tipo de interacción que existe entre las entidades del sistema. Diversos estudios [21, 22, 24, 25] han demostrado que el modelo HPC es capaz de capturar cualitativamente estas

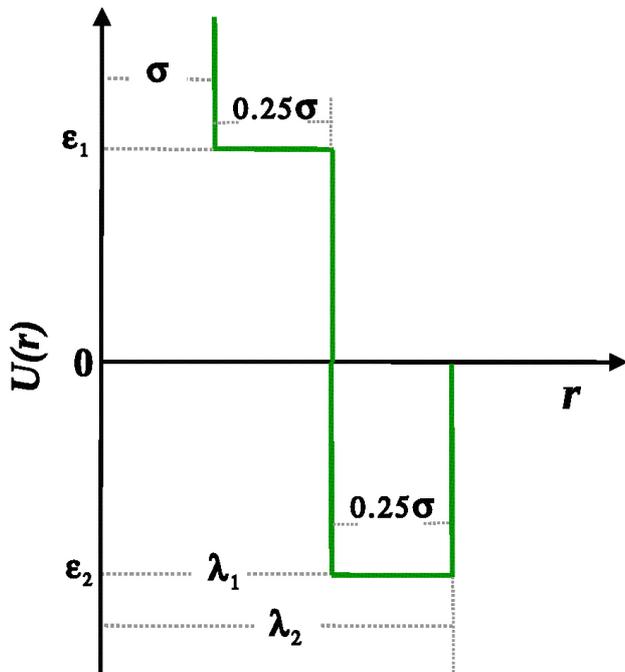


FIGURA 1. Diagrama esquemático del potencial HPC. En el presente estudio se mantienen fijos los valores de  $\lambda_2$  y  $\lambda_1$  en  $1.5\sigma$  y  $1.25\sigma$ , respectivamente. Los valores estudiados de  $\epsilon_1/\epsilon_2$  son 0, 1 e  $\infty$ .

anomalías en los diagramas de fase para ciertos valores de los parámetros del modelo.

El modelo HPC se ha estudiado por diferentes técnicas [20–26], simulación, ecuaciones integrales y teoría de la perturbación, y empleando diferentes valores de los parámetros involucrados. Dependiendo de éstos es posible encontrar una amplia gama de transiciones de fase. Skibinsky *et al.* [21] y Cervantes *et al.* [24] reportaron la presencia de más de un punto crítico y transiciones fluido-fluido para diferentes conjuntos de parámetros utilizando dinámica molecular en el primer caso y teoría de perturbación en el segundo. Ambos trabajos se tomaron como referencia para generar resultados a través de simulación Monte Carlo (MC) de ponderación de histogramas [25]. Pellicane *et al.* [33] también reportaron la formación de dos regiones de coexistencia: líquido-gas y líquido-líquido, utilizando simulación MC con ensamble Gibbs. Por otro lado, y a diferencia de Skibinsky *et al.*, Rzyzko *et al.* [25] reportan diagramas de fase en la región de baja temperatura y hasta la zona crítica. A través de diversos estudios, Buldyrev *et al.* [34] demostraron que los potenciales de núcleo suave pueden reproducir propiedades anómalas a bajas temperaturas, y concluyeron que la presencia de una parte atractiva en el potencial es una condición necesaria para la existencia de una transición de fase líquido-líquido y la formación de cristales polimorfos. Es interesante resaltar que hasta el momento son escasos los trabajos que estudian el modelo HPC haciendo uso de técnicas de simulación

El objetivo de este trabajo es reportar las propiedades de coexistencia y estructurales de fluidos HPC, usando la técnica de simulación de Monte Carlo de intercambio de réplicas

(MCIR). Se reportan diagramas de fase para tres conjuntos de valores de los parámetros del modelo, diferentes a los reportados en la literatura, en los cuales se presentan transiciones fluido-fluido y fluido-cristal. Así mismo se estudian las estructuras de las fases condensadas mediante la función de distribución radial, parámetro de orden, y observación directa de imágenes. Se pretende que los resultados presentados en este trabajo sean útiles para ampliar la descripción del modelo HPC y para probar nuevos enfoques teóricos.

## 2. Métodos

### 2.1. Modelo de potencial

En el presente estudio se considera un sistema de  $N$  partículas esféricas de diámetro  $\sigma$ , que interactúan a través de un potencial discreto HPC, definido como:

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & \text{si } r \leq \sigma, \\ \epsilon_1, & \text{si } \sigma < r \leq \lambda_1, \\ \epsilon_2, & \text{si } \lambda_1 < r \leq \lambda_2, \\ 0, & \text{si } r > \lambda_2. \end{cases} \quad (1)$$

donde  $r$  es la distancia entre los centros de las partículas;  $\lambda_1$  y  $\epsilon_1$ , son el alcance y la energía de interacción del hombro repulsivo;  $\lambda_2$  y  $\epsilon_2$  son el alcance y la profundidad del pozo atractivo (ver Fig. 1).

Como se mencionó en párrafos anteriores, la morfología de los diagramas de fase depende del valor que se asigne a los parámetros. En el presente estudio se eligieron tres series de parámetros. Se mantuvo fijo el parámetro  $\lambda_2 = 1.5\sigma$ , valor que define el pozo cuadrado, así como  $\lambda_1 = 1.25\sigma$ , parámetro que define el alcance del hombro. Se consideraron 3 valores para la relación de energías entre el hombro y el pozo,  $\epsilon_1/\epsilon_2 = 0, 1, \infty$  (el signo de  $\epsilon_2$  se considera positivo). Es necesario notar que el último de los casos es equivalente a considerar un potencial PC con alcance  $1.2\sigma'$ , con  $\sigma' = 1.25\sigma$ . Los resultados se presentan en unidades adimensionales. Se utiliza  $r^* = r/\sigma$  para distancia,  $T^* = k_B T/\epsilon_2$  para temperatura,  $\rho^* = \rho\sigma^3$  para densidad y  $z^* = z/\sigma$  para la dirección  $z$  de la caja de simulación.

### 2.2. Detalles de Simulación

Se aplicó el método MCIR [35–37], a un sistema compuesto por una gota densa (inicialmente líquida) en equilibrio con su vapor [38]. Con este método es posible realizar la simulación de  $M$  réplicas del sistema de estudio, cada una a diferente temperatura. El método muestrea un ensamble canónico expandido, que toma a la temperatura como variable de expansión. La existencia de este ensamble expandido justifica la introducción de movimientos de intercambio entre las réplicas, siempre que no se viole la condición de balance detallado. Debido a estos intercambios, una réplica determinada viaja a través de muchas temperaturas, lo que le permite superar posibles barreras de energía libre. Esto se logra dado que las réplicas a alta temperatura se mueven largas distancias en el

espacio de fases, mientras que las réplicas a baja temperatura realizan muestreos precisos en regiones de baja energía libre. Así mismo, los ensambles (subensambles) particulares no se ven perturbados, sino enriquecidos por los diferentes aportes que realizan las  $M$  réplicas. Esta técnica permite explorar de una manera eficiente las regiones de coexistencia a bajas temperaturas, donde otros métodos suelen estancarse (produciendo un pobre muestreo) en mínimos locales de energía libre [39].

Como se mencionó, la justificación formal de los intercambios de réplicas requiere la definición de un ensamble extendido:

$$Q_{\text{extendido}} = \prod_{i=1}^M Q_{NVT_i} \quad (2)$$

donde  $Q_{NVT_i}$  es la función de partición del ensamble canónico del sistema a la temperatura  $T_i$  (subensamble  $i$ ),  $V$  es el volumen y  $N$  es el número de partículas de las réplicas.  $M$  es el número de réplicas del sistema que coincide con el número de diferentes temperaturas.

Para satisfacer la condición de balance detallado, la probabilidad de aceptación de los intercambios esta dada por:

$$P_{ac} = \min(1, \exp[(\beta_j - \beta_i)(U_i - U_j)]) \quad (3)$$

donde  $U_i - U_j$  es la diferencia de energía potencial entre las réplicas  $i$  y  $j$ .  $\beta_j - \beta_i$  es la diferencia entre las temperaturas recíprocas de los subensambles  $i$  y  $j$ .

Para llevar a cabo los cálculos se emplearon cajas de simulación rectangulares de longitudes  $L_x = L_y = 8\sigma$  y  $L_z = 50\sigma$ . En cada una de las  $M = 12$  cajas se colocaron aleatoriamente 800 partículas en un bloque rodeado inicialmente por vacío [38] y se fijaron condiciones periódicas en las tres direcciones. La temperatura más alta se fijó en un valor menor, pero muy cercano, a la temperatura crítica, mientras que las demás temperaturas se establecieron siguiendo una progresión geométrica decreciente. Se llevaron a cabo  $10^7$  pasos de MC durante los cuales las réplicas establecen un estado estacionario. Las propiedades reportadas se calcularon promediando las siguientes  $4 \times 10^7$  configuraciones.

Se utilizó el parámetro  $Q_6$  para detectar estructuras cristalinas en la región de alta densidad. Este parámetro es una medida cuantitativa del orden angular del sistema, que se logra a través de definir un conjunto de enlaces que conectan a pares de vecinos en el sistema [40,41].  $Q_6$  se define como [6]:

$$Q_6 = \left( \frac{4\pi}{13} \sum_{m=-6}^{m=6} |\langle Y_{6m}(\theta, \phi) \rangle|^2 \right)^{1/2} \quad (4)$$

donde  $\langle Y_{6m}(\theta, \phi) \rangle$  es el promedio de todos los enlaces y configuraciones de los armónicos esféricos de los ángulos de orientación  $\theta$  y  $\phi$  (los cuales son los ángulos polares de los enlaces medidos con respecto a un sistema de coordenadas fijo). El valor de  $Q_6$  tiende a cero para un sistema completamente aleatorio de muchos enlaces, es decir,

$$1/\sqrt{NN_n/2} \pm 1/\sqrt{13NN_n}.$$

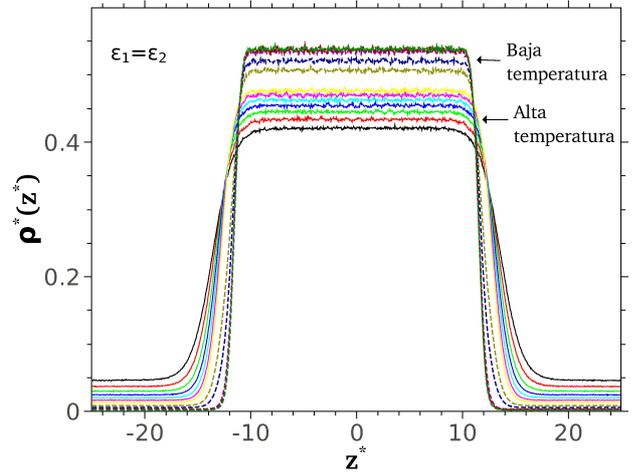


FIGURA 2. Perfiles de densidad,  $\rho^*(z^*)$ , de fluidos HPC con  $\epsilon_1 = \epsilon_2$ . Las temperaturas más bajas producen la formación de una fase sólida.

El valor de  $Q_6$  es mayor que el de un fluido para cualquier tipo de cristal, por ejemplo para una geometría cubica centrada en las caras  $Q_6 = 0.57452$  [40,41].

### 3. Resultados y discusión

En esta sección se reportan los diagramas de fase y propiedades estructurales del sistema HPC con los parámetros establecidos. Los diagramas de fases se construyen a partir de los valores promedio de las densidades de bulto de las regiones de alta y baja densidad (excluyendo la interfaz) que se definen en las cajas de simulación. A modo de ejemplo, en la Fig. 2 se muestran los perfiles de densidad con  $\epsilon_1 = \epsilon_2$  para un intervalo de temperaturas de  $T^* = 0.512$  a  $T^* = 0.64$ . Allí, para las 12 temperaturas, el método MCIR proporciona perfiles de densidad suaves y bien definidos, en base a lo cual se obtuvieron valores precisos de las densidades de las fases formadas. También se observa un marcado incremento en la densidad de la fase condensada que separa a un grupo de 7 curvas de alta temperatura de otro grupo de 5 curvas a baja temperatura. Este incremento abrupto en la densidad de la fase condensada corresponde a la formación de una fase sólida. Por otro lado, puede verse que el ancho de la interfase incrementa con la temperatura, lo que se relaciona con una disminución de la tensión superficial [9].

Representando los valores promedio de las densidades de bulto se obtiene un diagrama de fase para cada conjunto de parámetros que definen al potencial de interacción. La Fig. 3 muestra los diagramas de fase obtenidos con el método MCIR para las tres alturas del hombro estudiadas,  $\epsilon_1/\epsilon_2 = 1, 0, \infty$ . Cabe mencionar que para el cálculo de estas densidades no se utilizó una función de ajuste sobre los perfiles de densidad, como comúnmente es necesario hacer para suavizar las curvas.

Los tres diagramas presentan un comportamiento general típico, es decir, al aumentar la temperatura la diferencia de

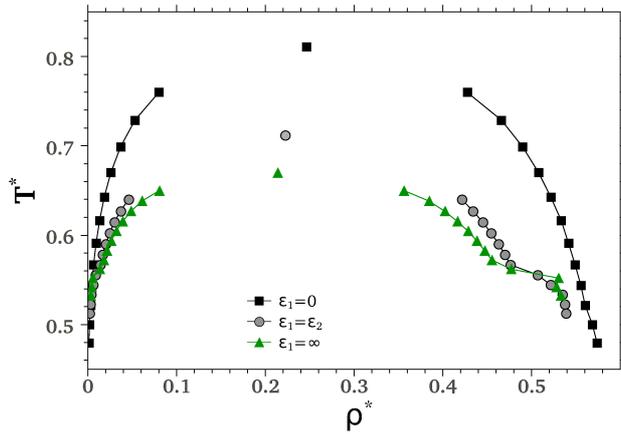


FIGURA 3. Diagrama de fases de fluidos HPC. Las curvas corresponden a diferentes valores de  $\epsilon_1$ , como se señala en la figura.

densidades entre la fase condensada y la vapor disminuyen, convergiendo en el punto crítico. Por encima de este punto las simulaciones producen una fase supercrítica homogénea (no se muestra). El valor del punto crítico, en todos los casos, se obtuvo a partir de un ajuste exponencial (con  $\beta = 0.325$ ) [1]. Los puntos críticos se incluyen en la Fig. 3. Por otra parte, haciendo uso de simulaciones de dinámica molecular, A. Skibinsky *et al.* [21] reportaron diagramas de fase con un punto crítico gas-líquido ( $C_1$ ) y un punto crítico líquido-líquido ( $C_2$ ), que separa una fase líquida de alta densidad de una fase líquida de baja densidad. W. Rzyzsko *et al.* [25] utilizando la técnica de MC encontraron un comportamiento similar al descrito por A. Skibinsky *et al.* A través de la teoría de perturbación, L. A. Cervantes *et al.* [24] identificaron tres tipos de transiciones fluido-fluido (transición de baja densidad, intermedia y alta densidad), distinguidas cada una por su respectivo punto crítico. Esto se debe a los valores elegidos para los parámetros del modelo HPC.

A diferencia de los trabajos mencionados, en el presente estudio se eligió una serie de parámetros que no habían sido estudiados, con la cual se encontró un único punto crítico y se logró describir el efecto de la energía del hombro sobre las propiedades estructurales y diagrama de fases del sistema. Para una serie de parámetros similares a los de este trabajo, donde la amplitud del hombro repulsivo y el pozo atractivo son simétricos ( $\lambda_1 = 1.3, \lambda_2 = 1.6$ ), L. A. Cervantes *et al.* [24] encontraron que para altos valores de la energía del hombro (0.26 y 0.265) existe sólo un punto crítico estable ubicado en la región de densidad intermedia. Al disminuir el valor de la energía del hombro (acercándose a cero), se presenta un comportamiento similar pero inverso, donde existe un punto crítico ubicado en la región de baja densidad, y la presencia de un punto crítico metaestable a densidades intermedias. Así mismo, reportan que sistemas con  $\epsilon_1 < 0.1228$  exhiben sólo un punto crítico líquido-vapor a densidades intermedias. Por lo tanto, las curvas de coexistencia reportadas en este trabajo están de acuerdo a los resultados reportados por L.A. Cervantes *et al.* [24], donde  $\epsilon_1 \rightarrow 0$  lleva a encontrar un único punto crítico.

Por otro lado, todas las curvas presentadas en la Fig. 3 muestran un quiebre de la rama correspondiente a la fase condensada a bajas temperaturas. El estudio a bajas temperaturas es posible debido a la implementación del método MCIR que mejora el muestreo de sistemas con múltiples mínimos locales en la energía libre [39].

La densidad de la fase condensada, en general, disminuye con el valor de  $\epsilon_1$ , ocurriendo lo opuesto con la densidad del vapor. En otras palabras, un hombro más repulsivo da lugar a una mayor distancia promedio entre las partículas, logrando una menor coordinación de las mismas. Esto, a su vez, genera una fase de vapor más rica (una mayor presión de vapor es necesaria para evitar la evaporación de la fase condensada, dada una cierta temperatura). Consecuentemente, un incremento relativo en la energía del hombro,  $\epsilon_1/\epsilon_2$ , da lugar a un corrimiento del punto crítico a menores densidades y temperaturas. Por otro lado, el cambio en los diagramas es mucho más marcado al pasar de  $\epsilon_1 = 0$  a  $\epsilon_1 = \epsilon_2$ , que cuando se consideran los casos  $\epsilon_1 = \epsilon_2$  y  $\epsilon_1 = \infty$ . De hecho, el efecto de un hombro con una  $\epsilon_1 = \epsilon_2$  y el de considerar una barrera de repulsión infinita resulta similar en todos los aspectos. Esto demuestra que rara vez las partículas acceden a acercarse a una distancia menor a  $\lambda_1$ . En la región de baja temperatura, por debajo de  $T^* = 0.567$ , las curvas para  $\epsilon_1 = \epsilon_2$  y  $\epsilon_1 = \infty$  muestran un incremento importante en la densidad de la rama correspondiente a la fase condensada, en ambos casos acompañada por una disminución en la densidad del vapor. Como veremos, en estos casos este brinco corresponde a la formación de una fase cristalina. Para el caso  $\epsilon_1 = 0$ , el brinco en la fase condensada es mucho más modesto, produciéndose a una temperatura más baja y correspondiéndole presiones de vapor próximas a cero. También mostraremos que la estructura de este caso particular no corresponde a un líquido y tampoco a un cristal. Cabe mencionar que hasta donde sabemos, la cristalización para fluidos HPC no ha sido reportada anteriormente; Rzyzsko *et al.* [25] encontraron evidencia de la posible formación de una fase sólida y/o fase cristalina, sin embargo, su estudio no se centra en la estructura de las fases.

En este trabajo se presenta evidencia de la formación de cristales mediante la función de distribución radial,  $g(r^*)$ , el seguimiento del parámetro de orden  $Q_6$  [6, 40, 41], y la observación de imágenes de las réplicas. Tanto la función  $g(r^*)$  como  $Q_6$  se calculan únicamente en la región de la fase condensada (excluyendo interfaces). En la Fig. 4a se reportan las  $g(r^*)$  para las 12 temperaturas definidas en el intervalo  $T^* = 0.512 - 0.640$  con  $\epsilon_1 = \epsilon_2$ ; y en la Fig. 4b las 12 funciones correspondientes al intervalo de temperatura  $T^* = 0.479 - 0.760$  con  $\epsilon_1 = 0$ . Para  $\epsilon_1 = \epsilon_2$  (Fig. 4a), se observan dos series de curvas, una mostrando una marcada estructuración de la fase condensada, y la otra mostrando las características típicas de un líquido. Estas series corresponden a las regiones de baja y alta temperatura, separadas, como ya se describió, por un brinco en la densidad de la fase condensada. La serie de alta temperatura se caracteriza por el desarrollo de un pico importante en  $r^* = 1.25$ , y de una zona de alta probabilidad de encontrar a una partícula vecina en la

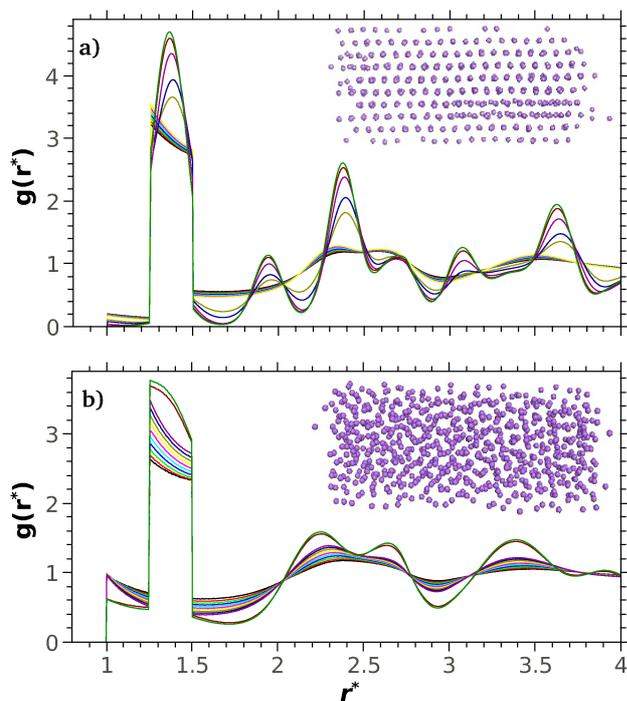


FIGURA 4. (a) Funciones de distribución radial,  $g(r^*)$ , para  $\epsilon_1 = \epsilon_2$ ; El recuadro muestra una configuración correspondiente a una temperatura inferior a  $T^* = 0.512$ . (b) Igual que (a) pero con  $\epsilon_1 = 0$ . El recuadro muestra una configuración para  $T^* = 0.479$ .

región  $1.25 < r^* < 1.5$ . Así mismo, también se observa que existen unos pocos pares de partículas separados por una distancia  $1 < r^* < 1.25$ . Como es de esperarse, para  $\epsilon_1 = \infty$  (no se muestra) se excluyen totalmente estos pares, siendo esta prácticamente la única diferencia estructural observada entre los casos  $\epsilon_1 = \epsilon_2$  y  $\epsilon_1 = \infty$ . Retomando la descripción de la estructura de alta temperatura con  $\epsilon_1 = \epsilon_2$ , se observan dos picos anchos y superpuestos a las distancias  $r^* \approx 2.3$  y  $r^* \approx 2.6$ , característicos del líquido correspondiente al potencial PC.

El grupo de  $g(r^*)$  correspondiente a la región de bajas temperaturas (debajo de  $T^* = 0.512$ ) desplaza el máximo del pico principal hacia la mitad del intervalo  $1.25 < r^* < 1.5$ . Resultados similares han sido reportados por Fantoni *et al.* [42] utilizando parámetros similares. Esto es característico de la fase cristalina correspondiente al potencial PC [39]. Además, la menor energía térmica impuesta produce una importante disminución del número de pares que acceden al hombro del potencial. Esto hace que la estructura de la fase condensada sea muy similar a la obtenida con  $\epsilon_1 = \infty$ , que corresponde a un potencial tipo pozo cuadrado con un alcance de 1.2 veces el diámetro de la partícula. Así, los varios picos que crecen a distancias más largas son característicos de una cúbica centrada en las caras distorsionada, estructura cristalina que se da espontáneamente para el potencial PC [39]. En el recuadro de la Fig. 4a se observa una imagen de una réplica a baja temperatura donde se visualizan claramente los planos cristalinos. El parámetro de orden  $Q_6$  confirma la cristalinidad de las estructuras dando valores por

encima de 0.4. Es preciso notar que el cristal formado debe presentar un cambio de fase sólido-sólido al incrementar la presión, dado que la longitud de enlace  $1.25 < r^* < 1.5$  debería ceder a  $1 < r^* < 1.25$ .

Para  $\epsilon_1 = 0$  (Fig. 4b) también se distinguen dos grupos de funciones  $g(r^*)$ , correspondiendo a las regiones de alta y baja temperatura. En este caso la región de baja temperatura la componen únicamente dos curvas,  $T^* = 0.479$  y  $T^* = 0.500$ . Las funciones obtenidas a partir de las estructuras a altas temperaturas muestran, como para los casos  $\epsilon_1 = \epsilon_2$  y  $\epsilon_1 = \infty$ , características de líquido tipo PC. La mayor diferencia con estos casos es que para  $\epsilon_1 = 0$  se observa un mayor número de pares de partículas en el intervalo  $1 < r^* < 1.25$ . También en este caso, como consecuencia de un mayor intervalo de temperatura correspondiente a la coexistencia líquido-vapor, las curvas próximas a la  $T_c^*$  y las cercanas a la fase sólida muestran mayores diferencias en la definición de los picos. Por otro lado, los casos que corresponden a las temperaturas  $T^* = 0.479$  y  $T^* = 0.500$ , indican un cambio en la estructura de la fase condensada. Este se manifiesta como un acrecentamiento muy pronunciado de los picos característicos del líquido a distancias relativamente largas,  $r^* > 1.5$ , generando estructuración de relativo largo alcance. Además, en la región  $1.25 < r^* < 1.5$  las curvas también se separan claramente del resto, produciendo valores mayores y cambiando su concavidad. Sin embargo, el grado de estructuración, si bien superior al de un líquido, no corresponde al de un cristal. Prueba de la falta de orden angular entre los enlaces de las partículas lo proporciona el valor obtenido de  $Q_6 \approx 0.08$ , que es similar al obtenido para el líquido. Este resultado deja claro que el orden posicional no corresponde al de un cristal. La imagen incluida en la Fig. 4b también confirma que la estructura no es cristalina. Sin embargo, si se observa la presencia de cadenas con ramificaciones, típicas de una estructura tipo gel. Se deduce entonces que la generación de varios pares de partículas con longitudes de enlace en el intervalo  $1 < r^* < 1.25$ , como lo demuestran las  $g(r^*)$  de la Fig. 4b a baja temperatura, dificultan la formación de un cristal y favorecen la gelación.

#### 4. Conclusiones

Se realizó un estudio sistemático utilizando el método MCIR para fluidos HPC con el objetivo de determinar el efecto del hombro cuadrado. Para la serie de parámetros estudiados solo se encontró la presencia de un punto crítico. Una mayor energía del hombro produce una menor proporción de enlaces con distancias cercanas al diámetro de las partículas. Consecuentemente, se generan menores diferencias de densidades entre el líquido y el vapor lo que se traduce en un corrimiento del punto crítico a menores densidades y temperaturas. Así mismo, facilita la cristalización a muy bajas temperaturas al restringir las posibles distancias de enlace.

Para el caso donde la energía del hombro fue  $\epsilon_1 = 0$ , no se logró cristalizar al sistema aún a muy baja temperatura. En lugar de ello, se observó la formación de una fase gel, con

una densidad poco mayor que la del líquido, mayor estructuración, y con falta de orden angular entre los enlaces de las partículas.

Para finalizar, nos gustaría destacar la capacidad del método MCIR para obtener resultados a bajas temperaturas, donde los mínimos locales de energía libre dificultan el correcto muestreo. Además, esperamos que el presente trabajo sea de gran ayuda y proporcione datos útiles para el desarrollo de nuevas aproximaciones teóricas.

## Agradecimientos

G. Odriozola y P. Orea agradecen al programa de Ingeniería Molecular del Instituto Mexicano del Petróleo, bajo los proyectos Y.00119/D.32519. M. Bárcenas agradece al CONACyT por el apoyo financiero.

1. D. Frenkel y B. Smit, *Understanding molecular simulation* (Academic, New York, 1996).
2. B. J. Alder y T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27** (1957) 1208.
3. W. G. Hoover y F. H. Ree, *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 3609.
4. N. F. Carnahan y K. E. Starling, *J. Chem. Phys.* **51** (1969).
5. E. G. Noya, C. Vega, y E. de Miguel, *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 154507.
6. G. Odriozola, *J. Chem. Phys.* **131** (2009) 144107.
7. A. L. Benavides y A. Gil-Villegas, *Mol. Phys.* **97** (1999) 1225.
8. A. Vidales, A. L. Benavides y A. Gil-Villegas, *Mol. Phys.* **99** (2001) 703.
9. P. Orea, Y. Duda, V. C. Weiss, W. Schröer y J. Alejandro, *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 11754.
10. A. Lang, G. Kahl, C.Ñ. Likos, H. Löwen y M. Watzlawek, *J. Phys. Condens. Matter* **11** (1999) 10143.
11. S. B. Yuste, A. Santos y M. López de Haro, *Mol. Phys.* **109** (2011) 987.
12. M. Sperl, E. Zaccarelli, F. Sciortino, P. Dumar y H. E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 145701.
13. M. Koyuncu, *Mol. Phys.* **109** (2011) 565.
14. F. F. Betancourt-Cárdenas, L. A. Galicia-Luna, A. L. Benavides, J.A. Ramírez y E. Schöll-Paschinger, *Mol. Phys.* **106** (2008) 113.
15. P. Orea, C. Tapia-Medina, D. Pini y A. Reiner, *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 114108.
16. R. Melnyk, P. Orea, I. Nezbeda y A. Trokhymchuk, *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 134504.
17. R. López-Rendon, Y. Reyes y P. Orea, *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 084508.
18. A. Galindo, A. Gil-Villegas, G. Jackson y A.Ñ. Burgess, *J. Phys. Chem B* **103** (1999) 10272.
19. N. M. Barraz, E. Salcedo y M. C. Barbosa, *J. Chem. Phys.* **131** (2009) 094504.
20. G. Franzese, G. Gianpietro, A. Skibinsky, S. V. Buldyrev y H.E. Stanley, *Lett. Nat.* **409** (2001) 692.
21. A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, G. Franzese, G. Malescio y H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **69** (2004) 061206.
22. J. White, *Physica A* **346** (2005) 347.
23. A. L. Benavides, L. A. del Pino, A. Gil-Villegas y F. Sastre, *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 204715.
24. L. A. Cervantes, A. L. Benavides y F. del Río, *J. Chem. Phys.* **126** (2007) 084507.
25. W. Rzysko, O. Pizio, A. Patrykiewicz y S. Sokolowski, *J. Chem. Phys.* **129** (2008) 124502.
26. W. Rzysko, A. Patrykiewicz, S. Sokolowski y O. Pizio, *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 164702.
27. G. Malescio, G. Franzese, A. Skibinsky, S. V. Buldyrev y H.E. Stanley, *Phys. Rev. E* **71** (2005) 061504.
28. G. Odriozola, A. Schmitt, J. Callejas-Fernandez, R. Martinez-Garcia, R. Leone y R. Hidalgo-Alvarez, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 2180.
29. S. V. Buldyrev, G. Franzese, N. Giovambattista, G. Malescio, M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, A. Skibinsky y H.E. Stanley, *Physica A* **304** (2002) 23.
30. S. J. Mejía-Rosales, A. Gil-Villegas, B. I. Ivlev y J. Ruíz-García, *J. Phys. Condens. Matter* **14** (2002) 4795.
31. S. J. Mejía-Rosales, A. Gil-Villegas, B. I. Ivlev y J. Ruíz-García, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 22230.
32. O. Mishima, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 334.
33. B. Pellicane, G. Pellicane y G. Malescio, *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 8671.
34. S.V. Buldyrev, G. Malescio, C.A. Angell, N. Giovambattista, S. Prestipino, F. Saija, H.E. Stanley y L. Xu, *J. Phys. Condens. Matter* **21** (2009) 504106.
35. Y. Sugita and Y. Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* **329** (2000) 261.
36. K. Hukushima y K. Nemoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) 1604.
37. R.H. Swendsen y J.-S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 2607.
38. G.A. Chapela, G. Saville, S.M. Thompson y J.S. Rowlinson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **73** (1977) 1133.
39. G. Odriozola, F. Jiménez-Angeles y P. Orea, *Chem. Phys. Lett.* **501** (2011) 466.
40. P.J. Seinhart, D. R. Nelson, and M. Ronchetti, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 784.
41. M.D. Rintoul y S. Torquato, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 9258.
42. R. Fantoni, A. Giacometti, A. Malijevský y A. Santos, *J. Chem. Phys.* **133** (2010) 024101.