



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

INSTITUTO DE FÍSICA

VIDRIOS Y CRISTALES DEFORMADOS COMO  
POSIBLES ESTADOS TERMODINÁMICOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

ALEJANDRO BAUTISTA OROZCO

DIRECTOR DE TESIS:

DR. VÍCTOR ROMERO ROCHÍN

MIEMBRO COMITÉ TUTORAL:

DR. DENIS PIERRE BOYER

MIEMBRO COMITÉ TUTORAL:

M. EN C. ALICIA ZARZOSA PÉREZ



posgrado en ciencias físicas  
u n a m

MÉXICO, D.F.

FEBRERO, 2012

# Agradecimientos

A lo largo de la maestría y en la redacción de la tesis, tuve apoyo de varias personas que quiero mencionar y espero no olvidar a ninguno. Si así fuere, ofrezco mis más sentidas disculpas a dichas personas.

En primer lugar, quiero agradecer a mi tutor, el Dr. Víctor Romero Rochín, por su infinita paciencia y las enseñanzas invaluable que me ha otorgado en estos años. Sin su apoyo, tanto académico, como emocional e incluso económico, no hubiera sido capaz de concluir esta tesis. Así mismo quiero reconocer el apoyo y constante presión que me ejerció la Maestra Alicia Zarzosa Pérez porque así mantuvo el entusiasmo en mí. A mis sinodales, los doctores Gerardo Carmona Ruiz, Carlos Málaga Iguíñiz y Gerardo García Naumis que con sus atinadas observaciones ayudaron a mejorar aún más la calidad de la presente tesis. Al Dr. Alfonso Huanosta Tera, que a pesar de estar en retiro, se tomó el tiempo de revisar mi trabajo, ¡gracias;

Debo agradecer al CONACyT por el apoyo económico otorgado a través de la beca de maestría.

A mis compañeros de estudio que se convirtieron en verdaderos amigos; Edgar, Florecita y en particular a Citlali. Por esas horas interminables de estudio que compartimos. Citla, gracias por ofrecerme tu amistad. Sabes que a mis verdaderos amigos los cuento con los dedos de una mano y tu ocupas un lugar muy especial entre ellos.

A mis padres agradezco el apoyo siempre incondicional en todos los aspectos, por ellos soy la persona que conocen. Cualquier cosa que haga para intentar recompensarlos es poca. Sin embargo, sé que para ellos basta con compartir mis logros. ¡Aquí uno más;

La maestría fue demandante y cobró su cuota. Argelia, gracias por los años compartidos, por tu apoyo y todo lo que me brindaste. Siempre te llevaré en el corazón.

Finalmente, quiero agradecer a la mujer que iluminó mi vida cuando la oscuridad llenaba mi ser. Su comprensión, paciencia y apoyo fueron determinantes para concretar los proyectos que tenía pendientes, incluso para tomarle sentido a la vida. Gracias Areli por compartir estos años conmigo, espero que a nuestra historia le falten muchos más.

*A mi amada borequita ...*

*... y al despertar de mi letargo estaba allí,  
con su infinita paciencia y su mirar reconfortante,  
como un velo de esperanza que me envolvía completo.*

*Esa es ella, tan tierna, tan dulce, tan así,  
cuan afortunado soy, ahora soy importante.*

*Alejandro Bautista Orozco.*

*A mis padres y hermanas que amo tanto*



*Si buscas resultados distintos, no hagas siempre lo mismo.*

*Albert Einstein.*



# Índice general

<b>I</b>	<b>Fundamentos</b>	<b>7</b>
1.	Introducción	9
2.	Generalidades del estado vítreo	15
2.1.	Definiciones . . . . .	15
2.2.	Naturaleza del estado vítreo . . . . .	16
2.3.	Teorías para la transición vítrea . . . . .	18
2.3.1.	Transición de fase termodinámica . . . . .	18
2.3.2.	Paisajes de energía y aspecto cinético . . . . .	19
2.3.3.	Teorías entrópicas . . . . .	19
3.	Termodinámica de un medio continuo	21
3.1.	Tensor de deformaciones . . . . .	21
3.2.	El tensor de presiones y de esfuerzos . . . . .	23
3.2.1.	Generalidades . . . . .	23
3.2.2.	Equilibrio mecánico en un medio continuo . . . . .	27
3.2.3.	Tensor de presiones para un fluido en reposo . . . . .	29
3.2.4.	Trabajo mecánico y termodinámica para un medio continuo . . . . .	31
4.	Extensión de la Teoría	33
4.1.	Generalización de los potenciales termodinámicos . . . . .	33
5.	Simulación	41
5.1.	Modelo de interacción y cantidades termodinámicas . . . . .	41
5.2.	Implementación del algoritmo . . . . .	46
5.3.	Características del Argón . . . . .	49
5.4.	Protocolo . . . . .	50
<b>II</b>	<b>Resultados de la simulación</b>	<b>53</b>
6.	Resultados para $T^* = 0.9$	55
6.1.	Isotermas en un proceso de expansión “cuasi-estático” . . . . .	55
6.2.	Isotermas para procesos “lentos” a diferentes compresiones . . . . .	59
6.3.	Isotermas para procesos “rápidos” a diferentes compresiones . . . . .	70

<b>7. Resultados para otras isothermas</b>	<b>81</b>
7.1. Compresiones a $T^* = 0.7$ e $IT_r = 1000$ . . . . .	81
7.2. Compresiones a $T^* = 1.6$ e $IT_r = 250$ . . . . .	87
<b>8. Análisis de Estabilidad</b>	<b>93</b>
8.1. Elección de los puntos a analizar . . . . .	93
8.2. Energía . . . . .	94
8.3. Estados inestables . . . . .	97
8.4. Estados estables . . . . .	102
<b>III Conclusiones</b>	<b>109</b>
<b>9. Conclusiones</b>	<b>111</b>
9.1. Conclusiones derivadas de la teoría . . . . .	111
9.2. Conclusiones derivadas de la simulación . . . . .	112
9.3. Conclusiones generales . . . . .	113
9.4. Perspectivas . . . . .	114
<b>A. Cálculo detallado de los invariantes <math>P_0</math>, <math>P_1</math> y <math>P_2</math></b>	<b>115</b>
A.1. Invariantes tensoriales . . . . .	115
A.2. Relación del potencial de Helmholtz con los tensores $\tilde{\mathbf{g}}$ y $\tilde{\mathbf{p}}$ . . . . .	117
<b>B. Programa en Fortran 77 utilizado en la simulación</b>	<b>137</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>159</b>



# Índice de figuras

2.1.	Comportamiento de un fluido viscoso en la transición vítrea. (a) Comportamiento general de $V$ vs $T$ para un sistema formador de vidrio. Se puede observar el cambio abrupto pero continuo del volumen (entropía, entalpía) con un cambio de temperatura. La temperatura de transición vítrea no es un parámetro muy preciso por lo que se puede utilizar la temperatura ficticia $T_f$ que es definida por la intersección de las tendencias de líquido sobre-enfriado y vidrio. Es evidente que cualquiera de estas dos temperaturas no define de manera única la transición vítrea ya que dichas temperaturas dependen de la historia térmica del material. (b) Comportamiento de la capacidad calorífica con la temperatura ( $T/T_g$ ) (Obtenida de Brawer 1983[21]). Se observa la discontinuidad de $C_p$ a $T_g$ que en algunos casos es muy marcada y en otros apenas notorio. Los valores que adquiere el material después de $T_g$ son muy similares a los de cristal a diferencia del volumen(entalpía o entropía) que mantiene valores de líquido. Otras cantidades como compresibilidad isotérmica y expansión volumétrica presentan comportamientos similares . . . . .	17
2.2.	Ilustración esquemática de la diferencia de entropía entre las fases líquida y cristalina como función de $T$ . Se observa que si la tendencia continúa, en la región por debajo de $T_{oc}$ , la entropía del líquido sería menor que la de cristal, violando la tercera ley de la termodinámica. Esta temperatura podría representar una temperatura ideal de transición vítrea denominada por Wong y Angell, $T_{oc}$ . . . . .	20
3.1.	Elemento de área $d\mathbf{s} = \hat{\mathbf{n}}ds$ localizado en el punto $\mathbf{r}$ . Se muestran los de vectores normales a cada una de las caras del elemento. . . . .	26
3.2.	Elemento de volumen $dV = dx dy dz$ localizado en el punto $\mathbf{r}$ . Se muestran los de vectores normales a cada una de las caras del elemento. . . . .	27
5.1.	Potencial Lenard-Jones. En la gráfica se muestran los tres potenciales, $U_{LJ}(r)$ , $U_c(r)$ y $U(r)$ . El potencial $U_{LJ}(r)$ en $r = 2.5 \sigma$ es del orden de $1/61$ del potencial que experimentan las partículas cuando se encuentran a la distancia del mínimo del potencial el cual ocurre a $r = 2^{1/6}\sigma$ . Por esta razón se eligió el radio de corte como $r_c = 2.5 \sigma$ . . . . .	43
6.1.	$P_0^*$ vs $\rho^*$ a $T^* = 0.9$ . Se ha graficado desde 0.85 hasta 1.00 en el eje $\rho^*$ para mostrar el detalle de la transición de fase. . . . .	55
6.2.	$P_1^*$ y $P_2^*$ vs $\rho^*$ a $T^* = 0.9$ . En los recuadros vemos el mismo detalle que en la figura 6.1 solo que ahora no se aprecia algún cambio en el comportamiento de los invariantes, los dos invariantes siguen casi nulos. La elección de la escala en el eje y será evidente cuando analicemos los invariantes $P_1^*$ y $P_2^*$ para procesos “lentos”. . . . .	56
6.3.	Evolución de $g(r)$ a $T^* = 0.9$ a una tasa de expansión de $\Delta\rho^* = 0.0025$ . . . . .	58
6.4.	Transición de $g(r)$ a $T^* = 0.9$ a una tasa de expansión de $\Delta\rho^* = 0.0025$ . . . . .	59
6.5.	$P_0^*$ vs $\rho^*$ a $T^* = 0.9$ . . . . .	60
6.6.	Detalle del invariante $P_0^*$ vs $\rho^*$ a $T^* = 0.9$ mostrando la región de “transición”. . . . .	61

6.7. $P^*$ vs $\rho^*$ a $T^* = 0.9$ .	62
6.8. Evolución de $g(r)$ a $T^* = 0.9$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0025$	63
6.9. Evolución de $g(r)$ a $T^* = 0.9$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0050$	65
6.10. Evolución de $g(r)$ a $T^* = 0.9$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0075$	66
6.11. Evolución de $g(r)$ a $T^* = 0.9$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0100$	67
6.12. Evolución de $g(r)$ a $T^* = 0.9$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0200$	68
6.13. Evolución de $g(r)$ a $T^* = 0.9$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0300$	69
6.14. $P_0^*$ vs $\rho^*$ a $T^* = 0.9$	70
6.15. Detalle del invariante $P_0^*$ vs $\rho^*$ a $T^* = 0.9$ mostrando la región de “transición”.	71
6.16. $P^*$ vs $\rho^*$ a $T^* = 0.9$ .	72
6.17. Evolución de $g(r)$ a $T^* = 0.9$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0025$	73
6.18. Evolución de $g(r)$ a $T^* = 0.9$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0050$	74
6.19. Evolución de $g(r)$ a $T^* = 0.9$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0075$	75
6.20. Evolución de $g(r)$ a $T^* = 0.9$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0100$	76
6.21. Evolución de $g(r)$ a $T^* = 0.9$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0200$	77
6.22. Evolución de $g(r)$ a $T^* = 0.9$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0300$	78
7.1. $P_0^*$ vs $\rho^*$ a $T^* = 0.7$	82
7.2. $P^*$ vs $\rho^*$ a $T^* = .$	83
7.3. Evolución de $g(r)$ a $T^* = 0.7$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0025$ e $IT_r = 1000$	84
7.4. Evolución de $g(r)$ a $T^* = 0.7$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0050$ e $IT_r = 1000$	85
7.5. Evolución de $g(r)$ a $T^* = 0.7$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0075$ e $IT_r = 1000$	85
7.6. Evolución de $g(r)$ a $T^* = 0.7$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0100$ e $IT_r = 1000$	86
7.7. Evolución de $g(r)$ a $T^* = 0.7$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0200$ e $IT_r = 1000$	86
7.8. Evolución de $g(r)$ a $T^* = 0.7$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0300$ e $IT_r = 1000$	87
7.9. $P_0^*$ vs $\rho^*$ a $T^* = 1.6$ con $IT_r = 250$	88
7.10. $P^*$ vs $\rho^*$ a $T^* = .$	89
7.11. Evolución de $g(r)$ a $T^* = 1.6$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0025$ e $IT_r = 250$	90
7.12. Evolución de $g(r)$ a $T^* = 1.6$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0100$ e $IT_r = 250$	91
7.13. Evolución de $g(r)$ a $T^* = 1.6$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0200$ e $IT_r = 250$	91
8.1. $P_0^*$ vs $\rho^*$ a $T^* = 0.9$	94
8.2. Gráfica de la Energía ( $E^*$ ) contra iteraciones temporales ( $IT$ ) para todos los puntos de estabilidad. Para mayor claridad se grafican separadamente los puntos con energía alta y los de energía baja. Es importante señalar que aunque $IT$ representa el número de iteraciones temporales, debemos diferenciarlas de $IT_r$ que son las iteraciones temporales que se permite relajar al sistema cuando se le hace una compresión (o expansión), mientras que en el protocolo de estabilidad, el sistema se deja evolucionar “solo”, sin perturbación externa.	95
8.3. Deriva de las gráficas de $E^*$ vs $IT$ para los puntos $\rho^* = 1.90$ y $\rho^* = 2.05$ . Aunque la deriva no es considerable, véase la escala, está presente.	95
8.4. Comparación de los invariantes $P_0^*$ , $P_1^*$ y $P_2^*$ en el punto $\rho^* = 1.99$ para dos pasos temporales distintos; $h = 0.0046188$ y $0.0011547$	96
8.5. Comparación de $T^*$ en el punto $\rho^* = 1.99$ para dos pasos temporales distintos; $h = 0.0046188$ y $0.0011547$	97
8.6. $P_0^*$ vs $\rho^*$ a $T^* = 0.8$	98

8.7. Invariantes tensoriales vs iteraciones temporales. Se ha dejado evolucionar al sistema por si solo para verificar la estabilidad del mismo. El invariante $P_0^*$ no cambia mientras que los invariantes $P_1^*$ y $P_1^*$ rápidamente se trasladan hacia valores más altos. . . . .	99
8.8. $T^*$ vs $IT$ para las densidades $\rho^* = 1.15$ y $\rho^* = 1.21$ , ambos con $T^* = 0.8$ , $\Delta\rho^* = 0.0300$ , $IT_r = 1000$ . . . . .	100
8.9. Estabilidad de $g(r)$ a $T^* = 0.8$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0300$ e $IT_r = 1000$ . Se analiza el punto $\rho^* = 1.15$ . . . . .	101
8.10. Estabilidad de $g(r)$ a $T^* = 0.8$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0300$ e $IT_r = 1000$ . Se analiza el punto $\rho^* = 1.21$ . . . . .	102
8.11. $T^*$ vs $IT$ para los estados a $\rho^* = 0.97, 1.00, 1.90$ y $2.05$ a $T^* = 0.9$ , $IT = 250$ y $\Delta\rho^* = 0.0300$ . . . . .	103
8.12. $Ps^*$ vs $IT$ . Se grafican (a) $P_0^*$ , (b) $P_1^*$ y (c) $P_2^*$ contra las iteraciones temporales para verificar la estabilidad de los estados del sistema para $\rho^* = 0.97, \rho^* = 1.00, \rho^* = 1.90$ y $\rho^* = 2.05$ con $T^* = 0.9$ , $\Delta\rho^* = 0.0300$ , $IT = 250$ . . . . .	104
8.13. Estabilidad de $g(r)$ a $T^* = 0.9$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0300$ e $IT_r = 250$ . Se analiza el punto $\rho^* = 0.97$ . . . . .	105
8.14. Estabilidad de $g(r)$ a $T^* = 0.9$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0300$ e $IT_r = 250$ . Se analiza el punto $\rho^* = 1.00$ . . . . .	106
8.15. Estabilidad de $g(r)$ a $T^* = 0.9$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0300$ e $IT_r = 250$ . Se analiza el punto $\rho^* = 1.90$ . . . . .	106
8.16. Estabilidad de $g(r)$ a $T^* = 0.9$ a una tasa de compresión de $\Delta\rho^* = 0.0300$ e $IT_r = 250$ . Se analiza el punto $\rho^* = 2.05$ . . . . .	107

## Resumen

Los vidrios son materiales poco entendidos, con teorías incompletas que consideran a tales materiales como metestables e incluso fuera del equilibrio. Sin embargo, hay evidencia de que los vidrios pudieran encontrarse en estado de equilibrio termodinámico. Para verificar este hecho, desarrollé la presente tesis que se sustentó en la hipótesis que “algunos vidrios y materiales amorfos se encuentran en estado de equilibrio termodinámico”. Dicha hipótesis ayudó a desarrollar una teoría basada en la teoría de elasticidad de Landau que, considerando la invarianza de los potenciales termodinámicos, fue modificada para sugerir la hipótesis que “el potencial de Gibbs sólo debe ser función de los tres invariantes del tensor de presiones”. Con ayuda de esta hipótesis, indagando la forma diferencial de los potenciales de Gibbs y Helmholtz, y empleando los tres invariantes, se logró determinar la forma de los mismos para líquidos, cristales relajados y materiales amorfos (incluyendo vidrios). Para sustentar los resultados originados de la teoría propuesta, se desarrolló una simulación computacional de dinámica molecular basado en el algoritmo completamente reversible de Levesque-Verlet. Se realizaron compresiones isotérmicas de un líquido, variando las tasas de compresión para obtener cristales relajados y materiales amorfos (incluyendo vidrios). De cada material se calcularon los invariantes y en todos los caso se comparó la forma de éstos con las predicciones obtenidas de la teoría propuesta, obteniendo una concordancia extraordinaria. Se desarrolló otra simulación para verificar que los estados obtenidos fueron realmente de equilibrio termodinámico, sobre todo para los estados vítreos.

## Abstract

Glasses are poorly understood materials, with incomplete theories which consider such materials as metastables or even far of equilibrium. However, there is evidence that glasses could be in a thermodynamic equilibrium state. To verify this fact, I developed the present work supporting on the hypothesis that “some glasses and amorphous materials are in thermodynamic equilibrium state” Such hypothesis had helped to develop a theory based on the Landau’s theory of elasticity which considers the thermodynamic potentials invariance. That theory was modified to establish the hypothesis that “the Gibbs potential must only be a function of the three pressure tensor invariants”. With the help of this hypothesis, the form of the invariants for liquids by relaxed crystals, amorphous materials and glasses were established by investigating the differential form of the Gibbs and Helmholtz potentials and using the three invariants. To support our theoretical results, a molecular dynamic computational simulation based on the Levesque-Verlet’s entirely reversible algorithm was developed. Isothermal compressions of liquid were made by changing the compression rates to form relaxed crystals and amorphous materials (including glasses). The invariants were calculated for each material and in all cases, this invariants when compared to the corresponding theoretical values, obtained an extraordinary consistency. Another computational simulation was made to verify that the obtained states are a true thermodynamic equilibrium states, and for some interesting states (including glass states), it was found that this was the case.

# **Parte I**

## **Fundamentos**



# Capítulo 1

## Introducción

Desde épocas muy remotas, el hombre ha ideado procesos que transforman diversos materiales con el fin de aprovechar sus nuevas propiedades en beneficio propio. Uno de tantos ejemplos es la creación de los vidrios cuyo proceso de fabricación se conoce desde hace más de 4000 años aproximadamente. Éste material es uno muy particular de una especie más general, los materiales amorfos. En la actualidad existen diversos usos y aplicaciones de tales materiales como por ejemplo, las fibras ópticas compuestas de silicio amorfo muy puro que tienen aplicaciones tecnológicas muy importantes, o materiales plásticos utilizados en la construcción de diversos artefactos de uso cotidiano. Otro ejemplo son los vidrios metálicos que son de sumo interés debido a su gran resistencia a la corrosión. Nos sorprendería saber la gran cantidad de materiales amorfos y vítreos que tienen un interés comercial y académico. De hecho, se cree que cualquier material puede hacerse amorfo y por lo tanto, una gran cantidad de ellos también podrían presentarse en su forma vítrea. Es por esto que resulta indispensable la comprensión de tales materiales, la forma en que se obtienen y la descripción de sus propiedades una vez que éstos se formaron.

El propósito de éste escrito es construir una nueva teoría que de algo de luz al oscuro entendimiento de los vidrios y materiales amorfos. Para ello, dividimos el presente trabajo en tres partes; la PRIMERA trata acerca de los fundamentos teóricos alrededor del estado vítreo y en la SEGUNDA se presentan los resultados de una simulación computacional aplicando la teoría propuesta con el fin de verificarla, aunque sea parcialmente. En la TERCERA parte se presentan las conclusiones del trabajo y las perspectivas para investigaciones futuras.

Con más detalle, en la PRIMERA parte abordaremos, en el capítulo 2, las generalidades del estado vítreo. Es decir, trataremos algunas teorías que explican, en parte, aspectos del estado vítreo, dando definiciones de sólido, cristal, material amorfo y en particular de vidrio. Como veremos, dichas definiciones son arbitrarias y en ciertos casos ambiguas, hecho que servirá para sustentar nuestras hipótesis que trataremos más adelante. En este mismo capítulo continuaremos con un tratado breve de la naturaleza del estado vítreo para mostrar las principales características del mismo. Cabe mencionar aquí que hay muchas interpretaciones sobre el estado vítreo, desde asumirlo como un estado termodinámico, pasando por la suposición de que es un estado metastable, hasta suponer que es un estado fuera del equilibrio. Una vez establecida la naturaleza del estado vítreo, tratamos por separado algunas de las teorías para la transición vítrea. Es importante hacerlo de esta manera ya que dentro de la definición ampliamente aceptada sobre los vidrios está involucrado el término de transición vítrea y es aquí donde nosotros diferimos, y puntualizaremos esto en su debido momento. Cabe señalar que la revisión no es muy extensa y omitimos muchas teorías, sobre todo las que involucran aspectos cinéticos o de relajación. La razón de esto se fundamentará en el capítulo 4 en donde asumiremos al estado vítreo como un estado de equilibrio

termodinámico. Sin embargo, se mencionan algunos aspectos cinéticos y de relajación que nos parecen importantes para nuestra teoría.

En el capítulo 3 revisamos brevemente los conceptos básicos de la termodinámica clásica a la manera “Gibbsiana” pero con un enfoque ya dado hace bastante tiempo por Landau [6], porque es justo esta visión la que da origen a la teoría propuesta, abordando el concepto de tensor de deformaciones y el tensor de presiones que es fundamental en nuestra teoría. En el caso particular del tensor de presiones, lo definimos, y revisamos la forma de dicho tensor en el equilibrio mecánico y particularmente, en los líquidos. Esto es de suma importancia porque al calcular el tensor de presiones en nuestro modelo, debe ser consistente con estos resultados.

Una vez establecidos los conceptos teóricos principales, en el capítulo 4 nos aventuramos a presentar una propuesta de teoría basada en la termodinámica clásica “a la Gibbs” y en dos hipótesis fundamentales. La hipótesis principal es que:

- *Algunos vidrios y estados amorfos son estados de equilibrio termodinámico.*

Sabemos que tal hipótesis es atrevida pero no descabellada y por eso, con base en ésta, generamos la segunda hipótesis en donde aseguramos que:

- *Existen potenciales termodinámicos como la energía libre de Helmholtz o de Gibbs (molares) que son funciones ahora no solo de las variables termodinámicas convencionales  $p$  y  $T$  (o sus correspondientes  $v$  y  $T$  para Gibbs) sino de todas las componentes del tensor de presiones.*

Pero de la teoría de tensores, sabemos que un tensor simétrico, como es el caso del tensor de presiones, tiene tres invariantes tensoriales linealmente independientes. Esto motiva a suponer que la dependencia de los potenciales se reduce solo a tres variable a saber; los invariantes tensoriales independientes que denotamos por  $P'_i$  para el tensor de presiones y  $V_i$  (con  $i = 0, 1, 2$ ) para el tensor de volúmenes, por darle un nombre<sup>1</sup>. Se menciona todo esto porque tales invariantes juegan un papel fundamental para el desarrollo de nuestra teoría como se verá en la segunda parte de la tesis donde se presentan los resultados de la simulación. Estos invariantes tensoriales serán denotados por  $V_0$ ,  $V_1$  y  $V_2$  para el tensor de volúmenes y  $P'_0$ ,  $P'_1$  y  $P'_2$  para el de presiones y son calculados por medio de las ecuaciones (4.10) a (4.12) y (4.22) a (4.22). Luego definimos otro grupo de invariantes independientes dados por las ecuaciones 4.30 a 4.32 y su relación con los anteriores dada por 4.33. Es con estos nuevos invariantes, denotados por  $P_0$ ,  $P_1$  y  $P_2$ , que surge lo más interesante de la teoría pues de un análisis matemático obtenemos tres conclusiones importantes;

- *Un fluido es tal que la energía libre de Gibbs no depende de los invariantes  $V_1$  y  $V_2$  del tensor  $v_{ij}$ , solo de  $V_0$ . Por lo tanto, los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  en las variables conjugadas  $p_{ij}$  se anulan automáticamente.*
- *Un cristal relajado o perfecto es tal que la energía libre de Gibbs es función de todos los invariantes  $V_0$ ,  $V_1$  y  $V_2$  del tensor  $v_{ij}$ , pero los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  en las variables conjugadas  $p_{ij}$  se anulan. Por lo tanto, existirán valores de  $V_0$ ,  $V_1$  y  $V_2$ , en general diferentes de cero, tales que anulen  $P_1$  y  $P_2$*

---

<sup>1</sup>Estos invariantes los tratamos con sumo detalle en el capítulo 4 pero podemos adelantar que son variables características del sistema que, por una parte, uno de ellos en el tensor de “volúmenes” ( $v_{ij}$ ), tiene relación, en ciertos casos, al volumen molar del sistema y por otra, en el tensor de presiones ( $p'_{ij}$ ), su correspondiente se reduce a la presión hidrostática



- *Un material amorfo, y en particular un cristal deformado, es tal que la energía libre de Gibbs depende explícitamente de todos los invariantes  $V_1$ ,  $V_2$  y  $V_3$  del tensor  $v_{ij}$ . Por lo tanto, los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  en las variables conjugadas  $p_{ij}$  en general, no son nulos.*

En el capítulo 5, establecemos el modelo a utilizar que fue una interacción por pares tipo Lenard-Jones debido a que este potencial describe muy bien la interacción de los átomos de Argón de donde sacamos los parámetros para el potencial. Aunque en principio asumimos que trabajamos con gas Argón, no es necesario limitarse a tal gas. Podemos extender el estudio a cualquier sustancia que se comporte con una interacción por pares del tipo Lenard-Jones. Claro que para la simulación computacional debíamos tomar una sustancia particular para obtener valores numéricos. En este capítulo definimos la interacción y todas las cantidades termodinámicas que se calcularon para el análisis posterior. Se calcularon; energía cinética, potencial, temperatura, componentes del tensor de presiones y la función de distribución radial. Esta última para conocer de algún modo la estructura del sistema y darnos una idea del estado en el que se encuentra. También presentamos el algoritmo de simulación que utilizamos el cual es una modificación al algoritmo de Verlet de 1967 [17] hecha por él mismo y Levesque [18]. Sin embargo, se le hicieron otras modificaciones más al algoritmo para ajustarlas a nuestras necesidades y requerimientos. Es importante anticipar que este algoritmo reduce errores de redondeo. Para trabajar cómodamente, todas las cantidades necesarias se hicieron adimensionales y en este mismo capítulo se presentan todas las ecuaciones adimensionales que se utilizaron para el cómputo durante la simulación. Posteriormente mostramos los parámetros del Argón que se utilizaron para los cálculos y enseguida se presenta el protocolo de simulación que se utilizó para el “experimento computacional”. Ahora, como se sabe, la creación actual de vidrios se basa en procesos cinéticos donde se enfría rápidamente un fluido para evitar la cristalización y así obtener el material amorfo en cuestión. Entonces, dependiendo de la tasa de enfriamiento, serán las características del vidrio. Con base en esta idea de tasas de enfriamiento, probamos con compresiones del fluido pero isotérmicas. Lo que variamos no es la temperatura sino la presión y al igual que el proceso convencional para la creación de vidrios, variamos las tasas, no de enfriamiento sino de compresión. Esto resultó muy prometedor y consistente con la teoría propuesta como se analiza en la segunda parte del presente trabajo. La simulación se hizo para varias tasas de compresión y para cada una de ellas también se modificó el número de iteraciones temporales para “equilibrar el sistema”. Entonces, por un lado modificamos la tasa de compresión y por otro el número de interacciones para equilibrar. De este modo tenemos varios procesos diferentes para garantizar que en alguno de ellos se produzca un vidrio o material realmente estable. Y justo para analizar la estabilidad, se concluye este capítulo explicando el protocolo de estabilidad en el cual se toma algún estado intermedio de la compresión y se le deja evolucionar libremente por medio del algoritmo ya utilizado. Esto con el fin de verificar la estabilidad del estado en el que se encuentra el sistema en esta etapa del proceso. Recordemos que nuestra hipótesis principal es que algunos vidrios son estados de equilibrio termodinámico y es fundamental verificar este hecho. Este protocolo de estabilidad tiene el de verificar que las variables termodinámicas no cambian con el tiempo si se deja evolucionar solo al sistema.

En la SEGUNDA parte de la tesis se presentan los resultados de la simulación computacional aplicando el algoritmo y protocolo descritos. El protocolo se llevó a cabo un gran número de veces, para simular procesos isotérmicos a distintas temperaturas. De modo que se tiene una colección muy grande de temperaturas desde 83.83 K hasta 215.64 K (adimensionalmente desde  $T^* = 0.7$  hasta 1.8). En todos los procesos se encontraron comportamientos muy similares por lo que en el capítulo 6 se presentan los resultados para el proceso isotérmico a  $T^* = 0.9$  por ser de los más representativos. Al inicio del capítulo se presentan los resultados de una expansión isotérmica a esta temperatura para tener un punto de comparación con un proceso cercano al cuasiestático y a continuación se presentan los resultados para

las compresiones a tasas “lentas” junto con la correspondiente función de distribución radial para cada proceso. Después se presentan los resultados correspondientes para compresiones “rápidas”. Se muestran gráficas de los invariantes tensoriales contra densidad para ver el comportamiento del sistema a medida que se incrementa la presión. Éstas gráficas son de suma importancia porque nos dan una visión del comportamiento de tales sistemas y junto con el comportamiento de la función de distribución radial, nos permite determinar cuando un sistema es líquido, cristalino, vítreo, o solo amorfo. En estas gráficas y los valores obtenidos para los invariantes se basan nuestras conclusiones fuertes que presentamos justo al final de este capítulo. Por una parte, se retoman las dos primeras conclusiones obtenidas en el capítulo 4, y por otra, se reescribe la tercera y se añade otra quedando las siguientes conclusiones:

- *Un fluido estático es tal que la energía libre de Gibbs no depende de los invariantes  $V_1$  y  $V_2$  del tensor  $v_{ij}$ , solo de  $V_0$ . Por lo tanto, los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  en las variables conjugadas  $p_{ij}$  se anulan automáticamente.*
- *Un cristal relajado es tal que la energía libre de Gibbs es función de todos los invariantes  $V_0$ ,  $V_1$  y  $V_2$  del tensor  $v_{ij}$ , pero los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  en las variables conjugadas  $p_{ij}$  se anulan. Por lo tanto, existirán valores de  $V_0$ ,  $V_1$  y  $V_2$ , en general diferentes de cero, tales que anulen  $P_1$  y  $P_2$*
- *Un cristal deformado o sólido amorfo es tal que la energía libre de Gibbs es función de todos los invariantes  $V_0$ ,  $V_1$  y  $V_2$  del tensor  $v_{ij}$ , y los invariantes  $P_0$ ,  $P_1$  y  $P_2$  en las variables conjugadas  $p_{ij}$  exhiben las siguientes características:*
  - *el invariante  $P_0$  se acerca al valor que correspondería al cristal perfecto*
  - *los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  se alejan considerablemente de los valores nulos que adquieren los cristales perfectos*
- *Un vidrio es tal que la energía libre de Gibbs es función de todos los invariantes  $V_0$ ,  $V_1$  y  $V_2$  del tensor  $v_{ij}$ , y los invariantes  $P_0$ ,  $P_1$  y  $P_2$  en las variables conjugadas  $p_{ij}$  exhiben las siguientes características:*
  - *el invariante  $P_0$  se aleja del valor que correspondería al cristal perfecto*
  - *los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  se alejan de los valores nulos que adquieren los cristales perfectos pero están por debajo de los valores correspondientes a sólidos amorfos.*

Esto es lo más prometedor del presente trabajo ya que así tenemos una manera de distinguir y clasificar a los materiales amorfos con parámetros bien determinados aunque ciertamente de manera cualitativa hasta este punto.

Como complemento, en el capítulo 7 se muestran, de la misma forma que el capítulo anterior, los resultados para otras dos isotermas tratando de abarcar todo el rango de la simulación. Incluimos las isotermas  $T^* = 0.7$  y  $T^* = 1.6$  (en las variables adimensionales) con tasas de compresión lenta para la primera y rápida para la segunda. Aquí se podrá notar que los comportamientos son similares a los presentados en el capítulo anterior según corresponde la tasa de compresión.

Una vez presentados los resultados de la simulación, es conveniente mostrar que en realidad algunos estados formados de esta manera son de equilibrio termodinámico y éste es el objetivo del capítulo 8 en cual se presentan los resultados obtenidos de aplicar el protocolo de simulación para la estabilidad explicado en el capítulo 5. Para iniciar con este capítulo, se presenta un criterio para verificar si la simulación se llevó a cabo correctamente. Para ello se verifica que la energía interna del sistema en un

estado determinado mantenga un valor constante como debe ser, ya que se deja evolucionar al sistema sin influencia externa y está aislado. Si algún estado no conserva la energía en un rango muy reducido, entonces la simulación no se ejecutó de manera adecuada ya sea por errores de programación, errores de redondeo o de cómputo y debemos desechar tal simulación. Afortunadamente, todas las simulaciones que se verificaron parecen estar bien implementadas ya que la energía no muestra variaciones significativas una vez que dejamos libre al sistema y las que sí mostraron variaciones fueron justificadas muy bien por una simulación más fina. Ya con la certeza de que la simulación está bien implementada, procedimos a mostrar algunos estados inestables elegidos de manera adecuada y fundamentada. Tales estados rápidamente variaron sus variables termodinámicas como temperatura e invariantes tensoriales pero no así la energía interna. Es claro que estos estados no son de equilibrio termodinámico y “saltaron” a otro estado que sí es de equilibrio. Al analizar sus funciones de distribución radial para indagar sus estructura, se pudo observar que ésta cambió en diversos modos dependiendo del punto de la compresión en el que se encontraban. Algunos estados, “vítreos inicialmente, se hicieron amorfos, otros amorfos inicialmente se hicieron cristalinos, etc. Tales estados claramente son inestables y era de esperarse por la manera en que fueron elegidos. Es importante mostrar tales estados para después presentar otros que si parecen de equilibrio y es en la siguiente sección en la que se analizan tales resultados. En esta sección se observan estados que no muestran variaciones de cualesquiera de sus variables termodinámicas. Se tratan de verificar estados en todas las regiones, es decir, líquidos, amorfos, cristalinos y vítreos. Se concluye que, dentro de las limitaciones de la simulación de cómputo, los estados analizados son de equilibrio termodinámico, incluyendo algunos estados **amorfos** y **vítreos**. Lo último se verifica con la función de distribución radial, la cual tampoco cambia durante la simulación de estabilidad. Entonces, podemos decir que en realidad podemos construir estados vítreos o amorfos que son estables termodinámicamente.

En la TERCERA parte se presentan las conclusiones derivadas de todo el trabajo que se realizó, tanto teórico como de simulación. En la sección 9.1 se presentan las conclusiones derivadas de la teoría que ya mencionamos antes en esta introducción y al final del capítulo 4. En la sección 9.2 se contemplan las conclusiones derivadas de la simulación que también ya mencionamos arriba y se tratan con detalle al final del capítulo 6. Todas estas conclusiones juntas nos dan un panorama general de los estados; líquido, cristalino, amorfo y vítreo, con maneras, al menos cualitativas, de distinguir entre ellos. Podemos decir que tales conclusiones se reducen al cuadro 9.1. Una vez enunciadas las conclusiones derivadas de la teoría y simulación, nos aventuramos a establecer algunas conclusiones generales más profundas y radicales pero no descabelladas. Esto en la sección 9.3 donde nos aventuramos a asegurar que el estado vítreo es un estado de completo equilibrio termodinámico el cual puede alcanzarse de forma cuasiestática y que debe poseer un diagrama de fase que ya no tiene tres grados de libertad sino ¡cinco!. Tal diagrama debe incluir una región en tres dimensiones que de lugar al diagrama de fase clásico con las regiones de líquido, sólido (cristal) y gas. Enseguida nos preguntamos acerca de la clasificación de las transiciones de fase y nos preguntamos si es necesario generar una nueva clasificación donde se incluya la transición de fase termodinámica **vítrea**. Y finalmente, en la sección 9.4 se mencionan posibles alcances de ésta tesis y lo que se debe hacer para darle continuidad al presente trabajo para complementarlo y así contribuir al entendimiento del estado vítreo.

Ya por último se presentan apéndices donde se calculan minuciosamente los invariantes tensoriales que se utilizaron y se derivan las ecuaciones (4.40), (4.41) y (4.42) para dar lugar a las ecuaciones (4.43), (4.44) y (4.45) que son fundamentales para las conclusiones derivadas de la teoría. También como apéndice se presenta el programa en Fortran 77 que se utilizó para el protocolo de compresión y por último se presentan las gráficas de todas las compresiones que se hicieron y podrá verse el trabajo tan extenso que se hizo y lo congruente del mismo.



# Capítulo 2

## Generalidades del estado vítreo

Recordemos que el objetivo del presente trabajo es proponer una nueva teoría para la formación vítrea y la caracterización de dichos sistemas. Se presentará una teoría atrevida y aventurada para describir a los materiales amorfos y en particular a los vítreos. Nuestra teoría difiere radicalmente de las desarrolladas hasta el momento, de modo que no tenemos un parámetro para comparar. Sin embargo, podemos analizar resultados experimentales y teorías previas que nos permiten verificar los nuestros y formular analogías.

Con el objeto de dar al lector un panorama de la formación vítrea, presentaremos de manera general, la naturaleza de la formación de vidrios y las teorías más importantes que hasta hoy se conocen para explicar el fenómeno, y que permiten la caracterización de los materiales amorfos y en particular, de los vidrios.

### 2.1. Definiciones

Para empezar, diremos que existe una gran discrepancia entre las definiciones de materiales no cristalinos, amorfos y vítreos pues aún no hay un consenso al respecto. No obstante, mencionaremos algunas de ellas comenzando con el tratado que hace Elliot en su libro *Physics of amorphous materials*[11]. Textualmente las definiciones que da el autor son las siguientes:

*“Un cristal perfecto es aquel en el que los átomos (o grupo de átomos, o entidades) están arreglados en patrones que se repiten periódicamente en tres dimensiones y dichos patrones se extienden infinitamente”.*

*“Un material amorfo no posee el orden (periodicidad) traslacional de largo alcance característico de los cristales”.*

Una subclase de materiales son los vidrios que pertenecen a materiales amorfos y vale la pena definirlos ahora según Elliot

*“Un vidrio es un sólido amorfo que exhibe una transformación vítrea”.*<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Hay muchos intentos por definir a los vidrios, uno de ellos lo define como un material que presenta una transición vítrea, misma que define una temperatura de transición vítrea como aquella a la cual la viscosidad de corte alcanza un valor de  $10^{13}$  poise, sólo por mencionar una que suele ser funcional. Y así, todas ellas hacen referencia a una transición vítrea dada por un cambio en la temperatura solamente. En la siguiente sección se trata con mayor detalle esta transición.

La idea de cristal perfecto es clara porque basta que el material exhiba un arreglo periódico en su estructura, que si bien es cierto debe ser indefinida, podemos aproximar cualquier sólido cristalino finito a uno de tales modelos de cristal perfecto. Aunque también cabe señalar que algunos materiales amorfos y “vidrios” pueden presentar arreglos semi-periódicos.

Por otra parte, un material amorfo también tiene una definición clara según Elliot, aunque esto es solo en apariencia como veremos más adelante. Es claro que un material amorfo debe presentar una aleatoriedad en su estructura pero dentro de la aleatoriedad de los arreglos amorfos, existe una variedad de tipos de desorden, a saber: topológico, de espín, sustitucional y vibracional, siendo los más importantes. Sin embargo, nosotros nos avocaremos a los desórdenes topológicos que son más comunes. Pero aún así existe otra ambigüedad ya que según la definición de material amorfo, los líquidos y gases son amorfos. Para salvar esto, generalmente se consideran solo los materiales sólidos que se definen de la siguiente manera:

*“ Un sólido es un material cuya viscosidad de corte excede  $10^{14,6}$  poise ”*

Ahora bien, como Elliot mismo menciona, dichas definiciones no son del todo precisas y muestran carencias y ambigüedades. En el caso del cristal perfecto resulta evidente que, según esta definición, no existen los cristales perfectos debido a que éstos resultarían de dimensiones infinitas. Pero esto no representa mayores complicaciones porque, como siempre se hace en física, hacemos las simplificaciones adecuadas al problema y casi siempre resultan útiles. Lo que a nuestro parecer sí representa un problema en cuanto a las definiciones anteriores, es lo referente a los materiales amorfos, y muy particularmente a los vidrios porque, según tales definiciones, los materiales amorfos simplemente son materiales “no-cristalinos” y los vidrios son un subgrupo de éstos últimos que además exhiben una transición vítrea, no dejando lugar para los vidrios que se obtienen por medio de otros métodos (no menos importantes) ya que la transición vítrea es un proceso muy específico que describiremos después. Ahora bien, creemos que podemos replantear las definiciones anteriores para eliminar las ambigüedades que presentan las mismas. Tales definiciones se enuncian en el capítulo 6.

## 2.2. Naturaleza del estado vítreo

La visión más común que se tiene de la formación de vidrios es la que involucra el proceso denominado “*melt quenching*” en el cual se enfría “rápidamente” un fundido viscoso con el objeto de evitar la cristalización y así formar un material muy peculiar con propiedades termodinámicas muy peculiares. La transición vítrea en sí, es ampliamente aceptada como la transición que sufre un material en la cual se presentan cambios relativamente abruptos en la pendiente del comportamiento de algunas propiedades termodinámicas extensivas como por ejemplo, volumen o entalpía, debidas a un cambio de temperatura, aunque es importante señalar que dichas cantidades son funciones continuas de la temperatura. En la figura 2.1(a) se muestra el comportamiento del volumen con respecto de la temperatura donde se puede observar el cambio abrupto que se menciona previamente. Al disminuir la temperatura el comportamiento del volumen cambia abruptamente pero de manera continua y marca una temperatura llamada “temperatura de transición vítrea”  $T_g$ . En realidad, la transición no ocurre a una temperatura específica sino a un intervalo de temperatura ya que la pendiente cambia de manera continua. Por lo tanto, debería utilizarse el término intervalo de transición vítrea para referirse a la transición. Sin embargo, podemos definir una

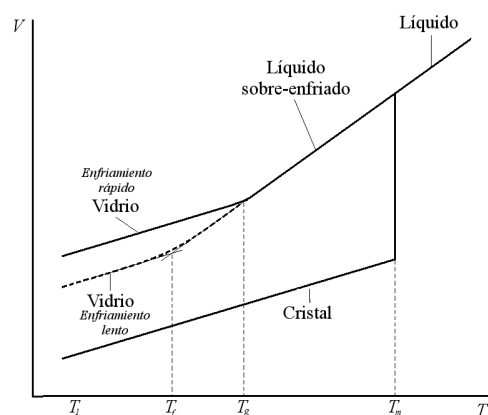
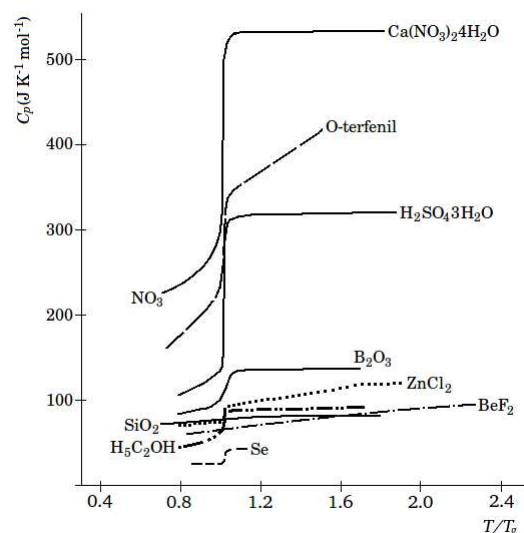
(a)  $V$  (o  $H$ ,  $S$ ) vs  $T$ (b)  $C_p$  vs  $T/T_g$ 

Figura 2.1: Comportamiento de un fluido viscoso en la transición vítrea. (a) Comportamiento general de  $V$  vs  $T$  para un sistema formador de vidrio. Se puede observar el cambio abrupto pero continuo del volumen (entropía, entalpía) con un cambio de temperatura. La temperatura de transición vítrea no es un parámetro muy preciso por lo que se puede utilizar la temperatura ficticia  $T_f$  que es definida por la intersección de las tendencias de líquido sobre-enfriado y vidrio. Es evidente que cualquiera de estas dos temperaturas no define de manera única la transición vítrea ya que dichas temperaturas dependen de la historia térmica del material. (b) Comportamiento de la capacidad calorífica con la temperatura ( $T/T_g$ ) (Obtenida de Brawer 1983[21]). Se observa la discontinuidad de  $C_p$  a  $T_g$  que en algunos casos es muy marcada y en otros apenas notorio. Los valores que adquiere el material después de  $T_g$  son muy similares a los de cristal a diferencia del volumen(entalpía o entropía) que mantiene valores de líquido. Otras cantidades como compresibilidad isotérmica y expansión volumétrica presentan comportamientos similares

“temperatura ficticia”  $T_f$  como la intersección de la línea de tendencia del líquido y su correspondiente para el vidrio (Ver figura 2.1(a)). Sin embargo, aún con esta definición que parece más precisa, tenemos un problema serio ya que tal temperatura depende de la tasa de enfriamiento en el proceso de preparación del vidrio. Tal dependencia con la tasa de enfriamiento impide dar una definición precisa de  $T_g$ . Ahora, Stillinger y Debenedetti [12] mencionan que tal dependencia de  $T_g$  con la tasa de enfriamiento es muy débil (Según ellos,  $T_g$  cambia de 3 a 5 °C) y que la temperatura de transición definida anteriormente es característica de la transformación vítrea (aproximadamente  $2/3 T_m$ , donde  $T_m$  es la temperatura de fusión del material). Sin embargo, estos valores no son regla y debemos tomarlos con cautela, ya que algunos materiales tienen una mayor dependencia de  $T_g$  con la tasa de enfriamiento y valores de  $T_g$  distintos a  $2/3 T_m$ . Además, hay evidencia contundente de que la temperatura de transición vítrea es fuertemente influenciada por la presión. Kobeko y Shushkin[20] encontraron un incremento en la temperatura de transición vítrea de 50 °C en una solución de Fenofaleína y salol, si aplicaban una presión de 6000 atm. Como vemos, la tasa de enfriamiento no es la única dependencia de  $T_g$ .

Por otra parte, los calores específicos, coeficientes de expansión térmicos isobáricos y de compresión isotérmica de dichos materiales presentan una “discontinuidad” justo en la transición vítrea que sugerirían una transición de fase de segundo orden. De hecho, estos son los mayores indicadores de una transición vítrea. En general, dichas cantidades presentan una decremento abrupto en  $T_g$  desde valores típicos de líquidos hasta valores propios de cristales (ver figura 2.1(b)). Entonces, podríamos decir que los vidrios

son materiales con estructura, energías y entropía características de los líquidos pero con propiedades termodinámicas como calores específicos y coeficientes de expansión y compresión propios de los cristales. Se dice que los vidrios son líquidos “congelados” a los cuales se les enfrió tan rápido que no les dio tiempo de re-acomodar su estructura a la cristalina, pero sí se congelaron varios grados de libertad que dejaron de contribuir a tales propiedades.

Para complementar dicha caracterización del estado vítreo, podríamos mencionar un sin fin de características cinéticas que según algunos autores, ocurren en la transición vítreo. Sin embargo, debido a que una de nuestras hipótesis fuertes es justo la suposición de que el “estado” vítreo es un estado de completo equilibrio termodinámico, no mencionaremos tales características que son, en nuestro particular punto de vista, solo aspectos de la formación de los vidrios y no en sí, características del estado vítreo.

## 2.3. Teorías para la transición vítreo

### 2.3.1. Transición de fase termodinámica

Ahora bien, el que las variables como entropía, entalpía y volumen específico sean continuas y que los calores específicos, coeficientes de expansión y de compresión sean discontinuas en la transición vítreo, hacen suponer inmediatamente que se trata de una transición de fase de segundo orden. Sin embargo, como menciona Kauzmann, no puede ser una transición de fase termodinámica porque el estado vítreo es un fenómeno de relajación. Es decir, un fenómeno de un sistema fuera del equilibrio o a lo más, un sistema en equilibrio metestable. Debido a este simple hecho, no podemos analizar al estado vítreo “termodinámicamente”, es más, ni siquiera podríamos decirle estado al vítreo. Nosotros estamos en desacuerdo con ésta idea como veremos más adelante. Pero aún suponiendo que el estado vítreo es tal, y que se encuentra en equilibrio termodinámico surge un nuevo problema. Elliot en su tratado sobre materiales amorfos[11], haciendo referencia al trabajo de Kauzmann[10], afirma que la transición vítreo no puede ser una verdadera transición de fase debido a que ésta última no depende de la historia térmica del sistema y en el caso de la transición vítreo, ésta depende de la tasa de enfriamiento o del modo de conseguir el estado vítreo. Por otro lado, según la teoría de Ehrenfest para las transiciones de este tipo, el cociente entre las dos ecuaciones de Ehrenfest para transiciones de fase de segundo orden

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex} = \frac{1}{TV} \frac{\Delta C_p}{\Delta \beta} \quad (2.1)$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex} = \frac{\Delta \beta}{\Delta \kappa_T} \quad (2.2)$$

debe ser idéntico a la unidad<sup>2</sup>. Es decir,

$$\frac{\Delta C_p \Delta \kappa_T}{TV(\Delta \beta)^2} = 1 \quad (2.3)$$

Sin embargo, resulta que este no es el caso para la transición vítreo. La ecuación (2.1) se cumple en la mayoría de los casos pero (2.2) no. No obstante, Prigogine y Defay [22] mostraron que la razón

$$R = \frac{\Delta C_p \Delta \kappa_T}{TV(\Delta \beta)^2} \quad (2.4)$$

---

<sup>2</sup>Recordemos que estas ecuaciones se obtienen al considerar la continuidad de la entropía, en la primera, y del volumen, la segunda



es igual a la unidad si solo un parámetro de orden determina la posición de equilibrio del sistema relajado pero que si más de un parámetro está involucrado en tal posición de equilibrio entonces  $R > 1$ .

El no cumplimiento de la razón de Ehrenfest (2.3) junto con el resultado de Prigogine y Defay sugieren que existen más variables que determinan la transición vítrea y no solo el volumen, y esto es muy importante para nosotros como veremos en el capítulo 4. Aquí solo queremos dejar claro que lo que se presentará en el capítulo mencionado es consistente con los resultados de Prigogine y Defay.

Para completar el contraargumento de visualizar a la transición vítrea como una transición de fase de segundo orden mencionaremos el hecho de que no hay una temperatura única a la cual se lleve a cabo la transición vítrea sino que depende de la tasa de enfriamiento como ya se mencionó, entre más lenta sea la tasa de enfriamiento, menor será  $T_g$ . Según esta interpretación del fenómeno, la transición vítrea es originada por un mecanismo cinético por lo cual dicha transición no puede ser termodinámica. Y en efecto, la transición vítrea que conocemos comúnmente es cinética ya que podemos variar  $T_g$  al modificar la tasa de enfriamiento. No obstante, como concluiremos al final del presente trabajo, parece posible que al no entender todos los mecanismos involucrados en tal transición, se nos esté escapando un aspecto muy importante que nos impide completar la teoría y entonces, tal vez es posible que la transición vítrea sea en realidad una transición de fase termodinámica. Sin embargo, en la actualidad hay esfuerzos importantes por tratar de refutar la idea de visualizar a la transición vítrea con una transición termodinámica [23], [24].

### 2.3.2. Paisajes de energía y aspecto cinético

No obstante, Adam y Gibbs [25] han sugerido una conexión entre los dos aspectos, cinético y termodinámico, de la transición vítrea a través de la fórmula

$$t = A \exp \left( \frac{B}{Ts_c} \right) \quad (2.5)$$

donde  $t$  es el tiempo de relajación (o viscosidad)<sup>3</sup>,  $A$  y  $B$  son constantes y  $s_c$  es la entropía configuracional que se relaciona con el número de mínimos de la superficie multidimensional de energía potencial como función de las coordenadas, tanto posicionales como vibracionales, de las partículas que componen el sistema. Ésta visión de la transición vítrea es conocida como teoría del paisaje de la energía (*energy landscape theory*). Adam y Gibbs mencionan que el origen del descenso de la viscosidad, aspecto cinético de la transformación, cerca de  $T_g$ , se debe al decremento del número de configuraciones disponibles para el sistema y que debe existir un único estado no-cristalino de mínima energía; éste es el vidrio “ideal”. Por otra parte, Debenedetti y Stillinger [12] en una revisión sobresaliente de la transición vítrea enfocada en este sentido, amplía tal visión.

### 2.3.3. Teorías entrópicas

Por otra parte, existen teorías entrópicas que sugieren que existe una temperatura de transición vítrea “ideal” determinada por la discontinuidad de la entropía, mencionada anteriormente. El cambio de entropía en la fusión ( $\Delta S_f$ ) se puede conocer con cierta facilidad, dado un material particular. También

---

<sup>3</sup>Podemos interpretar el tiempo de relajación como el tiempo necesario para que una partícula o entidad pueda escapar de una región determinada por sus vecinos. Como puede anticiparse, este tiempo está íntimamente relacionado con la difusión o la viscosidad

podemos calcular el cambio de entropía entre el líquido y el cristal ( $S_{liq} - S_{sol}$ ) debajo del punto de fusión ( $T_f$ ). Ahora, experimentalmente se encuentran gráficas como la mostrada en la figura 2.2. La línea continua corresponde al comportamiento del líquido sobre-enfriado, que si extrapolamos, veremos que en algún momento  $\Delta S$  se vuelve !negativo!, lo cual es una clara violación a la tercera ley de la termodinámica. Sin embargo, se encuentra que tal violación no ocurre debido, según varios autores, a un fenómeno cinético que salva el día termodinámico. Ésta es la llamada “paradoja de Kauzmann”. Como veremos más adelante, tal paradoja parece no existir ya que no es un fenómeno cinético el que está involucrado sino un fenómeno termodinámico. El fenómeno “cinético” es la transición vítrea que hace que  $\Delta S$  no se haga negativa. Ahora, Wong y Angell[26](citado por Elliot 1990, [11]) mencionan que, de este modo se puede definir una temperatura ideal de transición que denominan  $T_{oc}$  y se define como la temperatura a la cual, si extrapolamos las curvas de líquido tendríamos que  $\Delta S = \Delta S_f$ . En realidad, ésta es la temperatura de Kauzmann. Claro que esta teoría asume entonces que la transición vítrea es un proceso termodinámico y no cinético.

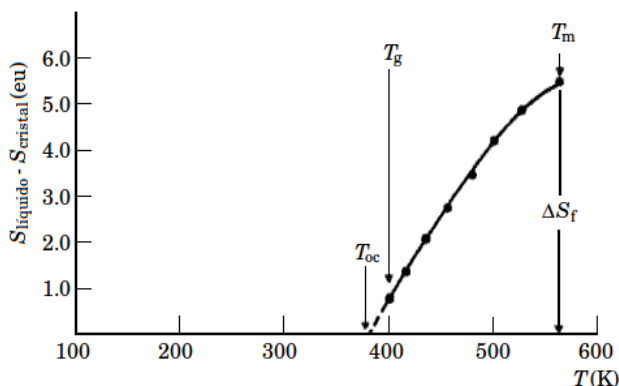


Figura 2.2: Ilustración esquemática de la diferencia de entropía entre las fases líquida y cristalina como función de  $T$ . Se observa que si la tendencia continúa, en la región por debajo de  $T_{oc}$ , la entropía del líquido sería menor que la de cristal, violando la tercera ley de la termodinámica. Esta temperatura podría representar una temperatura ideal de transición vítrea denominada por Wong y Angell,  $T_{oc}$ .

Así, hemos presentado de manera general, lo más relevante de las teorías, sobre todo termodinámicas, que hasta el momento se conocen sobre los vidrios. Como ya se mencionó y como se reafirmará en su momento, hay evidencias en estas teorías que sustentan nuestra propuesta y serán recalculadas cuando sea pertinente. Por el momento queremos dejar en claro que para hacer una teoría completa sobre los vidrios, deben tomarse en cuenta todos los aspectos, tanto termodinámicos como cinéticos y verificar los hechos de cada uno de estos aspectos con la teoría que se proponga. El presente trabajo es un intento parcial para obtener una teoría plausible que explique, no solo la transición vítrea sino la formación de materiales amorfos que claro está, aún falta mucho trabajo por realizar para completar la teoría.

# Capítulo 3

## Termodinámica de un medio continuo

En el presente capítulo revisaremos los conceptos básicos de la termodinámica clásica que nos servirán como punto de partida para extender la teoría a sistemas donde la presión, temperatura y volumen ya nos son las únicas variables necesarias para determinar completamente a un estado termodinámico. En la primera parte se consideran aspectos básicos de los potenciales termodinámicos desde la perspectiva de Landau[6] para concluir con las generalidades del tensor de presiones que será fundamental en la teoría propuesta. Todo ello se retomará en la sección 4.1 donde intentaremos extender la teoría a vidrios y cristales deformados incluyendo nuevas variables termodinámicas que se detallarán en su momento.

### 3.1. Tensor de deformaciones

En esta sección presentaremos la perspectiva de Landau para la teoría de elasticidad[6] la cual tomaremos como base de nuestra teoría aunque ha sido refinada y extendida por varios autores(ver por ejemplo: [1], [2], [3]), pero el fundamento sigue siendo el mismo. La idea es ampliamente aceptada y utilizada en simulaciones sobre muchos problemas de concernientes a películas ultra-delgadas ([4], [5] y otros que mencionaremos en su momento).

Cuando un cuerpo es sometido a fuerzas externas, este se deforma de alguna manera. Para describir tal deformación, consideremos un punto dentro del cuerpo con vector de posición antes de la deformación  $\mathbf{r}$  con componentes  $x_1, x_2$  y  $x_3$ . Después de la deformación, dicho punto se ha trasladado al vector de posición  $\mathbf{r}'$  con componentes  $x'_1, x'_2$  y  $x'_3$ . El desplazamiento de este punto debida a la deformación es  $\mathbf{u} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$  o en componentes,

$$u_i = x'_i - x_i \quad (3.1)$$

Es claro que  $x'_i$  es función de  $x_i$  por lo que  $u_i$  también es función de las  $x_i$ . De modo que si  $\mathbf{u}$  es especificado como función de  $x_i$ , la deformación del cuerpo quedará completamente determinada. En términos diferenciales (3.1) se transforma en  $du_i = dx'_i - dx_i$  o  $dx'_i = dx_i + du_i$ . Ahora, una diferencial de longitud del cuerpo no deformado es  $dl = dx_i dx_i^{1/2}$ , mientras que la diferencial de longitud una vez que el cuerpo se ha deformado es  $dl'^2 = dx'_i dx'_i = (dx_i + du_i)^2$ . Por otro lado, sabiendo que  $du_i = (\partial u_i / \partial x_k) dx_k$ , la diferencial de longitud del cuerpo deformado es

$$dl'^2 = dx_i dx_i + 2 \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_i dx_k + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \frac{\partial u_i}{\partial x_l} dx_k dx_l$$

---

<sup>1</sup>Donde se ha utilizado la convención de índices repetidos de Einstein. Índices repetidos se suman

Debido a que los índices  $i$  y  $k$  del segundo término del lado derecho de la igualdad son mudos, podemos separar la suma para eliminar el factor dos e intercambiar dichos índices en una de las sumas. De igual manera podemos intercambiar los índices  $i$  y  $l$  del tercer término y reescribir

$$dl'^2 = dl^2 + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_i dx_k + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} dx_k dx_i + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \frac{\partial u_l}{\partial x_i} dx_k dx_i$$

De modo que la diferencial de longitud del cuerpo deformado es

$$dl'^2 = dl^2 + \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \frac{\partial u_l}{\partial x_i} \right) dx_i dx_k$$

Definiendo un nuevo tensor como

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \frac{\partial u_l}{\partial x_i} \right) \quad (3.2)$$

por lo que la diferencial de longitud queda finalmente

$$dl'^2 = dl^2 + 2u_{ik} dx_i dx_k \quad (3.3)$$

Al tensor  $u_{ik}$  se le denomina tensor de deformaciones y nos da el cambio en un elemento de longitud cuando el cuerpo es deformado. Es evidente que dicho tensor es simétrico, es decir,  $u_{ik} = u_{ki}$ . Por otro lado, al ser éste un tensor simétrico, siempre se puede diagonalizar. Esto significará encontrar sus valores propios que denotaremos por  $U_1$ ,  $U_2$  y  $U_3$ . En el sistema de referencia en el que  $u_{ik}$  es diagonal, la diferencial de longitud se escribirá

$$\begin{aligned} dl'^2 &= (1 + 2U_k) \delta_{ik} dx_i dx_k \\ &= (1 + 2U_1) dx_1^2 + (1 + 2U_2) dx_2^2 + (1 + 2U_3) dx_3^2 \end{aligned}$$

En este sistema, la deformación del cuerpo corresponde a una simple expansión o compresión de los ejes principales del tensor de deformaciones. La diferencial de longitud a lo largo del eje principal  $i$  para el cuerpo deformado se transforma en  $dx'_i = \sqrt{1 + 2U_i} dx_i$  (sin suma). La variación relativa de diferencial de longitud a lo largo de dicho eje es

$$\frac{dx'_i - dx_i}{dx_i} = \sqrt{1 + 2U_i} - 1 \quad (3.4)$$

Si el vector de desplazamiento va cambiando muy poco a lo largo del cuerpo, podemos notar que el tensor de deformaciones será pequeño. Es decir, si la deformación se realiza de tal manera que los cambios en el vector de desplazamientos son pequeños comparada con el mismo desplazamiento, la tasa de cambio del mismo con respecto a las coordenadas será pequeña. Esto implica las componentes del tensor de deformaciones,  $u_{ik}$ , son pequeñas, en particular, los valores propios del tensor. De este modo (3.4) podrá aproximarse como

$$\frac{dx'_i - dx_i}{dx_i} \approx U_i \quad (3.5)$$

Además, el último sumando de (3.2) podrá despreciarse por lo que el tensor de deformaciones para este caso será

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \quad (3.6)$$

Por otra parte, consideremos un elemento de volumen antes y después de la deformación. En el cuerpo sin deformar  $dV = dx_1 dx_2 dx_3$  y en el caso del cuerpo deformado  $dV' = dx_{ii} = \sqrt{1+2U_i} \sqrt{1+2U_i} dx_1 dx_2 dx_3$ . Pero  $dx'_i = \sqrt{1+2U_i} dx_i$ , la cual puede aproximarse como  $dx'_i = (1+U_i + O(U_i^2)) dx_i$  por lo que la diferencial de volumen deformado queda  $dV' \approx (1+U_1)(1+U_2)(1+U_3) dx_1 dx_2 dx_3$ . De nuevo, despreciando términos de orden superior, la diferencial de volumen se aproxima finalmente a  $dV' \approx (1+U_1+U_2+U_3) dV$ . La suma de los valores propios de un tensor es la traza del mismo tensor y se sabe que es un invariante ante transformaciones de coordenadas. Finalmente, la diferencial de volumen deformado queda

$$dV' \approx (1+u_{ii}) dV \quad (3.7)$$

De aquí podemos notar que la traza del tensor de deformaciones es la diferencia relativa del cambio de volumen. Es decir,  $(dV' - dV)/dV = u_{ii}$ .

## 3.2. El tensor de presiones y de esfuerzos

### 3.2.1. Generalidades

En la sección anterior se consideraron cuerpos que sufren una deformación debida a alguna fuerza externa. Pero además de la fuerza externa, el cuerpo está sujeto a fuerzas internas que, cuando el sistema está en equilibrio y sin deformar, la resultante de éstas es cero. Una vez que aparece la fuerza causante de la deformación, la suma de las fuerzas internas ya no es cero y tienden a restablecer el equilibrio original del sistema. Dichas fuerzas son llamadas esfuerzos internos y tienen su origen en las fuerzas intermoleculares. Las interacciones de este tipo generalmente son de corto alcance y solo tienen efectos entre vecinos próximos de modo que si se considera un elemento de volumen, suficientemente pequeño para considerarlo infinitesimal pero lo suficientemente grande para incluir un número de moléculas grande para poder considerarlo un sistema termodinámico, dichas fuerzas solo se verán reflejadas en la superficie del elemento de volumen. De aquí podemos decir que las fuerzas ejercidas sobre un elemento de volumen por las interacciones internas del resto del cuerpo, solo actúan sobre la superficie de dicho elemento de volumen.

Consideremos la fuerza total ejercida sobre el elemento de volumen. Esta fuerza será la suma de todas las fuerzas que actúan sobre dicho elemento del cuerpo. Si representamos con  $f$  la fuerza por unidad de volumen sobre el cuerpo, la fuerza total sobre un elemento de volumen será la integral de  $f$  sobre dicho elemento. Es decir,  $\int f dV$ . Esta fuerza total  $f$  se debe a todas las fuerzas actuantes sobre el elemento. Unas son las fuerzas internas dentro del volumen en cuestión y, por la tercera ley de Newton, estas se anularán quedando solo las fuerzas que el resto del fluido ejerce sobre el elemento de volumen. Las otras fuerzas se deben a las porciones que rodean al elemento. Sin embargo, en el párrafo anterior concluimos que tales fuerzas actúan en la superficie del elemento de volumen considerado por lo que la fuerza total, en vez de representarse como una integral de volumen, podrá expresarse como una integral de superficie que encierra al volumen. Esto vale componente a componente. Es decir, para cada componente, existe una integral del estilo  $F_i^{total} = \int f_i dV$ . Del cálculo vectorial sabemos que una integral de volumen de un escalar se puede expresar como una integral de superficie si el escalar es la divergencia de un vector. En nuestro caso, tenemos la integral de volumen de un vector y no de un escalar. Por lo tanto, el campo vectorial  $f_i$  debe ser la divergencia de un tensor de rango dos, de modo que debe ser de la forma

$$f_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} \quad (3.8)$$

Así, la fuerza total sobre un elemento de volumen se puede escribir como una integral de superficie que encierra el volumen.

$$\int f_i dV = \int \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} dV = \oint \sigma_{ik} ds_k \quad (3.9)$$

donde  $ds_k$  es la componente  $k$ -ésima de la diferencial de superficie  $ds$  que apunta hacia afuera del volumen. En este sentido, podremos interpretar a este tensor como la fuerza por unidad de área que el resto del cuerpo ejerce sobre la diferencial de área  $ds$ , localizada en el punto  $\mathbf{r}$ .

El tensor  $\sigma_{ik}$  es llamado tensor de esfuerzos y podemos darle otra interpretación. Si el resto del cuerpo ejerce una fuerza por unidad de volumen  $f$  sobre el elemento de volumen, entonces el mismo elemento ejerce esta fuerza sobre el resto del cuerpo pero en la dirección opuesta. Es decir, el elemento de volumen ejercerá una fuerza  $\mathbf{F}_{resto} = \int \tilde{\sigma} \cdot d\mathbf{s}$ , donde  $\tilde{\sigma}$  es el tensor de esfuerzos. A su vez, el cuerpo ejerce una fuerza  $\mathbf{F}_{cuerpo} = -\int \tilde{\sigma} \cdot d\mathbf{s}$  sobre el resto del cuerpo. Al tensor  $-\tilde{\sigma} = \tilde{\mathbf{p}}$  se le llama tensor de presiones (por unidad de volumen) y aquí resulta evidente su interpretación. Es la presión que ejerce el elemento de volumen sobre el resto del cuerpo (o sobre las paredes que contienen al cuerpo), de aquí su nombre. Otra interpretación del tensor de presiones es la siguiente,  $p_{ik}$  es la componente  $k$ -ésima de la fuerza por unidad de área que ejerce el resto del fluido sobre una cara cuya normal está en la dirección  $\hat{\mathbf{e}}_i$ .

Ahora mostraremos algunas propiedades del tensor de esfuerzos, que obviamente también comparte el tensor de presiones, utilizando indistintamente uno u otro.

Calculemos la torca del elemento de volumen considerado anteriormente. Sabemos que la torca por unidad de volumen es  $\boldsymbol{\tau} = \mathbf{r} \times \mathbf{f}$  o en componentes  $\tau_j = f_i x_k - f_k x_i$  donde las  $x$  son las componentes del vector de posición en donde es aplicada la fuerza  $\mathbf{f}$ , e  $i, j$  y  $k$  son todas distintas y estén en orden cíclico. Así, la torca total sobre todo el cuerpo de volumen  $V$  es

$$\begin{aligned} T_j &= \int (f_i x_k - f_k x_i) dV \\ &= \int \left( \frac{\partial \sigma_{il}}{\partial x_l} x_k - \frac{\partial \sigma_{kl}}{\partial x_l} x_i \right) dV \end{aligned}$$

Pero  $(\partial \sigma_{il} / \partial x_l) x_k = \partial(\sigma_{il} x_k) / \partial x_l - \sigma_{il} (\partial x_k / \partial x_l) = \partial(\sigma_{il} x_k) / \partial x_l - \sigma_{il} \delta_{kl}$  por lo que la torca total es

$$\begin{aligned} T_j &= \int \frac{\partial(\sigma_{il} x_k - \sigma_{kl} x_i)}{\partial x_l} dV - \int (\sigma_{il} \delta_{kl} - \sigma_{kl} \delta_{il}) dV \\ &= \oint (\sigma_{il} x_k - \sigma_{kl} x_i) ds_l - \int (\sigma_{ik} - \sigma_{ki}) dV \end{aligned}$$

Ahora bien, ya enfatizamos que la fuerza total sobre el cuerpo solo puede estar presente en la superficie del mismo y de este modo construimos el tensor de esfuerzos. De igual forma, la torca que experimenta el cuerpo debe estar presente solo en la superficie de modo que el primer sumando de la última igualdad de la ecuación anterior debe contener solo integrales sobre superficies y resulta evidente que el segundo sumando de la última igualdad no es una integral de superficie. Por lo tanto, este término debe anularse de modo que

$$\sigma_{ik} = \sigma_{ki} \quad (3.10)$$

Es decir, el tensor de esfuerzos, y por lo tanto, el de presiones son simétricos. Este importante resultado es muy provechoso como lo veremos más adelante.

Symon [14] presenta otra manera de motivar la definición del tensor de presiones(o esfuerzos) que resulta muy ilustrativa y nos permite obtener la interpretación del tensor de presiones que ya mencionamos sin argumento sólido. Para ellos hagamos lo siguiente.

Consideremos una superficie arbitraria cerrada sumergida en un medio continuo (i.e. un fluido o un sólido). Una diferencial de superficie en el punto A podrá representarse por el vector  $d\mathbf{s}$  que es perpendicular a la superficie en el punto A y su magnitud es igual al área de la diferencial de superficie. Por convención daremos a  $d\mathbf{s}$  la dirección que apunta desde dentro hacia afuera de la superficie. En cursos de termodinámica ya hemos calculado la fuerza que experimentará esa diferencial de superficie debido a la presión que el medio ejerce sobre ella y resultó ser  $d\mathbf{F} = p d\mathbf{s}$ . Sin embargo, ésta relación solo es válida para un sistema hidrostático. En general, la fuerza que experimenta la diferencial de superficie será una función del área y de la dirección de la diferencial de superficie pero no de su forma ya que nos hemos referido a elementos infinitesimales. Por lo tanto, la fuerza es una función del vector  $d\mathbf{s}$ , tanto de su magnitud como su dirección solamente, entonces

$$d\mathbf{F} = \tilde{\mathbf{p}}(d\mathbf{s})$$

Se puede mostrar (ver [14], pág. 439, 440) que dicha función es una función lineal vectorial por lo que se puede representar por medio de un tensor que denotaremos por  $\tilde{\mathbf{p}}$  de modo que

$$d\mathbf{F} = \tilde{\mathbf{p}} \cdot d\mathbf{s}$$

además, ya hemos mostrado que el tensor de presiones es simétrico, por lo que solo necesitaremos especificar seis componentes del tensor  $\tilde{\mathbf{p}}$  para que quede totalmente determinado el estado de esfuerzo del medio. Las unidades del tensor son fuerza/Área. A los elementos  $p_{ij}$  con  $i = j$  les llamamos presiones normales y a aquellos con  $i \neq j$ , presiones de corte. En coordenadas cartesianas, éste tensor es de la forma

$$\tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} p_{xx}(\mathbf{r}) & p_{xy}(\mathbf{r}) & p_{xz}(\mathbf{r}) \\ p_{xy}(\mathbf{r}) & p_{yy}(\mathbf{r}) & p_{yz}(\mathbf{r}) \\ p_{xz}(\mathbf{r}) & p_{yz}(\mathbf{r}) & p_{zz}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

Ahora, consideremos una diferencial de área en el punto  $\mathbf{r}$ , misma que podemos escribir como

$$d\mathbf{s} = ds \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) \quad (3.12)$$

donde  $ds$  es el valor de la diferencial de área y  $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$  es un vector normal unitario a la superficie en  $\mathbf{r}$ . En general, un vector normal arbitrario tiene componentes  $\hat{\mathbf{n}} = (n_x, n_y, n_z)$ . Considerando esto, podemos interpretar el tensor de presiones como la fuerza  $d\mathbf{F}(\mathbf{r})$  que el resto del fluido ejerce sobre la diferencial de área  $ds$ , localizada en el punto  $\mathbf{r}$ , esta fuerza es

$$\begin{aligned} d\mathbf{F} &= \tilde{\mathbf{p}} \cdot d\mathbf{s} \\ &= -\tilde{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) ds, \end{aligned} \quad (3.13)$$

dicha fuerza  $d\mathbf{F}$  actúa sobre una diferencial de área  $ds$ . Si tenemos una superficie arbitraria cerrada  $S$ , inmersa en un fluido y cuyas normales apuntan hacia “afuera” de la superficie, la fuerza total que el fluido ejerce sobre dicha superficie es

$$\mathbf{F} = \int_S -\tilde{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) ds \quad (3.14)$$

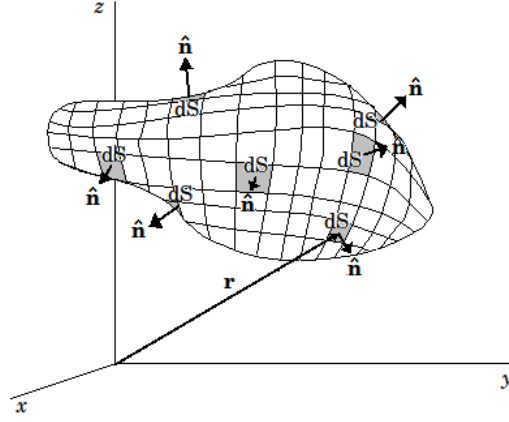


Figura 3.1: Elemento de área  $ds = \hat{n}ds$  localizado en el punto  $\mathbf{r}$ . Se muestran los de vectores normales a cada una de las caras del elemento.

donde la integral es sobre toda la superficie  $S$ , vea la Fig. 3.1.

Esta notación nos sirvió para entender el significado físico del tensor de presiones pero podemos hacer uso de la notación de Einstein de índices repetidos para abreviar las ecuaciones. Con esta notación podemos escribir la componente  $i$ -ésima de la diferencial de la fuerza total que el fluido ejerce sobre la diferencial de superficie  $ds$  en el punto  $\mathbf{r}$  cuya normal es  $\hat{\mathbf{n}}$  quedando

$$dF_i(\mathbf{r}) = p_{ij}(\mathbf{r})n_j(\mathbf{r})ds \quad (3.15)$$

Otra manera de considerar a los tensores de orden dos es por medio de diádicas. Recordemos que una diada  $\tilde{\mathbf{T}} = \mathbf{A}\mathbf{B}$ , donde  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{B}$  son vectores, por su acción sobre un vector  $\mathbf{C}$  como

$$\tilde{\mathbf{T}} \cdot \mathbf{C} = \mathbf{A}(\mathbf{B} \cdot \mathbf{C})$$

que es el resultado de aplicar  $\tilde{\mathbf{T}}$  a  $\mathbf{C}$ , el cual es también un vector. A partir de esta definición se pueden demostrar muchas propiedades de linealidad de las diadas.

Ahora, una diádica es una suma de dos o más diadas y por ello también es un operador lineal al que llamaremos tensor, de allí la notación para las diadas. Con ayuda de la notación de Einstein y las propiedades de linealidad de las diadas, es fácil verificar que un tensor se puede escribir en términos de sus componentes como

$$\tilde{\mathbf{T}} = T_{ij}\hat{\mathbf{e}}_i\hat{\mathbf{e}}_j$$

que al aplicarlo a un vector da

$$\tilde{\mathbf{T}} \cdot \mathbf{C} = (T_{ij}\hat{\mathbf{e}}_i\hat{\mathbf{e}}_j) \cdot (C_k\hat{\mathbf{e}}_k) = T_{ij}C_k\hat{\mathbf{e}}_i(\hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{e}}_k) = T_{ij}C_k\hat{\mathbf{e}}_i\delta_{jk} = T_{ij}C_j\hat{\mathbf{e}}_i$$

Notemos que esta última expresión no es más que la multiplicación de la matriz  $\mathbf{T}$  conformada por las componentes del tensor  $\tilde{\mathbf{T}}$  con el vector  $\mathbf{C}$ . Ahora ya tenemos varias maneras de representar a un tensor que vamos a explotar.

Volviendo al tensor de presiones, demos una interpretación de sus componentes. La fuerza por unidad de área que el resto del fluido ejerce sobre una diferencial de área cuya normal es  $\hat{\mathbf{e}}_1$  en el punto  $\mathbf{r}$  es

$$\tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{e}}_1 dx_2 dx_3 = (p_{ij}\hat{\mathbf{e}}_i\hat{\mathbf{e}}_j) \cdot \hat{\mathbf{e}}_1 dx_2 dx_3 = p_{ij}\hat{\mathbf{e}}_i(\hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{e}}_1)dx_2 dx_3 = p_{ij}\hat{\mathbf{e}}_i\delta_{j1} = p_{i1}\hat{\mathbf{e}}_i dx_2 dx_3$$



Esta es la diferencial de fuerza  $d\mathbf{F}$  ejercida sobre la superficie cuya normal es  $\hat{\mathbf{i}}$  que, en general, no es paralela a dicho vector unitario. En otras palabras, digamos  $p_{xy}$  por ejemplo, es la componente  $y$  de la fuerza por unidad de área que ejerce el resto del fluido sobre una cara cuya normal está en la dirección  $\hat{\mathbf{i}}$ .

### 3.2.2. Equilibrio mecánico en un medio continuo

En este momento es interesante determinar la condición que debe cumplir el tensor de esfuerzos (de presiones), con respecto a las fuerzas externas, en el equilibrio mecánico de un cuerpo medio continuo. En términos del tensor de presiones, consideremos un elemento de volumen  $dV = dx_1 dx_2 dx_3$ , en un fluido o sólido, cuya masa es  $dm = \rho(\mathbf{r}) dV$ . Sea  $d\mathbf{F}_{ext}(\mathbf{r})$  la diferencial de fuerza externa (no por unidad de volumen) que actúa sobre dicha masa. Si el medio está en equilibrio, esta fuerza debe ser balanceada por la fuerza que el resto del fluido ejerce sobre el elemento de masa  $dm$ .

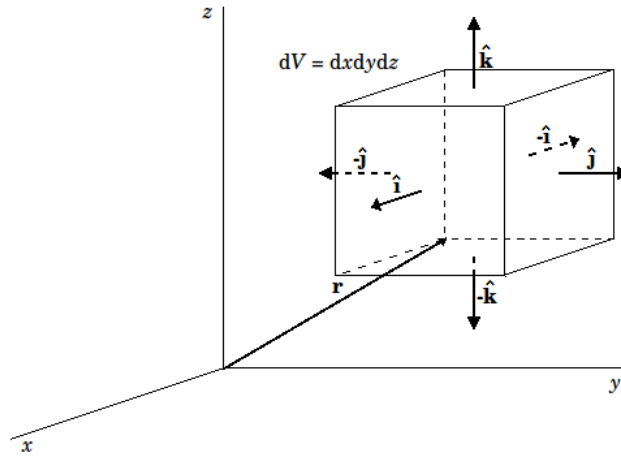


Figura 3.2: Elemento de volumen  $dV = dx dy dz$  localizado en el punto  $\mathbf{r}$ . Se muestran los de vectores normales a cada una de las caras del elemento.

Para determinar la condición que se debe cumplir para que el sistema esté en equilibrio debemos calcular la diferencial total de la fuerza que el fluido ejerce sobre el elemento de volumen  $dV$ . De acuerdo a la Figura (3.2), las fuerzas presentes actúan a lo largo de:

1.  $\hat{\mathbf{n}}_1 = -\hat{\mathbf{e}}_1$  localizada en  $\mathbf{r} = (x_1, x_2, x_3)$ ,  $ds = dx_2 dx_3$
2.  $\hat{\mathbf{n}}_2 = \hat{\mathbf{e}}_1$  localizada en  $\mathbf{r} + dx_1 \hat{\mathbf{e}}_1 = (x_1 + dx_1, x_2, x_3)$ ,  $ds = dx_2 dx_3$
3.  $\hat{\mathbf{n}}_3 = -\hat{\mathbf{e}}_2$  localizada en  $\mathbf{r} = (x_1, x_2, x_3)$ ,  $ds = dx_1 dx_3$
4.  $\hat{\mathbf{n}}_4 = \hat{\mathbf{e}}_2$  localizada en  $\mathbf{r} + dx_2 \hat{\mathbf{e}}_2 = (x_1, x_2 + dx_2, x_3)$ ,  $ds = dx_1 dx_3$
5.  $\hat{\mathbf{n}}_5 = -\hat{\mathbf{e}}_3$  localizada en  $\mathbf{r} = (x_1, x_2, x_3)$ ,  $ds = dx_1 dx_2$
6.  $\hat{\mathbf{n}}_6 = \hat{\mathbf{e}}_3$  localizada en  $\mathbf{r} + dx_3 \hat{\mathbf{e}}_3 = (x_1, x_2, x_3 + dx_3)$ ,  $ds = dx_1 dx_2$

La suma de las fuerzas aplicadas al sistema debe ser cero, ya que se encuentra en equilibrio. Por lo tanto,

$$\begin{aligned}
0 = & d\mathbf{F}_1(\mathbf{r}) + d\mathbf{F}_2(\mathbf{r} + dx_1\hat{\mathbf{e}}_1) \\
& + d\mathbf{F}_3(\mathbf{r}) + d\mathbf{F}_4(\mathbf{r} + dx_2\hat{\mathbf{e}}_2) \\
& + d\mathbf{F}_5(\mathbf{r}) + d\mathbf{F}_6(\mathbf{r} + dx_3\hat{\mathbf{e}}_3) \\
& + d\mathbf{F}_{ext}(\mathbf{r}) \\
= & \tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \cdot (-\hat{\mathbf{e}}_1)dx_2dx_3 + \tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r} + dx_1\hat{\mathbf{e}}_1) \cdot \hat{\mathbf{e}}_1dx_2dx_3 \\
& + \tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \cdot (-\hat{\mathbf{e}}_2)dx_1dx_3 + \tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r} + dx_2\hat{\mathbf{e}}_2) \cdot \hat{\mathbf{e}}_2dx_1dx_3 \\
& + \tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \cdot (-\hat{\mathbf{e}}_3)dx_1dx_2 + \tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r} + dx_3\hat{\mathbf{e}}_3) \cdot \hat{\mathbf{e}}_3dx_1dx_2 \\
& + d\mathbf{F}_{ext}(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{3.16}$$

Si ahora desarrollamos en Taylor  $\tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r} + dx_1\hat{\mathbf{e}}_1)$ ,  $\tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r} + dx_2\hat{\mathbf{e}}_2)$  y  $\tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r} + dx_3\hat{\mathbf{e}}_3)$  tendremos

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathbf{p}}(x_1 + dx_1, x_2, x_3) &= p_{ij}(x_1 + dx_1, x_2, x_3)\hat{\mathbf{e}}_i\hat{\mathbf{e}}_j \\
&= \left[ p_{ij}(x_1, x_2, x_3) + \frac{\partial p_{ij}(x_1, x_2, x_3)}{\partial x_1}dx_1 \right] \hat{\mathbf{e}}_i\hat{\mathbf{e}}_j + O((dx_1)^2) \\
\tilde{\mathbf{p}}(x_1, x_2 + dx_2, x_3) &= p_{ij}(x_1, x_2 + dx_2, x_3)\hat{\mathbf{e}}_i\hat{\mathbf{e}}_j \\
&= \left[ p_{ij}(x_1, x_2, x_3) + \frac{\partial p_{ij}(x_1, x_2, x_3)}{\partial x_2}dx_2 \right] \hat{\mathbf{e}}_i\hat{\mathbf{e}}_j + O((dx_2)^2) \\
\tilde{\mathbf{p}}(x_1, x_2, x_3 + dx_3) &= p_{ij}(x_1, x_2, x_3 + dx_3)\hat{\mathbf{e}}_i\hat{\mathbf{e}}_j \\
&= \left[ p_{ij}(x_1, x_2, x_3) + \frac{\partial p_{ij}(x_1, x_2, x_3)}{\partial x_3}dx_3 \right] \hat{\mathbf{e}}_i\hat{\mathbf{e}}_j + O((dx_3)^2)
\end{aligned}$$

Por lo que la condición de equilibrio se transforma en

$$\begin{aligned}
0 = & \tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \cdot (-\hat{\mathbf{e}}_1)dx_2dx_3 + \tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \cdot (-\hat{\mathbf{e}}_2)dx_1dx_3 + \tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \cdot (-\hat{\mathbf{e}}_3)dx_1dx_2 \\
& + \left[ \tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) + \frac{\partial p_{ij}(\mathbf{r})}{\partial x_1}dx_1\hat{\mathbf{e}}_i\hat{\mathbf{e}}_j + O((dx_1)^2) \right] \cdot \hat{\mathbf{e}}_1dx_2dx_3 \\
& + \left[ \tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) + \frac{\partial p_{ij}(\mathbf{r})}{\partial x_2}dx_2\hat{\mathbf{e}}_i\hat{\mathbf{e}}_j + O((dx_2)^2) \right] \cdot \hat{\mathbf{e}}_2dx_1dx_3 \\
& + \left[ \tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) + \frac{\partial p_{ij}(\mathbf{r})}{\partial x_3}dx_3\hat{\mathbf{e}}_i\hat{\mathbf{e}}_j + O((dx_3)^2) \right] \cdot \hat{\mathbf{e}}_3dx_1dx_2 \\
& + d\mathbf{F}_{ext}(\mathbf{r})
\end{aligned}$$

Observemos que los términos que tienen  $\tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$  se cancelan de modo que

$$\begin{aligned}
0 = & \frac{\partial p_{ij}(\mathbf{r})}{\partial x_1}\hat{\mathbf{e}}_i(\hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{e}}_1)dx_1dx_2dx_3 + O((dx_1)^2dx_2dx_3) \\
& + \frac{\partial p_{ij}(\mathbf{r})}{\partial x_2}\hat{\mathbf{e}}_i(\hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{e}}_2)dx_1dx_2dx_3 + O((dx_2)^2dx_1dx_3) \\
& + \frac{\partial p_{ij}(\mathbf{r})}{\partial x_3}\hat{\mathbf{e}}_i(\hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{e}}_3)dx_1dx_2dx_3 + O((dx_3)^2dx_1dx_2) \\
& + d\mathbf{F}_{ext}(\mathbf{r})
\end{aligned}$$

lo cual nos da

$$\begin{aligned}
 0 &= \frac{\partial p_{ij}(\mathbf{r})}{\partial x_1} \hat{\mathbf{e}}_i \delta_{j1} dx_1 dx_2 dx_3 + O((dx_1)^2 dx_2 dx_3) \\
 &\quad + \frac{\partial p_{ij}(\mathbf{r})}{\partial x_2} \hat{\mathbf{e}}_i \delta_{j2} dx_1 dx_2 dx_3 + O((dx_2)^2 dx_1 dx_3) \\
 &\quad + \frac{\partial p_{ij}(\mathbf{r})}{\partial x_3} \hat{\mathbf{e}}_i \delta_{j3} dx_1 dx_2 dx_3 + O((dx_3)^2 dx_1 dx_2) \\
 &\quad + d\mathbf{F}_{ext}(\mathbf{r}) \\
 &= \frac{\partial p_{i1}(\mathbf{r})}{\partial x_1} \hat{\mathbf{e}}_i dx_1 dx_2 dx_3 + O((dx_1)^2 dx_2 dx_3) \\
 &\quad + \frac{\partial p_{i2}(\mathbf{r})}{\partial x_2} \hat{\mathbf{e}}_i dx_1 dx_2 dx_3 + O((dx_2)^2 dx_1 dx_3) \\
 &\quad + \frac{\partial p_{i3}(\mathbf{r})}{\partial x_3} \hat{\mathbf{e}}_i dx_1 dx_2 dx_3 + O((dx_3)^2 dx_1 dx_2) \\
 &\quad + d\mathbf{F}_{ext}(\mathbf{r}) \\
 &= \frac{\partial p_{ij}(\mathbf{r})}{\partial x_j} \hat{\mathbf{e}}_i dV + d\mathbf{F}_{ext}(\mathbf{r}) + O((dx)^4)
 \end{aligned}$$

En el límite cuando  $dV \rightarrow 0$  los órdenes superiores se eliminan y solo queda

$$0 = \frac{\partial p_{ij}(\mathbf{r})}{\partial x_j} \hat{\mathbf{e}}_i dV + d\mathbf{F}_{ext}(\mathbf{r})$$

o

$$0 = \frac{\partial p_{ij}(\mathbf{r})}{\partial x_j} \hat{\mathbf{e}}_i + \frac{d\mathbf{F}_{ext}(\mathbf{r})}{dV}$$

Si denominamos como  $\mathbf{f}_{ext}(\mathbf{r}) = d\mathbf{F}_{ext}(\mathbf{r})/dV$  que es la fuerza externa por unidad de volumen y notando que  $(\partial p_{ij}(\mathbf{r})/\partial x_j) \hat{\mathbf{e}}_i$  es el gradiente de  $\tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r})^2$

De éste modo, la condición de equilibrio es

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) + \mathbf{f}_{ext}(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.17)$$

El significado físico de  $\nabla \cdot \tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$  es la fuerza por unidad de volumen que el resto del fluido ejerce sobre un elemento diferencial de volumen  $dV$  en el punto  $\mathbf{r}$ . Este resultado es análogo a la propia definición del tensor de presiones(o esfuerzos)

### 3.2.3. Tensor de presiones para un fluido en reposo

Una vez que obtuvimos la condición de equilibrio resulta útil conocer la forma del tensor de presiones para un fluido ya que será conveniente verificar en nuestra simulación, la forma de dicho tensor para varios estados del sistema considerado. Para ello consideremos un fluido en equilibrio confinado en un cubo. Si aplicamos un esfuerzo longitudinal a lo largo de una de las caras del cubo, el fluido no soportará dicha presión y tenderá a moverse, a fluir. Esto ocurre para cualquier cara del cubo, por lo tanto podemos afirmar que las componentes no diagonales del tensor de presiones deben anularse para que el material no

<sup>2</sup>El gradiente de un tensor  $\tilde{\mathbf{T}}$  de orden dos se obtiene al aplicar el tensor al operador vectorial nabla de la misma manera que se aplica a un vector. Es decir, la componente  $j$ -ésima será  $(\nabla \cdot \tilde{\mathbf{T}})_j = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_i}$ . O en términos vectoriales;  $\nabla \cdot \tilde{\mathbf{T}} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_i} \hat{\mathbf{e}}_j$

oponga ninguna resistencia a dichas fuerzas de corte. En otras palabras,  $p_{ij} = 0$  para  $i \neq j$ . Así, el tensor de presiones toma la forma

$$\tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} p_{11}(\mathbf{r}) & 0 & 0 \\ 0 & p_{22}(\mathbf{r}) & 0 \\ 0 & 0 & p_{33}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

Si aplicamos una rotación a este tensor, tendremos un nuevo tensor en el nuevo sistema coordenado que en general será de la forma

$$\tilde{\mathbf{p}}'(\mathbf{r}') = \begin{pmatrix} p'_{11}(\mathbf{r}') & p'_{12}(\mathbf{r}') & p'_{13}(\mathbf{r}') \\ p'_{12}(\mathbf{r}') & p'_{22}(\mathbf{r}') & p'_{23}(\mathbf{r}') \\ p'_{13}(\mathbf{r}') & p'_{23}(\mathbf{r}') & p'_{33}(\mathbf{r}') \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

Sin embargo, al ser éste un tensor de presiones de un fluido en reposo, de nuevo debe tener la forma

$$\tilde{\mathbf{p}}'(\mathbf{r}') = \begin{pmatrix} p'_{11}(\mathbf{r}') & 0 & 0 \\ 0 & p'_{22}(\mathbf{r}') & 0 \\ 0 & 0 & p'_{33}(\mathbf{r}') \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

no importa el sistema de referencia en el que se represente. Se puede demostrar fácilmente que lo anterior es cierto solo si  $p_{11}(\mathbf{r}) = p'_{11}(\mathbf{r}')$ ,  $p_{22}(\mathbf{r}) = p'_{22}(\mathbf{r}')$  y  $p_{33}(\mathbf{r}) = p'_{33}(\mathbf{r}')$  y además  $p_{11}(\mathbf{r}) = p_{22}(\mathbf{r}) = p_{33}(\mathbf{r}) \equiv p(\mathbf{r})$  por lo que el tensor toma la forma

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{p}}'(\mathbf{r}) &= \begin{pmatrix} p(\mathbf{r}) & 0 & 0 \\ 0 & p(\mathbf{r}) & 0 \\ 0 & 0 & p(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \\ &= p(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= p(\mathbf{r}) \tilde{\mathbf{I}} \end{aligned} \quad (3.21)$$

e identificamos  $p(\mathbf{r})$  como la presión hidrostática. Un resultado muy interesante surge de calcular la fuerza sobre un elemento diferencial de superficie arbitrario  $d\mathbf{s} = \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})ds$  sumergido en un fluido

$$\begin{aligned} d\mathbf{F}(\mathbf{r}) &= \tilde{\mathbf{p}}'(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})ds \\ &= p(\mathbf{r}) \tilde{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})ds \\ &= p(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})ds \end{aligned}$$

De modo que la fuerza sobre cualquier elemento de superficie apunta en la dirección contraria a la normal de dicha superficie y tiene magnitud  $p(\mathbf{r})ds$ . Por otro lado, la ecuación de equilibrio mecánico para un fluido (ecuación (3.17)) se puede expresar como

$$\nabla p(\mathbf{r}) + \mathbf{f}_{ext}(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.22)$$

donde se ha utilizado la ecuación 3.21. Éste resultado es la conocida *Ley de Pascal*.

### 3.2.4. Trabajo mecánico y termodinámica para un medio continuo

Ahora estamos en condiciones de sugerir la termodinámica de un medio continuo sujeto a deformaciones según Landau. Para ello, consideremos un cuerpo que se somete a una deformación y supongamos que mientras esto sucede, el vector de desplazamiento  $u_i$  cambia una cantidad  $\delta u_i$ . El trabajo por unidad de volumen hecho por los esfuerzos internos en este cambio del vector de desplazamiento es  $\delta w = \mathbf{f} \cdot \delta \mathbf{u} = f_i \delta u_i$ , siendo  $f_i = \partial \sigma_{ik} / \partial x_k$ , pues recordemos que la fuerza considerada se debe a la que ejerce el resto del cuerpo sobre el elemento de volumen. Por lo que  $\delta w = (\partial \sigma_{ik} / \partial x_k) \delta u_i$ . Pero,  $(\partial \sigma_{ik} / \partial x_k) \delta u_i = \partial (\sigma_{ik} \delta u_i) / \partial x_k - \sigma_{ik} \partial (\delta u_i) / \partial x_k$ . Recordando que podemos aplicar el teorema del cálculo integral que ya utilizamos para convertir la integral de volumen en una integral de superficie podemos escribir

$$\begin{aligned} \int \delta w dV &= \int \frac{\partial (\sigma_{ik} \delta u_i)}{\partial x_k} dV - \int \sigma_{ik} \frac{\partial \delta u_i}{\partial x_k} dV \\ &= \oint \sigma_{ik} \delta u_i ds_k - \int \sigma_{ik} \frac{\partial \delta u_i}{\partial x_k} dV \end{aligned}$$

Si se considera un medio infinito que no está deformado en infinito,  $\delta u_i = 0$  de manera que la integral de superficie se anula. Además, debido a la simetría del tensor de esfuerzos, podemos escribir  $\sigma_{ik} (\partial \delta u_i / \partial x_k) = \frac{1}{2} \sigma_{ik} (\partial \delta u_i / \partial x_k + \partial \delta u_k / \partial x_i)$ , como ya lo habíamos hecho antes. Así, el trabajo total es

$$\begin{aligned} \int \delta w dV &= \int \sigma_{ik} \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \delta u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \delta u_k}{\partial x_i} \right) dV \\ &= \int \sigma_{ik} \delta \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) dV \\ &= \int \sigma_{ik} \delta u_{ik} dV \end{aligned}$$

Por lo tanto

$$\delta w = \sigma_{ik} \delta u_{ik} \quad (3.23)$$

Con esto, ya tenemos una expresión para el trabajo realizado por los esfuerzos internos así que estamos en condiciones de enunciar la primera ley de la termodinámica para medios deformables. Dicha ley nos dice que el cambio de la energía del sistema se debe a las entradas de calor más todos los posibles trabajos realizados sobre, o por el sistema. En términos de cantidades intensivas (**cantidades por unidad de volumen** en lugar de cantidades por unidad de masa como comúnmente se hace),  $d\varepsilon = Ts + \delta w$ . Utilizando (3.23) obtenemos

$$d\varepsilon = Tds + \sigma_{ik} du_{ik} \quad (3.24)$$

o en términos del tensor de presiones

$$d\varepsilon = Tds - p_{ik} du_{ik} \quad (3.25)$$

Esta es la relación termodinámica fundamental para un cuerpo deformado. De (3.25) se pueden obtener los distintos potenciales termodinámicos de manera usual por medio de transformadas de Legendre. Por ejemplo, la energía libre de Helmholtz  $f = \varepsilon - Ts$  en su forma diferencial es

$$df = -sdT - p_{ik}du_{ik} \quad (3.26)$$

Mientras que la energía libre de Gibbs  $g = \varepsilon - Ts + p_{ik}u_{ik}$  tiene forma diferencial

$$dg = -sdT + u_{ik}dp_{ik} \quad (3.27)$$

De éstas últimas expresiones es evidente la relación que guardan los tensores de presiones y de deformaciones ya que

$$p_{ik} = -\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial u_{ik}}\right)_s \quad p_{ik} = -\left(\frac{\partial f}{\partial u_{ik}}\right)_T \quad u_{ik} = \left(\frac{\partial g}{\partial p_{ik}}\right)_T, \quad (3.28)$$

o en términos del correspondiente tensor de esfuerzos

$$\sigma_{ik} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial u_{ik}}\right)_s \quad \sigma_{ik} = \left(\frac{\partial f}{\partial u_{ik}}\right)_T \quad u_{ik} = -\left(\frac{\partial g}{\partial \sigma_{ik}}\right)_T, \quad (3.29)$$

Es claro que las relaciones anteriores dependen del potencial termodinámico que se utilice para describir al sistema y que éste último debe ser función de todas las componentes del tensor de presiones o de esfuerzos según corresponda.

Para concluir esta sección, consideremos una compresión hidrostática para la cual, como se vio en la sección anterior, el tensor de presiones es de la forma  $p_{ik} = p\delta_{ik}$ , donde  $p$  es la presión hidrostática del medio. Con esta forma del tensor de presiones, el término correspondiente al trabajo mecánico de la ecuación (3.24) se transforma en  $p_{ik}du_{ik} = p\delta_{ik}du_{ik} = pdu_{ii}$ . Ya se ha visto que  $u_{ii}$  es el cambio de volumen relativo de las diferenciales de volumen entre el estado deformado y el no deformado. Ahora, Landau menciona que si se considera un volumen unitario, este cambio relativo de volumen es simplemente el cambio de volumen de dicho volumen y que  $du_{ii}$  es el elemento de volumen  $dv$ . De modo que (3.24) (o cualquiera de las ecuaciones (3.26), (3.27)), se convierte a la forma convencional

$$d\varepsilon = Tds - pdv \quad (3.30)$$

Cabe señalar en este punto que las ecuaciones que se dedujeron involucran variables extensivas. Es decir, son cantidades por unidad de volumen y no por unidad de masa como es más común considerar. Sin embargo, una vez obtenidas todas estas expresiones, se pueden escribir en términos de cantidades extensivas simplemente multiplicando por el volumen total.

Otro aspecto importante es que la teoría presentada es válida para deformaciones pequeñas pero por otra parte, también se consideró que las deformaciones tienen lugar de manera cuasiestática. Esto tiene mucho sentido ya que un proceso cuasiestático se lleva a cabo con cambios muy pequeños las variables del sistema.

En cuanto a la traza del tensor de deformaciones, Landau la identifica con la diferencial de volumen del sistema unitario, a mi parecer esto no es del todo correcto y valdría la pena estudiarlo con mayor formalidad pero no lo haremos en el presente trabajo.

A pesar de todo lo anterior, la teoría de Landau para deformaciones es muy utilizada y ha servido para obtener resultados interesantes en varios problemas físicos. En particular, en el estudio de películas delgadas y en sistemas confinados. En la mayoría de los estudios realizados hasta el momento (i.e. [4] [5]) se considera que el potencial termodinámico que se trabaja, es función de todas las componentes del tensor, ya sea de deformaciones o de esfuerzos (o presiones), y reducen el problema haciendo suposiciones acerca del sistema en particular para quedarse solo con algunas componente del tensor, generalmente no más de tres. Esto es de gran interés y creemos que hemos encontrado la justificación para esto, como veremos en la siguiente sección.

# Capítulo 4

## Extensión de la Teoría

Como se sabe de la termodinámica clásica, se puede saber todo acerca de un sistema si se conoce algún potencial termodinámico. De dicha teoría queda claro que si se conocen las formas funcionales de dichos potenciales tendremos toda la termodinámica y el poder de predecir el estado del sistema para ciertas condiciones de presión, temperatura y volumen. Toda esta teoría se basó en la completez de las variables. Es decir, se supuso que teníamos todas las variables necesarias para estudiar tal sistema termodinámico. Sin embargo, como se menciona en el capítulo 2 los vidrios y cristales deformados se consideran estados metestables, en el mejor de los casos, o incluso estados fuera del equilibrio, para los cuales la teoría termodinámica clásica (que debería llamarse termo-estática) como tal no explica dichos estados. Aunque existen intentos de teoría y algunas de ellas explican muy bien ciertas características de los vidrios, fallan al explicar otras. Además, en todas esas teorías se considera que los vidrios o cristales deformados son sistemas ¡fuera del equilibrio! Esto, desde el punto de vista práctico, resulta difícil de aceptar ya que muchos vidrios o cristales deformados logran permanecer como tales por periodos de tiempo tan largos que nunca hemos visto que se transformen a un estado “más estable”. Incluso, los recipientes en los que guardamos sustancias químicas altamente reactivas están hechas de vidrio y como este podemos encontrar muchos ejemplos. Entonces, ¿por qué no decir que algunos vidrios y cristales deformados son estados de completo equilibrio térmico químico y mecánico? Es decir, son estados de equilibrio termodinámico en toda la extensión de la palabra. Aunque suene atrevida la propuesta, no es descabellada y por lo tanto haremos tal suposición para esbozar una teoría que nos permita comprender a los vidrios.

### 4.1. Generalización de los potenciales termodinámicos

Para el desarrollo de la teoría que proponemos, tenemos que hacer la suposición que ya justificamos en el párrafo anterior. Por lo tanto, tendremos el siguiente postulado:

*Algunos vidrios y cristales deformados son estados de equilibrio termodinámico*

Si asumimos el postulado anterior como cierto, entonces podremos calcular, en principio, algún potencial termodinámico que describa a los sistemas vítreos y/o a los sistemas deformados.

Utilicemos la energía libre de Gibbs para un mol de sustancia y supongamos que dicha sustancia consta de un solo componente. Por lo tanto, podremos trabajar con un mol de sustancia y utilizar la energía libre de Gibbs molar a diferencia de la teoría de Landau que trabaja con cantidades por unidad

de volumen<sup>1</sup>. Asumiremos que dicho potencial ya no solo es función de las variables  $p$  y  $T$  sino que necesitamos otras variables para describir completamente al sistema. Dichas variables serán las componentes del tensor de presiones que ya describimos con anterioridad y tiene como motivación la teoría de elasticidad de Landau. Es decir,

$$g = g(\tilde{\mathbf{p}}, T) = g(p_{ij}, T) \quad (4.1)$$

que será función de 10 variables pero no todas ellas independientes pues recordemos que el tensor de presiones es simétrico. Entonces, a una temperatura dada,  $g$  será función de seis variables independientes. Ahora, todo tensor de orden 2 necesita ser especificado por sus componentes y además por la base en la que está dado. Por lo tanto, necesitaríamos especificar todos estos valores para que  $g$  quedara determinada completamente. Sin embargo, cualquier potencial termodinámico es una función escalar y representa a una cantidad física bien definida que no depende del sistema coordenado al cual nos referimos para calcular dicha cantidad. De modo que es razonable pensar que  $g$  no dependerá de todas las componentes del tensor de presiones sino de solo aquellas, o combinación de aquellas que sean invariantes ante transformaciones de coordenadas. Es decir, es razonable pensar que  $g$  sea función solo de esos invariantes tensoriales, que en el caso de tensores de orden dos, son tres las cantidades invariantes. Para el tensor de presiones, llamaremos  $P_0, P_1, P_2$  a estas cantidades. Esta es la razón por la que creemos plausible, no solo para sistemas muy particulares sino en general, la simplificación usual de considerar a lo más tres de las componentes de los tensores de presiones o esfuerzos en problemas particulares.

Más adelante en esta sección definiremos dichos invariantes. Entonces,

$$g = g(P_0, P_1, P_2, T) \quad (4.2)$$

Como vimos en la sección 3.2, el tensor de presiones tiene completa correspondencia con una cantidad física como es la presión, a saber que para un fluido en reposo,  $\tilde{\mathbf{p}} = p\tilde{\mathbf{I}}$  lo que sugiere que la energía libre de Gibbs encontrada debe reducirse a una similar cuando hacemos las suposiciones adecuadas. La ecuación (3.28) nos sugiere introducir cantidades análogas al volumen, que provengan de derivadas parciales de  $g$ . Por esta razón definimos las componentes de un tensor  $\tilde{\mathbf{V}}$  como

$$v_{ij} = \frac{\partial g}{\partial p_{ij}} \quad (4.3)$$

que en general no sabemos lo que representan ni sus propiedades pero que por analogía con la termodinámica clásica, podrían estar relacionadas con el volumen molar de la sustancia o con alguna propiedad de medida de la misma<sup>2</sup>. Lo que si sabemos es que este tensor también será simétrico. Ahora, del mismo modo que se aplica una transformada de Legendre a los potenciales termodinámicos convencionales, podemos aplicar una transformación equivalente en las variables  $p_{ij}$  y  $v_{ij}$  definiendo un “nuevo” potencial termodinámico  $f$  (energía libre de Helmholtz) dado por

$$f = g - v_{ij}p_{ij} \quad (4.4)$$

que será función de las  $v_{ij}$  y  $T$  (Se ha utilizado la convención de Einstein de índices repetidos). Es decir,

$$f = f(v_{ij}, T) = f(\tilde{\mathbf{V}}, T) \quad (4.5)$$

En principio, este nuevo “potencial” será función de todas las componentes  $v_{ij}$ . Sin embargo, empleando la completa analogía que tiene dicho potencial con la energía libre de Helmholtz, podemos sugerir que

<sup>1</sup>De aquí la diferencia en la notación  $g$  y  $\mathbf{g}$

<sup>2</sup>Podría ser la métrica o el tensor de deformaciones que introduce Landau [6]



también será una función escalar invariante ante una transformación de coordenadas. También podemos llegar a esta conclusión utilizando las propiedades de las transformaciones de Legendre. Con el mismo argumento que dimos para la función  $g$  podemos decir que  $f$  solo dependerá de las invariantes del tensor  $\tilde{\mathbf{V}}$ , que denotaremos por  $V_0, V_1, V_2$ , por lo tanto,

$$f = f(V_0, V_1, V_2, T) \quad (4.6)$$

De manera inversa podemos obtener el potencial  $g$  a partir de  $f$ . De la ecuación (4.4)

$$g = f + v_{ij}p_{ij}$$

Si derivamos esta expresión con respecto  $v_{ij}$  tendremos

$$\frac{\partial g}{\partial v_{ij}} = \frac{\partial f}{\partial v_{ij}} + p_{ij} = 0$$

porque  $p_{ij}$  y  $v_{ij}$  son variables independientes y  $g$  no depende explícitamente de éstas últimas. Por lo tanto

$$\frac{\partial f}{\partial v_{ij}} + p_{ij} = 0 \quad (4.7)$$

o

$$p_{ij} = -\frac{\partial f}{\partial v_{ij}} \quad (4.8)$$

Por otro lado, los invariantes de un tensor son funciones de todas sus componentes. Por ejemplo, la traza es función de las componentes de la diagonal del tensor y el determinante es función de todas las componentes del tensor. Entonces, en general

$$\begin{aligned} V_0 &= V_0(v_{ij}), \\ V_1 &= V_1(v_{ij}), \\ V_2 &= V_2(v_{ij}), \end{aligned}$$

por lo que

$$\frac{\partial f}{\partial v_{ij}} = \frac{\partial f}{\partial V_0} \frac{\partial V_0}{\partial v_{ij}} + \frac{\partial f}{\partial V_1} \frac{\partial V_1}{\partial v_{ij}} + \frac{\partial f}{\partial V_2} \frac{\partial V_2}{\partial v_{ij}} \quad (4.9)$$

Los invariantes que utilizaremos son los que se mencionan en el apéndice A.1 por ser útiles en la teoría de elasticidad, es decir

$$V_0 = \text{Tr } \tilde{\mathbf{V}} = v_{ii} \quad (4.10)$$

$$V_1 = (\text{Det } \tilde{\mathbf{V}})(\text{Tr } \tilde{\mathbf{V}}^{-1}) = \frac{1}{2} \varepsilon_{ilk} \varepsilon_{imn} v_{lm} v_{kn} \quad (4.11)$$

$$V_2 = \text{Det } \tilde{\mathbf{V}} = \frac{1}{6} \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{lmn} v_{il} v_{jm} v_{kn} \quad (4.12)$$

donde hemos utilizado la notación de Einstein de índices repetidos que utilizaremos de aquí en adelante a menos que se indique lo contrario. Y en términos de los valores propios del tensor  $\tilde{\mathbf{V}}$ ;  $\lambda_{v,1}, \lambda_{v,2}, \lambda_{v,3}$

$$V_0 = \lambda_{v,1} + \lambda_{v,2} + \lambda_{v,3} \quad (4.13)$$

$$V_1 = \lambda_{v,1}\lambda_{v,2} + \lambda_{v,1}\lambda_{v,3} + \lambda_{v,2}\lambda_{v,3} \quad (4.14)$$

$$V_2 = \lambda_{v,1}\lambda_{v,2}\lambda_{v,3} \quad (4.15)$$

Derivando las ecuaciones (4.10) a (4.12) con respecto a  $v_{ij}$ , encontramos que<sup>3</sup>

$$\frac{\partial V_0}{\partial v_{ij}} = \delta_{ij} \quad (4.16)$$

$$\frac{\partial V_1}{\partial v_{ij}} = \delta_{ij} V_0 - v_{ij} \quad (4.17)$$

$$\frac{\partial V_2}{\partial v_{ij}} = c_{ij} \quad (4.18)$$

con

$$c_{ij} = \frac{1}{2} \varepsilon_{ikl} \varepsilon_{jmn} v_{km} v_{ln} \quad (4.19)$$

por lo que

$$\frac{\partial f}{\partial v_{ij}} = \frac{\partial f}{\partial V_0} \delta_{ij} + \frac{\partial f}{\partial V_1} (\delta_{ij} V_0 - v_{ij}) + \frac{\partial f}{\partial V_2} c_{ij} \quad (4.20)$$

y de (4.8) y (4.20) tenemos

$$p_{ij} = -\frac{\partial f}{\partial V_0} \delta_{ij} - \frac{\partial f}{\partial V_1} (\delta_{ij} V_0 - v_{ij}) - \frac{\partial f}{\partial V_2} c_{ij} \quad (4.21)$$

Ahora, una vez establecidos los invariantes del tensor  $\tilde{\mathbf{V}}$ , sería conveniente obtener los invariantes de  $\tilde{\mathbf{p}}$  en términos de la función  $f$  y sus derivadas. Los invariantes que utilizaremos en este momento son los que ya definimos en las ecuaciones (4.10) a (4.12). De modo que

$$P'_0 = p_{ii} \quad (4.22)$$

$$P'_1 = \frac{1}{2} \varepsilon_{ilk} \varepsilon_{imn} p_{lm} p_{kn} \quad (4.23)$$

$$P'_2 = \frac{1}{6} \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{lmn} p_{il} p_{jm} p_{kn} \quad (4.24)$$

Sustituyendo (4.21) en las ecuaciones (4.22), (4.23) y (4.24) se obtiene<sup>4</sup>

$$P'_0 = 3a_1 \frac{\partial f}{\partial V_0} + a_7 \frac{\partial f}{\partial V_1} + a_9 \frac{\partial f}{\partial V_2} \quad (4.25)$$

$$P'_1 = -3a_1 \left( \frac{\partial f}{\partial V_0} \right)^2 - a_5 \left( \frac{\partial f}{\partial V_1} \right)^2 - a_6 \left( \frac{\partial f}{\partial V_2} \right)^2 - 2a_7 \frac{\partial f}{\partial V_0} \frac{\partial f}{\partial V_1} - 2a_9 \frac{\partial f}{\partial V_0} \frac{\partial f}{\partial V_2} - a_4 \frac{\partial f}{\partial V_1} \frac{\partial f}{\partial V_2} \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} P'_2 = & a_1 \left( \frac{\partial f}{\partial V_0} \right)^3 + a_2 \left( \frac{\partial f}{\partial V_1} \right)^3 + a_3 \left( \frac{\partial f}{\partial V_2} \right)^3 + a_4 \frac{\partial f}{\partial V_0} \frac{\partial f}{\partial V_1} \frac{\partial f}{\partial V_2} + a_5 \frac{\partial f}{\partial V_0} \left( \frac{\partial f}{\partial V_1} \right)^2 \\ & + a_6 \frac{\partial f}{\partial V_0} \left( \frac{\partial f}{\partial V_2} \right)^2 + a_7 \frac{\partial f}{\partial V_1} \left( \frac{\partial f}{\partial V_0} \right)^2 + a_8 \frac{\partial f}{\partial V_1} \left( \frac{\partial f}{\partial V_2} \right)^2 + a_9 \frac{\partial f}{\partial V_2} \left( \frac{\partial f}{\partial V_0} \right)^2 + a_{10} \frac{\partial f}{\partial V_2} \left( \frac{\partial f}{\partial V_1} \right)^2 \end{aligned} \quad (4.27)$$

<sup>3</sup>Ver apéndice A.2 para cálculo detallado

<sup>4</sup>Ver apéndice A.1 para los detalles del cálculo de los coeficientes a's y b's

donde

$$\begin{aligned} a_1 = -1, \quad a_2 = -(V_0V_1 - V_2), \quad a_3 = -V_2^2, \quad a_4 = -(V_0V_1 + 3V_2), \quad a_5 = -(V_0^2 + V_1), \\ a_6 = -V_0V_2, \quad a_7 = -2V_0, \quad a_8 = -2V_1V_2, \quad a_9 = -V_1, \quad a_{10} = -(V_0V_2 + V_1^2) \end{aligned} \quad (4.28)$$

Hasta aquí hemos encontrado una relación entre los invariantes  $P'_0, P'_1, P'_2$  con los  $V_0, V_1$  y  $V_2$  y derivadas de  $f$ . En otras palabras, encontramos las  $P'$ s en función de las  $V$ 's y las derivadas de  $f$  con respecto a dichas variables, es decir hallamos

$$\begin{aligned} P'_0 &= P'_0 \left( V_0, V_1, V_2; \frac{\partial f}{\partial V_0}, \frac{\partial f}{\partial V_1}, \frac{\partial f}{\partial V_2} \right) \\ P'_1 &= P'_1 \left( V_0, V_1, V_2; \frac{\partial f}{\partial V_0}, \frac{\partial f}{\partial V_1}, \frac{\partial f}{\partial V_2} \right) \\ P'_2 &= P'_2 \left( V_0, V_1, V_2; \frac{\partial f}{\partial V_0}, \frac{\partial f}{\partial V_1}, \frac{\partial f}{\partial V_2} \right) \end{aligned} \quad (4.29)$$

Sin embargo, los invariantes definidos en las ecuaciones (4.22), (4.23) y (4.24) no son lo únicos ni los más útiles, en ocasiones debemos encontrar otros que hagan más sencilla la teoría, que podamos calcular o sacar información de ellos. Por esta razón definimos otros nuevos invariantes dados por

$$P_0 = \frac{1}{3} Tr \tilde{\mathbf{p}} \quad (4.30)$$

$$P_1 = \frac{3}{2} Tr \left[ \tilde{\mathbf{p}} - \frac{1}{3} (Tr \tilde{\mathbf{p}}) \tilde{\mathbf{I}} \right]^2 \quad (4.31)$$

$$P_2 = \frac{9}{2} Tr \left[ \tilde{\mathbf{p}} - \frac{1}{3} (Tr \tilde{\mathbf{p}}) \tilde{\mathbf{I}} \right]^3 \quad (4.32)$$

Dichos invariantes se relacionan con los anteriores por medio de<sup>5</sup>

$$\begin{aligned} P_0 &= \frac{1}{3} P'_0 \\ P_1 &= P_0'^2 - 3P'_1 \\ P_2 &= P_0'^3 - \frac{9}{2} P'_0 P'_1 + \frac{27}{2} P'_2 \end{aligned} \quad (4.33)$$

Es importante señalar que estos nuevos invariantes son distintos de los primados pero que son calculados del tensor original, en la misma base, etc., de modo que podemos escribir ecuaciones análogas a las (4.29)

$$P_0 = P_0 \left( V_0, V_1, V_2; \frac{\partial f}{\partial V_0}, \frac{\partial f}{\partial V_1}, \frac{\partial f}{\partial V_2} \right) \quad (4.34)$$

$$P_1 = P_1 \left( V_0, V_1, V_2; \frac{\partial f}{\partial V_0}, \frac{\partial f}{\partial V_1}, \frac{\partial f}{\partial V_2} \right) \quad (4.35)$$

$$P_2 = P_2 \left( V_0, V_1, V_2; \frac{\partial f}{\partial V_0}, \frac{\partial f}{\partial V_1}, \frac{\partial f}{\partial V_2} \right) \quad (4.36)$$

---

<sup>5</sup>El cálculo de dichas relaciones se detalla en el apéndice A.2

que sustituyendo (4.25), (4.26) y (4.27) en las ecuaciones (4.33)

$$P_0 = a_1 \frac{\partial f}{\partial V_0} + \frac{1}{3} a_7 \frac{\partial f}{\partial V_1} + \frac{1}{3} a_9 \frac{\partial f}{\partial V_2} \quad (4.37)$$

$$P_1 = (3a_5 + a_7^2) \left( \frac{\partial f}{\partial V_1} \right)^2 + (3a_6 + a_9^2) \left( \frac{\partial f}{\partial V_2} \right)^2 + (3a_4 + 2a_7 a_9) \frac{\partial f}{\partial V_1} \frac{\partial f}{\partial V_2} \quad (4.38)$$

$$\begin{aligned} P_2 = & \frac{1}{2} (2a_7^3 + 9a_5 a_7 + 27a_2) \left( \frac{\partial f}{\partial V_1} \right)^3 + \frac{1}{2} (2a_9^3 + 9a_6 a_9 + 27a_3) \left( \frac{\partial f}{\partial V_2} \right)^3 \\ & + \frac{3}{2} [2a_7 a_9^2 + 3a_6 a_7 + 3a_4 a_9 + 9a_8] \frac{\partial f}{\partial V_1} \left( \frac{\partial f}{\partial V_2} \right)^2 \\ & + \frac{3}{2} [2a_7^2 a_9 + 3a_4 a_7 + 3a_5 a_9 + 9a_{10}] \frac{\partial f}{\partial V_2} \left( \frac{\partial f}{\partial V_1} \right)^2 \end{aligned} \quad (4.39)$$

o en términos de los invariantes  $V_0$ ,  $V_1$  y  $V_2$

$$P_0 = -\frac{\partial f}{\partial V_0} - \frac{2}{3} V_0 \frac{\partial f}{\partial V_1} - \frac{1}{3} V_1 \frac{\partial f}{\partial V_2} \quad (4.40)$$

$$P_1 = (V_0^2 - 3V_1) \left( \frac{\partial f}{\partial V_1} \right)^2 + (V_1^2 - 3V_0 V_2) \left( \frac{\partial f}{\partial V_2} \right)^2 + (V_0 V_1 - 9V_2) \frac{\partial f}{\partial V_1} \frac{\partial f}{\partial V_2} \quad (4.41)$$

$$\begin{aligned} P_2 = & \frac{1}{2} (2V_0^3 + 27V_2 - 9V_0 V_1) \left( \frac{\partial f}{\partial V_1} \right)^3 + \frac{1}{2} (2V_1^3 + 27V_2^2 - 9V_0 V_1 V_2) \left( \frac{\partial f}{\partial V_2} \right)^3 \\ & + \frac{3}{2} (6V_0^2 V_2 - V_0 V_1^2 - 9V_1 V_2) \frac{\partial f}{\partial V_1} \left( \frac{\partial f}{\partial V_2} \right)^2 + \frac{3}{2} (V_0^2 V_1 + 9V_0 V_2 - 6V_1^2) \frac{\partial f}{\partial V_2} \left( \frac{\partial f}{\partial V_1} \right)^2 \end{aligned} \quad (4.42)$$

De éstas relaciones podemos ver inmediatamente que  $P_1$  y  $P_2$  no son funciones de  $\partial f / \partial V_0$ , es decir,

$$P_0 = P_0 \left( V_0, V_1, V_2; \frac{\partial f}{\partial V_0}, \frac{\partial f}{\partial V_1}, \frac{\partial f}{\partial V_2} \right) \quad (4.43)$$

$$P_1 = P_1 \left( V_0, V_1, V_2; \frac{\partial f}{\partial V_1}, \frac{\partial f}{\partial V_2} \right) \quad (4.44)$$

$$P_2 = P_2 \left( V_0, V_1, V_2; \frac{\partial f}{\partial V_1}, \frac{\partial f}{\partial V_2} \right) \quad (4.45)$$

El resultado anterior es de suma importancia porque de aquí se desprende que si  $f$  no es función de  $V_1$  y  $V_2$  entonces, tanto  $P_1$  como  $P_2$  se anulan automáticamente como lo muestran las ecuaciones (4.41), (4.42). Es decir, si  $f = f\{V_0\}$  solamente, se recupera la teoría “clásica” para un fluido. Veamos por qué.

Según la sección 3.2, Un fluido no soporta esfuerzos cortantes por lo que su tensor de presiones tiene la forma

$$\tilde{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = p(\mathbf{r}) \tilde{\mathbf{I}} \quad (4.46)$$

donde  $p$  se reconoce ahora como la presión hidrostática y además  $-p = \partial f / \partial v$  con  $v$  el volumen molar. Recordemos que un fluido en reposo está bien descrito por la energía libre de Helmholtz “clásica” que solo depende de  $v$  y  $T$ . En este sentido, nuestra propuesta concuerda completamente con la teoría conocida ya que en este caso, no necesitaremos los invariantes  $V_1$  y  $V_2$  para describir al sistema y más aún, podremos decir que el invariante  $P_0$  se identifica con la presión hidrostática y el invariante  $V_0$  con el volumen  $v$ .

Sin embargo, esta condición no es un si y solo si debido a que si los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  se anulan, no implica que  $f$  solo sea función de  $V_0$ . El que los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  se anulen solo implica que hay valores particulares de  $V_1$  y  $V_2$  que hacen cumplir esta condición. Pero todavía podemos hacer conjeturas al respecto porque el tensor de presiones de un cristal “relajado” debe tener una forma similar a la de un fluido, de lo contrario el cristal no estaría en equilibrio mecánico con el fluido en la región de transición de fase, esto es, en la coexistencia cristal-fluido. Por lo tanto, el tensor de presiones para este caso debe ser de la forma (4.46) de modo que los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  serán cero como en el caso del fluido. Ahora bien, si consideramos las ecuaciones (4.40), (4.41) y (4.42), tendremos tres ecuaciones con tres incógnitas (a una temperatura fija) que deberemos resolver para encontrar valores específicos de  $V_0$ ,  $V_1$  y  $V_2$  que satisfagan dichas ecuaciones haciendo nulos los invariantes  $P_1$  y  $P_2$ . Con todo lo anterior, podemos establecer un criterio para diferenciar un fluido de un cristal relajado.

- *Un fluido es tal que la energía libre de Gibbs no depende de los invariantes  $V_1$  y  $V_2$  del tensor  $v_{ij}$ , solo de  $V_0$ . Por lo tanto, los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  en las variables conjugadas  $p_{ij}$  se anulan automáticamente.*
- *Un cristal relajado o perfecto es tal que la energía libre de Gibbs es función de todos los invariantes  $V_0$ ,  $V_1$  y  $V_2$  del tensor  $v_{ij}$ , pero los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  en las variables conjugadas  $p_{ij}$  se anulan. Por lo tanto, existirán valores de  $V_0$ ,  $V_1$  y  $V_2$ , en general diferentes de cero, tales que anulen  $P_1$  y  $P_2$*

La última aseveración es fácil de verificar si recordamos que un cristal perfecto tiene la forma análoga que un fluido en reposo  $\tilde{\mathbf{p}} = p(\mathbf{r})\delta_{ij}$  y sustituyendo esto en las ecuaciones 4.30, 4.31 y 4.32.

Por otro lado, también tendremos una forma de caracterizar a los cristales deformados o a los vidrios. El cristal deformado ya no tendrá un tensor de presiones como el de la ecuación (4.46). Presentará componentes fuera de la diagonal y en general sus invariantes  $P_1$ ,  $P_2$  y  $P_3$  no serán nulos. Lo mismo ocurrirá con los vidrios, sea lo que signifique esto. De aquí vemos que estados amorfos y vítreos (para el mismo sistema), en general, no pueden coexistir en equilibrio termodinámico entre sí ni con sus fases líquidas ni cristalinas (perfectas) ya que sus tensores tienen distintas formas que provocarán tensiones en algunas interfaces que se formen entre ellos. Pero nada impide que estén en equilibrio termodinámico por sí solos. De hecho, nosotros asumimos que sí lo están. Entonces podemos incluir una conclusión más, esta vez referente a los materiales amorfos

- *Un material amorfo es tal que la energía libre de Gibbs depende explícitamente de todos los invariantes  $V_1$ ,  $V_2$  y  $V_3$  del tensor  $v_{ij}$ . Por lo tanto, los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  en las variables conjugadas  $p_{ij}$  en general, no son nulos.*

En la tabla 4.1 se observan las características resumidas de  $g$ ,  $f$  y los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  para las distintas fases<sup>6</sup> del material. Como se puede apreciar, hasta ahora no tenemos una manera de diferenciar

---

<sup>6</sup>Más adelante se justificará que algunos vidrios y sistemas amorfos son realmente fases de la materia y está justificado utilizar este término

Estado	Forma de $g$	Forma de $f$	Valores de $P_1$ y $P_2$
Fluido	$g = g(V_0, T)$	$f = f(P_0, T)$	$= 0$
Cristal relajado	$g = g(V_0, V_1, V_2, T)$	$f = f(P_0, P_1, P_2, T)$	$= 0$
Cristal deformado	$g = g(V_0, V_1, V_2, T)$	$f = f(P_0, P_1, P_2, T)$	$\neq 0$
Vidrio	$g = g(V_0, V_1, V_2, T)$	$f = f(P_0, P_1, P_2, T)$	$\neq 0$

*Cuadro 4.1:* Clasificación del material. En esta tabla se resumen las características de  $f$ ,  $g$  y de los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  para cada fase. En el capítulo 6 reconstruiremos esta tabla con algunas características adicionales para el vidrio. Al considerar el invariante  $P_0$  veremos que existe una diferencia importante entre cristal deformado y vidrio.

a los vidrios de los cristales deformados. Sin embargo, cuando analicemos los resultados obtenidos de la simulación de dinámica molecular nos daremos cuenta de que hay una forma muy clara de distinguir a estas dos fases, que concierne al invariante  $P_0$ .

# Capítulo 5

## Simulación

En el capítulo anterior se sentaron las bases para describir a los sistemas termodinámicos hidrostáticos simples de manera que podamos incluir a los estados amorfos y vítreos. Aunque el razonamiento parece bastante sólido, sistemático y veraz, es necesario corroborarlo de alguna manera. Para ello se podría desarrollar un experimento que permita observar el comportamiento de los invariantes tensoriales a través de un proceso cuasiestático. Sin embargo, esto resulta algo complicado, por ello decidimos realizar otro tipo de “experimento”. Se realizó una simulación computacional para verificar los resultados del capítulo anterior. En este capítulo se presenta el modelo de la simulación con todos los detalles de los cálculos de las variables termodinámicas que se “midieron” y el protocolo de la simulación.

### 5.1. Modelo de interacción y cantidades termodinámicas

Para nuestra simulación supondremos una interacción por pares del tipo Lenard-Jones. Éste potencial ha demostrado ser una muy buena aproximación de la interacción entre átomos de argón [18] pero no es el único sistema que se ajusta a este modelo. Por lo tanto solo diremos que nuestro sistema es de interacción por pares de tipo Lenard-Jones. Pero por razones de comparación, en la sección 5.1 se mostrarán los parámetros del argón que se utilizaron a manera de referencia. Ahora, aunque el potencial de Lenard-Jones tiende asintóticamente a cero, no lo hace con la rapidez suficiente y cuando se habla de simulación computacional, resulta imprescindible economizar en tiempo de cómputo y que el potencial se aproxime asintóticamente a cero no ayuda mucho. Pero podemos hacer algo, despreciar la interacción entre partículas a distancias grandes. Sin embargo lo debemos hacer de la manera adecuada. Recordemos que el potencial Lenard-Jones es

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (5.1)$$

donde  $r_{ij}$  es la distancia entre cada par de partículas,  $\epsilon$  la magnitud del pozo de potencial y  $\sigma$  es un parámetro de longitud que determina la distancia mínima de aproximación al núcleo dispersivo. Por otro lado, la fuerza debida a dicho potencial es

$$\mathbf{F}_{LJ}(\mathbf{r}_{ij}) = -\nabla U_{LJ}(r_{ij}) = -48\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \quad (5.2)$$

Para abreviar la notación, denotemos por  $r$  a esta distancia entre partículas. Más adelante regresaremos a la notación anterior con fines de claridad. Notemos que el potencial y la fuerza tienden rápidamente

a cero, lo que justifica despreciar la interacción a grandes distancias. Podríamos considerar el potencial completo pero solo costaría tiempo de cómputo con muy poca ventaja en la precisión de los cálculos. Una manera de despreciar la parte atractiva a largas distancias es truncar el potencial Lenard-Jones a un radio de corte  $r_c$  y definir un potencial cortado como

$$U_c(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right], & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c, \end{cases} \quad (5.3)$$

que preserva la parte repulsiva a cortas distancias y atractiva a distancias menores que  $r_c$  y tiene la ventaja de que se anula completamente para distancias mayores que  $r_c$ . Este potencial no es más que  $U_c(r) = U_{LJ}(r) - U_{LJ}(r_c)$  para  $r < r_c$  y  $U_c(r) = 0$  si  $r > r_c$ . Sin embargo, la discontinuidad que se genera al truncar el potencial de esta manera es importante. Podemos eliminar esta discontinuidad provocando que el potencial se acerque con mayor suavidad al eje  $r$ . Lo anterior lo logramos añadiendo el término

$$U_s(r) = 48\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right] \frac{r - r_c}{r_c} \quad (5.4)$$

Entonces, el potencial efectivo que simulará la interacción entre pares de partículas será

$$U(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right] + 48\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right] \frac{r - r_c}{r_c}, & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (5.5)$$

Este potencial conserva las características esenciales del potencial Lenard-Jones pero con la mejora de que se aproxima suavemente al eje  $r$  en el radio de corte  $r_c$ . De hecho, en  $r = r_c$ , éste potencial tiene la propiedad de que  $\partial U / \partial r = 0$  de modo que la función definida como en (5.5) resulta continua con primera derivada continua. El artificio anterior reduce los cálculos considerablemente y con una implementación que mencionaremos más adelante veremos que el tiempo de cómputo se reduce de igual forma. En la figura 5.1 se muestran los tres potenciales.

Una vez definido el potencial que utilizaremos para la simulación, podemos calcular la fuerza que experimentan cada par de partículas. Según la primera igualdad de (5.2), la fuerza será  $F = -\nabla U(r)$  y aplicando esta relación a (5.5) obtenemos que la fuerza se expresa como

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 48\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \frac{\mathbf{r}}{r^2} - 48\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right] \frac{\mathbf{r}}{rr_c}, & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (5.6)$$

Es evidente que la fuerza también se anula en el radio de corte, como debía ser. Además es un resultado que ya se había obtenido al hacer continuo el potencial en  $r_c$ .

Ahora, a lo largo de la simulación, debemos calcular varias cantidades termodinámicas, por una parte, para verificar el buen funcionamiento del programa de simulación y por otra, para justificar la teoría propuesta en el capítulo 4. Una prueba fundamental para verificar el buen funcionamiento del programa de simulación en el protocolo de estabilidad, que se describirá más adelante, involucra el cálculo de la



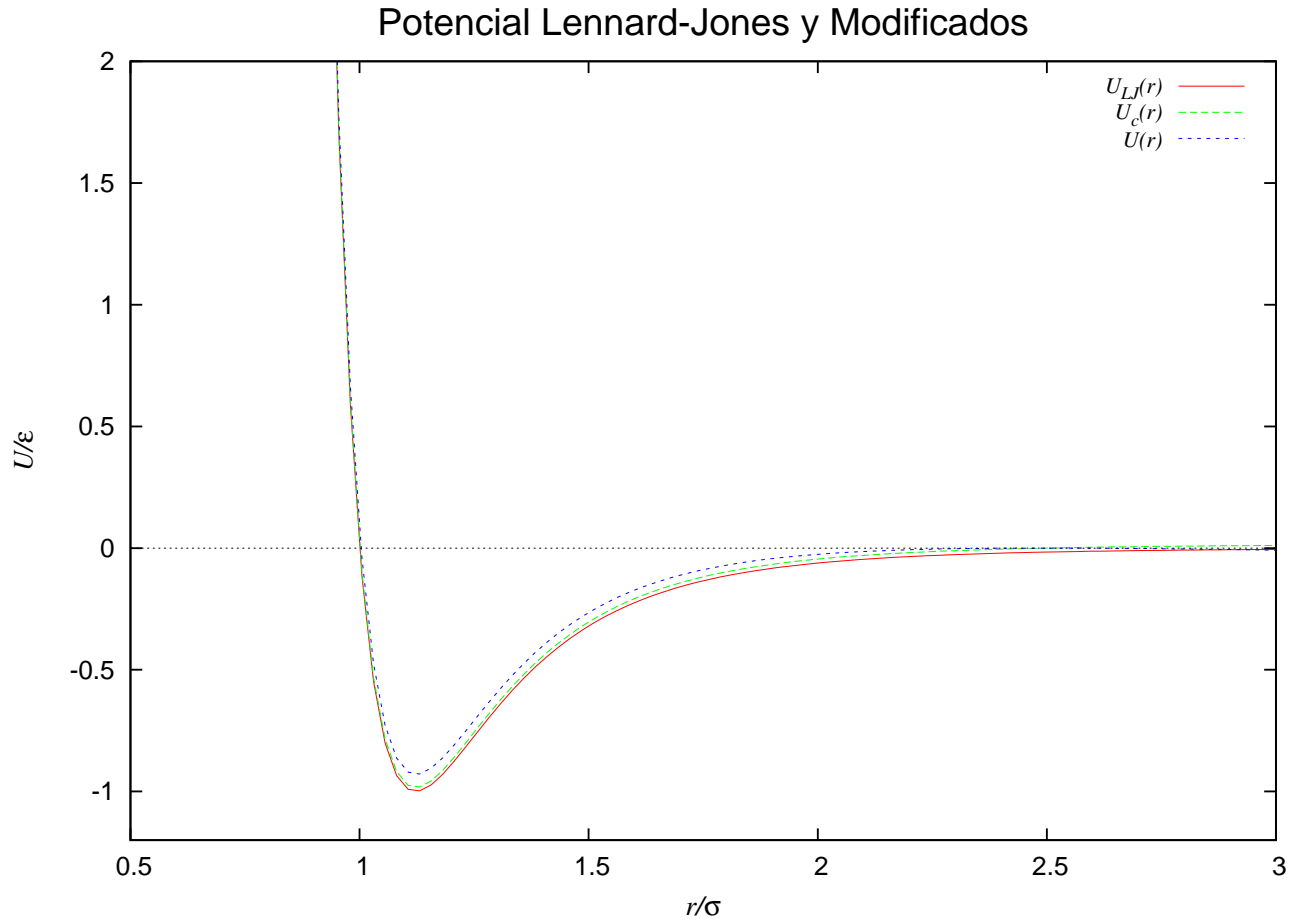


Figura 5.1: Potencial Lenard-Jones. En la gráfica se muestran los tres potenciales,  $U_{LJ}(r)$ ,  $U_c(r)$  y  $U(r)$ . El potencial  $U_{LJ}(r)$  en  $r = 2.5 \sigma$  es del orden de  $1/61$  del potencial que experimentan las partículas cuando se encuentran a la distancia del mínimo del potencial el cual ocurre a  $r = 2^{1/6} \sigma$ . Por esta razón se eligió el radio de corte como  $r_c = 2.5 \sigma$

energía total del sistema. Como veremos en la sección 5.4 la simulación de estabilidad se desarrolló de manera que el sistema se puede considerar cerrado, por lo que la energía total debe conservarse, es decir  $E = K + U = cte$ . Entonces, debemos calcular las energías cinética y potencial totales dadas por las expresiones

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \quad (5.7)$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N U_{ij}(r_{ij}) \quad (5.8)$$

donde  $U_{ij}(r_{ij})$  es el potencial de interacción entre la partícula  $i$ -ésima y la  $j$ -ésima al que llamaremos simplemente  $U_{ij}$  por lo tanto, entendiendo que la suma es desde  $i, j = 1$  hasta  $N$  (número de partículas),

$$E = \frac{1}{2} \left( \sum m_i v_i^2 + \sum_{i \neq j} U_{ij} \right) \quad (5.9)$$

Para calcular el tensor de presiones consideremos el teorema del virial

$$\left\langle x^\alpha \frac{\partial H}{\partial x^\beta} \right\rangle = \overline{x^\alpha \frac{\partial H}{\partial x^\beta}} = \delta_{\alpha\beta} \mathcal{K}_{\mathcal{B}} T \quad (5.10)$$

donde  $x$  puede ser una coordenada o momento generalizados,  $\mathcal{K}_{\mathcal{B}}$  es la constante de Boltzman y  $\delta_{\alpha\beta}$  la delta de Kronecker. Los braquets indican promedio sobre ensamble y la barra indica promedio temporal sobre la trayectoria en el espacio fase del sistema de  $N$  partículas. Lo anterior es válido para sistemas ergódicos como asumiremos los sistemas estudiados en la simulación ya que la energía permanece constante en los protocolos de estabilidad, además de que la simulación también verifica este hecho (para una mayor formalidad sobre la relación utilizada en el cálculo del tensor de presiones se puede consultar [3] y [2]). Utilizaremos el símbolo de braquets para representar el promedio pero debemos tomar en cuenta que en la simulación se hace promedio temporal. De cualquier modo, la ecuación 5.10 nos permite utilizar indistintamente ambos promedios. Ahora, según las ecuaciones canónicas de movimiento de Hamilton, si  $x^\alpha = q^\alpha$  es una coordenada generalizada entonces  $\partial H / \partial x^\beta = \dot{p}^\beta$  que es la fuerza generalizada  $F^\beta$ . Si por otro lado,  $x^\alpha = p^\alpha$  es un momento generalizado entonces  $\partial H / \partial x_\beta = \dot{q}^\beta$  será la velocidad generalizada. De este modo, si consideramos coordenadas cartesianas como coordenadas generalizadas y denotamos  $r^\alpha$  como la componente  $\alpha$ -ésima del vector de posición  $\mathbf{r}$  tendremos

$$\left\langle r^\alpha F^\beta \right\rangle = \left\langle \dot{r}^\alpha p^\beta \right\rangle = \delta_{\alpha\beta} \mathcal{K}_{\mathcal{B}} T \quad (5.11)$$

Por un lado  $\left\langle \dot{r}^\alpha p^\beta \right\rangle = \left\langle m \dot{r}^\alpha \dot{r}^\beta \right\rangle$ , y si sumamos sobre todas las partículas tendremos

$$\left\langle \sum_{i=1}^N r_i^\alpha F_i^\beta \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \dot{r}_i^\alpha \dot{r}_i^\beta \right\rangle \quad (5.12)$$

y por otro lado,  $F_i^\beta$  es la componente  $\beta$  de la fuerza total ejercida sobre la partícula  $i$ -ésima que se compone de dos términos. Uno se debe a las fuerzas externas y otro debido a las fuerzas internas;  $F_i^\beta = F_{i,ext}^\beta + F_{i,int}^\beta$  por lo que

$$\left\langle \sum_{i=1}^N r_i^\alpha F_i^\beta \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N r_i^\alpha F_{i,ext}^\beta \right\rangle + \left\langle \sum_{i=1}^N r_i^\alpha F_{i,int}^\beta \right\rangle \quad (5.13)$$

El término debido a las fuerzas internas se puede calcular gracias a que es el gradiente del potencial (5.8) dado por (5.5). Se puede demostrar que la componente  $\beta$  de la fuerza interna es  $-\partial U / \partial r_i^\beta = -(r_{ij}^\beta / r_{ij})(du_{ij} / dr_{ij})$ . Así que el segundo sumando de lado derecho de la igualdad es

$$\left\langle \sum_{i=1}^N r_i^\alpha F_{i,int}^\beta \right\rangle = - \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta}{r_{ij}} \frac{du_{ij}}{dr_{ij}} \right\rangle \quad (5.14)$$

También se puede mostrar que  $\sum_{i=1}^N (r_i^\alpha r_{ij}^\beta / r_{ij})(du_{ij} / dr_{ij}) = \sum_{j>i}^N (r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta / r_{ij})(du_{ij} / dr_{ij})$ . Sustituyendo esto en (5.13) para después sustituirlo en (5.12) y despejando  $\left\langle \sum_{i=1}^N r_i^\alpha F_{i,ext}^\beta \right\rangle$  tenemos

$$\left\langle \sum_{i=1}^N r_i^\alpha F_{i,ext}^\beta \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \dot{r}_i^\alpha \dot{r}_i^\beta \right\rangle + \left\langle \sum_{j>i}^N \frac{r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta}{r_{ij}} \frac{du_{ij}}{dr_{ij}} \right\rangle \quad (5.15)$$

En el caso en el que  $\alpha = \beta$  y sumando para todas las componentes, obtenemos que el lado izquierdo de la igualdad es  $3pV$  y el primer sumando de lado derecho es  $3N\mathcal{H}_{\mathcal{B}}T$ , mientras que el segundo es  $\left\langle \sum_{j>i}^N r_{ij} (du_{ij}/dr_{ij}) \right\rangle$ , de modo que (5.15) se reduce a

$$p = \frac{N\mathcal{H}_{\mathcal{B}}T}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{j>i}^N r_{ij} \frac{du_{ij}}{dr_{ij}} \right\rangle \quad (5.16)$$

De aquí es evidente la relación de (5.15) con el tensor de presiones el cual calculamos por medio de<sup>1</sup>

$$p_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \dot{r}_i^\alpha \dot{r}_i^\beta \right\rangle + \frac{1}{V} \left\langle \sum_{j>i}^N \frac{r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta}{r_{ij}} \frac{du_{ij}}{dr_{ij}} \right\rangle \quad (5.19)$$

La temperatura la calculamos de la ecuación (5.10) haciendo  $\alpha = \beta$  que da  $2\langle K \rangle = 3\mathcal{H}_{\mathcal{B}}T$  o

$$T = \frac{2}{3N\mathcal{H}_{\mathcal{B}}} \langle K \rangle \quad (5.20)$$

Finalmente, la función de distribución radial simplemente es un promedio del histograma de los vecinos de todas las partículas a cierta distancia  $r$ . Recordemos que una función de distribución,  $\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ , nos da la probabilidad de que cualquier molécula esté en un elemento de volumen  $d\mathbf{r}_1$  centrado en  $\mathbf{r}_1, \dots$  y cualquier molécula esté en el elemento de volumen  $d\mathbf{r}_n$  centrado en  $\mathbf{r}_n$ , sin considerar la configuración del resto de las moléculas. Esta función nos permite definir la función de correlación dada por  $\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \rho^n g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  donde  $\rho^n$  es la densidad gruesa del sistema y entonces la función  $g^{(n)}$  se interpreta como la correlación entre las moléculas que corrigen finamente la densidad del fluido. En particular, una función muy útil para estudiar la distribución de las partículas en el fluido es la función de distribución radial  $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . En sistemas de moléculas esféricamente simétricas, ésta función solo depende de la distancia intermolecular  $r_{12}$  o simplemente  $r$  de modo que es costumbre denotar esta función por  $g(r)$  solamente. Esta función nos da la probabilidad de encontrar a una molécula a una distancia  $r$  de otra y es adimensional. En la simulación es muy fácil determinar, solo se hace un histograma de los vecinos a una cierta distancia de alguna molécula, esto se hace para todas y se promedia para todas las partículas. La relación utilizada es

$$g(r) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{n_i(\Delta V(r))}{N} \frac{1}{\Delta V/V} \quad (5.21)$$

<sup>1</sup>Una manera sustentar esta relación es la siguiente. Sabemos que el tensor de presiones es tal que  $d\mathbf{F}_{ext}^\beta = \tilde{\mathbf{P}} \cdot d\mathbf{S}$ , o en términos de sus componentes

$$dF_{ext}^\beta = p_{\beta\nu} dS_\nu \quad (5.17)$$

donde se ha utilizado la convención de índices repetidos de Einstein para los subíndices griegos. Al multiplicar ésta última ecuación por  $r_i^\alpha$  tenemos

$$r_i^\alpha dF_{ext}^\beta = p_{\beta\nu} r_i^\alpha dS_\nu \quad (5.18)$$

Si consideramos que esa fuerza externa se debe al cambio del momento de todas las partículas debido al choque con las paredes del recipiente que contiene al fluido tendremos que  $\sum_i^N r_i^\alpha dF_{ext}^\beta = \sum_i^N p_{\beta\nu} r_i^\alpha dS_\nu = \sum_i^N r_i^\alpha \Delta p_i^\beta$ . En nuestro caso, el cambio de momento se debe al abandono e ingreso de partículas de mi caja de condiciones periódicas. Por lo tanto, si sumamos sobre todas las partículas tendremos la fuerza total externa y por el otro lado,  $r_i^\alpha$  es la posición de cada partícula que tuvo un cambio “infinitesimal” en su momento debida a las paredes del recipiente. Estas partículas son las que están lo suficientemente cerca de las paredes, y en el límite, es decir, las que tienen coordenada  $r_i^\alpha = L$ . Entonces  $r_i^\alpha \Delta p_i^\beta = p_{\beta\alpha} L \Delta S_\alpha = p_{\beta\alpha} \Delta V$  donde ya no es suma sobre  $\alpha$  porque las partículas que salieron por una pared solo tuvieron cambio del momento en la dirección  $\alpha$  y nada mas. Si suponemos que el sistema es homogéneo entonces podemos escribir  $\sum_i^N r_i^\alpha F_i^{ext} = p_{\beta\alpha} L \Delta S_\alpha = p_{\beta\alpha} \Delta V$

Lo que se hace con esta relación es contar las partículas que están en un elemento de volumen  $\Delta V(r)$  que depende de la distancia  $r$ , y normalizar a  $N$ . Como hemos contado las partículas en un volumen, debemos dividir entre ese volumen para obtener la cantidad de moléculas que tendremos a un radio  $r$  pero también debemos normalizarlo al volumen total  $V$ . Lo anterior se hace para todas las partículas y se promedia. Sin embargo, esta no es la función de distribución radial real, tenemos que promediar temporalmente, por lo tanto, la función utilizada es  $\overline{g(r)}$ .

## 5.2. Implementación del algoritmo

Para la parte de simulación, se utilizó un modelo de dinámica molecular. Se considera un sistema cerrado de partículas de número fijo el cual evolucionará con energía constante, esto implica que se trabaja en el ensamble microcanónico y además, el sistema es ergódico por lo que nos permite realizar promedios temporales en lugar de promedios sobre ensambles.

La implementación que se utilizó para obtener un proceso completamente reversible se basa en el trabajo de Levesque y Verlet publicado en 1993[18] que a su vez es una modificación de una publicación previa de Verlet de 1967[17]. En el trabajo de 1993, Levesque y Verlet presentan un algoritmo reversible en el tiempo que utiliza números enteros en lugar de números de punto flotante. La lógica es la siguiente: Si tenemos  $N$  partículas en una caja cuadrada de lado  $L$ , la posición de la  $i$ -ésima partícula será  $\mathbf{r}_i(t)$ , con tres componentes,  $x(t)$ ,  $y(t)$ ,  $z(t)$ , las cuales son números reales (de punto flotante). Al manipular estos números en los cálculos de cualquier programa, arrastrarán errores de redondeo debido a que las computadoras no tienen precisión infinita, de modo que con cada iteración temporal éstos errores se propagarán. Hasta cierto punto, tales errores son aleatorios y si se invierte el movimiento en el tiempo, es decir, si se invierten todas las velocidades y por lo tanto se hace correr el sistema al revés, los errores se seguirán propagando debido a que, en general, no son iguales al momento de invertir el movimiento, causando así que el proceso no sea reversible. Lo anterior provocará que, aún con ecuaciones que son intrínsecamente reversibles, no regresaremos a la configuración original al tiempo  $t = 0$ . Sin embargo, si dividimos la caja en un número muy grande de “cajitas”, todas iguales de lado, podremos representar la posición de una partícula por medio de su coordenada entera caracterizada por el número de cajita en la cual está. Así podríamos representar las posiciones de las partículas por medio de las coordenadas enteras que identifican la posición de la cajita en la cual se encuentra dicha partícula y no por un número de punto flotante. La ventaja de todo esto es que al realizar los cálculos de la simulación, ya no habrá errores de redondeo al integrar las ecuaciones de movimiento de las partículas; las operaciones son sobre enteros. Solo debemos tener cuidado en discretizar de manera muy fina el volumen total pero aprovechando la arquitectura de 64 bits de las máquinas que se utilizaron, se podrían emplear enteros de 64 bits que son del orden de  $2^{64}$  o del orden de  $10^{19}$  para tal objetivo. Por ejemplo, si dividimos el lado  $L$  de la caja en  $2^{64}$  intervalos, tendremos  $(2^{64})^3$  cajitas de lado  $L/2^{64}$ . Éste es un número muy pequeño (o un número de cajitas muy grande) y podemos confiar en que la posición inicial de punto flotante de las partículas se verá poco afectada al transformarlas a enteros. Lo que sigue no introduce error alguno en los cálculos ya que seguiremos trabajando con las coordenadas en su representación entera hasta el final de la simulación. Aunque se podría trabajar con esta transformación, en realidad se dividió la caja en  $2^{60}$  intervalos quedando el lado de las cajitas en  $L/2^{60}$ . Esto previene errores al hacer operaciones con estos números de 64 bits y que al final se tuvieran enteros más grandes. Dejamos esas 4 posiciones como margen de error en las operaciones, signos, etc.

Con esto podemos garantizar que el error al transformar las coordenadas de punto flotante a coor-

denadas enteras son muy pequeños aunado a que solo se presentan en la transformación inicial. Podría decirse que lo único que ocurre al transformar las coordenadas es que no comenzamos en la configuración original sino en otra muy cercana pero que conserva las mismas características termodinámicas de la original. Este algoritmo ya es utilizado ampliamente para diversos propósitos (ej. Romero, 1997 [19])

Ahora, el algoritmo que se utiliza para integrar las ecuaciones de movimiento es

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= -\mathbf{r}_i(t - \Delta t) + 2\mathbf{r}_i(t) + (\Delta t)^2 \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + O((\Delta t)^3) \\ &= -\mathbf{r}_i(t - \Delta t) + 2\mathbf{r}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{m} \mathbf{F}(\mathbf{r}(t)) + O((\Delta t)^3)\end{aligned}\quad (5.22)$$

entonces, si conocemos la posición a los tiempos  $t - \Delta t$  y  $t$ , y fuerza al tiempo  $t$ , podremos conocer la posición posterior de cada partícula al tiempo  $t + \Delta t$ . Es conveniente expresar esta ecuación en términos de variables adimensionales. Para ello definimos<sup>2</sup>  $r^* = r/\sigma$ ,  $t^* = t/t_0$  de modo que  $r_c^* = 2.5$  (Recordemos que  $r_c$  es el radio de corte en el potencial Lenard-Jones). Por otro lado, cada iteración temporal se realiza en intervalos de tiempo discretos es decir, al tiempo  $t$  habrán transcurrido un número entero  $n$  de intervalos de tiempo  $\Delta t$ . Por lo tanto,  $t = n\Delta t$ , entonces  $t^* = n\Delta t/t_0$  donde, en nuestro caso, elegimos  $\Delta t/t_0 = 0.0046188$  que es el paso temporal de la simulación que llamaremos  $h$ .

En términos de estas variables, la fuerza (5.6) toma la forma

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}^*) = \frac{48\varepsilon}{\sigma} \left\{ \left( \frac{1}{r^*} \right)^{13} - \left( \frac{1}{r^*} \right)^7 - \left[ \left( \frac{1}{r_c^*} \right)^{13} - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_c^*} \right)^7 \right] \right\} \frac{\mathbf{r}^*}{r^*} \quad (5.23)$$

por otro lado,

$$\ddot{\mathbf{r}} = \frac{48\varepsilon}{m\sigma} \left\{ \left( \frac{1}{r^*} \right)^{13} - \left( \frac{1}{r^*} \right)^7 - \left[ \left( \frac{1}{r_c^*} \right)^{13} - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_c^*} \right)^7 \right] \right\} \frac{\mathbf{r}^*}{r^*} \quad (5.24)$$

Notemos que las  $r$  primadas son adimensionales y el único término de ésta última ecuación que tiene dimensiones es  $\varepsilon/m\sigma^2$  y son unidades de  $1/s^2$  por lo que es natural medir el tiempo en unidades de  $t_0 = \sigma\sqrt{m/\varepsilon}$ .

También es conveniente expresar el potencial en términos de estas variables y de manera adimensional definiendo  $U^* = U/\varepsilon$  entonces,

$$U^*(r^*) = 4 \left[ \left( \frac{1}{r^*} \right)^{12} - \left( \frac{1}{r^*} \right)^6 \right] - 4 \left[ \left( \frac{1}{r_c^*} \right)^{12} - \left( \frac{1}{r_c^*} \right)^6 \right] + 48 \left[ \left( \frac{1}{r_c^*} \right)^{13} - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_c^*} \right)^7 \right] (r^* - r_c^*) \quad (5.25)$$

para  $r^* < 2.5$ . La fuerza correspondiente adimensional  $\mathbf{F}^*(\mathbf{r}) = (\sigma/\varepsilon)\mathbf{F}(\mathbf{r})$  calculada al tiempo  $t$  es

$$\mathbf{F}^*(\mathbf{r}^*(t)) = 48 \left\{ \left( \frac{1}{r^*(t)} \right)^{13} - \left( \frac{1}{r^*(t)} \right)^7 - \left[ \left( \frac{1}{r_c^*} \right)^{13} - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_c^*} \right)^7 \right] \right\} \frac{\mathbf{r}^*(t)}{r^*(t)} \quad (5.26)$$

En términos de estas variables, el algoritmo (5.22) toma la forma

$$\begin{aligned}\mathbf{r}^*((n+1)ht_0) &= \mathbf{r}^*((n-1)ht_0) + 2\mathbf{r}^*(nht_0) - h^2\mathbf{F}^*(\mathbf{r}^*(nht_0)) \\ &= \mathbf{r}^*((n-1)ht_0) + 2\mathbf{r}^*(nht_0) - h^2\mathbf{F}^*(\mathbf{r}'(nht_0))\end{aligned}$$

<sup>2</sup>En la sección 5.3 se especifica el valor de  $\sigma$ .  $t_0$  será definido más adelante pero se anticipa que es un tiempo característico que depende de los parámetros del potencial de interacción y de las partículas simuladas

con  $n$  entero, o

$$\mathbf{r}^*(n+1) = \mathbf{r}^*(n-1) + 2\mathbf{r}^*(n) - h^2 \mathbf{F}^*(\mathbf{r}^*(n)) \quad (5.27)$$

que ya es una ecuación discretizada con parámetros adimensionales. Éste es el algoritmo que implementamos en la simulación con la precaución de especificar los parámetros adecuados en las dimensiones adecuadas. Por ejemplo, la longitud de la caja  $L$  se transforma en la cantidad adimensional  $L^* = L/\sigma$  y la densidad  $\rho = N/V$  se expresa como  $\rho^* = \sigma^3 \rho = N/V^*$  donde  $N$  es el número de partículas y  $V^* = (L/\sigma)^3$  es el volumen adimensional.

Aún falta expresar las demás cantidades termodinámicas adimensionalmente. Para el caso de la energía cinética de la partícula  $i$ -ésima  $K_i$  tenemos

$$K_i = \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} m \left| \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right|^2 = \frac{1}{2} m \left| \frac{d(\mathbf{r}_i/\sigma)}{d(t/t_0)} \frac{\sigma}{t_0} \right|^2 = \frac{1}{2} m \left| \frac{d\mathbf{r}_i^*}{dt^*} \right|^2 \frac{\sigma^2}{t_0^2} = \frac{1}{2} m \left| \frac{d\mathbf{r}_i^*}{dt^*} \right|^2 \frac{\sigma^2}{\sigma^2 m / \varepsilon} = \frac{1}{2} \varepsilon v_i^{*2} \quad (5.28)$$

donde  $v_i^* = |\mathbf{v}_i^*| = |d\mathbf{r}_i^*/dt^*|$ . De modo que la energía cinética total  $\sum_{i=1}^N K_i$  en términos adimensionales ( $K_i^* = K_i/\varepsilon$ ) es

$$K^* = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} v_i^{*2} \quad (5.29)$$

Para calcular la temperatura adimensional consideremos la ecuación (5.20). De ésta tenemos

$$T = \frac{2}{3N\mathcal{H}_{\mathcal{B}}} \langle K \rangle = \frac{2\varepsilon}{3N\mathcal{H}_{\mathcal{B}}} \langle K^* \rangle \quad (5.30)$$

o, si definimos la temperatura adimensional  $T^* = (\mathcal{H}_{\mathcal{B}}/\varepsilon)T$  y la energía cinética por partícula  $\langle k^* \rangle = \langle K^* \rangle / N$  entonces

$$T^* = \frac{2}{3} \langle k^* \rangle \quad (5.31)$$

La energía potencial total por partícula  $u^* = U^*/N$  se obtiene sumando (5.25) sobre todas las partículas y dividiendo entre  $N$ . El  $1/2$  se introduce porque al sumar se cuentan dos veces las interacciones.

$$u^* = \frac{1}{2N} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N U_{ij}^*(r_{ij}) \quad (5.32)$$

donde hemos regresado a la notación original en la que  $r_{ij}$  representa la distancia entre la partícula  $i$  y la partícula  $j$ .

La energía total adimensional por partícula  $e^* = E/(N\varepsilon)$  simplemente es

$$e^* = \langle k^* \rangle + \langle u^* \rangle \quad (5.33)$$

El tensor de presiones adimensional lo obtenemos de (5.19), recordando que  $V^* = V/\sigma^3$ ,  $\mathbf{r}_i^* = \mathbf{r}_i/\sigma$ ,  $\dot{\mathbf{r}}_i^* = (t_0/\sigma)\dot{\mathbf{r}}_i$ , que  $u_{ij}^* = u_{ij}/\varepsilon$  y que  $m_i = m$  para todas las partículas, entonces

$$p_{\alpha\beta} = \frac{m\sigma^2}{\sigma^3 t_0^2 V^*} \left\langle \sum_{i=1}^N \dot{r}_i^{*\alpha} \dot{r}_i^{*\beta} \right\rangle + \frac{1}{\sigma^3 V^*} \left\langle \sum_{j>i}^N \frac{\sigma^2 \dot{r}_{ij}^{*\alpha} \dot{r}_{ij}^{*\beta}}{\sigma r_{ij}^*} \frac{\varepsilon}{\sigma} \frac{du_{ij}^*}{dr_{ij}^*} \right\rangle \quad (5.34)$$

Pero  $t_0^2 = \sigma^2/m\varepsilon$  por lo que

$$p_{\alpha\beta} = \frac{\varepsilon}{\sigma^3 V^*} \left\langle \sum_{i=1}^N \dot{r}_i^{*\alpha} \dot{r}_i^{*\beta} \right\rangle + \frac{\varepsilon}{\sigma^3 V^*} \left\langle \sum_{j>i}^N \frac{r_{ij}^{*\alpha} r_{ij}^{*\beta}}{r_{ij}^*} \frac{du_{ij}^*}{dr_{ij}^*} \right\rangle \quad (5.35)$$

Esto nos permite definir las componentes del tensor de presiones adimensionales como  $p_{kl}^* = p_{kl}(\sigma^3/\varepsilon)$ , entonces

$$p_{\alpha\beta}^* = \frac{1}{V^*} \left\langle \sum_{i=1}^N \dot{r}_i^{*\alpha} \dot{r}_i^{*\beta} \right\rangle + \frac{1}{V^*} \left\langle \sum_{j>i}^N \frac{r_{ij}^{*\alpha} r_{ij}^{*\beta}}{r_{ij}^*} \frac{du_{ij}^*}{dr_{ij}^*} \right\rangle \quad (5.36)$$

Ya con esto podemos calcular los invariantes tensoriales adimensionales según (4.22), (4.23) y (4.24). Finalmente, la función de distribución radial es una cantidad adimensional por lo tanto no cambia al considerar las demás cantidades adimensionales pero podemos escribirla como sigue

$$\overline{g(r)} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{n_i(\Delta V^*(r))}{\rho^{*4/3} \pi (r_{máx}^{*3} - r_{min}^{*3})} \quad (5.37)$$

para hacer explícito que debemos promediar temporalmente y donde el volumen considerado  $\Delta V^*$  es un casquete esférico de radios interior y exterior  $r_{máx}^*$ ,  $r_{min}^*$  respectivamente. Al fin tenemos las relaciones necesarias para calcular todas las cantidades de interés para la simulación.

### 5.3. Características del Argón

Magnitud	Unidad	Valor
Longitud	$\sigma$	$3.405 \times 10^{-10} m$
Energía	$\varepsilon$	$1.567 \times 10^{-21} J$
Masa	$m$	$6.690 \times 10^{-26} Kg$
Temperatura	$T_0 = \varepsilon / \mathcal{K}_{\mathcal{B}}$	$119.8 K$
Presión	$p_0 = \varepsilon / \sigma^3$	$3.970 \times 10^7 Pa$
Tiempo	$t_0 = \sigma \sqrt{m/\varepsilon}$	$2.215 \times 10^{-12} s$
Densidad (1/V)	$\rho_0 = 1/\sigma^3$	$2.937 \times 10^{29} m^{-3}$
Densidad (M/V)	$\rho_0 = Nm/\sigma^3$	$2.696 \times 10^6 Kg/m^3$ $(2.696 \times 10^3 g/cm^3)$

*Cuadro 5.1:* Parámetros del Argón. Las tres primeras cantidades son experimentales obtenidas por Michels y Wijker (1949)[27] y las siguientes se deducen de un análisis dimensional.

En las secciones anteriores se presentó el modelo de la simulación y el algoritmo que implementamos para llevarla a cabo. Todo ello con variables reducidas en unidades adecuadas. Resulta entonces buen momento para introducir los parámetros particulares de nuestra simulación que se basaron en el gas Argón aunque el modelo se puede adecuar con buena aproximación a cualquier material que muestre una interacción de tipo Lenard-Jones, como casi todos los gases inertes. Sin embargo, era necesario tomar un modelo específico para realizar la simulación. En la tabla 5.1 se presentan los parámetros adecuados del Argón. Los primeros 3 se han determinado experimentalmente [27] y los demás se obtienen de un análisis dimensional que ya se mencionó.

## 5.4. Protocolo

Se comenzó con 1372 partículas situadas en una red FCC a las cuales se les introdujeron pequeños desplazamientos aleatorios con una distribución gaussiana lo cual inducía también una distribución Gaussiana en las velocidades. A este estado inicial se le aplicaba el algoritmo (5.27) y se dejaba evolucionar por 1000 iteraciones temporales para que el sistema alcanzara el equilibrio. El programa que se utilizó para tal efecto se escribió en Fortran 77 y se obtuvo de Levesque y Verlet [18] con ligeras modificaciones. Esta configuración final se guardaba como estado inicial del proceso de compresión que se describe más adelante. Es importante señalar que los estados iniciales debían tener una temperatura bien específica y eso se logró variando la desviación estándar de la distribución gaussiana de los desplazamientos (y por lo tanto de las velocidades). La dependencia de dicha desviación estándar con la temperatura se obtuvo por medio de simulaciones, de ensayo y error, pero el resultado de dichos ensayos fue el de construir gráficas de desviación estándar vs temperatura que son muy útiles para trabajos posteriores. La dependencia es cuadrática como era de esperarse. Una vez obtenido el estado inicial compatible con la temperatura requerida, se realizaron simulaciones de procesos isotérmicos que van desde  $T^* = 0.7$  (83.86 K) hasta  $T^* = 1.8$  (215.64 K) con isothermas separadas por incrementos de temperatura reducida de 0.1 (11.98 K). A una temperatura dada, establecida previamente, se realizaron compresiones del gas para distintas tasas de compresión que comprendían pasos de la densidad  $\Delta\rho^*$  de 0.0025, 0.0050, 0.0075, 0.0100, 0.0200, 0.0300 y 0.0400 ( $4.24 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ ,  $8.47 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ ,  $1.27 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ ,  $1.69 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ ,  $3.39 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ ,  $5.08 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ ,  $6.78 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3$  respectivamente).

Todas las simulaciones comenzaron en  $\rho^* = 0.85$  ( $1.44 \text{ g/cm}^3$ ) y se pretendía que terminaran en  $\rho^* = 2.5$  ( $4.24 \text{ g/cm}^3$ ). Por otra parte, cuando se realiza la compresión la temperatura disminuye pero no lo suficiente por lo que se necesitó reducir, o en su caso aumentar, una cantidad  $\alpha$  la magnitud de las velocidades de cada partícula por medio de ensayo y error hasta alcanzar la temperatura requerida. Ya con la temperatura requerida se corría el algoritmo (5.27) un número de iteraciones determinada para “equilibrar” el sistema y un número igual para promediar y obtener las cantidades termodinámicas requeridas. Para cada tasa de compresión se ejecutó el programa para distintas iteraciones temporales de “equilibrio” (100, 250, 500 y 1000 que corresponden a intervalos de tiempo de  $1.023 \times 10^{-12} \text{ s}$ ,  $2.557 \times 10^{-12} \text{ s}$ ,  $5.115 \times 10^{-12} \text{ s}$ ,  $1.023 \times 10^{-11} \text{ s}$ , respectivamente). En realidad, las iteraciones 100, 250 y tal vez 500, no son suficientes para alcanzar el equilibrio ya que los tiempos de relajación para estos sistemas son del orden de  $3 \times 10^{-13} \text{ s}$  [17] y [18] y solo se permitía relajar al sistema el número de iteraciones dado antes de realizar una nueva compresión. Esto es muy importante debido a que la formación de un vidrio o de un material amorfo es un proceso cinético y depende en gran medida de la velocidad con el que se realiza [10]. Terminadas las iteraciones temporales de equilibrio, se calcularon las cantidades termodinámicas requeridas: energía cinética, energía potencial, energía total, temperatura, función de distribución radial, componentes del tensor de presiones y sus respectivos invariantes tensoriales, utilizando un número igual de iteraciones temporales para ello. No todos los procesos terminaron en la densidad de 2.5 debido a la capacidad de cómputo de las máquinas, creemos que alcanzamos un punto crítico el cual se veía muy modificado a pequeñas perturbaciones y debido a los cálculos imprecisos de la máquinas, no lograron encontrar el factor adecuado  $\alpha$  para mantener la temperatura requerida. Sin embargo, muchas corridas si concluyeron sin problemas y otras tantas quedaron muy cerca de hacerlo. Para la simulación anterior se utilizó de nuevo un programa en Fortran 77 que se presenta en el Apéndice B.

Durante las simulaciones se encontraron resultados similares para todas las isothermas aunque debemos aclarar que debido a los problemas de cómputo mencionados anteriormente no podemos comparar todas las isothermas para ciertos rangos, sobre todo para densidades altas. Sin embargo, podemos decir



que los comportamientos generales de todas las simulaciones son muy parecidos para cada isoterma. Por esta razón solo se presentan los resultados referentes a la tasa de compresión de  $\Delta p^* = 0.0300$  para las distintas temperaturas a manera de comparación y se muestran en detalle los procesos para  $T^* = 0.9$  por representar el comportamiento típico que se encontró. Cabe señalar que en cada paso de compresión se guardaron las configuraciones de las partículas.

Por otro lado, se estableció otro protocolo con el objeto de mostrar que algunos estados vítreos alcanzados, realmente son de equilibrio termodinámico. Se tomaron varios estados intermedios a lo largo de varios procesos, para algunas densidades intermedias, como estados iniciales y se les aplicó de nuevo el algoritmo (5.27) para ver su evolución en el tiempo. Algunos estados iniciales se dejaron evolucionar solo una cuantas iteraciones temporales debido a que, como esperábamos, no eran de equilibrio y rápidamente se trasladaron a dicho estado. A los sistemas que permanecieron sin variaciones significativas en las variables termodinámicas se les dejó evolucionar por un número considerable de iteraciones temporales ( $2 \times 10^8$  iteraciones temporales lo que corresponde a un tiempo, para el argón, de  $2.046 \times 10^{-6}$ s) con el objeto de comprobar que sus variables termodinámicas no se han modificado. Cada 50000 iteraciones temporales ( $10^{-9}$ s) se calcularon y registraron las variables correspondientes de energía, temperatura, e invariantes tensoriales. Este protocolo se diseñó en Fortran 77 y se realizó un shellscript para implementarlo adecuadamente cada 50000 iteraciones temporales para permitir el registro de las variables antes mencionadas.



## **Parte II**

### **Resultados de la simulación**



# Capítulo 6

## Resultados para $T^* = 0.9$

### 6.1. Isotermas en un proceso de expansión “cuasi-estático”

Como se mencionó en el capítulo anterior, el comportamiento de las curvas es muy parecido para todos los procesos isotérmicos. Debido a esto presentamos los detalles de la isoterma  $T^* = 0.9$  que da mucha idea del comportamiento general. En la capítulo 7 mostraremos gráficas similares para otras isotermas.

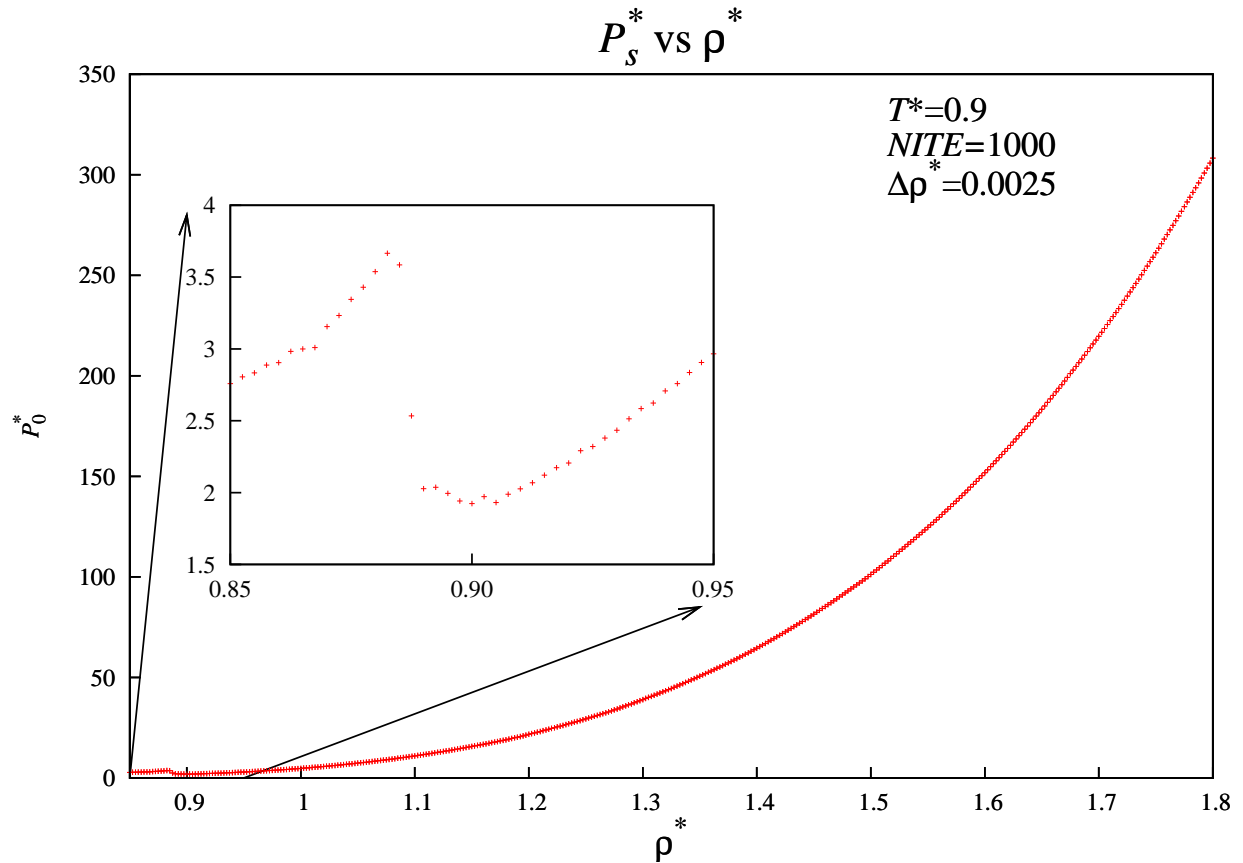


Figura 6.1:  $P_0^* \text{ vs } \rho^*$  a  $T^* = 0.9$ . Se ha graficado desde 0.85 hasta 1.00 en el eje  $\rho^*$  para mostrar el detalle de la transición de fase.

En primer lugar, analicemos el proceso de expansión a una tasa  $\Delta\rho^* = 0.0025$  (proceso muy cercano a uno cuasi-estático) el cual comienza en  $\rho^* = 1.8$  y finaliza en  $\rho^* = 0.85$ . En este proceso se utilizaron 1000 iteraciones temporales para permitir la “relajación” del sistema ( $IT_r$ ) ya que en pruebas de ensayo y error, se observó que éstas iteraciones son suficientes para relajar al sistema. Además, como se mencionó en la sección 5.4, en general, el tiempo de relajación de este tipo de sistemas es del orden de  $3 \times 10^{-13}$  y el intervalo de tiempo correspondiente a las 1000 iteraciones es de  $1.023 \times 10^{-11}$ . Estas iteraciones temporales son suficientes para que el sistema llegue a un estado de equilibrio salvo en algunos puntos que analizaremos más adelante. En general, se puede decir que este proceso es un proceso cuasi-estático en el que esperamos un comportamiento típico termodinámico.

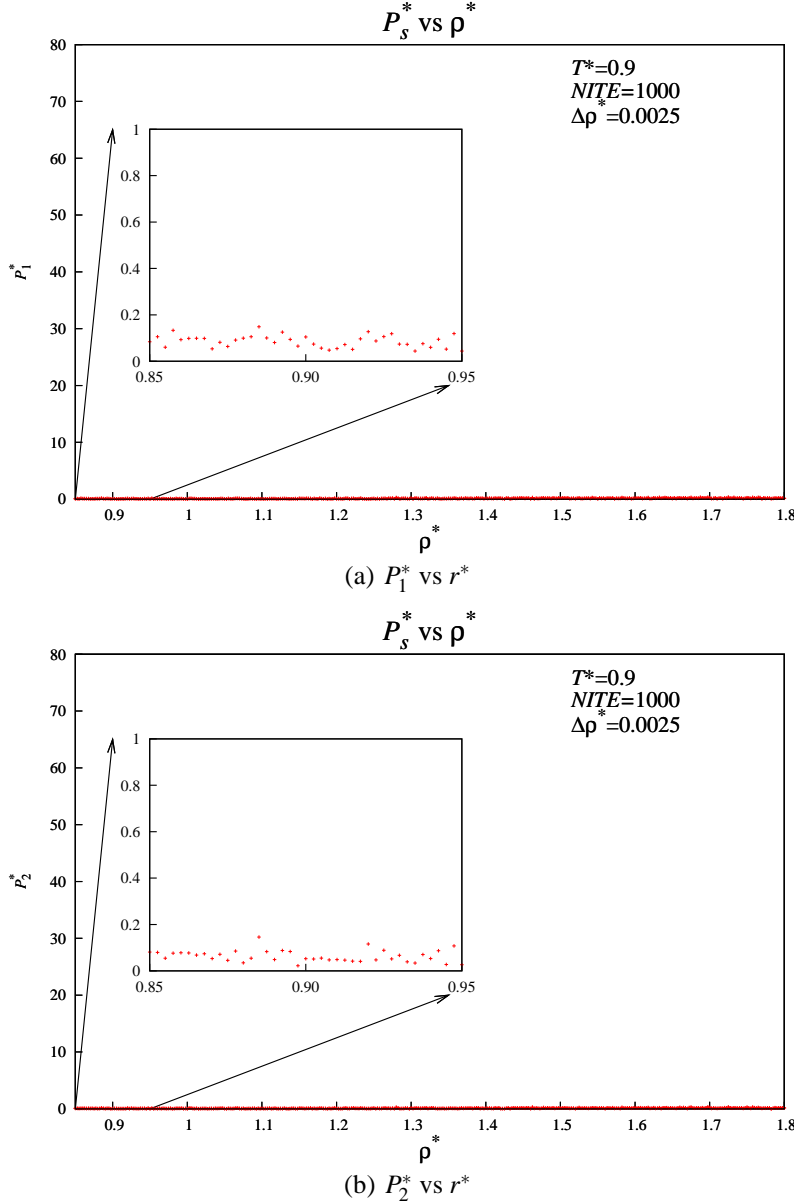


Figura 6.2:  $P_1^*$  y  $P_2^*$  vs  $\rho^*$  a  $T^* = 0.9$ . En los recuadros vemos el mismo detalle que en la figura 6.1 solo que ahora no se aprecia algún cambio en el comportamiento de los invariantes, los dos invariantes siguen casi nulos. La elección de la escala en el eje y será evidente cuando analicemos los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  para procesos “lentos”.

Las curvas de  $P_0^*$  vs  $\rho^*$  muestran en efecto un comportamiento “convencional” (figura 6.1). A me-

didada que la densidad disminuye,  $P_0^*$  también lo hace y recordemos que este invariante está directamente relacionado con la presión hidrostática (ecuación (5.16)). Si vemos en detalle la gráfica en el intervalo de densidades de 0.85 a 0.95, podemos ver que el sistema presenta un fenómeno interesante que era de esperarse; una transición de fase. Dicha transición es provocada por la expansión del material y obedece a la teoría de la termodinámica clásica. Como se puede apreciar en el recuadro de la figura 6.1, hasta el valor de  $\rho^* = 0.8900$  la gráfica es monótona decreciente pero al alcanzar el valor de  $\rho^* = 0.8875$  la gráfica presenta un cambio en la pendiente de la misma y así continúa hasta el valor de  $\rho^* = 0.8825$ , punto en el que la gráfica recupera su monotonía decreciente, continuando así hasta el final de la simulación en  $\rho^* = 0.8500$ .

El comportamiento del invariante  $P_0^*$  era de esperarse y está muy bien descrito por la teoría clásica de la termodinámica, simplemente queríamos resaltar que nuestra simulación es consistente con la teoría conocida. Lo que queremos mostrar ahora es el comportamiento de las nuevas variables que proponemos para describir a este tipo de sistemas, estos son los invariantes tensoriales  $P_1^*$  y  $P_2^*$  (ecuaciones (4.41) y (4.42)). Durante todo el proceso de expansión, ambos invariantes son casi nulos (valores típicos  $\lesssim 0.1$ ) y esto resulta muy alentador pues nosotros habíamos predicho que si la energía libre de Gibbs no es función de éstos dos invariantes, entonces dichos invariantes se anulaban. Esto ocurre con fluidos clásicos y cristales relajados o perfectos. De manera que nuestra simulación concuerda con lo predicho en la sección 4.1, ecuaciones (4.43), (4.44) y (4.45). En la figura 6.2 se muestran las gráficas para  $P_1^*$  (figura 6.2(a)) y  $P_2^*$  (figura 6.2(b)). Debemos anticipar que las escalas de los ejes de estos dos invariantes serán los mismos para todas las gráficas presentadas referentes a las isotermas de los procesos, con el objeto de tener una comparación rápida y clara entre los comportamientos. Al analizar las gráficas para los procesos más rápidos será evidente el objeto de la elección de las escalas. Lo mismo se determinó para el invariante  $P_0^*$ .

Para saber qué representa estructuralmente el comportamiento de las gráficas anteriores necesitamos considerar la función de distribución radial  $g(r)$  que nos permite visualizar el comportamiento estructural del material. Al inicio del proceso, la  $g(r)$  es como se muestra en la figura 6.3(a) que corresponde a una fase perfectamente cristalina, es decir, a un cristal relajado. A medida que el proceso continúa, el cristal permanece por un tiempo pero al final, figura 6.3(f), la  $g(r)$  es la de un líquido. Como podemos ver en las figuras 6.3(a) a 6.3(e), la función de distribución radial no experimenta grandes cambios, solo se observa la desaparición gradual de algunos picos. Sin embargo, para notar la transición de fase que ocurre debemos considerar las  $g(r)$ 's intermedias. En el intervalo de densidades de  $\rho^* = 0.8900$  a  $\rho^* = 0.8825$ , la  $g(r)$  se modifica sustancialmente para ir de un cristal relajado a un fluido (líquido en este caso) cuya densidad continúa disminuyendo de nuevo de manera monótona pero ya con la estructura líquida que prevalece hasta el final de la simulación.

Podemos decir que el cambio es abrupto porque, recorriendo como película las gráficas de la funciones de distribución radial para cada densidad del proceso, nos damos cuenta de que éste cambio es rápido y drástico. Cabe resaltar que para cada valor de la densidad graficado en la figura 6.1 existen gráficas de la función de distribución radial, las cuales no mostraremos en su totalidad. Para el lector interesado, están disponibles películas que muestran la evolución de la  $g(r)$  a lo largo del proceso. Sin embargo, en la figura 6.4 vemos el detalle de la transición. Recordemos que los decrementos de la densidad son de 0.0025 de modo que la expansión es muy lenta. Por otra parte, las iteraciones temporales para dejar relajar al sistema ( $IT_r$ ) son 1000. Éste es un tiempo grande comparado con el proceso más “rápido” en el que  $IT_r = 250$ .

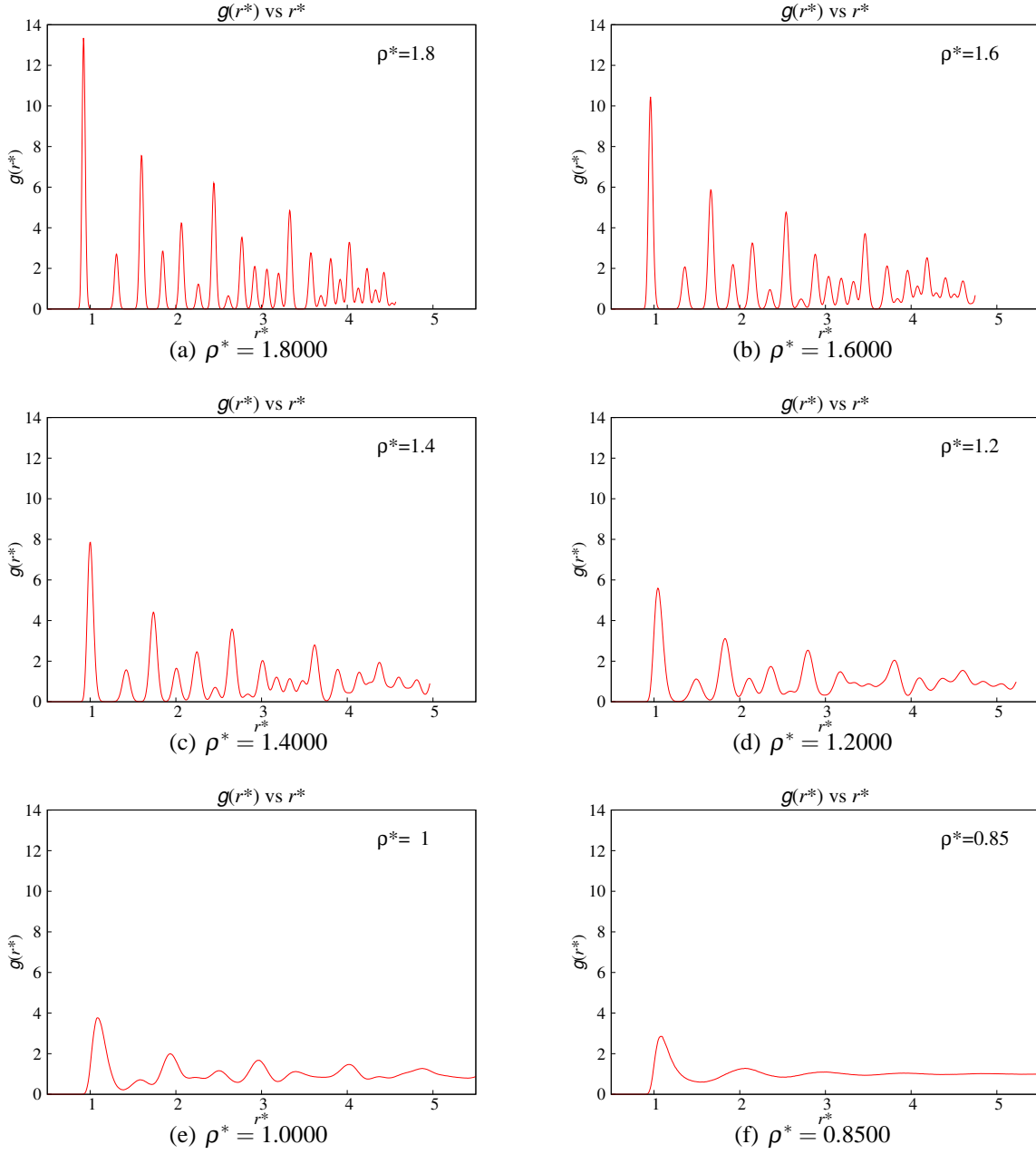


Figura 6.3: Evolución de  $g(r)$  a  $T^* = 0.9$  a una tasa de expansión de  $\Delta\rho^* = 0.0025$

El número de iteraciones temporales que transcurren entre cada imagen de la  $g(r)$  en la figura 6.4 es de 2000 porque el programa implementado deja relajar 1000 iteraciones y en otras 1000 calcula todas las variables termodinámicas necesarias. En las figuras de 6.4(a) a 6.4(d), aún vemos vestigios de la estructura cristalina (segundo pico muy suave en las figuras mencionadas, los cuales desaparecen en la densidad  $\rho = 0.8850$ ). Si analizáramos la evolución temporal de la  $g(r)$  a densidades anteriores o posteriores a este rango, veríamos que las gráficas cambian de manera casi imperceptible entre cada “salto” de la densidad, mientras que en la transición los cambios son muy notorios.

El comportamiento cuando el proceso se realiza de manera “cuasi-estática” ya está bien estudiado y lo anterior solo sirve para verificar que la simulación se lleva a cabo de manera correcta. En este punto es necesario recalcar que hay una transición de fase de cristal a líquido con todo lo que esto implica.



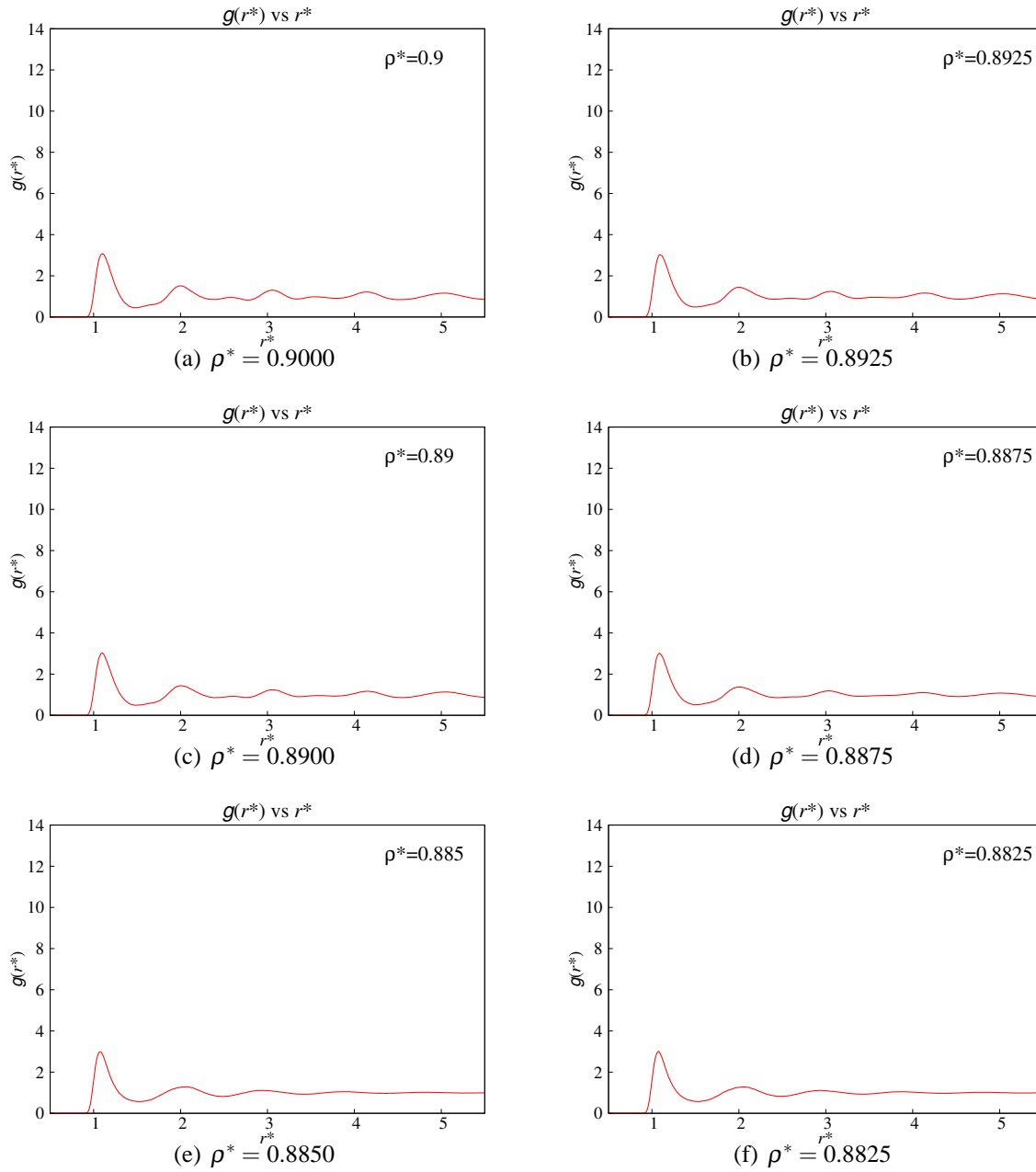


Figura 6.4: Transición de  $g(r)$  a  $T^* = 0.9$  a una tasa de expansión de  $\Delta\rho^* = 0.0025$

Ahora, lo interesante para nuestros propósitos se deriva de procesos que se llevan a cabo en un tiempo finito y relativamente corto porque surgen cosas muy distintas.

## 6.2. Isotermas para procesos “lentos” a diferentes compresiones

Antes que nada, definiremos a un proceso lento como el que utiliza un número considerable de iteraciones temporales para relajar al sistema ( $IT_r \gtrsim 1000$ ). Establecido esto, podemos continuar diciendo que, cuando los procesos se llevan a cabo con cierta "brusquedad", es decir, los incrementos de densidad son relativamente grandes, ocurren comportamientos muy peculiares. A medida que disminuimos  $\Delta\rho^*$ , el “rizo” característico del invariante  $P_0^*$  se presenta más tardíamente pero siempre se presenta. El valor

de  $\rho^*$  al que ocurre la transición es variable pero podemos decir en general que entre menor sea  $\Delta\rho^*$ , dicha transición se presenta a una densidad mayor, y más aun, el rizo característico del que hablamos anteriormente se vuelve más “suave”. En la figura 6.5 vemos estos comportamientos donde podemos notar que las curvas de  $P_0^*$  vs  $\rho^*$  para todos los procesos se acercan al de expansión “cuasi-estática” a medida que aumenta la densidad, aunque difieren de éste ligeramente. Esto es una primera diferencia notable con respecto al comportamiento del proceso “cuasi-estático” que resaltaremos más adelante cuando analicemos los procesos “rápidos”, por lo pronto, es importante mencionar que las iteraciones temporales que se utilizaron para dejar relajar el sistema son 1000, tiempo suficiente para permitir que se llegue al equilibrio salvo en la región de la transición. Ahora, el proceso ya no es cuasi-estático por dos razones: 1) el proceso es de compresión y 2) aunque el tiempo de relajación es grande, los incrementos en la densidad para la mayoría de los casos son grandes.

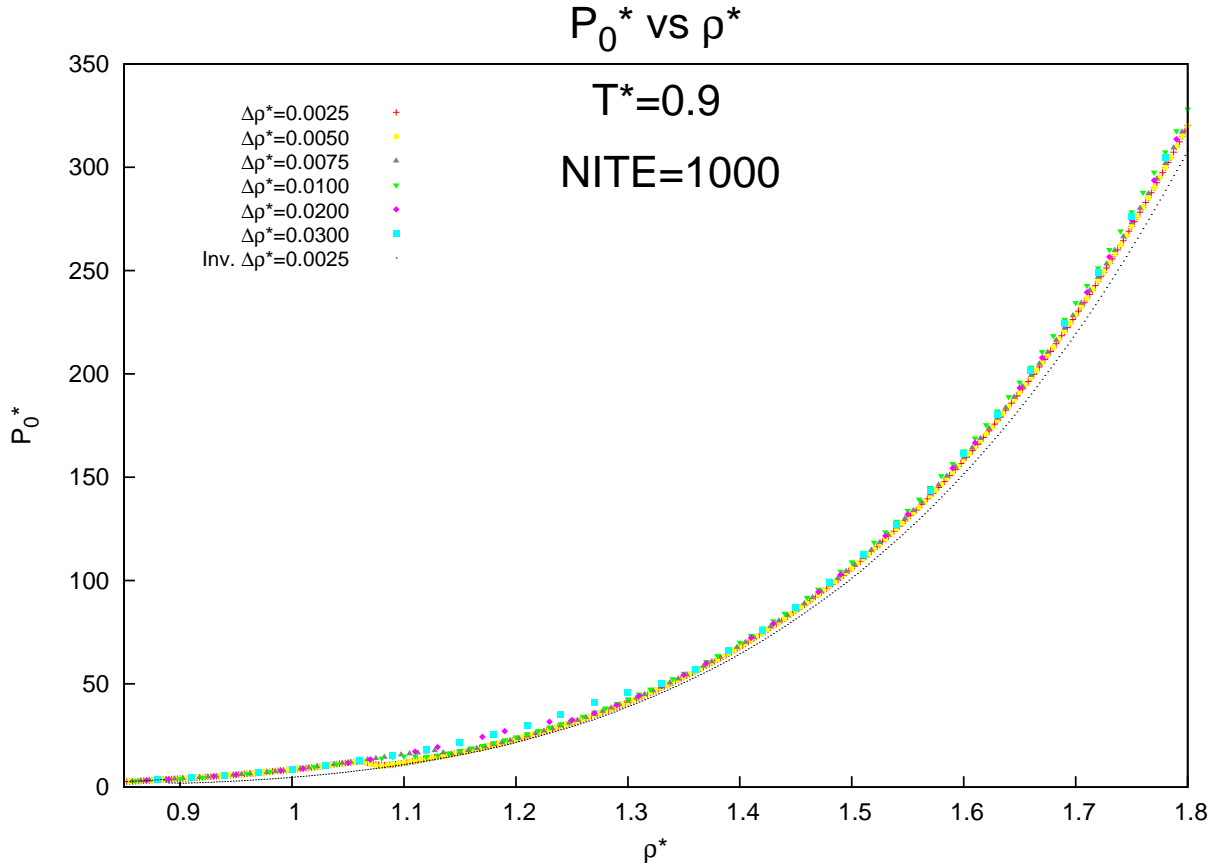


Figura 6.5:  $P_0^*$  vs  $\rho^*$  a  $T^* = 0.9$

En la figura 6.6 podemos apreciar los detalles del proceso en la región de transición. Vemos que para  $\Delta\rho^* = 0.0025$  y  $0.0050$  (procesos “suaves”), la transición comienza en  $\rho^* = 1.0600$  aproximadamente, mientras que para  $\Delta\rho^* = 0.0200$  comienza en  $\rho^* = 1.1900$  y para  $\Delta\rho^* = 0.0300$  el rizo aparece aún más tarde (Diremos que los procesos para los cuales  $\Delta\rho^* \geq 0.0200$  son “bruscos”). Sin embargo, las gráficas de  $P_0^*$  para todos los procesos “lentos” ( $IT_r = 1000$ ) al final se aproximan a la gráfica correspondiente del proceso de expansión “cuasi-estática”. Esta conclusión es casi general pues las gráficas del invariante  $P_0^*$  para todos los procesos es similar excepto para los procesos a  $\Delta\rho^* = 0.0100$  y temperatura  $T^* = 1.2$  y a  $\Delta\rho^* = 0.0200$  y temperatura  $T^* = 1.6$ . Sin embargo, esta excepción es aparente porque estas gráficas sí modificaron su tendencia aproximándose a la gráfica de su correspondiente proceso de expansión “cuasi-

estática” aunque no lo hicieron tanto como los demás procesos.

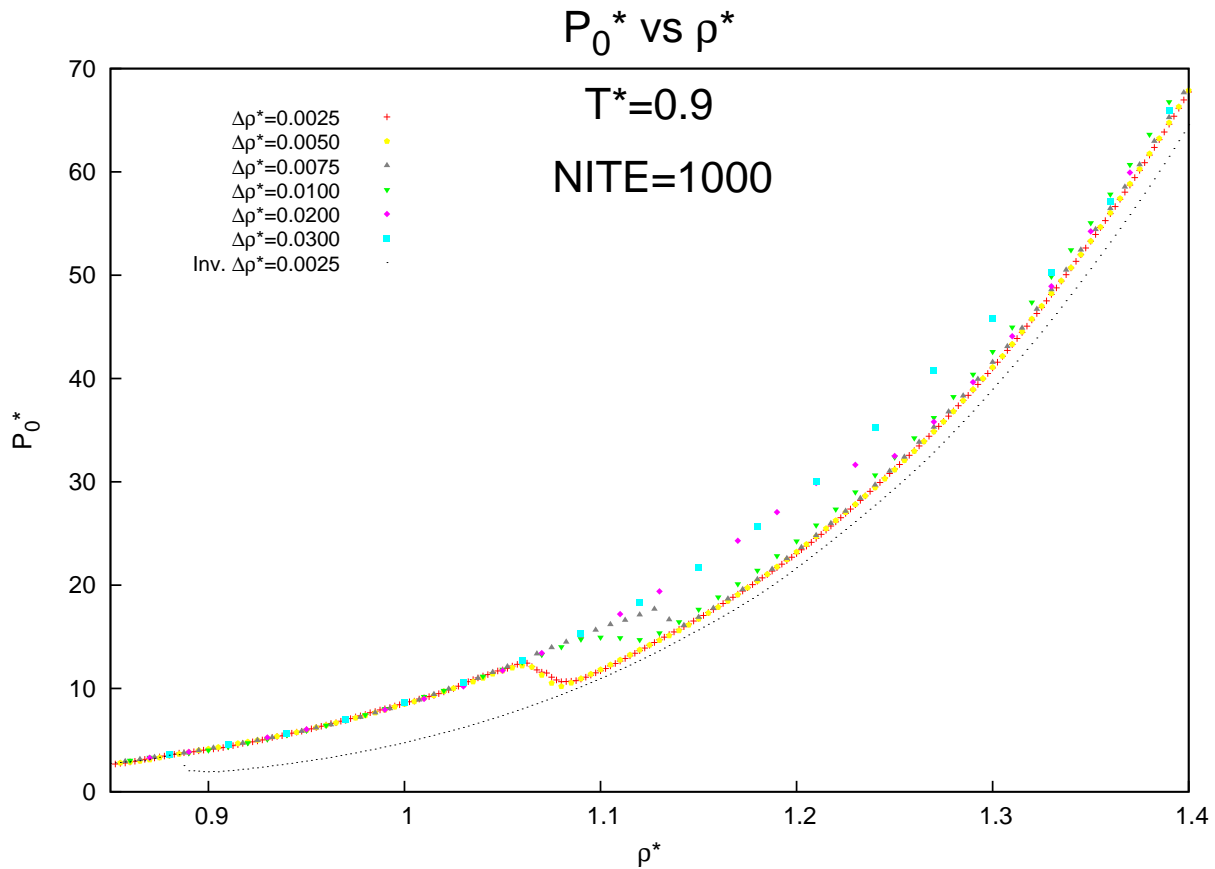


Figura 6.6: Detalle del invariante  $P_0^*$  vs  $\rho^*$  a  $T^* = 0.9$  mostrando la región de “transición”.

Analicemos ahora la tendencia de las curvas de los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$ . Las gráficas de dichos invariantes (figura 6.7) tienen comportamientos muy distintos del mostrado en el proceso “cuasi-estático”. Al principio del proceso,  $P_1^*$  y  $P_2^*$  se mantienen con valores casi nulos cuando se espera que sean fluidos “normales” pero en la transición aumentan significativamente y de manera abrupta para después continuar con un incremento más moderado pero se mantiene éste hasta el final de la simulación. Sin embargo, debemos hacer notar que existe una diferencia entre ambos invariantes; el invariante  $P_1^*$  siempre es mayor o igual <sup>1</sup> al invariante  $P_2^*$  sin que hayamos observado lo contrario en algún proceso.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Al decir igual se considera una diferencia entre ambos invariantes menor al 1 % con respecto a  $P_1^*$ . En ningún caso se observó que  $P_2^*$  fuera mayor que  $P_1^*$ . Pero podemos decir que en la gran mayoría, el comportamiento de los dos invariantes va de la mano. Sin embargo, en el capítulo 7 se verán dos ejemplos de la excepción a la regla.

<sup>2</sup>Es importante resaltar aquí que este comportamiento para los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  también se observa cuando se utilizan 250 iteraciones temporales para “relajar al sistema” ( $IT_r = 250$ ).

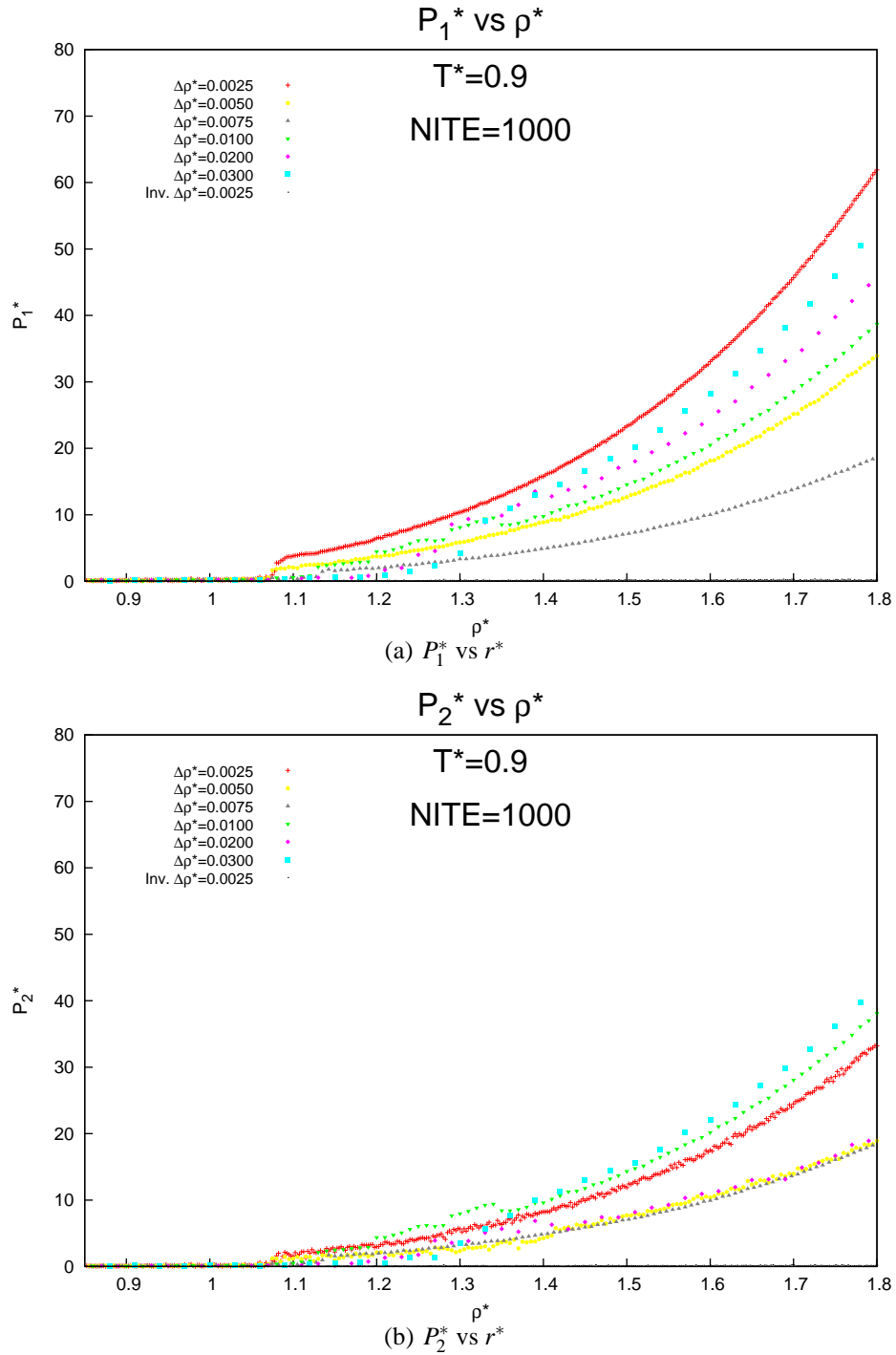


Figura 6.7:  $P^*$  vs  $\rho^*$  a  $T^* = 0.9$ .

Como se puede ver en la figura 6.7, los invariantes no muestran comportamientos análogos. Es decir, la figura 6.7(b) no es una réplica escalada de la figura 6.7(a). El caso más notorio es el de la tasa de compresión a  $\Delta \rho^* = 0.0025$  que presenta significativas diferencias entre un invariante y otro. Esto lo mencionamos porque en general, los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  se comportan de manera muy parecida. Esto es, si las gráficas del invariante  $P_1^*$  para las distintas tasas de compresión tienen un orden, por ejemplo, si la gráfica para el proceso a  $\Delta \rho^* = 0.0025$  está por encima de la tasa de compresión a  $\Delta \rho^* = 0.0050$  que a su vez está por encima de la tasa a  $\Delta \rho^* = 0.0075$  etc., el invariante  $P_2^*$  respeta dicho “orden”. Pero en

ciertos casos como el que se presenta aquí, esta regla no se cumple.

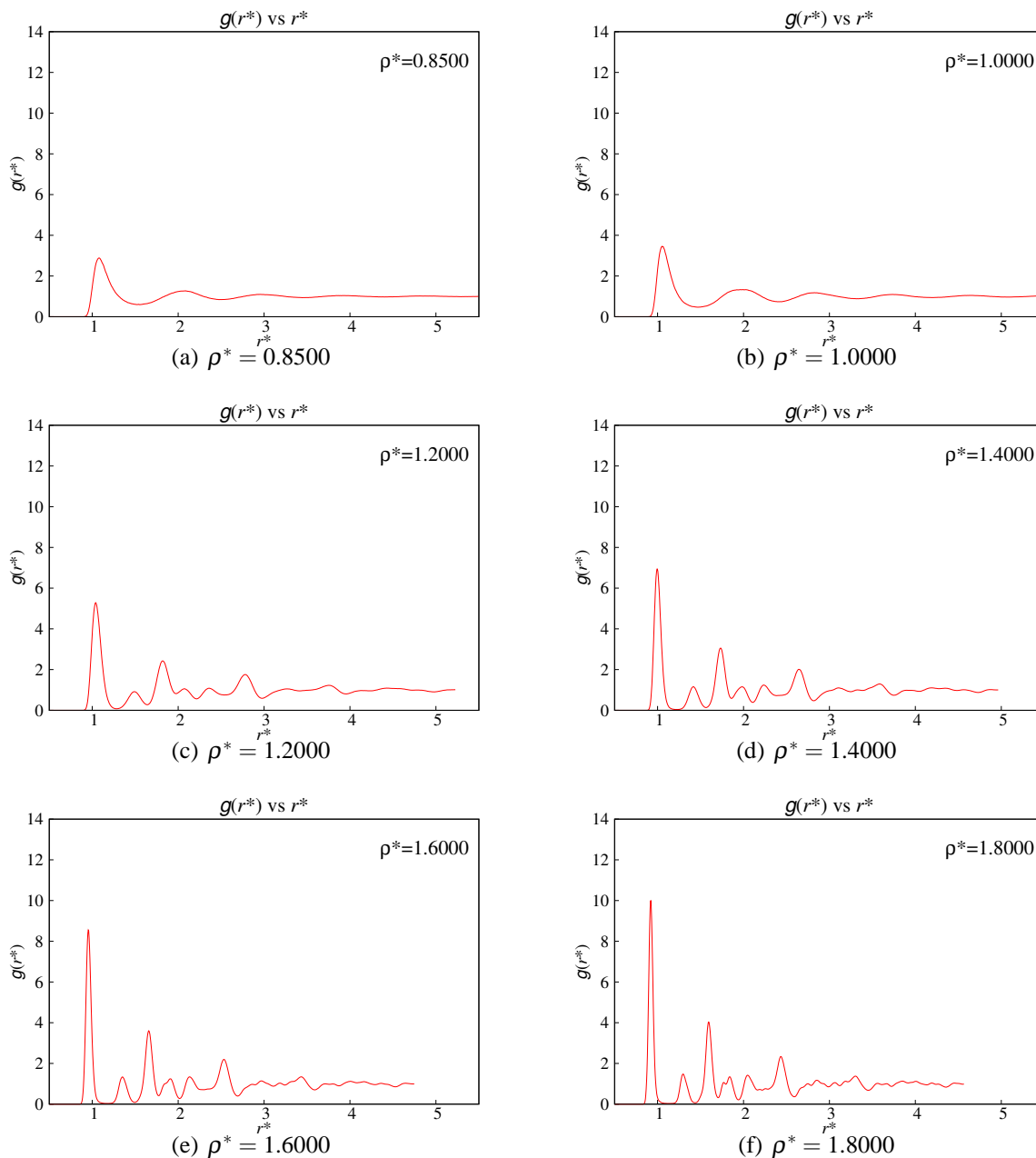


Figura 6.8: Evolución de  $g(r)$  a  $T^* = 0.9$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0025$

Del las gráficas de  $P_0^*$  no podemos extraer nada concluyente ya que se comportan, de cierta forma, muy parecido al proceso de expansión “cuasi-estático” debido a que, como ya se mencionó, solo se retarda la transición. Sin embargo, el comportamiento de los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  sugiere, de alguna manera, un cambio significativo en el comportamiento estructural del material. Para ver esto analicemos la función de distribución radial  $g(r)$  para los distintos procesos.

Cuando se realiza la compresión a una tasa con  $\Delta\rho^* = 0.0025$ , podemos observar en la figura 6.8 que comenzamos con una fase líquida y al ir aumentando la densidad aparecen estructuras que no son de lí-

quido pero tampoco de cristal “perfecto” o “relajado” como en el caso del proceso de expansión en el que se comenzaba con una estructura muy regular. En este caso, la estructura comienza a tener regularidad que aumenta a densidades altas pero nunca llega a ser de cristal perfecto.

A medida que aumenta la tasa de compresión, las estructuras que aparecen en la  $g(r)$  son cada vez más sugerentes de un cristal como se puede observar en las figuras 6.9 y 6.10 que corresponden a las tasas  $\Delta\rho^* = 0.0050$  y  $\Delta\rho^* = 0.0075$  pero en las tasas de compresión  $\Delta\rho^* = 0.0100$ ,  $\Delta\rho^* = 0.0200$  y  $\Delta\rho^* = 0.0300$ , correspondientes a las figuras 6.11, 6.12 y 6.13, las estructuras de las  $g(r)$  se distorsionan mostrando menos regularidad. Lo anterior sugiere que a tasas de compresión bajas, los átomos del material logran generar una estructura y conforme aumenta la densidad, esta estructura se define aún más, pero a tasas de compresión altas, los átomos del material no tienen tiempo de formar una estructura y solo la generan parcialmente. Lo anterior ya había sido descrito por Kauzmann [10] y lo único que obtenemos de este análisis cualitativo es una simple comprobación de este hecho. Podemos anticipar que todos estos estados a partir de la transición, son metestables o inestables lo cual es verificado por las simulaciones de estabilidad que se detallan en el capítulo 8.

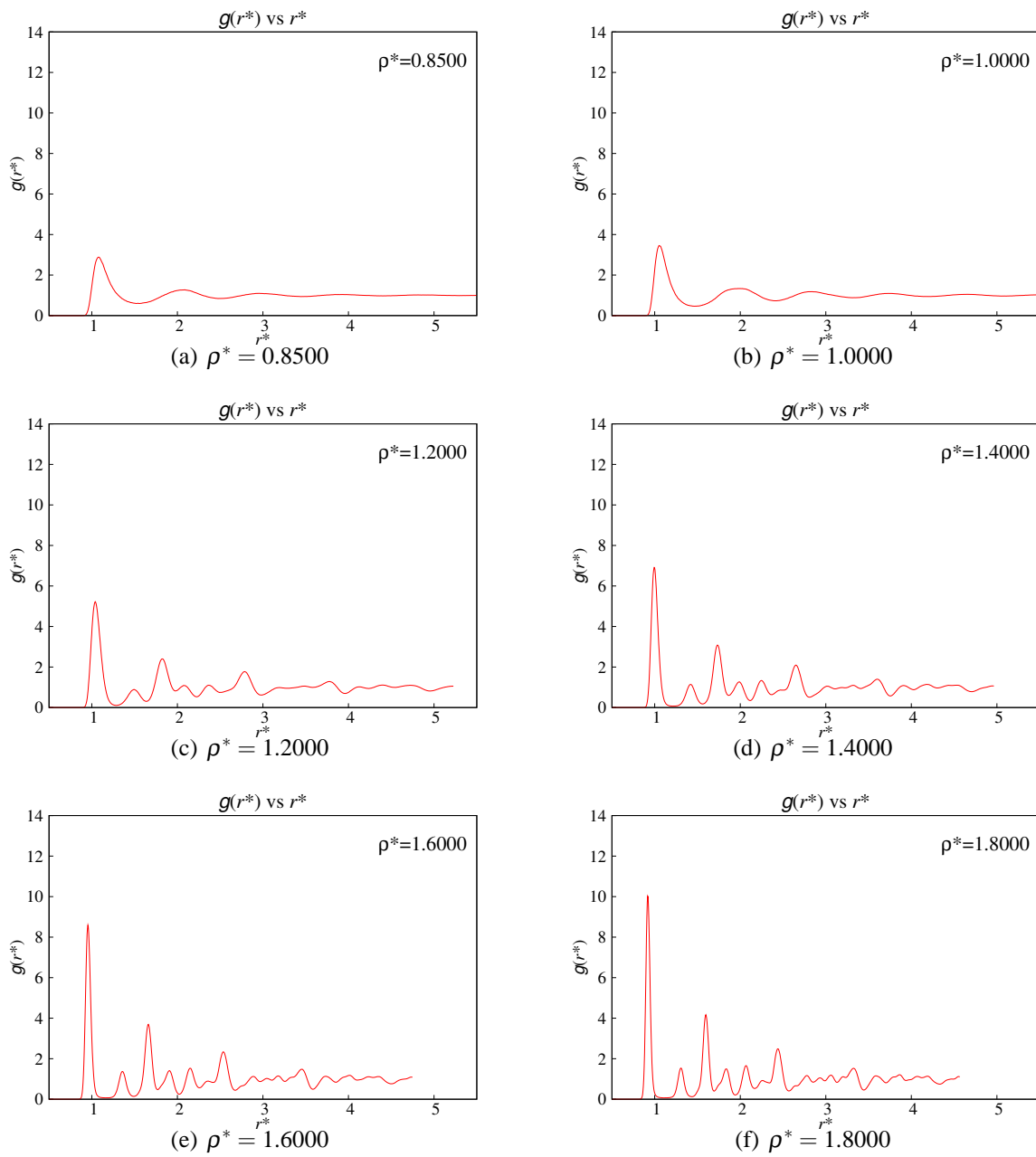


Figura 6.9: Evolución de  $g(r)$  a  $T^* = 0.9$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0050$

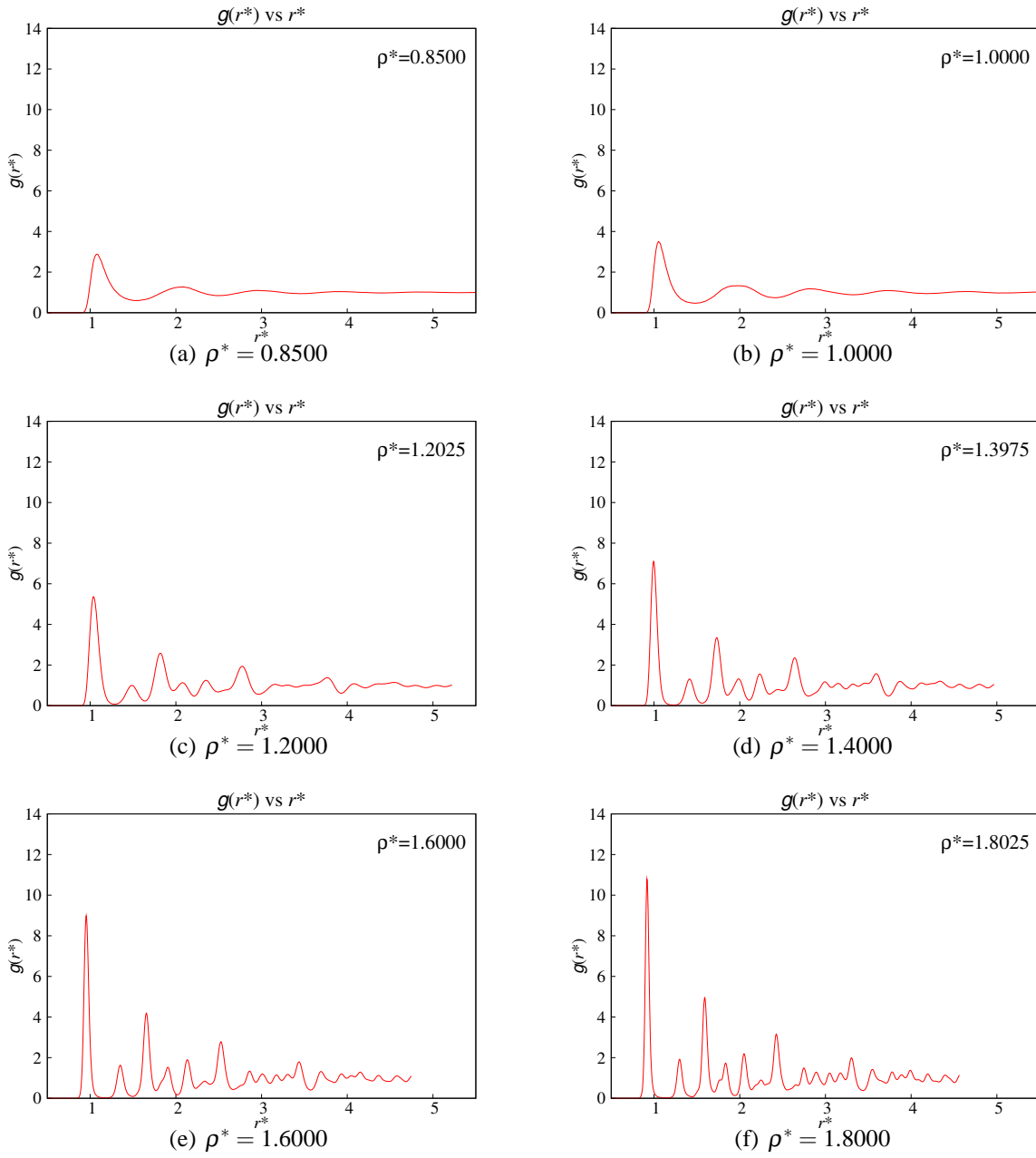


Figura 6.10: Evolución de  $g(r)$  a  $T^* = 0.9$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0075$



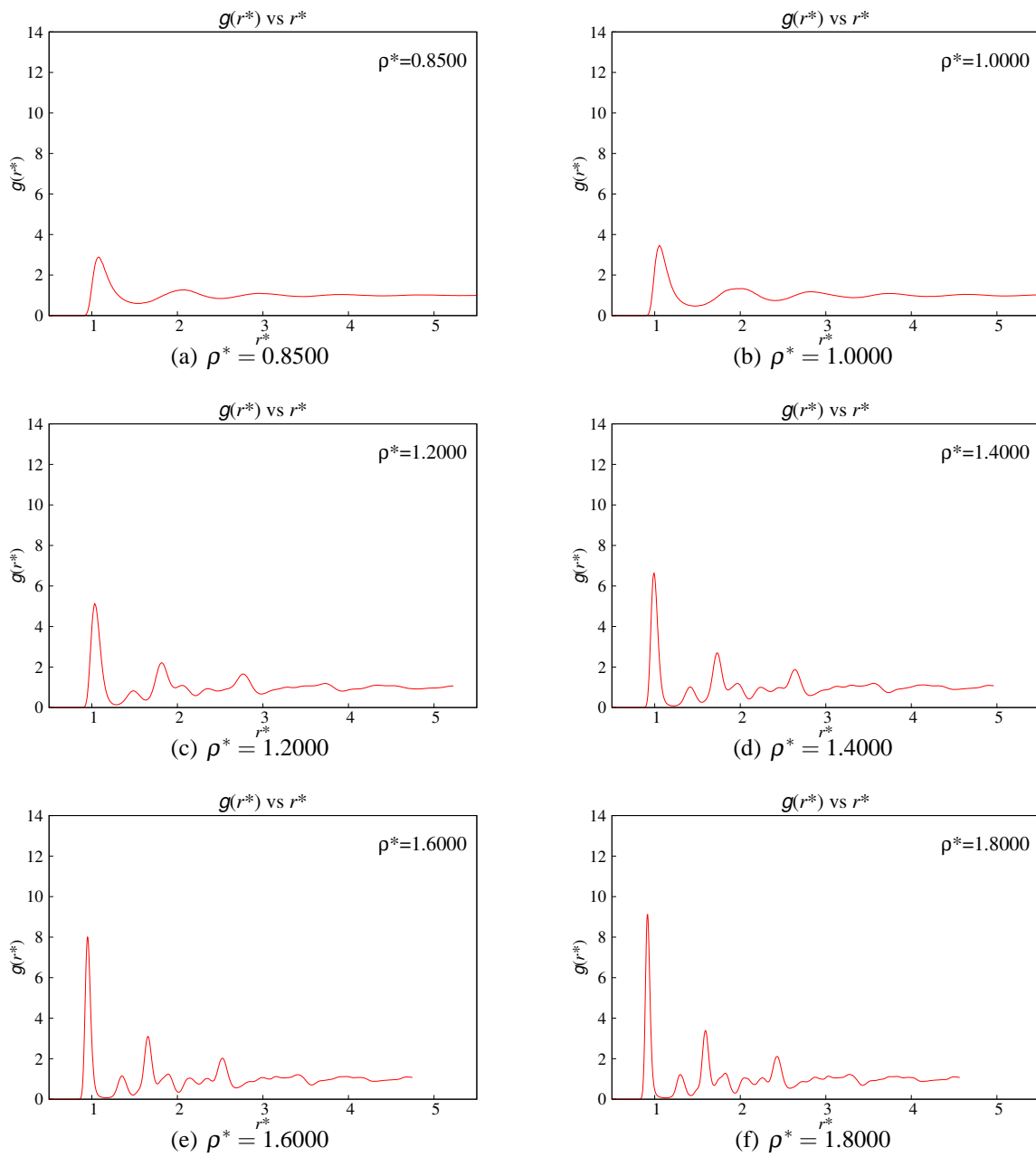


Figura 6.11: Evolución de  $g(r)$  a  $T^* = 0.9$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0100$

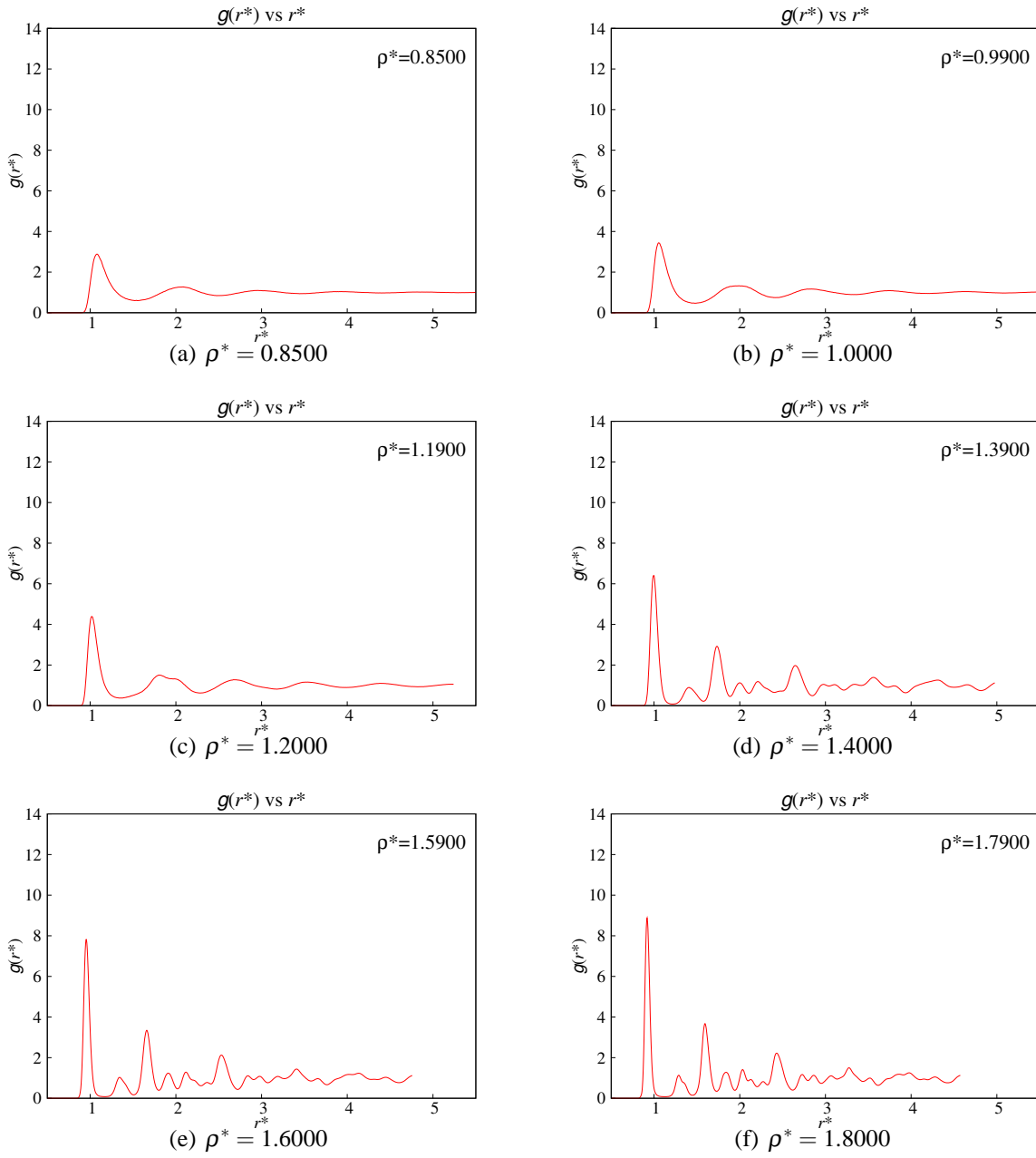


Figura 6.12: Evolución de  $g(r)$  a  $T^* = 0.9$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0200$

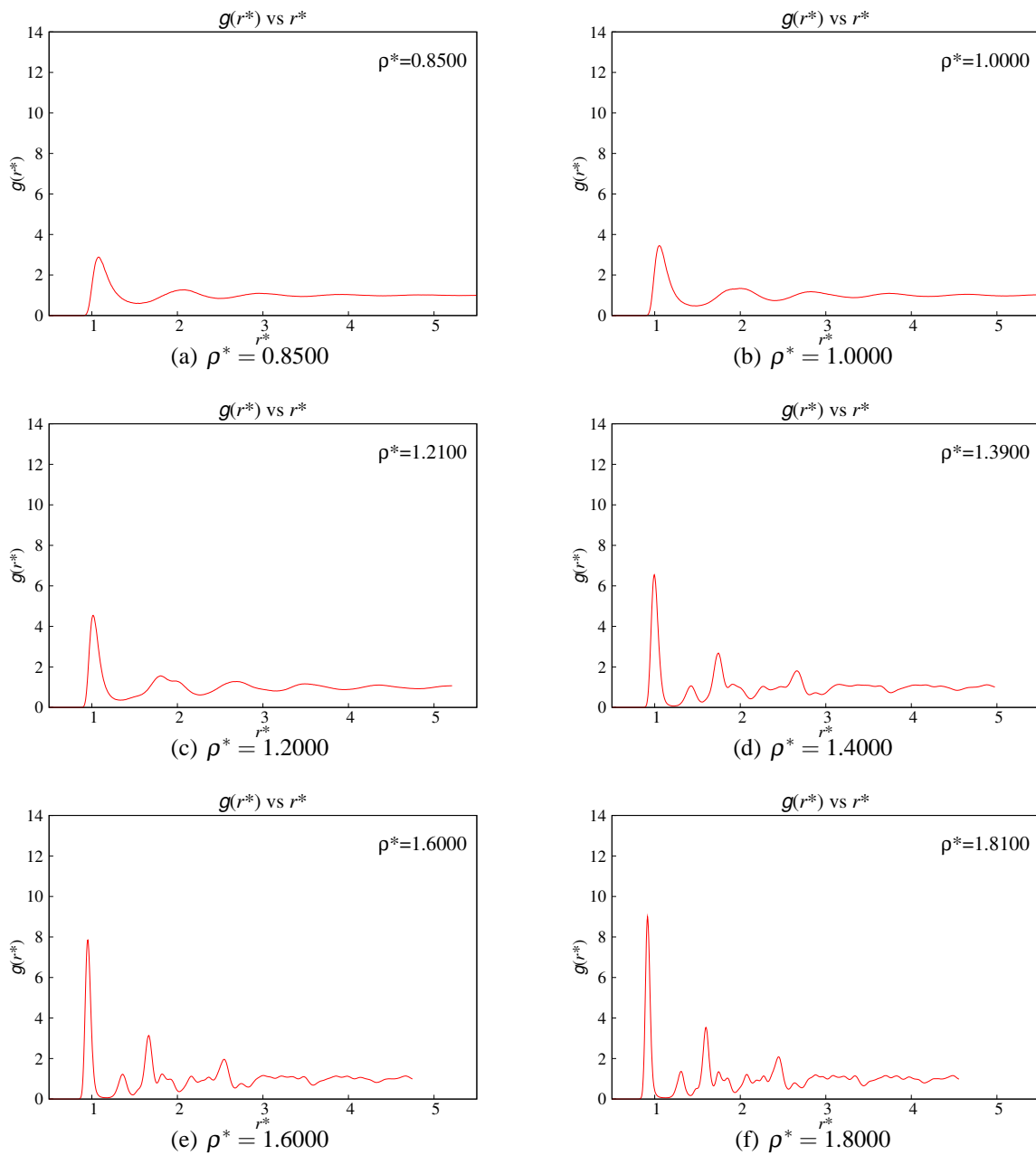


Figura 6.13: Evolución de  $g(r)$  a  $T^* = 0.9$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0300$

Debido a esto, el sistema en algunos puntos a lo largo del proceso estarán sujetos a estrés pero en otros, como veremos más adelante, podrían estar en perfecto equilibrio. En la siguiente sección estableceremos un criterio muy claro para distinguir cada uno de los estados del sistema y los nombraremos según sus propiedades tensoriales.

### 6.3. Isotermas para procesos “rápidos” a diferentes compresiones

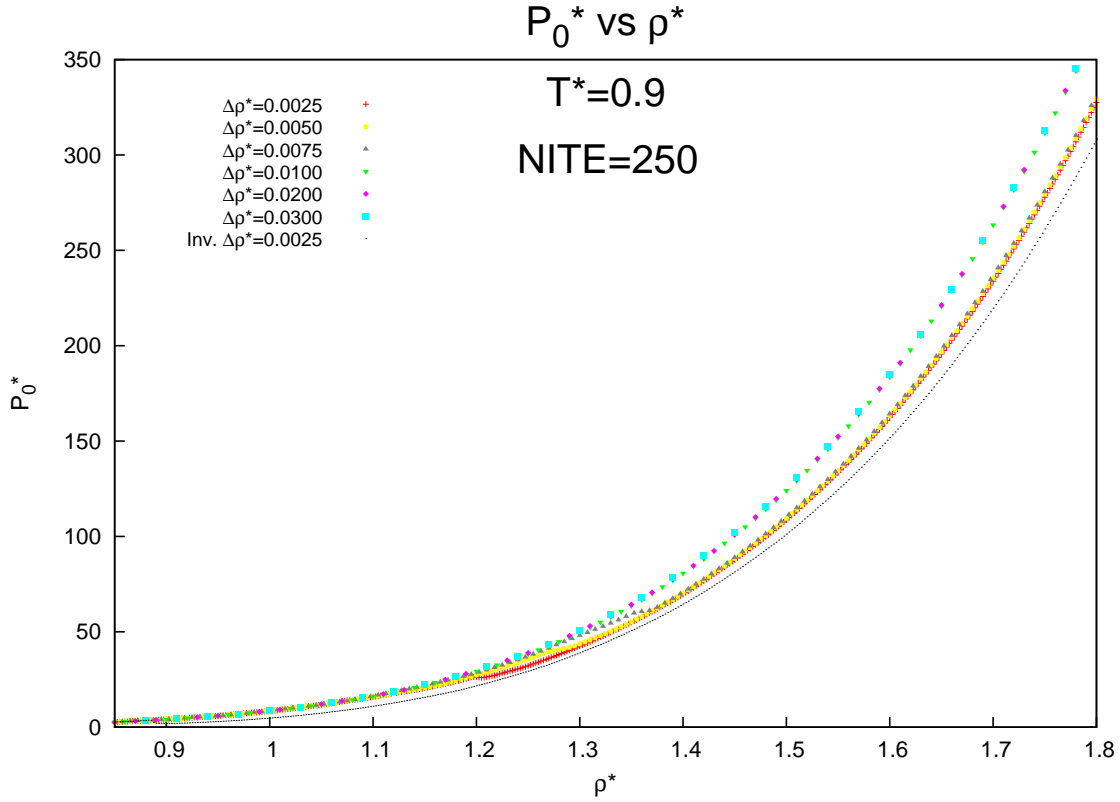


Figura 6.14:  $P_0^*$  vs  $\rho^*$  a  $T^* = 0.9$

En la sección anterior notamos que los procesos “lentos” tienen dos comportamientos. El cuasi-estático y el “dinámico”, por así llamarlos. El cuasiestático (el proceso de expansión lenta) presenta una transición de fase representada en los rizados de la figura 6.1 pero en las gráficas de los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  no vemos dicha transición porque tales invariantes se mantienen nulos durante todo el proceso. Por otro lado, en los procesos dinámicos (procesos a las diversas tasas de compresión), la transición se nota también en las gráficas de los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  (Figuras 6.7). Así mismo, la función de distribución radial  $g(r)$  también muestra esta transición en ambos casos. Ahora veremos que ocurre cuando realizamos el proceso de compresión “rápido”, donde rápido significa que utilizamos pocas iteraciones temporales para dejar relajar al sistema ( $IT_r = 250$ ). Lo anterior lo hicimos para todas las tasas de compresión mencionadas en la sección anterior.

En las figuras 6.14 y 6.15 podemos notar cosas interesantes. Los procesos de compresión a tasas de  $\Delta \rho^* = 0.0025, 0.0050, 0.0075$  muestran comportamientos muy similares a los procesos “lentos” ( $IT_r = 1000$ ). Es decir, hay una transición representada en los rizados característicos de las gráficas de  $P_0^*$ . Sin embargo, para estos procesos “rápidos” ( $IT_r = 250$ ), la transición se presenta más tarde que para los procesos “lentos”. Ahora, observando de nuevo la figura 6.14, notaremos que para las tasas de compresión  $\Delta \rho^* = 0.0100, 0.0200, 0.0300$ , ¡ya no aparece la transición! Esto nos lleva a pensar que al realizar el proceso “bruscamente”, el sistema no tiene tiempo de cambiar de fase. Pero esta conclusión no es muy cierta porque la hicimos tan solo de ver el comportamiento del invariante  $P_0^*$ . Analicemos las gráficas de los otros invariantes.

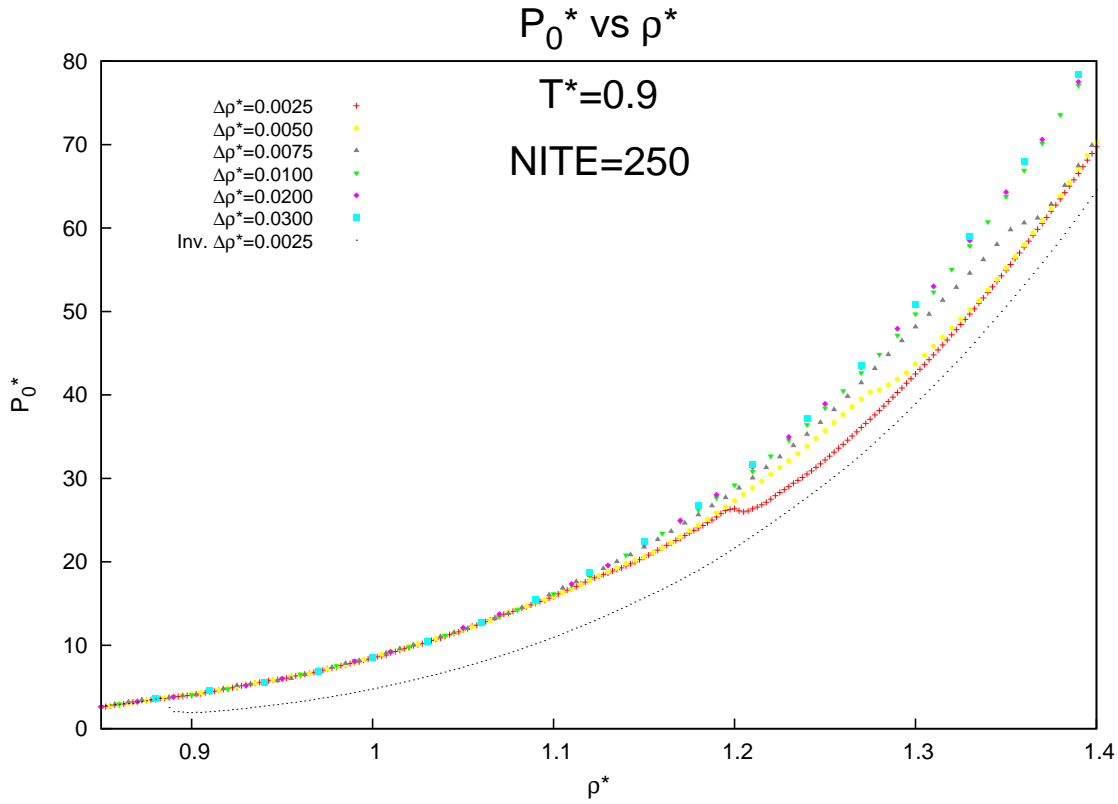


Figura 6.15: Detalle del invariante  $P_0^*$  vs  $\rho^*$  a  $T^* = 0.9$  mostrando la región de “transición”.

Los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  (figura 6.16) para las tasas de compresión  $\Delta\rho^* = 0.0025, 0.0050, 0.0075$ , muestran una transición, como era de esperarse, y concuerdan con la transición mostrada en el invariante  $P_0^*$ . Por otro lado, para las tasas de compresión  $\Delta\rho^* = 0.0100, 0.0200$  y  $0.0300$ , vemos que estos invariantes también muestran un comportamiento análogo que sugiere una transición que debe ser diferente de las anteriores ya que el invariante  $P_0^*$  no muestra tal cambio. Estos invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  se alejan de los valores nulos que serían los correspondientes en un proceso “cuasi-estático”. Pero dichos invariantes son pequeños comparados con el resto de los valores que adquieren sus análogos para las tres primeras tasas de compresión. Esta es una característica notable que entenderemos al analizar la función de distribución radial.

En las figuras 6.17 a 6.22 se observa el comportamiento de las funciones de distribución radial para los distintos procesos de compresión. Las diferencias entre unas y otras son significativas. Por ejemplo, los comportamientos para las tasas de compresión  $\Delta\rho = 0.0025, \Delta\rho = 0.0050$  y  $\Delta\rho = 0.0075$  son parecidos a los procesos “lentos” ( $IT_r = 1000$ ). Comienzan con una  $g(r)$  de fluido y a determinada densidad presentan una transición a un material amorfo. No hay nada más que decir de estos procesos “rápidos” a tasas de compresión suaves. Sin embargo, las tasas de compresión bruscas, i.e.  $\Delta\rho = 0.0100, \Delta\rho = 0.0200$  y  $\Delta\rho = 0.0300$  muestran un comportamiento peculiar. Estas parecen no tener transición, al menos brusca como se había observado en los procesos “lentos”. Pero a pesar de que no cambian su estructura drásticamente a un material amorfo, si lo hacen hacia un material con algo de estructura, típicas de un “vidrio” (ver [7], [8] o [9]). Entonces, todo parece indicar que para tasas de compresión altas, se forman “vidrios”. Esto es totalmente análogo a la manera en que tradicionalmente se forman los vidrios. El material se enfría rápidamente para evitar la cristalización y dependiendo de la tasa de enfriamiento podemos obtener distintos vidrios o simplemente un cristal. Es sabido que para tasas lentas, la gran mayoría de los materiales

cristaliza y para tasas rápidas de enfriamiento los materiales pueden solidificar a vidrios si tenemos el cuidado suficiente. Entonces, este resultado podría ser esperado y está en completa analogía con los procesos convencionales de enfriamiento para formar vidrios, solo que en este caso el proceso rápido es el de la compresión. Recordemos que hay muchos métodos de fabricar vidrios y uno de ellos es por medio de la amorfización inducida por presión (Elliot 1990 ref. [11]).

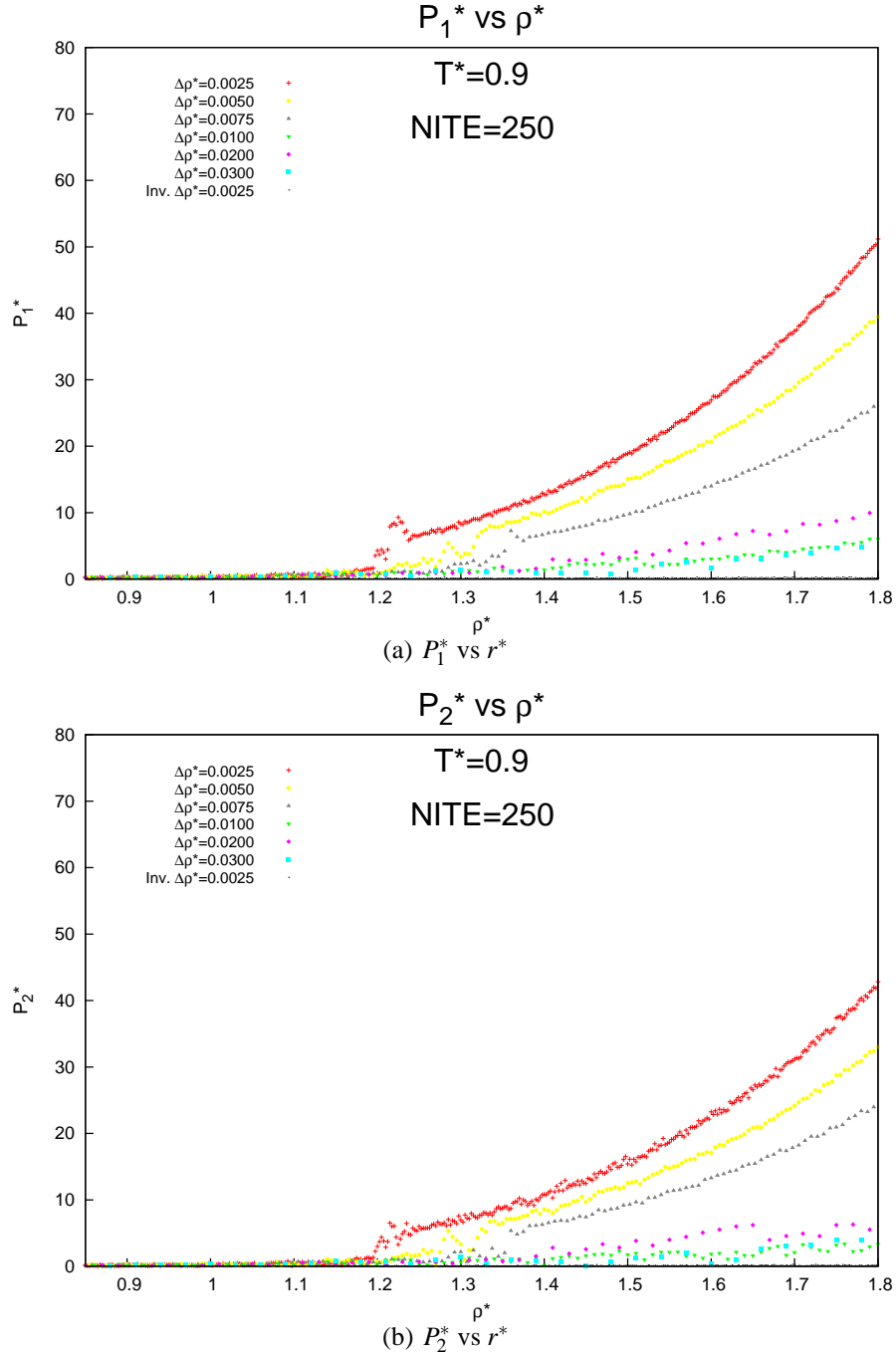


Figura 6.16:  $P^*$  vs  $\rho^*$  a  $T^* = 0.9$ .

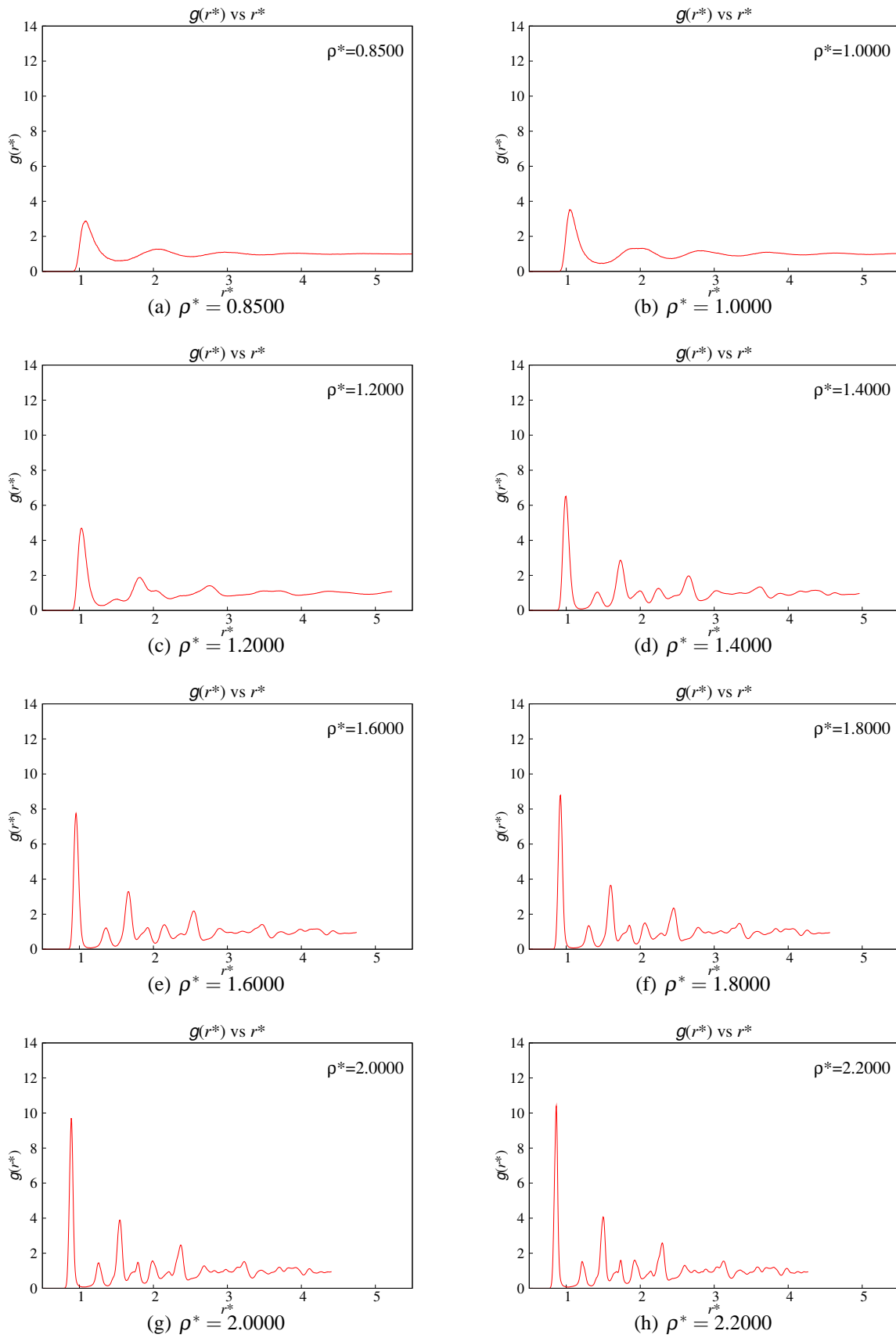


Figura 6.17: Evolución de  $g(r)$  a  $T^* = 0.9$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0025$

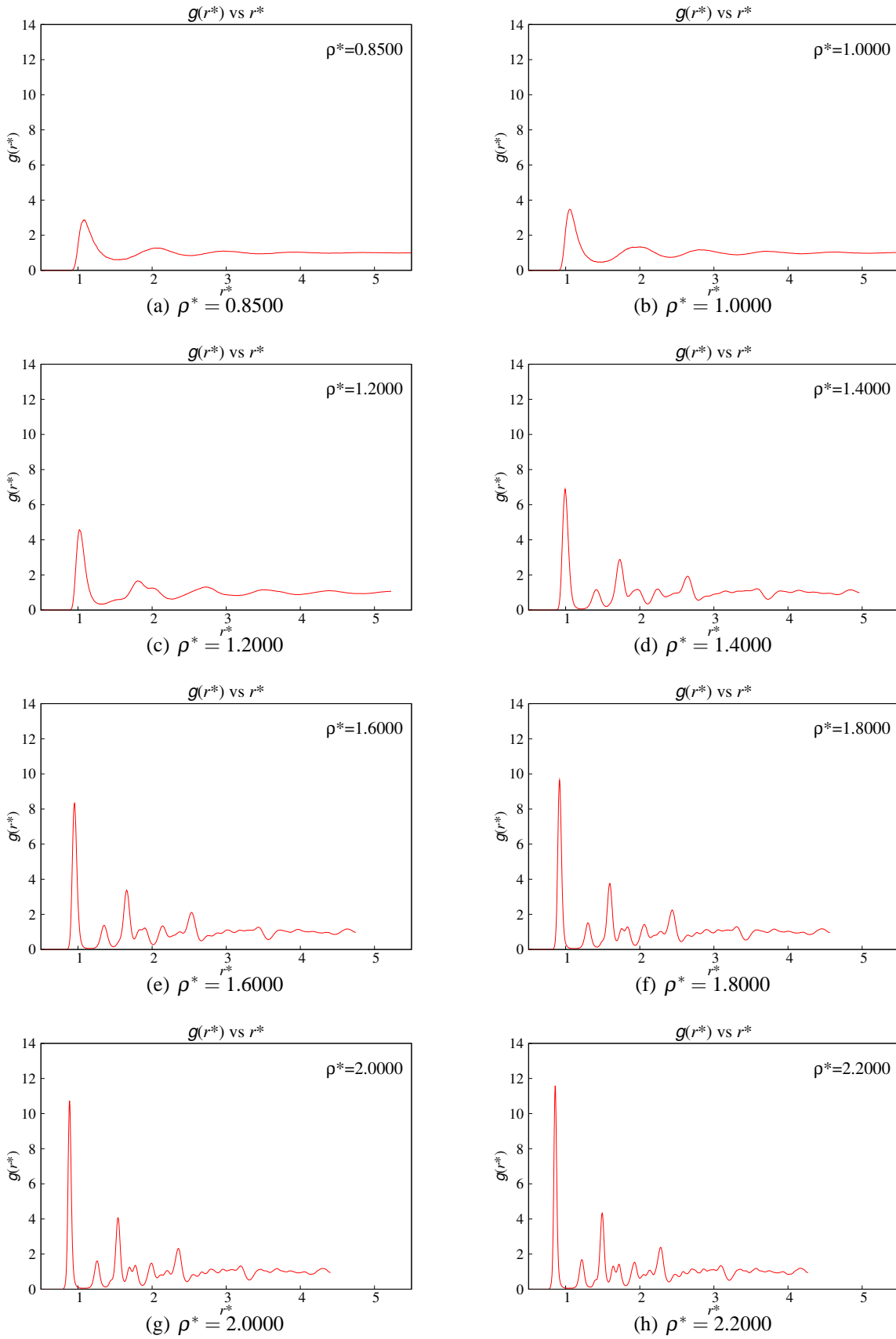


Figura 6.18: Evolución de  $g(r)$  a  $T^* = 0.9$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0050$



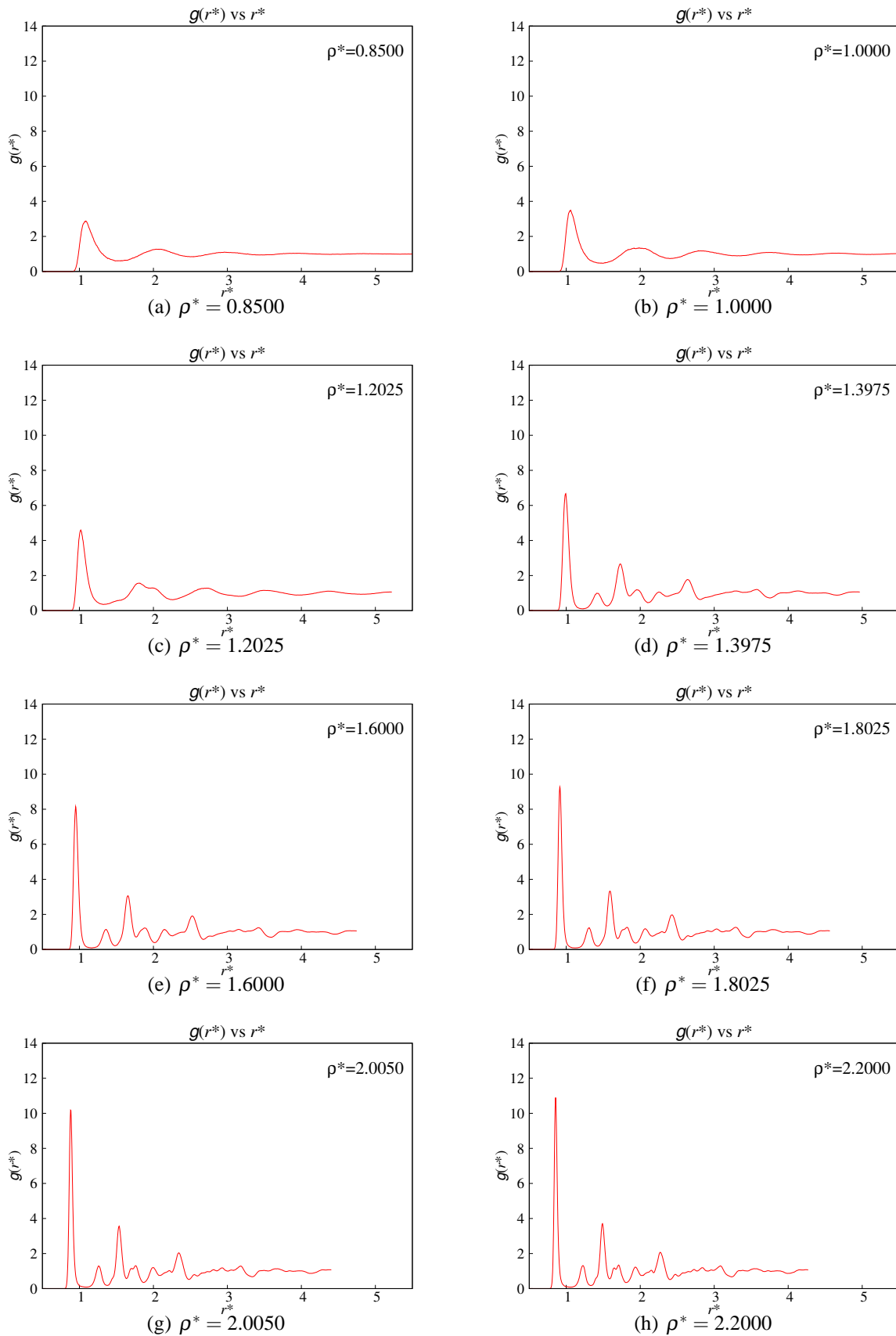


Figura 6.19: Evolución de  $g(r)$  a  $T^* = 0.9$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0075$

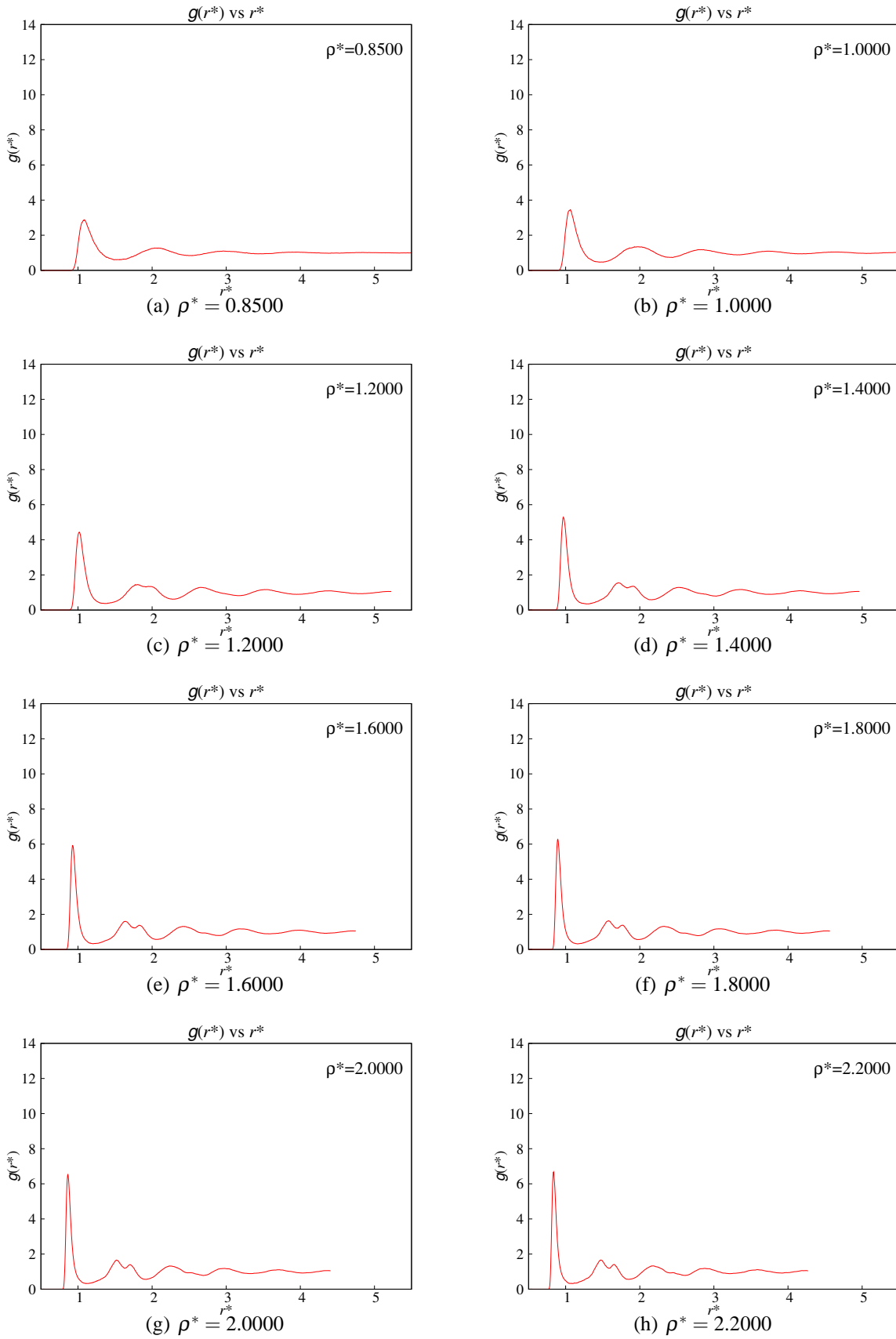


Figura 6.20: Evolución de  $g(r)$  a  $T^* = 0.9$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0100$

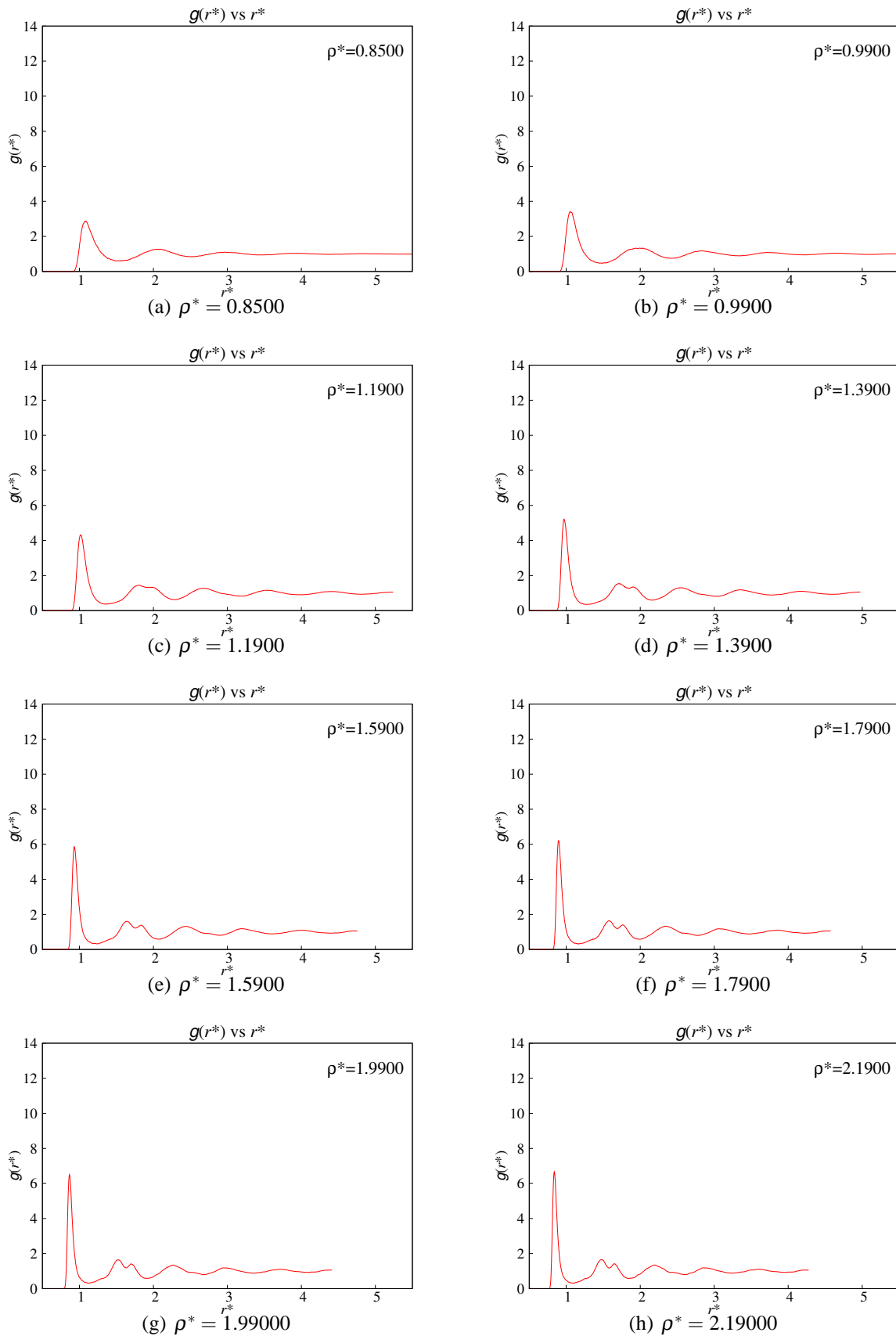


Figura 6.21: Evolución de  $g(r)$  a  $T^* = 0.9$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0200$

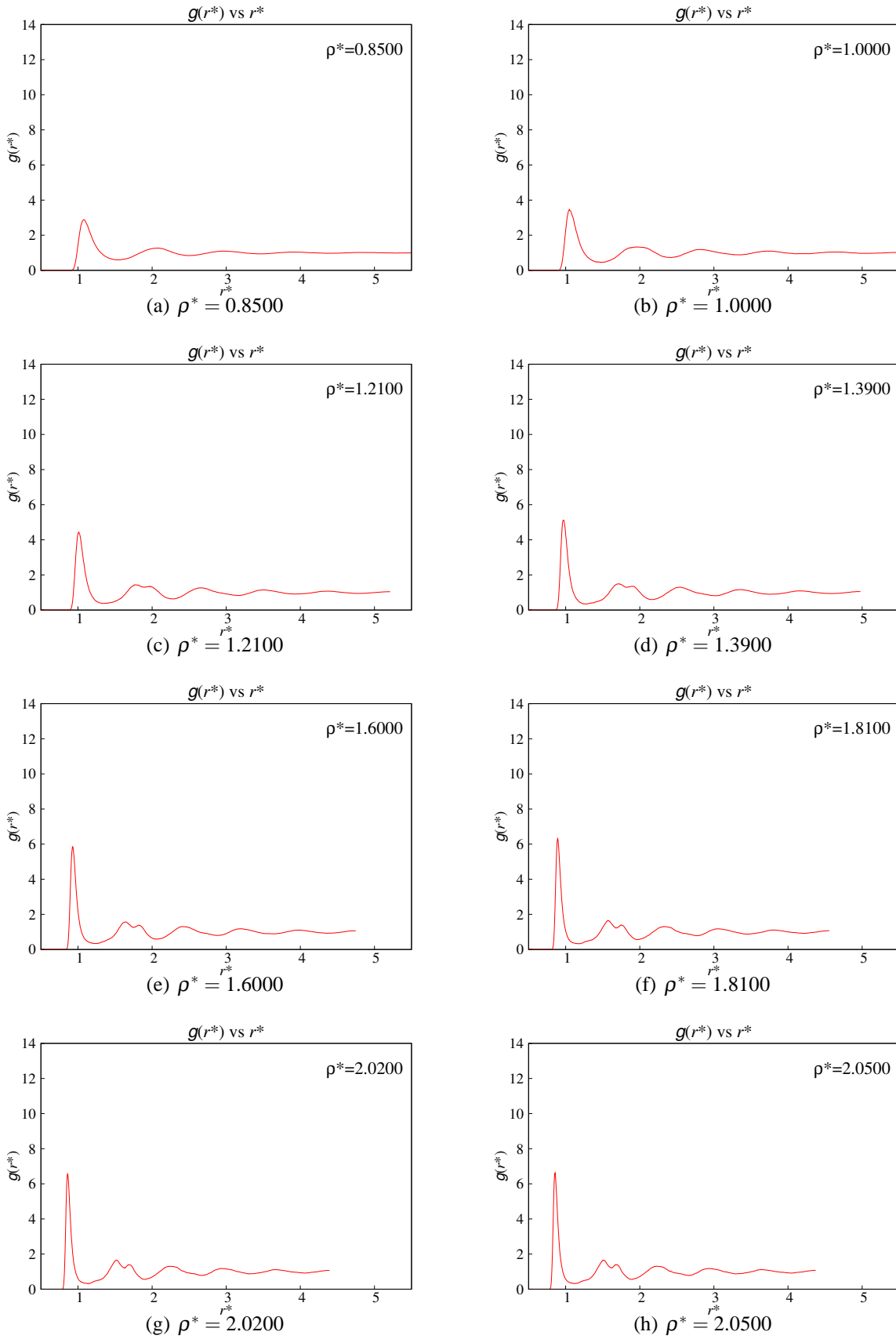


Figura 6.22: Evolución de  $g(r)$  a  $T^* = 0.9$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0300$

Considerando las funciones de distribución radial junto con las gráficas de los invariantes para los distintos procesos podemos obtener una conclusión muy importante que confirma lo establecido en el capítulo 4. Los cristales deformados son tales que el invariante  $P_0^*$  se acerca al valor que correspondería al cristal perfecto aunque difieren un poco, pero los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  se alejan de los valores nulos que adquieren los cristales perfectos. Por otro lado, los vidrios son tales que el invariante  $P_0^*$  se aleja del correspondiente para el cristal perfecto mientras que los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$ , aunque no son nulos, adquieren valores pequeños comparados con los del estado amorfo.

Reescribiendo los criterios mostrados en el capítulo 4 tendremos

- *Un fluido es tal que la energía libre de Gibbs no depende de los invariantes  $V_1$  y  $V_2$  del tensor  $v_{ij}$ , solo de  $V_0$ . Por lo tanto, los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  en las variables conjugadas  $p_{ij}$  se anulan automáticamente.*
- *Un cristal relajado es tal que la energía libre de Gibbs es función de todos los invariantes  $V_0$ ,  $V_1$  y  $V_2$  del tensor  $v_{ij}$ , pero los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  en las variables conjugadas  $p_{ij}$  se anulan. Por lo tanto, existirán valores de  $V_0$ ,  $V_1$  y  $V_2$ , en general diferentes de cero, tales que anulen  $P_1$  y  $P_2$*
- *Un cristal deformado o sólido amorfo es tal que la energía libre de Gibbs es función de todos los invariantes  $V_0$ ,  $V_1$  y  $V_2$  del tensor  $v_{ij}$ , y los invariantes  $P_0$ ,  $P_1$  y  $P_2$  en las variables conjugadas  $p_{ij}$  exhiben las siguientes características:*
  - *el invariante  $P_0$  se acerca al valor que correspondería al cristal perfecto*
  - *los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  se alejan considerablemente de los valores nulos que adquieren los cristales perfectos*
- *Un vidrio es tal que la energía libre de Gibbs es función de todos los invariantes  $V_0$ ,  $V_1$  y  $V_2$  del tensor  $v_{ij}$ , y los invariantes  $P_0$ ,  $P_1$  y  $P_2$  en las variables conjugadas  $p_{ij}$  exhiben las siguientes características:*
  - *el invariante  $P_0$  se aleja del valor que correspondería al cristal perfecto*
  - *los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  se alejan de los valores nulos que adquieren los cristales perfectos pero están por debajo de los valores correspondientes a sólidos amorfos.*

Con ésta nueva información podemos reconstruir la tabla 4.1 como sigue

Estado	Forma de $g$	Forma de $f$	$P_0$	$P_1, P_2$
Fluido	$g = g(V_0, T)$	$f = f(P_0, T)$		$= 0$
Cristal relajado	$g = g(V_0, V_1, V_2, T)$	$f = f(P_0, P_1, P_2, T)$		$= 0$
Sólido amorfo	$g = g(V_0, V_1, V_2, T)$	$f = f(P_0, P_1, P_2, T)$	$\sim P_0^{crist}$	$\neq 0$ , grandes
Vidrio	$g = g(V_0, V_1, V_2, T)$	$f = f(P_0, P_1, P_2, T)$	$> P_0^{crist}$	$\neq 0$ , $< P_{1,2}^{def}$

*Cuadro 6.1:* Clasificación del material. En la tabla se resumen las características de  $f$ ,  $g$ , y de los invariantes  $P_0$ ,  $P_1$  y  $P_2$  para cada fase. Ya se incluyen las nuevas características descubiertas para los tres invariantes. Reconstruida de la tabla 4.1

Con esta nueva información podemos aventurarnos a plantear que los vidrios y cristales deformados son realmente fases de la materia en el completo sentido de la palabra. Son estados de equilibrio termodinámico con variables termodinámicas bien definidas, solo que ahora necesitamos más variables para

describir a estos sistemas. Sin embargo, aún queda la interrogante de saber si los sistemas que se han descrito de verdad están en equilibrio y hasta entonces podremos afirmar lo anterior categóricamente. En el capítulo 8, se intenta mostrar que en realidad existen estos estados de equilibrio. Verificaremos que, para algunos estados del sistema, las variables termodinámicas no cambian en el tiempo, i.e. temperatura e invariantes tensoriales  $P_0^*$ ,  $P_1^*$  y  $P_2^*$ .

# Capítulo 7

## Resultados para otras isotermas

Para enfatizar las conclusiones resumidas en la tabla 6.1, mostramos los resultados más representativos de la simulación en los cuales se muestran procesos que arrojaron otras fases del material. Mostraremos los procesos realizados a las isotermas  $T^* = 0.7$  con  $IT_r = 1000$  y  $T^* = 1.6$  con  $IT_r = 250$  debido a que ambas isotermas arrojaron estados amorfos, vítreos y cristalinos relajados, exhibiendo así, todos los posibles estados que se generan con la simulación para las distintas tasas de compresión. Otra razón para mostrar estas isotermas es porque los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  presentan comportamientos distintos a la mayoría de las isotermas para los distintos procesos. De este modo, podremos analizar el comportamiento de las invariantes y verificar que se ajustan perfectamente a los resultados de la tabla 6.1.

Otro resultado que vale la pena resaltar aquí, es que, aunque en la sección 6.1 mostramos que los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  se anulan para cristales perfectos y líquidos, el proceso que produjo tales fases se llevó a cabo “cuasi-estáticamente”, por lo que cabría la duda de una variación en el comportamiento de estas variables cuando se lleva a cabo un proceso “rápido”. Lo que queremos enfatizar en este capítulo es la repetibilidad del comportamiento de los invariantes. Es decir, si el material cristaliza, entonces sus invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  serán nulos independientemente de la manera de llevar el sistema a éste estado. Para ello, mostraremos los resultados de otras isotermas que lograron cristalizar a pesar de que el proceso no fue cuasi-estático y se verifica la nulidad de los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$ .

### 7.1. Compresiones a $T^* = 0.7$ e $IT_r = 1000$

En las figuras 7.1 y 7.2 se observan el comportamiento de los invariantes  $P_0^*$ ,  $P_1^*$  y  $P_2^*$  para el proceso de compresión para las distintas tasas a 1000 iteraciones temporales para relajar ( $IT_r$ ). Es decir, es un proceso lento. De la figura 7.1 podemos notar que todas las compresiones “decaen” a la curva “cuasiestática”, expansión a  $\Delta\rho^* = 0.0025$  con  $IT_r = 1000$ . También es de notarse que algunas curvas se acercan tímidamente a ésta última, mientras que otras, como por ejemplo la compresión a  $\Delta\rho^* = 0.0300$ , lo hacen en mayor medida. De nuevo, no podemos concluir nada si solo nos avocamos a esta gráfica, debemos analizar el comportamiento de los otros invariantes para poder hacer una conjetura acerca del estado en el que se encuentra el material, todo lo que podemos decir es que el entero de los procesos decayeron hacia la curva del proceso “cuasi-estático”, aunque podemos anticipar que ninguna tasa de compresión para ésta isoterma y tiempo de relajación, arrojó un estado vítreo, ya que no hay curva de  $P_0^*$  que se mantuviera alejada del proceso cuasiestático, conservando su monotonía creciente. Es decir, todos los procesos presentaron el rizo característico de la transición aunque en algunos casos sea casi imperceptible.

Si ahora analizamos las figuras 7.2(a) y 7.2(b), encontramos que los procesos a  $\Delta\rho^* = 0.0025, 0.0050$  y  $0.0200$  son los que alcanzaron sus valores de  $P_1^*$  y  $P_2^*$  más altos <sup>1</sup> con respecto al resto de los procesos. Esto sugiere que dichos estados corresponderán a fases amorfas, según la tabla 6.1, que de alguna forma serán inestables o metestables; están muy estresados. Por otra parte, las gráficas de los procesos  $\Delta\rho^* = 0.0100$  y  $0.0075$  muestran valores de  $P_1^*$  y  $P_2^*$  no nulos pero de magnitud menor a los citados anteriormente, siendo los valores del proceso a  $\Delta\rho^* = 0.0100$  los menores. Lo anterior sugiere la formación de un estado amorfo pero más estable que para los procesos para  $\Delta\rho^* = 0.0025, 0.0050$  y  $0.0200$ . Es más, podemos afirmar que el sólido amorfo obtenido del proceso para  $\Delta\rho^* = 0.0100$  es el más estable y pudiera tener una estructura más “cristalina”. Por último, el proceso llevado a cabo con  $\Delta\rho^* = 0.0300$  muestra un comportamiento muy peculiar e interesante. Se observa que los valores de los invariantes  $P_0^*$  y  $P_1^*$  son ¡casi nulos! lo que nos hace pensar que el sistema cristalizó de manera muy regular (figura 7.2). El sistema formado es muy cercano al de un cristal relajado y es tentador pensar que será estable.

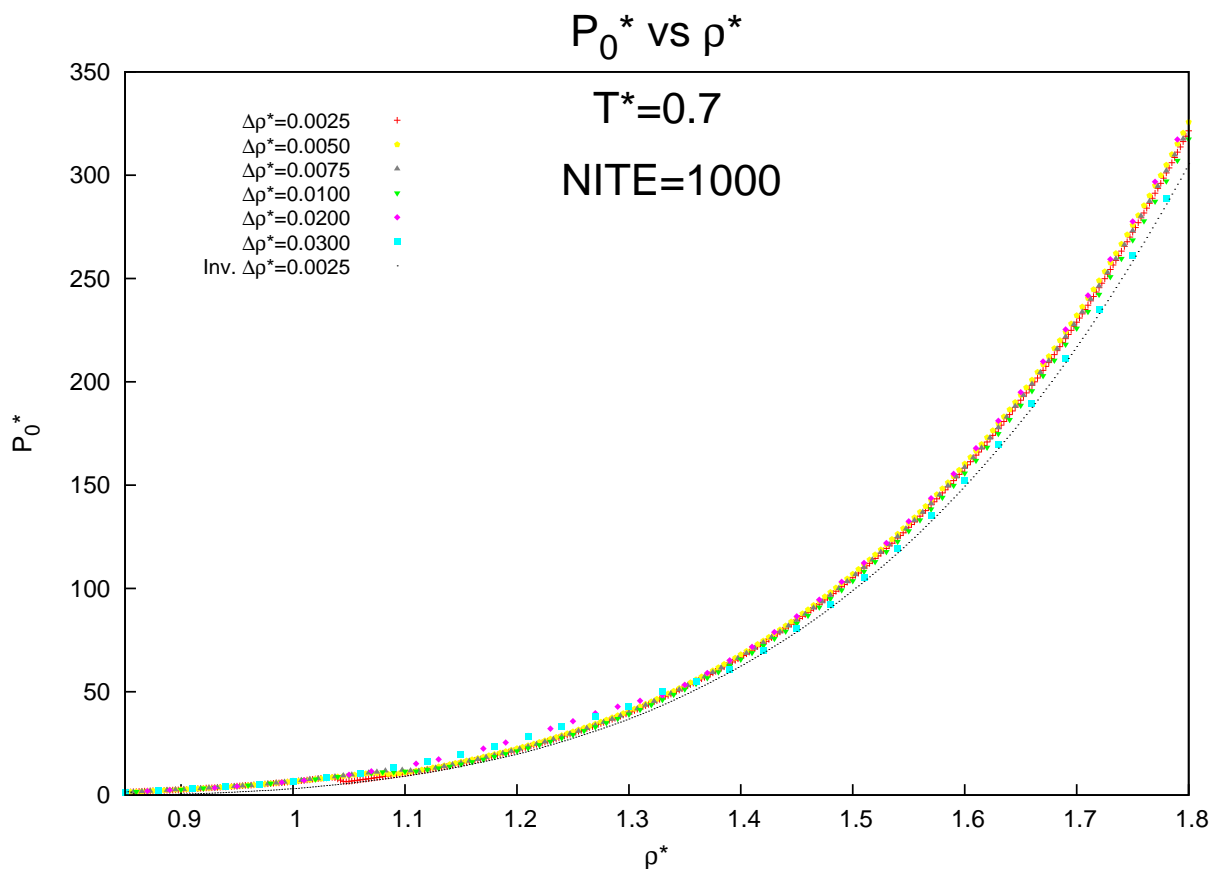
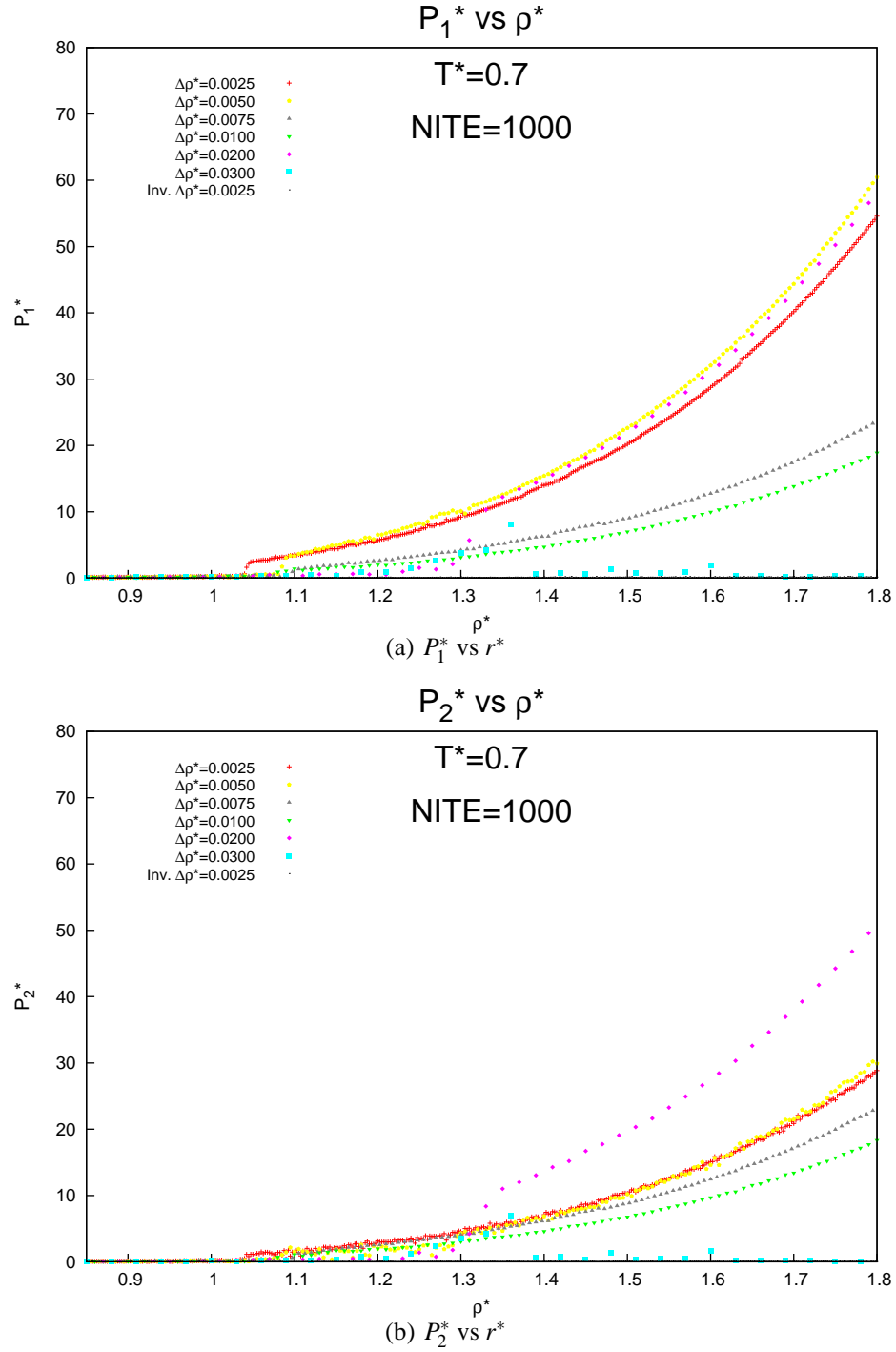


Figura 7.1:  $P_0^*$  vs  $\rho^*$  a  $T^* = 0.7$

<sup>1</sup>En la sección 6.2 ya se mencionó que los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$ , en su gran mayoría se comportan de manera muy parecida, e incluso se dijo que la diferencia entre los valores de uno y otro invariante era de menos del 1 %. También se comentó que había excepciones a este comportamiento por lo que quisimos introducir en este punto, un ejemplo de esto.



Figura 7.2:  $P^*$  vs  $\rho^*$  a  $T^* = .$ 

Para comprobar la veracidad de las afirmaciones anteriores, es necesario analizar la función de distribución radial observando la estructura de los materiales formados. De las figuras 7.3 7.4 y 7.7 se verifica que los sistemas formados por los procesos  $\Delta\rho^* = 0.0025$ , 0.0050 y 0.0200 son amorfos y además, sus estructuras son irregulares. En este caso lo predicho por nuestra teoría concuerda a la perfección, los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  son no nulos y de magnitud significativa con respecto a los demás sistemas, mientras que el invariante  $P_0^*$  “decae” hacia el proceso “cuasi-estático” pero se mantiene un tanto alejado de éste. Por otro lado, las figuras 7.5 y 7.6 hacen ver que los procesos para  $\Delta\rho^* = 0.0075$  y 0.0100 forman es-

tados, aunque también amorfos, más estables que los procesos  $\Delta\rho^* = 0.0025, 0.0050$  y  $0.0200$ . Resulta plausible pensar que dichos estados serán estables y de completo equilibrio termodinámico, al menos el estado formado por el proceso a  $\Delta\rho^* = 0.0100$ . De nuevo, haciendo alusión a la tabla 6.1, verificamos que la teoría propuesta concuerda con la simulación de manera muy alentadora. La estructura observada, sobre todo para  $\Delta\rho^* = 0.0100$  es algo regular pero conserva las características de un estado amorfo y esto concuerda con el valor de sus invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  los cuales no son nulos pero de magnitud relativamente pequeña. Mientras que el invariante  $P_1^*$  para éste sistema, tiende muy cercanamente a la gráfica del proceso de expansión “cuasi-estático”. De nuevo, alentadoramente observamos que las predicciones son correctas.

Todo lo anterior justifica plenamente las conclusiones de las tabla 6.1 pero, ¿tendrán la misma validez si el proceso se lleva a cabo de manera “rápida”?, es decir, ¿utilizando pocas iteraciones temporales para relajar el sistema? Para responder esta pregunta mostraremos otros procesos realizados a una temperatura distinta, a  $T^* = 1.6$ , la cual es una temperatura muy diferente que  $0.7$ , y con  $IT_r = 250$ , un tiempo muy corto para relajar el sistema.

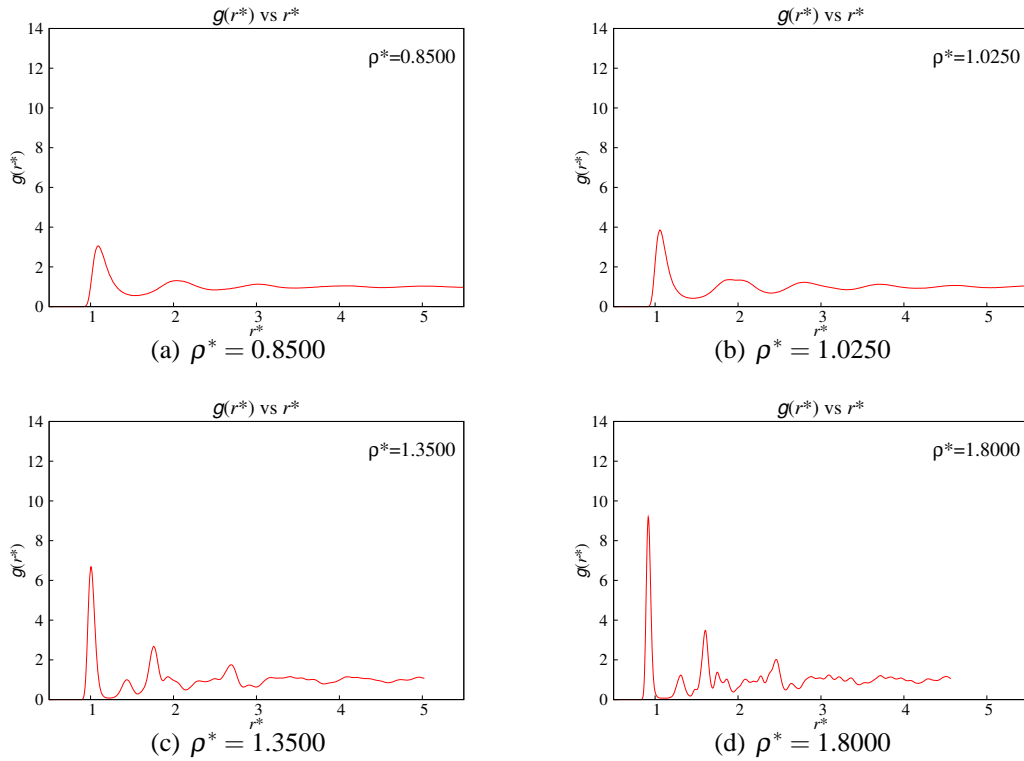


Figura 7.3: Evolución de  $g(r)$  a  $T^* = 0.7$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0025$  e  $IT_r = 1000$

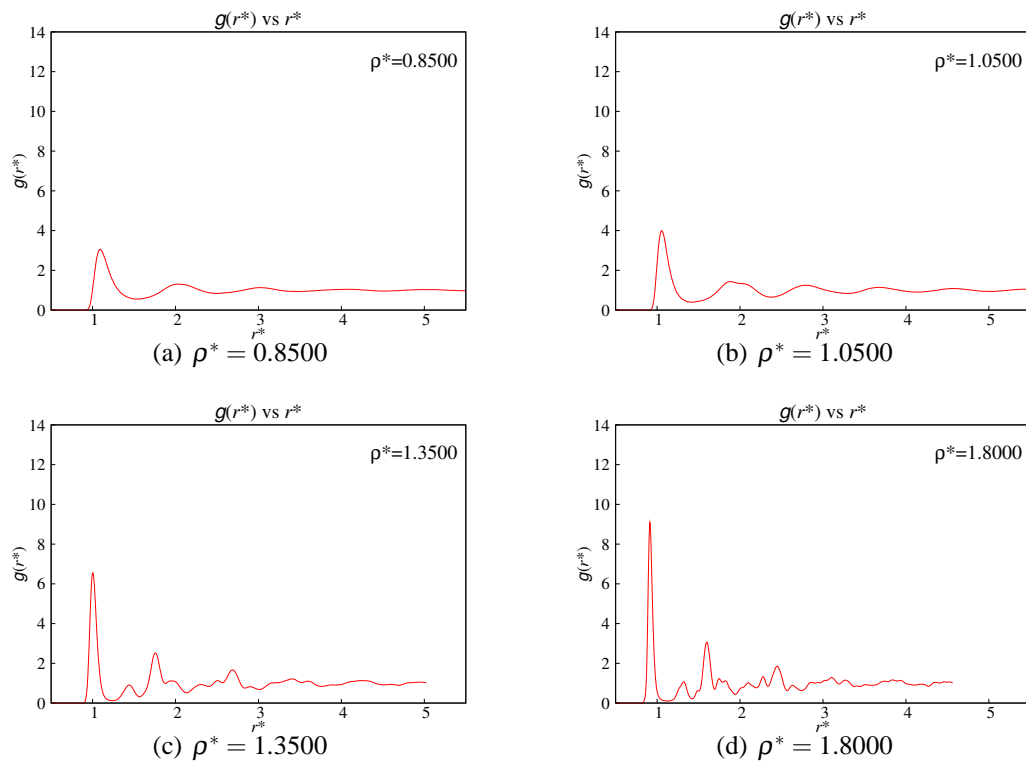


Figura 7.4: Evolución de  $g(r)$  a  $T^* = 0.7$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0050$  e  $IT_r = 1000$

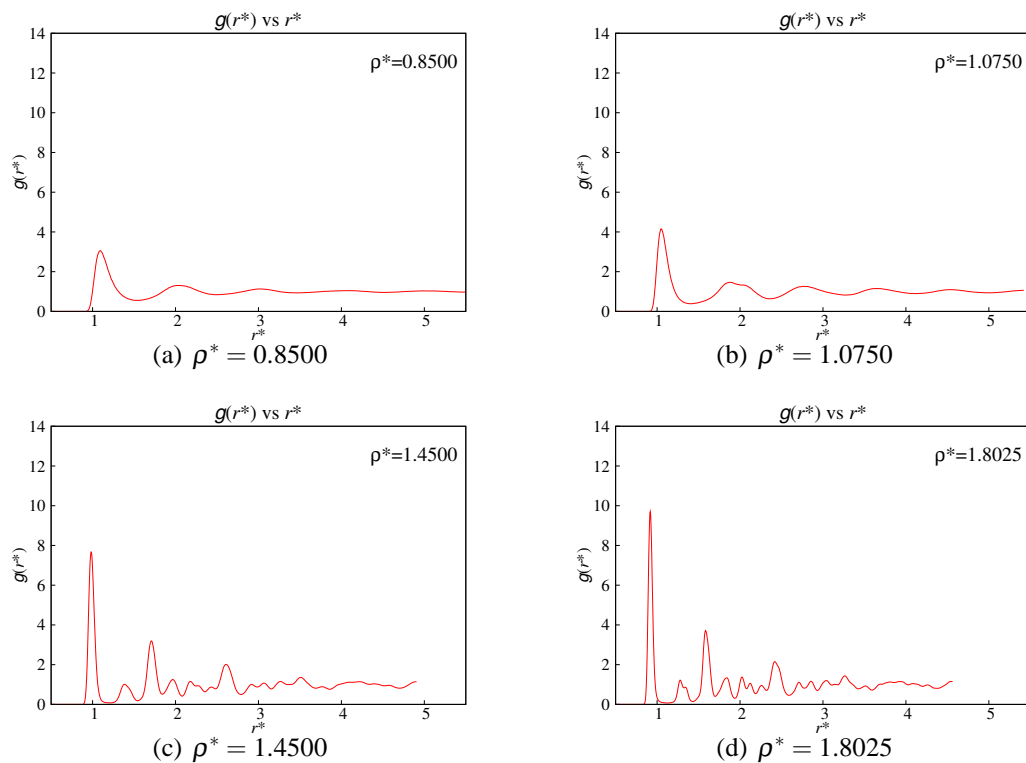


Figura 7.5: Evolución de  $g(r)$  a  $T^* = 0.7$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0075$  e  $IT_r = 1000$

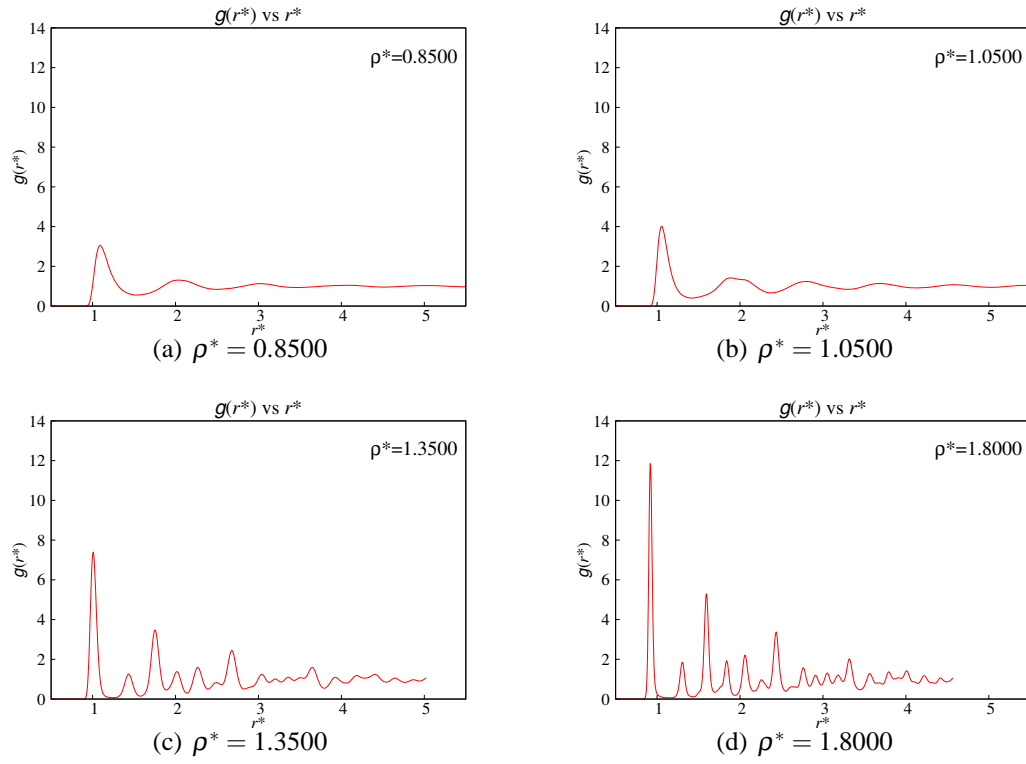


Figura 7.6: Evolución de  $g(r)$  a  $T^* = 0.7$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0100$  e  $IT_r = 1000$

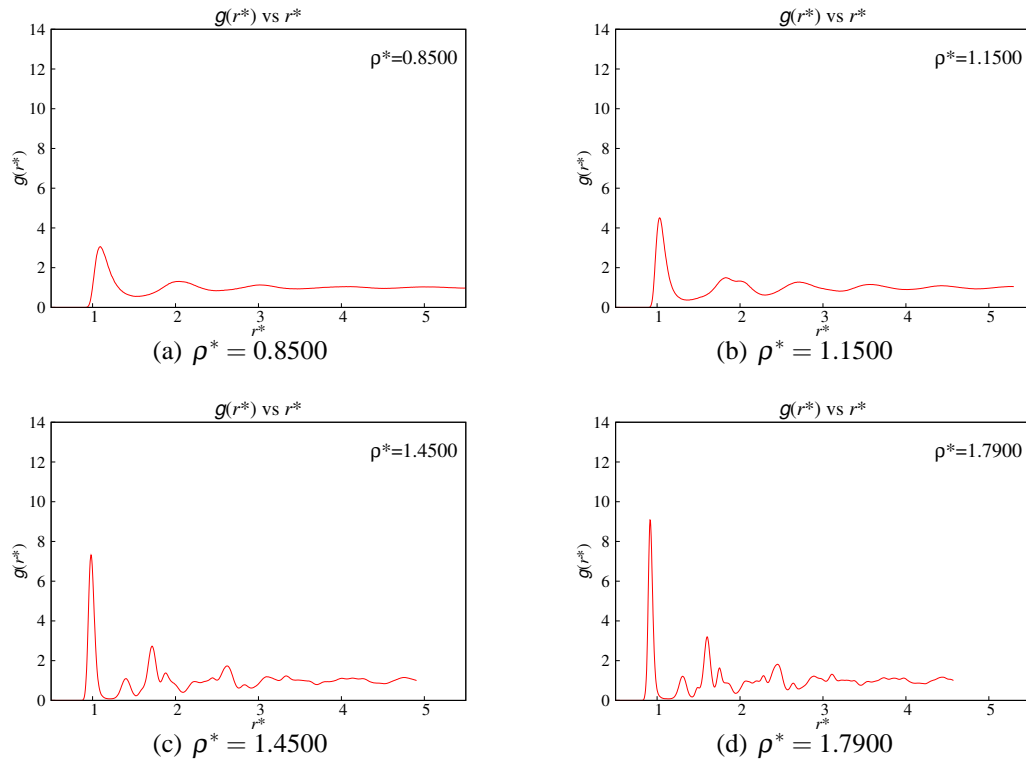


Figura 7.7: Evolución de  $g(r)$  a  $T^* = 0.7$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0200$  e  $IT_r = 1000$

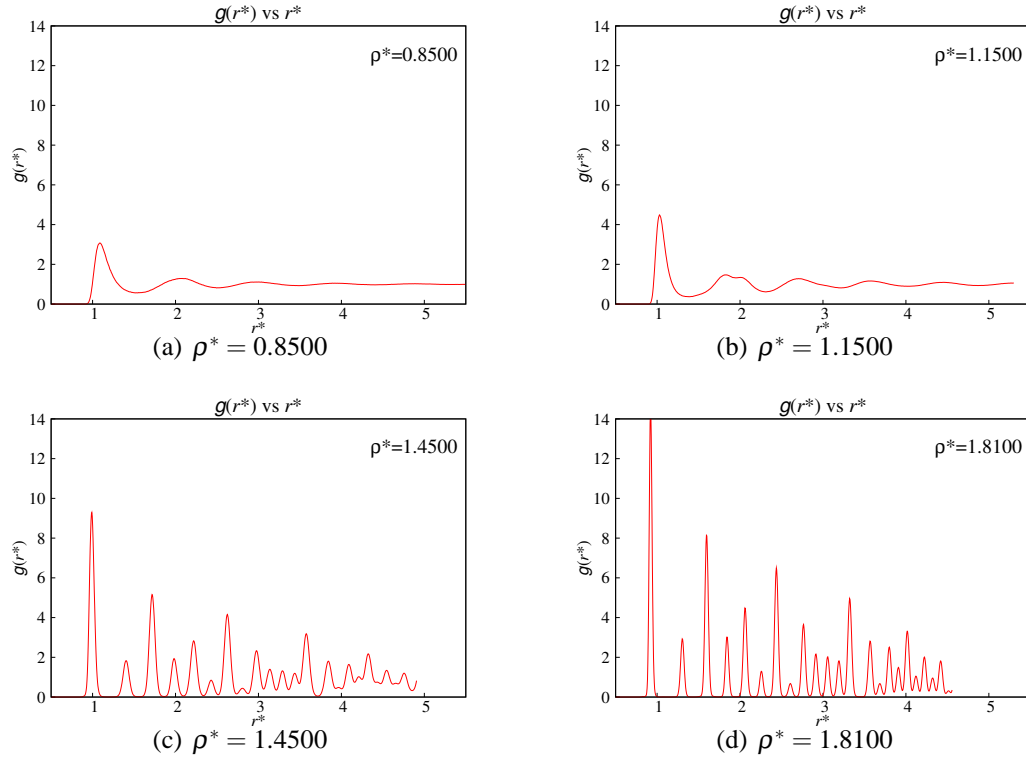


Figura 7.8: Evolución de  $g(r)$  a  $T^* = 0.7$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0300$  e  $IT_r = 1000$

En este punto, cabe señalar algo muy peculiar y aparentemente incoherente. La tasa de compresión brusca  $\Delta\rho^* = 0.0300$  para  $IT_r = 1000$ , forma un cristal bastante regular o relajado, con valores de sus invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  casi nulos, pero el proceso a la tasa  $\Delta\rho^* = 0.0025$  y estas mismas  $IT_r$  por ejemplo, forma un material amorfo. Esto podría parecer contradictorio porque según la analogía con la preparación más común de vidrios (el *melt quenching*), para un cierto material formador de vidrio, entre mayor sea la tasa de enfriamiento, mejor será la disposición del material a formar un vidrio. Aunque los fines del presente trabajo no son explicar esto (será objeto de un trabajo futuro), podemos anticipar que se sospecha que un factor importante en la formación de cierto material es el tamaño del sistema, o en otras palabras, la conmensurabilidad de las dimensiones del sistema con las estructuras cristalinas que se podrían formar con dicho sistema. Lo mismo podrá evidenciarse al analizar la isoterma  $T^* = 1.6$

## 7.2. Compresiones a $T^* = 1.6$ e $IT_r = 250$

Es hora de analizar otra isoterma para verificar las conclusiones que se presentaron en la sección 6.3. En las figuras 7.9 y 7.10 se pueden observar los comportamientos de los invariantes tensoriales para la isoterma  $T^* = 1.6$ . Como antes, se puede apreciar que el invariante  $P_0^*$  tiene diferentes tendencias para las diversas tasas de compresión. Para todos los procesos a  $\Delta\rho^* = 0.0025$ ,  $0.0050$  y  $0.0075$ , el invariante  $P_0^*$  presenta un acercamiento hacia la curva del proceso “cuasi-estático” pero se mantiene alejado de éste último. Para el proceso a  $\Delta\rho^* = 0.0100$ , se observa una tendencia dirigida hacia el proceso “cuasi-estático” más marcada que los tres anteriores, por esta razón sospecharíamos que esta compresión dio lugar a un cristal relajado. Pero el comportamiento más interesante para nuestros propósitos es el que presentan los procesos para  $\Delta\rho^* = 0.0200$  y  $0.0300$ . Aquí, el invariante  $P_0^*$  se aleja considerablemente de la curva correspondiente al proceso “cuasi-estático”, lo cual sugiere que los estados resultantes son amorfos y buenos candidatos a vidrios porque, como se menciona al final de la sección 6.3, tal invariante

es el más alejado del proceso “cuasiestático”. Lo que sigue es analizar la tendencia de los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  para verificar lo anterior.

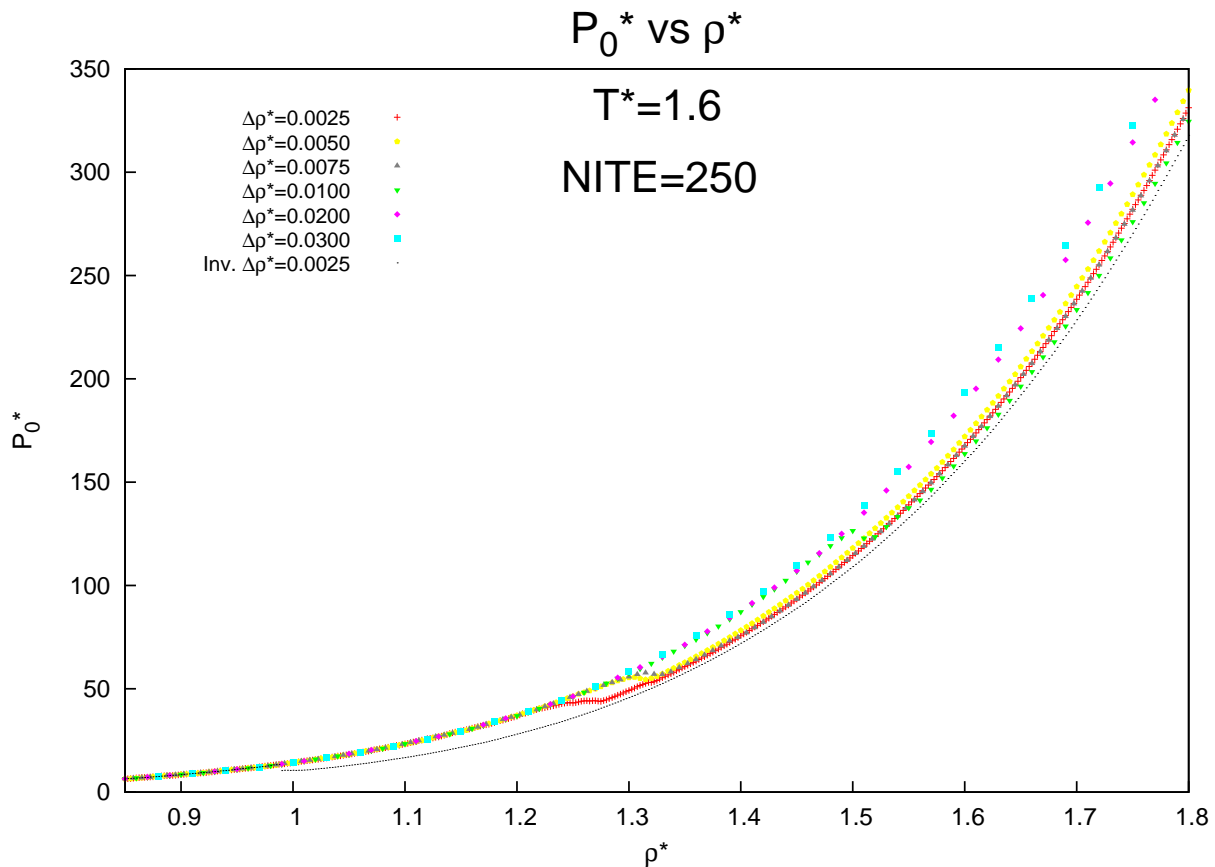
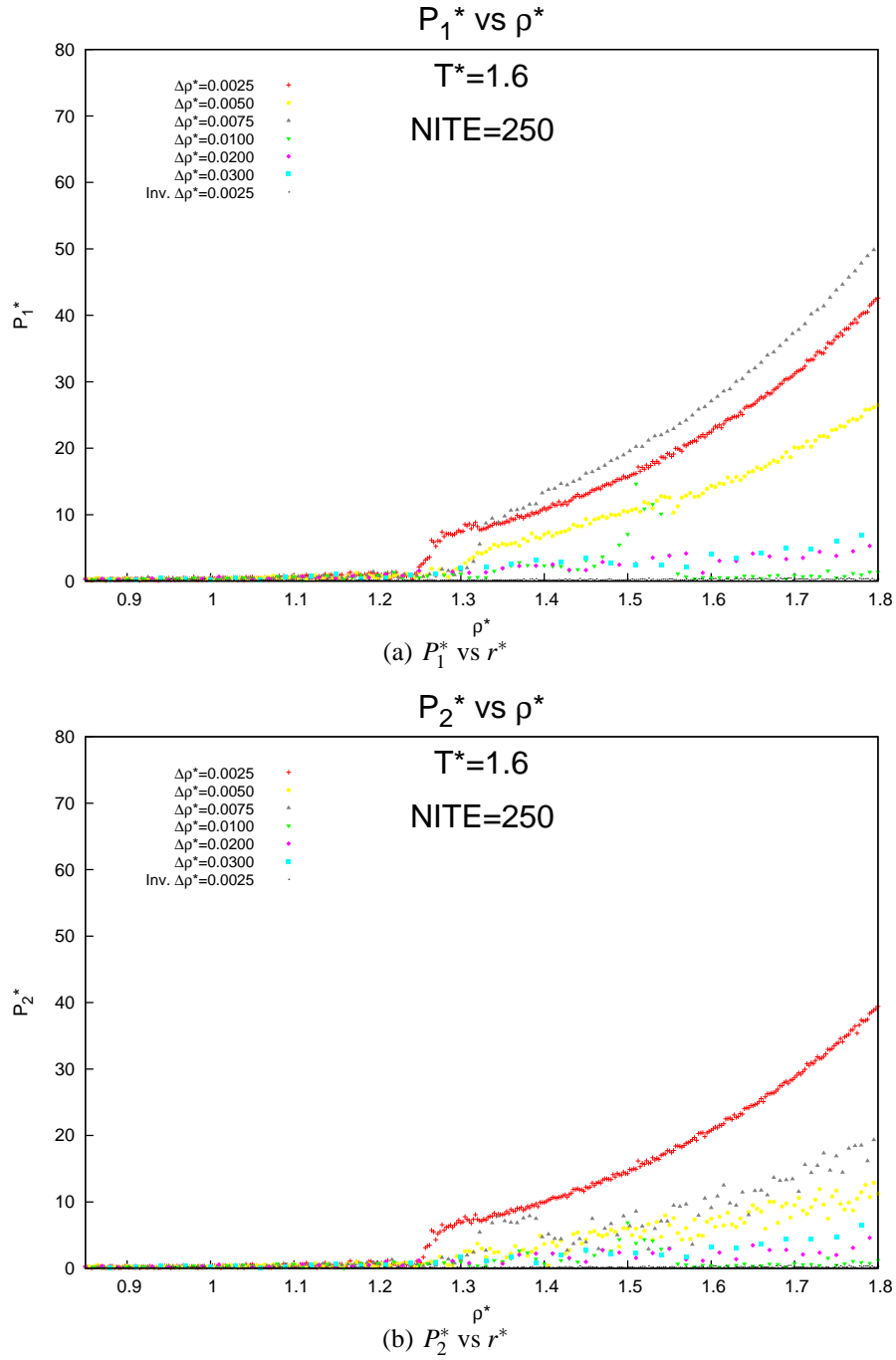


Figura 7.9:  $P_0^*$  vs  $\rho^*$  a  $T^* = 1.6$  con  $IT_r = 250$

En las figuras 7.10(a) y 7.10(b) se puede observar que las sospechas mencionadas en el párrafo anterior son ciertas. Los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  para los procesos a  $\Delta\rho^* = 0.0025$ ,  $0.0050$  y  $0.0075$  tienen los valores más altos, se alejan de la nulidad con rapidez, reafirmando que dichos estados son muy amorfos y tal vez inestables. Mientras que para la tasa de compresión  $0.0100$ , éstos invariantes son muy cercanos a cero a lo largo del proceso, cimentando la afirmación de que el material formado por este proceso es un cristal relajado. Ahora, para las tasas de compresión  $0.0200$  y  $0.0300$ , los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  no son nulos, pero son los de menor magnitud, lo que reafirma la sospecha de que son procesos formadores de materiales vítreos. Bastaría verificar todas estas conjeturas analizando las gráficas de la función de distribución radial para los distintos procesos. Sin embargo, para abreviar el análisis, solo se presentarán las  $g(r)$  correspondientes a las tasa de compresión  $\Delta\rho^* = 0.0025$ ,  $0.0100$  y  $0.0200$  por ser representativos de todos los posibles estados.

Figura 7.10:  $P^*$  vs  $\rho^*$  a  $T^* = .$ 

Según las figuras 7.11, la tasa de compresión 0.0025 produce en material amorfo altamente estresado que es muy posible esté fuera del equilibrio. Su  $g(r)$  es representativa de tal material. Entonces, según toda la información de sus invariantes y la estructura dada por la función de distribución radial, podemos asegurar que el sistema llegó a un estado amorfo muy estresado que posiblemente esté fuera del equilibrio. De la figura 7.12 podemos notar que la estructura del sistema formado es muy regular, sugiriendo la formación de un cristal hasta cierto punto, relajado, lo cual concuerda con las predicciones hechas de analizar sus invariantes tensoriales. Finalmente, la figura 7.13 muestra que al final del proceso, el sistema llegó a un estado amorfo con características muy propias de los vidrios, estructuralmente hablando.

Recordemos que sus invariantes mostraron un comportamiento de vidrio según la tabla 6.1.

En la sección anterior vimos el comportamiento de la isoterma  $T^* = 0.7$  con  $IT_r = 1000$ . Notamos que el comportamiento concuerda perfectamente con la teoría propuesta en todos los casos y en la presente sección se mostró que ocurre lo mismo para la isoterma  $T^* = 1.6$  con  $IT_r = 250$ . Pero un ejemplo que, según mi parecer, sustenta al menos “experimentalmente” la teoría propuesta, es el caso de los procesos a  $\Delta\rho = 0.0300$  (para  $T^* = 0.7$ ) y a  $\Delta\rho = 0.0100$  (para  $T^* = 1.6$ ). Ambos sistemas cristalizaron según sus  $g(r)$ ’s, pero un proceso fue “lento” y el otro “rápido”<sup>2</sup>. Por otra parte, para el primer caso la tasa de compresión es “brusca” ( $\Delta\rho^* = 0.0300$ ) y para el segundo es un tanto “suave” ( $\Delta\rho^* = 0.0100$ ) y de ambas formas se obtuvo la forma cristalina de la  $g(r)$  y en ambos casos los invariantes se comportaron de la forma predicha. Esto nos lleva a pensar, por un lado, que en verdad la teoría propuesta es muy plausible y por otro, que si los estado vítreos son de verdad estados termodinámicos en toda la extensión de la palabra, en principio, se podría llegar a dichos estados por medio de un proceso termodinámico “cuasi-estático” que aún no diseñamos.

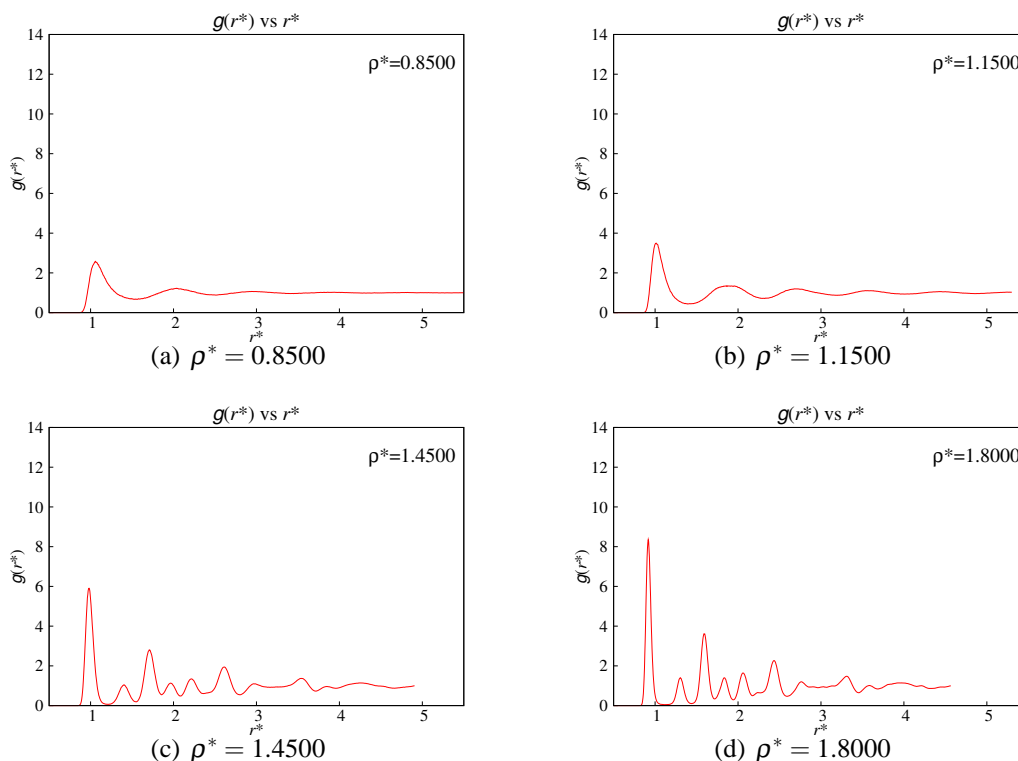


Figura 7.11: Evolución de  $g(r)$  a  $T^* = 1.6$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0025$  e  $IT_r = 250$

<sup>2</sup>Recordemos que “lento” significa dejar relajar al sistema un número grande de iteraciones temporales,  $IT_r$  grande, en este caso 1000. Mientras que “rápido” significa dejar relajar al sistema un número pequeño de iteraciones temporales, 250 en este caso.



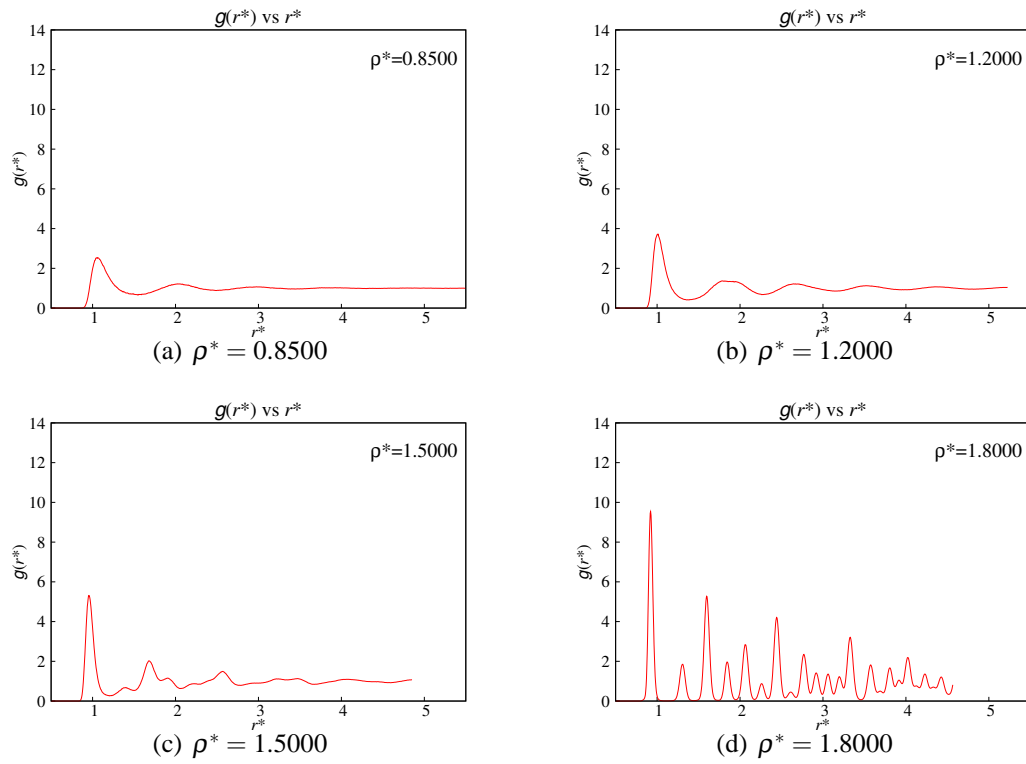


Figura 7.12: Evolución de  $g(r)$  a  $T^* = 1.6$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0100$  e  $IT_r = 250$

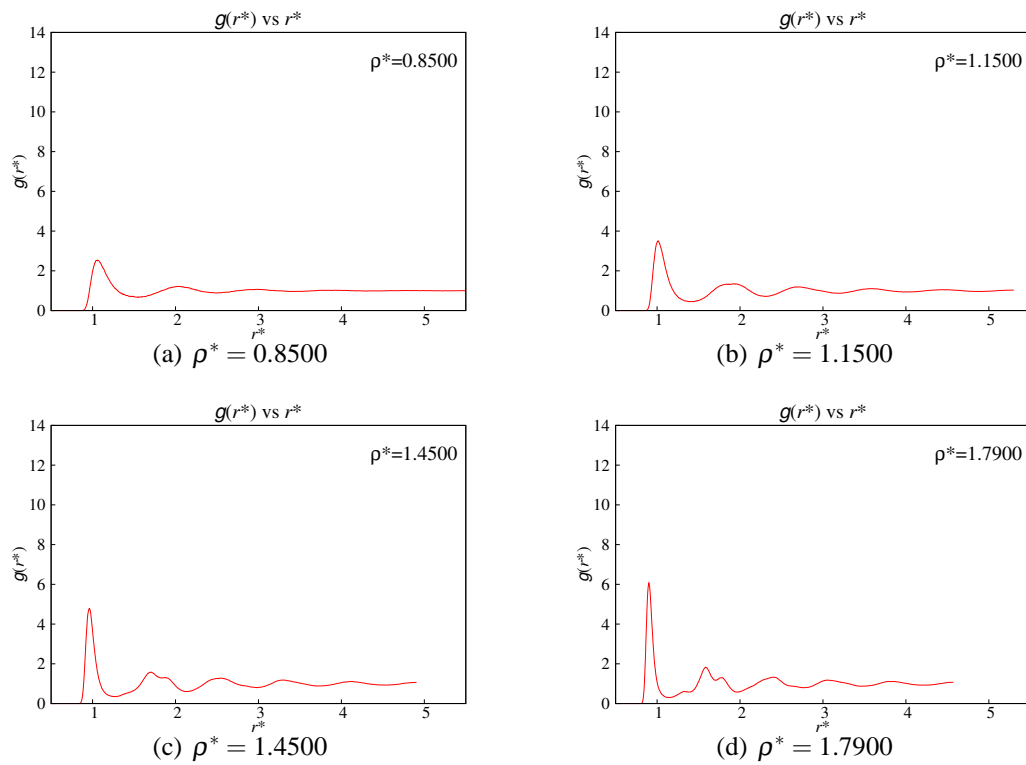


Figura 7.13: Evolución de  $g(r)$  a  $T^* = 1.6$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0200$  e  $IT_r = 250$



# Capítulo 8

## Análisis de Estabilidad

### 8.1. Elección de los puntos a analizar

Como se mencionó en capítulos previos, consideramos a algunos estados amorfos en completo equilibrio tanto térmico como mecánico. Sin embargo, aún no hemos mostrado que estos estados realmente son de equilibrio. Para ello se llevó a cabo una simulación en la que se tomaban como estados iniciales algunos puntos intermedios de los procesos de compresión y posteriormente se les aplicaba el algoritmo (5.27) para verificar si a lo largo del tiempo, sus variables termodinámicas mostraban algún cambio. Pero, ¿qué puntos elegir?

Recordemos que las gráficas de los invariantes tensoriales  $P_i^*$  muestran ciertos comportamientos muy específicos. Los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  siempre muestran esa transición muy peculiar (excepto para procesos cuasi-estáticos, sección 6.1), aunque el invariante  $P_0^*$  no la muestre. Ahora, si hacemos una analogía con la transición de fase líquido-gas según van der Waals, los bucles que se forman en las gráficas  $P - V$  tienen una interpretación muy sencilla. En esta región, existe una transición de fase de primer orden en la cual podemos alcanzar ciertas regiones de la curva pero éstas serán metestables (cuando  $dP/dV > 0$ ) o en otro caso (cuando  $dP/dV < 0$ ) inestables o inaccesibles pues en éste último caso, la compresibilidad isotérmica  $\kappa_T$  será negativa.

Resulta tentador pensar que los invariantes tensoriales tengan un comportamiento similar pues recordemos que la densidad  $\rho^*$  está inversamente relacionada con el volumen. Entonces, si observamos las gráficas del invariante  $P_0^*$  esperaríamos que en la región de los rizos, el sistema sea metestable o inestable y en las regiones alejadas de estos bucles el sistema sea estable, en completa analogía con las isothermas del gas de van der Waals. Para corroborar esta aseveración, tomamos estados a lo largo de las curvas de invariantes contra densidad. Como la transición se muestra en todos los invariantes y lo hace consistentemente a la misma densidad (excepto en algunos casos donde el invariante  $P_0^*$  no muestra la transición, ver sección 6.3), podemos considerar cualquier invariante para elegir los puntos donde se analice la estabilidad.

El protocolo de estabilidad se llevó a cabo para varias temperaturas y distintas  $IT_r$ . Mostramos aquí los resultados obtenidos para la temperatura  $T^* = 0.9$ , tasa de compresión  $\Delta\rho^* = 0.0300$  e  $IT_r = 250$ , y para la temperatura  $T^* = 0.8$  y tasa de compresión  $\Delta\rho^* = 0.0300$  e  $IT_r = 1000$ . La elección de la isoterma  $T^* = 0.9$  así como la tasa de compresión para dicha isoterma, se hace para dar continuidad a los resultados presentados en el capítulo 6. En cuanto a la isoterma  $T^* = 0.8$  con  $IT_r = 1000$  se eligió porque complementa los resultados anteriores al incluir una corrida de estabilidad para un punto intermedio de

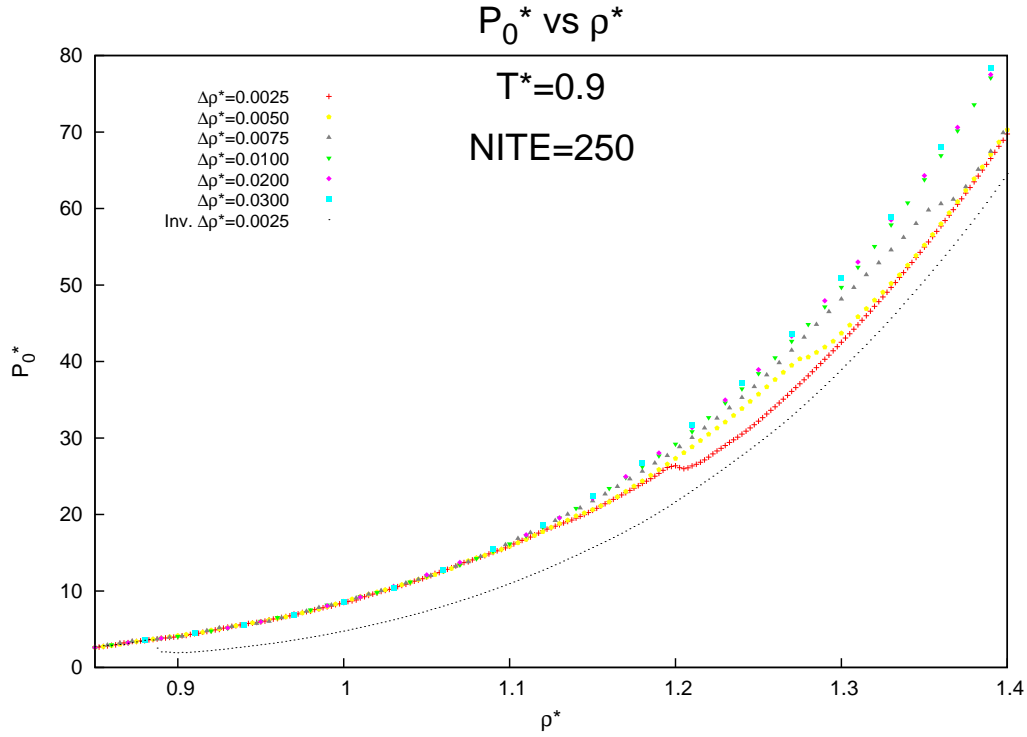


Figura 8.1:  $P_0^*$  vs  $\rho^*$  a  $T^* = 0.9$

la compresión, donde se encuentran los rizos característicos de la transición de fase con resultados muy interesantes.

En la figura 8.1, se observa que la transición se lleva a cabo en el intervalo de densidad entre 1.1 y 1.4 aproximadamente, aunque el inicio y término de la transición depende de la tasa de compresión pero a grosso modo, en este rango se espera que el sistema esté en un estado inestable o metestable. Mientras que en las regiones alejadas de este intervalo, ya sea hacia densidades más bajas o más altas, se espera que el sistema sea estable. Con esto en mente se tomaron estados en estos extremos para esta isoterma con la finalidad de comprobar la estabilidad. Los puntos que se tomaron fueron  $\rho^* = 0.97$ ,  $\rho^* = 1.00$ ,  $\rho^* = 1.90$  y  $\rho^* = 2.05$ . Por otra parte, es conveniente verificar que la región cerca de los rizos son estados inestables o metestables, por lo que también se tomaron puntos en estos intervalos pero no para la isoterma  $T^* = 0.9$  sino para  $T^* = 0.8$  y densidades  $\rho^* = 1.15$  y  $1.21$ .

## 8.2. Energía

Una primera prueba es verificar que la energía no cambia significativamente ya que en el protocolo de estabilidad, el sistema se deja evolucionar sin perturbación alguna, solo con la interacción entre las partículas, de modo que el sistema es cerrado. Entonces, la energía del sistema no debe cambiar o debe hacerlo muy poco y sin derivas tendenciosas, es decir, aleatoriamente. Si la energía cambia significativamente, entonces hubo un error numérico en la simulación por lo que debe desecharse, independientemente de si las variables termodinámicas como temperatura e invariantes tensoriales cambian o permanecen constantes.

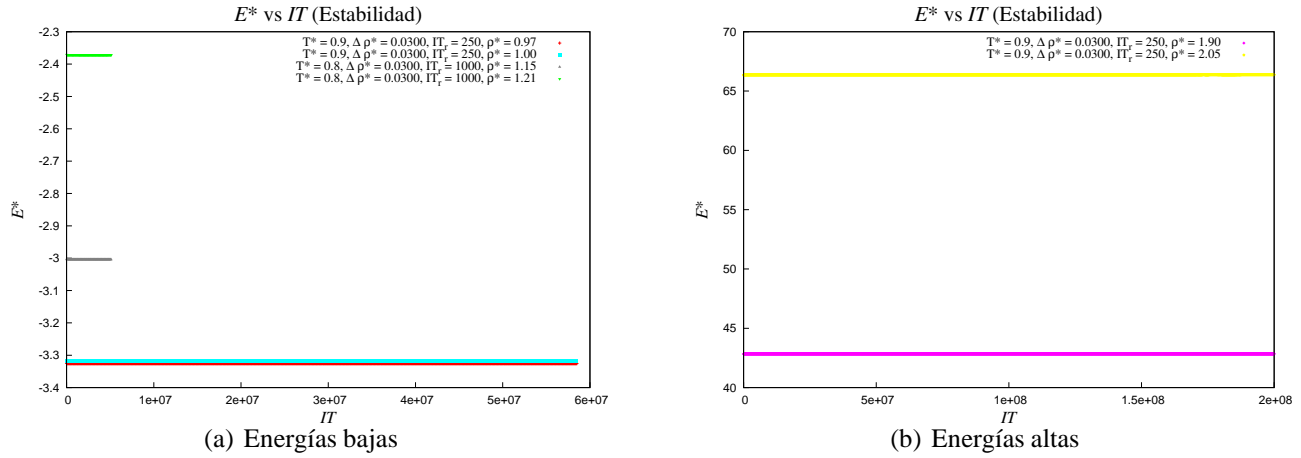


Figura 8.2: Gráfica de la Energía ( $E^*$ ) contra iteraciones temporales ( $IT$ ) para todos los puntos de estabilidad. Para mayor claridad se grafican separadamente los puntos con energía alta y los de energía baja. Es importante señalar que aunque  $IT$  representa el número de iteraciones temporales, debemos diferenciarlas de  $IT_r$  que son las iteraciones temporales que se permite relajar al sistema cuando se le hace una compresión (o expansión), mientras que en el protocolo de estabilidad, el sistema se deja evolucionar “solo”, sin perturbación externa.

En la figura 8.2 se grafica la energía  $E$  del sistema contra el número de iteraciones temporales  $IT$  en las que se ha implementado el algoritmo (5.27). Recordemos que se han tomado como estados iniciales algunos puntos a lo largo del proceso, mismos que ya habían invertido un numero determinado de iteraciones temporales (no necesariamente el mismo número) para realizar la compresión. No obstante, el contador de iteraciones temporales se reinició a cero para comparar claramente entre los diferentes estados.

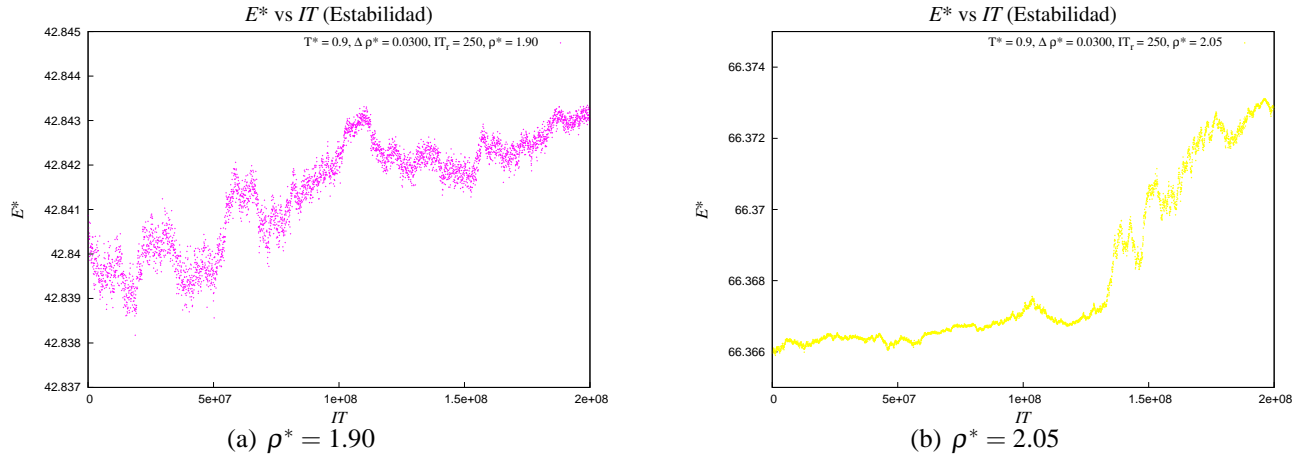


Figura 8.3: Deriva de las gráficas de  $E^* \text{ vs } IT$  para los puntos  $\rho^* = 1.90$  y  $\rho^* = 2.05$ . Aunque la deriva no es considerable, véase la escala, está presente.

De la gráfica podemos ver que la energía para todos los estados se mantiene sin cambios significativos pero debemos aclarar que sí existen variaciones marginales en la energía aunque no se aprecian en la gráfica debido a la escala. Sin embargo, las desviaciones estándar porcentuales son de  $2.05 \times 10^{-4} \%$  para  $\rho^* = 0.97$ ,  $4.32 \times 10^{-4} \%$  para  $\rho^* = 1.00$ ,  $1.77 \times 10^{-3} \%$  para  $\rho^* = 1.90$  y  $2.75 \times 10^{-4} \%$  para  $\rho^* = 2.05$ . Es decir, en ningún caso la energía varió más del 0.005 % lo cual puede considerarse como energía

**constante.** Sin embargo, debemos resaltar que algunas gráficas de energía mostraron una deriva en sus valores que, aunque son muy pequeñas, deben ser justificadas. En las figuras 8.3(a) y 8.3(b) se pueden observar las gráficas de  $E$  vs  $IT$  para los puntos  $\rho^* = 1.90$  y  $\rho^* = 2.05$  y resulta evidente que, aunque muy pequeña (véase la escala), existe una deriva de la energía que podría provocar duda sobre los resultados presentados. Afortunadamente podemos argüir a nuestro favor que la razón de tal deriva es provocada por errores de cómputo debidos al salto temporal tan “grande”. Recordemos que el algoritmo (5.27) se implementó con un paso temporal de  $h = 0.0046188$ , es decir, el tiempo transcurrido entre cada integración del algoritmo es de  $0.0046188t_0$  (ver tabla 5.1 para valor de  $t_0$ ). En algunos casos, *i.e.* a tasas de compresión rápidas o densidades altas, el paso temporal utilizado en la simulación podría ser inadecuado para realizar los cálculos con precisión y éstos pueden ser los causantes de la pequeña deriva en la energía. De modo que se hace imprescindible la necesidad de reducir el paso temporal para tener cálculos más confiables. En vista de lo anterior, se realizó otra simulación para la isoterma  $T^* = 0.9$  con tasa de compresión  $\Delta\rho^* = 0.0300$ , ésta vez con un paso temporal  $h' = h/4 = 0.0011547$ .

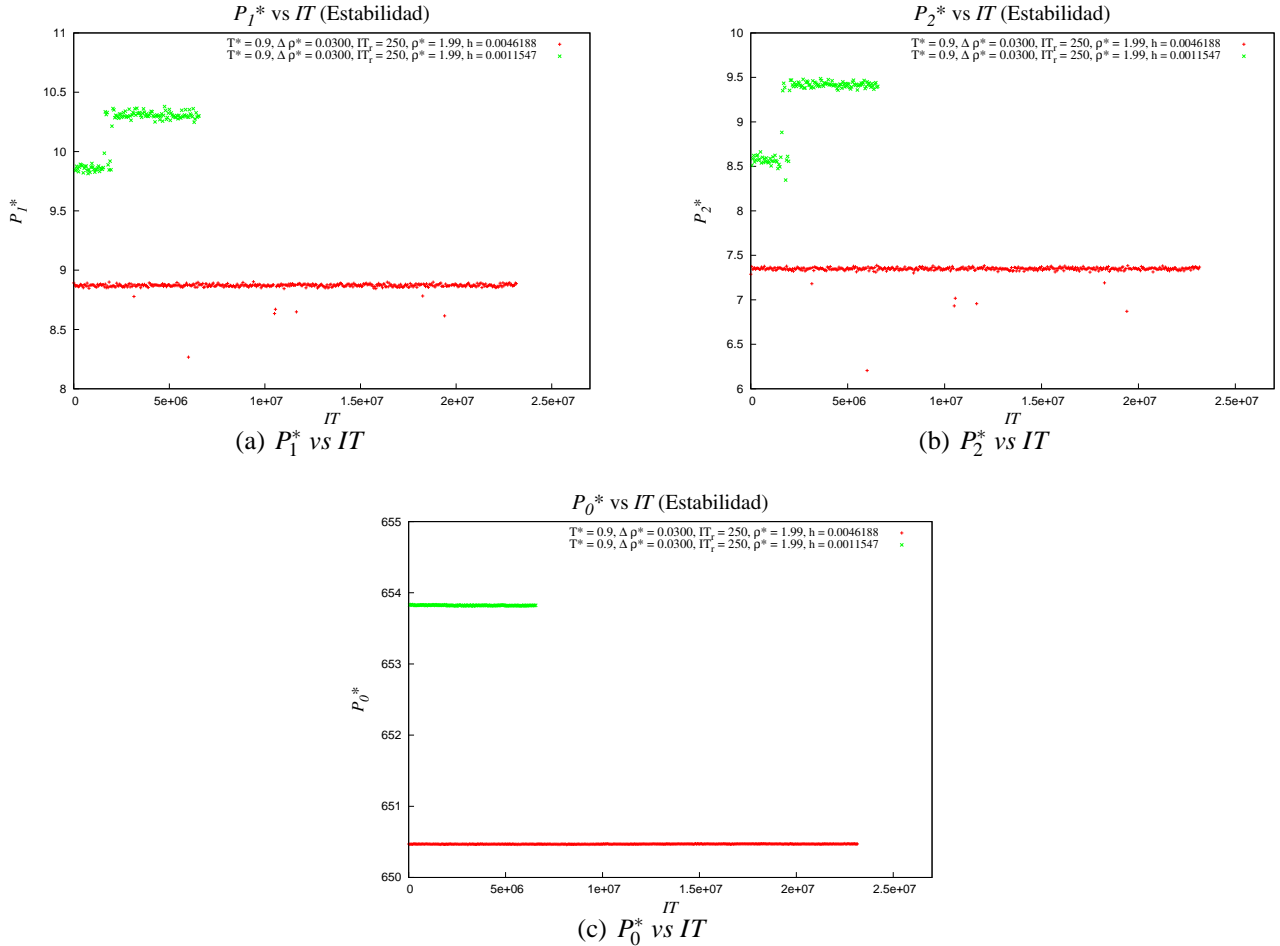


Figura 8.4: Comparación de los invariantes  $P_0^*$ ,  $P_1^*$  y  $P_2^*$  en el punto  $\rho^* = 1.99$  para dos pasos temporales distintos;  $h = 0.0046188$  y  $0.0011547$

Al aplicar el protocolo de estabilidad con el nuevo paso temporal  $h' = 0.0011547$  a la densidad  $\rho^* = 1.99$ , eligiéndose esta densidad porque rápidamente mostraba una deriva en sus energías con el paso  $h = 0.0046188$ , se encontró que la energía del sistema no cambia en absoluto, la energía permanece sin deriva, no mostrando cambio alguno en ¡diez cifras significativas! Por otra parte, si vemos la figura 8.4,

podemos notar que los invariantes tensoriales tienen esencialmente la misma tendencia en ambos casos, aunque los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  muestran un pequeño salto marginal que no modifica el estado en el que se encuentra el sistema. Sus valores se conservan “bajos” y el invariante  $P_0^*$  se mantiene muy constante con un valor muy similar al obtenido con el paso temporal  $h = 0.0046188$ . La temperatura (figura 8.5) se mantuvo sin cambio significativo pero tuvo un ligero ajuste acercándose más al valor 0.9. Recordemos que el proceso de compresión se realizó a temperatura constante con un margen de 0.1. por lo que la diferencia entre ambas entra dentro del margen de error.

Por todo lo anterior podemos asegurar que las derivas en la energía mostradas en la figura 8.3 no modifican los resultados presentados en los dos capítulos previos pero si queremos hacer más fino el análisis, debemos reducir el paso temporal de la simulación. Sin embargo, esto implicaría un aumento en el tiempo de máquina en un factor de cuatro. Lo que hubiera impedido el análisis tan exhaustivo que se realizó.

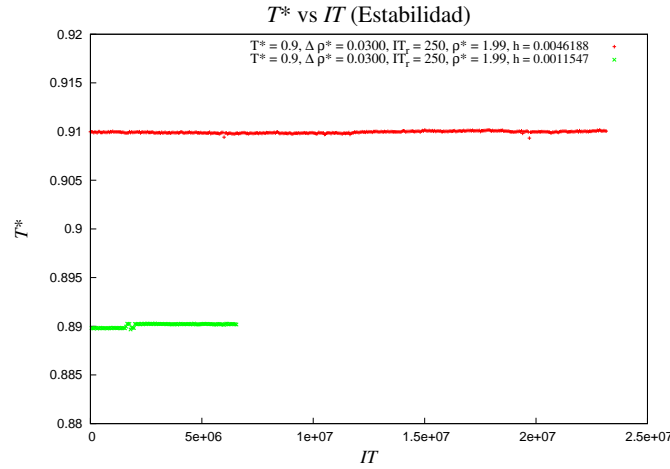


Figura 8.5: Comparación de  $T^*$  en el punto  $\rho^* = 1.99$  para dos pasos temporales distintos;  $h = 0.0046188$  y  $0.0011547$

Cabe señalar que las simulaciones de estabilidad invierten demasiados recursos computacionales, tanto del procesador, de memoria y de tiempo. Debido a esto, no se hicieron las simulaciones correspondientes a cualquiera de las densidades representadas en la figura 8.2. Para poder compararlas se debían utilizar un número de iteraciones temporales del mismo orden de magnitud ( $10^8$ ) que ya se habían implementado para  $h = 0.0046188$ . En lugar de ello se consideró el estado para la densidad  $\rho^* = 1.90$  porque rápidamente mostró la deriva en la energía mencionada y de esta manera se necesitó apenas un orden de magnitud de  $10^6$  para poder comparar.

### 8.3. Estados inestables

En la presente sección analizaremos puntos inestables (ceranos a la zona de transición) y mostraremos dos tipos de estados inestables, por así decir. Los primeros son puntos justo en la zona de transición donde se espera que los estados rápidamente “decaigan” a otros más estables. Los segundos serán puntos un poco alejados de las regiones de transición y se espera que logren mantenerse por un tiempo para después trasladarse a estados más estables. A éstos últimos puntos podríamos llamarlos “metestables” aunque hasta el momento no podamos dar una definición objetiva y clara de lo que es un estado de este

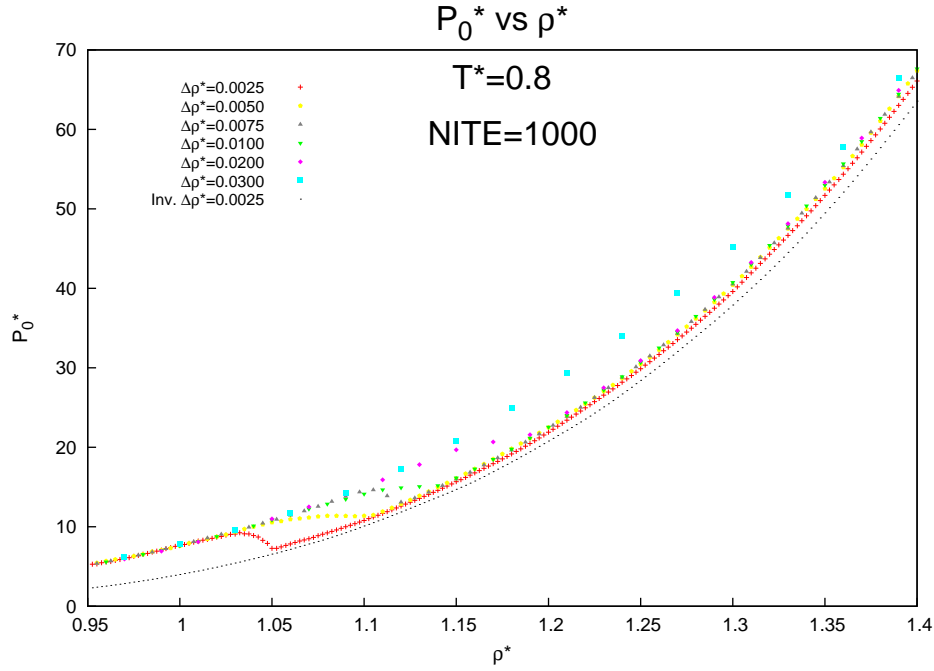


Figura 8.6:  $P_0^*$  vs  $\rho^*$  a  $T^* = 0.8$

estilo.

En la figura 8.6 observamos que la región de transición para las isotermas a  $T^* = 0.8$  está entre 1.03 y 1.36 aproximadamente, de modo que los puntos en este intervalo serán “inestables”. Elegimos los puntos para las densidades  $\rho^* = 1.15$  y  $\rho^* = 1.21$  dentro del intervalo de transición. Al aplicar el protocolo de estabilidad se verifica que los puntos decaen rápidamente a un estado más estable como lo muestran las gráficas de sus invariantes tensoriales (figura 8.7) y temperatura (figura 8.8). En el caso de la densidad  $\rho^* = 1.15$ , los valores iniciales de los invariantes fueron  $P_0^* = 20.83298111$ ,  $P_1^* = 0.4715590775$  y  $P_2^* = 0.2104023248$  los cuales rápidamente se modificaron en las primeras 100000 iteraciones temporales hasta alcanzar un valor estable a partir de las 250000 iteraciones en los valores  $P_0^* = 18.78898239$ ,  $P_1^* = 4.4463877481$  y  $P_2^* = 2.207056943$ . En 1100000 iteraciones se conserva otro cambio en estas variables para alcanzar valores estables en 1400000 iteraciones dando  $P_0^* = 18.74476376$ ,  $P_1^* = 4.503214890$  y  $P_2^* = 2.138129530$ , para finalmente dar un nuevo “brinco” comenzando en 360000 iteraciones a los valores estables  $P_0^* = 18.69815975$ ,  $P_1^* = 5.103228216$  y  $P_2^* = 3.334206767$  a partir de 3800000 iteraciones. La presión disminuyó mientras que los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  se incrementaron. Lo anterior sugiere que para las condiciones de invariantes y temperatura, el sistema se encontraba en un estado “líquido” inestable y rápidamente se trasladó a un estado amorfo más estable. Podemos afirmar lo anterior porque los valores iniciales de los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  son cercanos a cero, mas no son nulos o tan pequeños como los valores de líquido mostrados en los procesos cuasi-estáticos ( $P_1^*, P_2^* \lesssim 0.1$ ), de allí las comillas en la palabra líquido. Los valores finales no nulos de estos invariantes sugieren que el sistema resultante es amorfo pero debemos corroborar esta aseveración por medio del análisis estructural.

Por otro lado, la temperatura del sistema también cambia de un valor inicial de  $T^* = 0.8080019951$  a un valor estable de  $T^* = 1.077568391$  en 250000 iteraciones y después al valor  $T^* = 1.083839341$  en 1400000 iteraciones para finalmente llegar a la temperatura  $T^* = 1.090105697$  a 3800000 iteraciones temporales. Como puede verse, los cambios ocurren a las mismas iteraciones temporales que para los



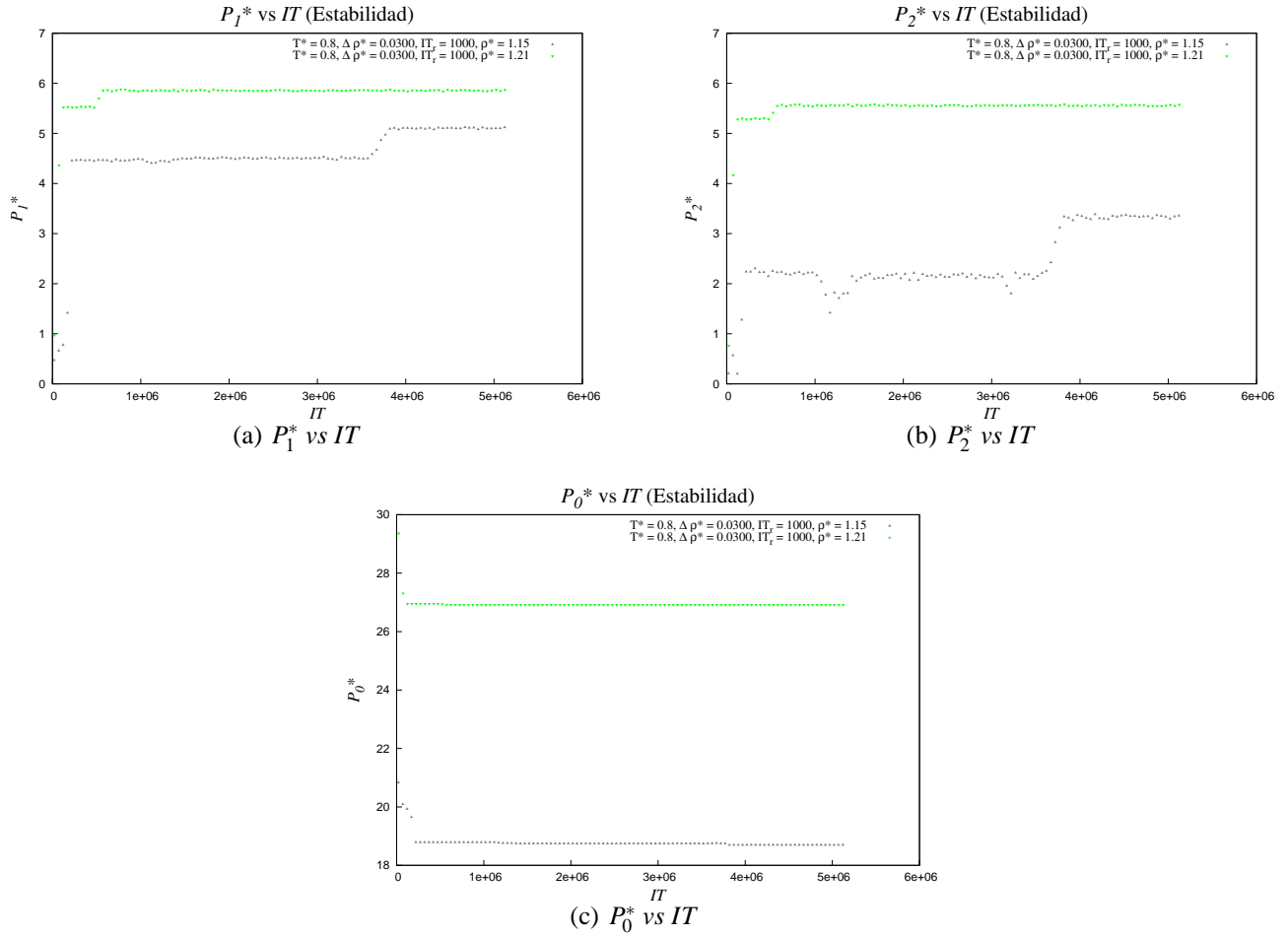


Figura 8.7: Invariantes tensoriales vs iteraciones temporales. Se ha dejado evolucionar al sistema por si solo para verificar la estabilidad del mismo. El invariante  $P_0^*$  no cambia mientras que los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  rápidamente se trasladan hacia valores más altos.

invariantes tensoriales. Sin embargo, es de notarse que el cambio en la temperatura que comienza en 1100000 y se prolonga hasta 1400000 iteraciones, es más sutil e incluso solo se nota en el invariante  $P_2^*$ . La figura 8.8 muestra dicho comportamiento que puede compararse con la figura 8.8 para verificar la coincidencia en los cambios.

Como se mencionó anteriormente, el comportamiento de los invariantes parece indicar que el sistema se encontraba en estado “líquido” inestable y se trasladó a un estado amorfo más estable. Esta afirmación se corrobora al analizar la figura 8.9 donde observamos que al inicio de la simulación de estabilidad, la  $g(r)$  del sistema es de un “líquido deformado”, por así nombrarlo. Pero inmediatamente después (ver el número de iteraciones de cada figura) se trasladó a un estado amorfo como habíamos predicho, para seguir como tal hasta el final de la simulación. Es importante señalar que aparentemente, la estructura no sufrió cambios apreciables después de las 100000 iteraciones aunque los invariantes  $P_1^*$ ,  $P_2^*$  y la temperatura si se modificaron. Sin embargo, lo anterior es engañoso porque si se ven las gráficas de la  $g(r)$  de la evolución, podremos notar que si existe una ligera variación justo en esas regiones donde hay “saltos” de los invariantes. Dicha evolución es más evidente cuando se conjuntan las  $g(r)$  para formar una “película” de ellas. Pero en general, los cambios no son sustanciales y podemos afirmar que el sistema se mantiene como material amorfo.

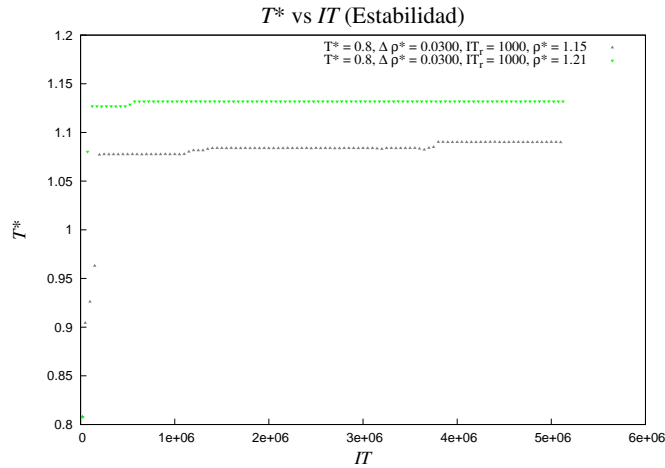


Figura 8.8:  $T^*$  vs  $IT$  para las densidades  $\rho^* = 1.15$  y  $\rho^* = 1.21$ , ambos con  $T^* = 0.8$ ,  $\Delta\rho^* = 0.0300$ ,  $IT_r = 1000$ .

Algo totalmente análogo ocurre con el estado a  $\rho^* = 1.21$  para la misma isoterma como se observa en las figuras 8.7 y 8.8. Solo que esta vez se observan solo dos saltos en los invariantes y en la temperatura. En el estado inicial, los invariantes tienen valores  $P_0^* = 29.36085129$ ,  $P_1^* = 0.9727488160$  y  $P_2^* = 0.7637759447$  pero al cabo de 100000 iteraciones, los invariantes muestran una variación para obtener valores  $P_0^* = 26.95257902$ ,  $P_1^* = 5.525443494$  y  $P_2^* = 5.290236235$  para luego modificar dichos valores en 5500000 iteraciones a  $P_0^* = 26.91457535$ ,  $P_1^* = 5.857420232$  y  $P_2^* = 5.558456861$ . Al igual que en el caso de  $\rho^* = 1.15$ , el estado inicial es de un “líquido deformado” con valores de  $P_1^*$  y  $P_2^*$  muy bajos pero mayores que 0.1 (valores pertenecientes a líquidos) pero rápidamente se traslada a un estado más estable con valores más grandes. Sin embargo, en favor de la honestidad, debemos indicar que tales valores son bajos y, según la tabla 6.1, corresponderían a un estado vítreo pero debemos corroborarlo con el análisis de la  $g(r)$ .

Con respecto a la temperatura, vemos un incremento con saltos que concuerdan con los correspondientes a los invariantes, comenzando con una temperatura  $T^* = 0.8076128364$  pasando por un valor  $T^* = 1.126888662$  hasta un “brinco” final al valor  $T^* = 1.131945376$  (ver figura 8.8).

Por último, es conveniente en este punto comentar sobre la temperatura. En ambos casos,  $\rho^* = 1.15$  y  $1.21$ , las temperaturas aumentan cuando se permite relajar al sistema un tiempo “grande”. Esto es de esperarse ya que el sistema se comprime rápidamente hasta “congelar” las partículas del sistema, limitando la agitación térmica. Pero al permitir relajar libremente al sistema, éste se “desestresa” y las moléculas recuperan su movilidad incrementando la temperatura.

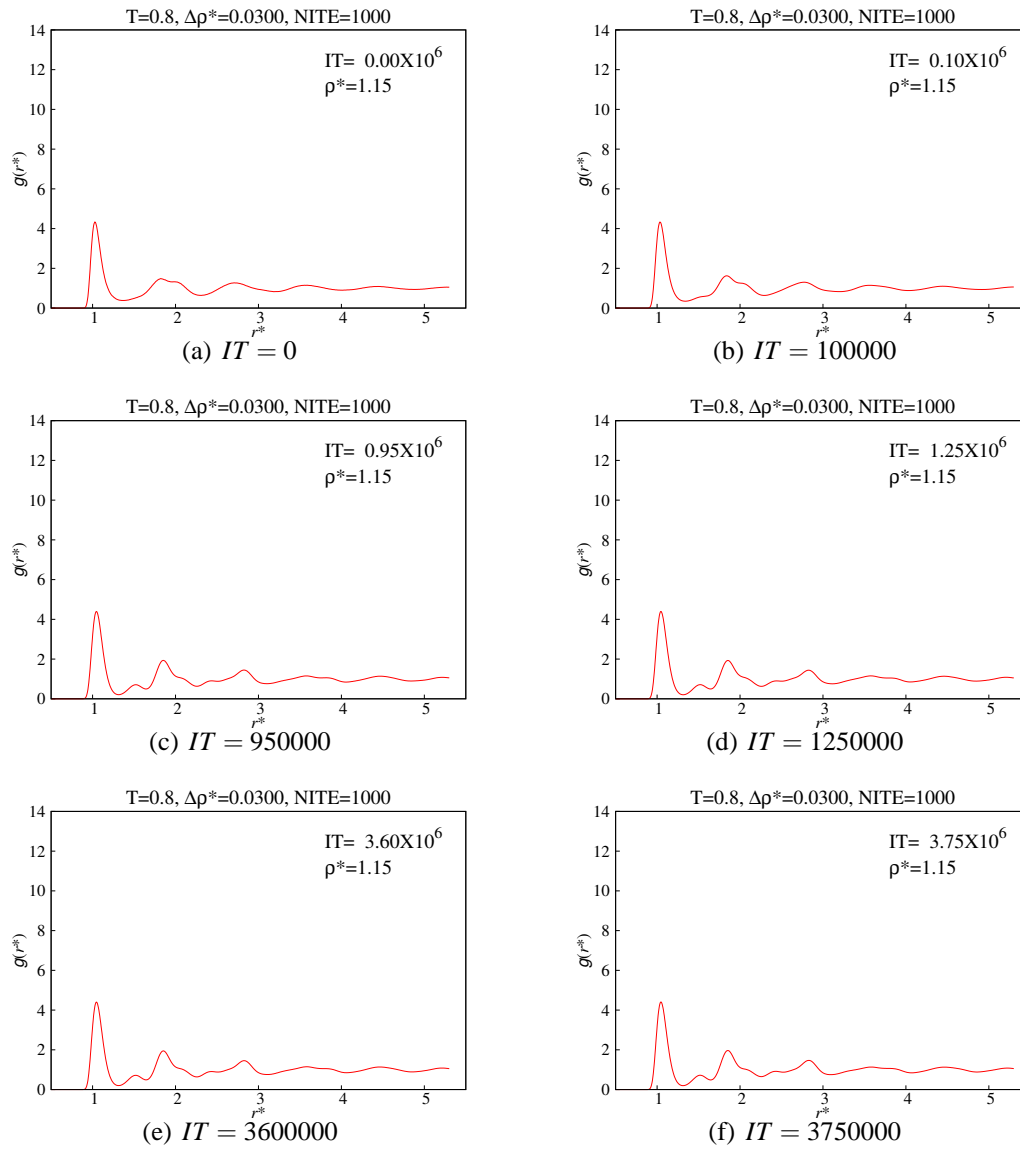


Figura 8.9: Estabilidad de  $g(r)$  a  $T^* = 0.8$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0300$  e  $IT_r = 1000$ . Se analiza el punto  $\rho^* = 1.15$

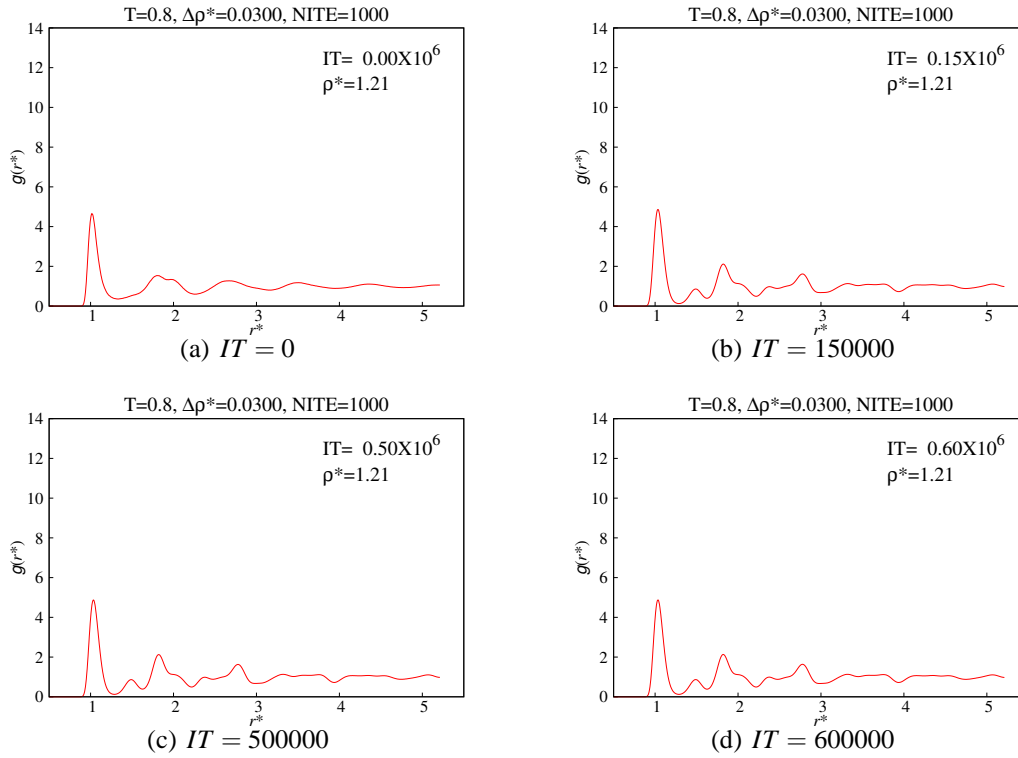


Figura 8.10: Estabilidad de  $g(r)$  a  $T^* = 0.8$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0300$  e  $IT_r = 1000$ . Se analiza el punto  $\rho^* = 1.21$

Finalmente, al observar la figura 8.10 notamos que el material tenía estructura de “líquido” al inicio pero rápidamente modifica su estructura para generar una  $g(r)$  correspondiente a un material deformado pero no es claro que sea un vidrio como habíamos anticipado. Sin embargo, podemos argumentar a nuestro favor que el tiempo transcurrido es pequeño y tal vez no se haya alcanzado la relajación total y probablemente si utilizaremos más iteraciones temporales en la simulación de estabilidad para este caso, notaríamos que los valores de los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  se incrementen hasta valores altos correspondientes a materiales deformados. Otra razón puede ser que en esta región los criterios fallen debido a que estamos en una región de transición y cabría la posibilidad de alguna coexistencia que impide determinar una función de distribución radial para todo el sistema ya que consta de dos fases. Deberíamos calcular la  $g(r)$  para cada región en determinada fase. Lo anterior podría resolverse si mostráramos la configuración de las partículas en el espacio físico. Es entonces cuando podríamos comprobar que la estructura tiene dos fases.

## 8.4. Estados estables

En la sección anterior examinamos algunos estados que decayeron rápidamente a estados más estables porque estaban en la región de transición, ahora estamos en condiciones de verificar la estabilidad para estados que suponemos estables. Éstos están relativamente alejados de la zona de transición y esperaríamos que las variables termodinámicas como temperatura e invariantes termodinámicos permanezcan sin cambios significativos. En la sección 8.1 determinamos que unos buenos candidatos a ser estados de equilibrio estable son los correspondientes a la isoterma  $T^* = 0.9$ , con  $IT_r = 250$  a densidades  $\rho^* = 0.97, 1.00, 1.90$  y  $2.05$  con  $\Delta\rho^* = 0.0300$ , ya que todos ellos se encuentran alejados de la región de transición. De tal modo que debemos analizar todas sus variables termodinámicas para verificar este hecho. En las

figuras 8.11 se muestra la variación de la temperatura<sup>1</sup> a medida que evoluciona por si solo el sistema para las densidades antes mencionadas. En dicha figura se puede observar que la temperatura de los sistemas correspondientes no varía significativamente, conservándose todas ellas cercanas a  $T^* = 0.9$  como era de esperarse. Recordemos que la temperatura se mantenía constante dentro de un intervalo de  $\pm 0.1$  según el protocolo de simulación. Para  $\rho^* = 0.97$ , la temperatura promedio para toda la evolución temporal fue  $\bar{T}^* = 0.89795047976 \pm 4.85 \times 10^{-2} \%$ ; para  $\rho^* = 1.00$ ,  $\bar{T}^* = 0.90253510447 \pm 5.58 \times 10^{-2} \%$ ; para  $\rho^* = 1.90$ ,  $\bar{T}^* = 0.9122379022 \pm 3.397 \times 10^{-1} \%$ ; para  $\rho^* = 2.05$ ,  $\bar{T}^* = 0.91222569776 \pm 1.61 \times 10^{-2} \%$ . Las desviaciones porcentuales son muy pequeñas de modo que podemos considerar que la temperatura de todos los estados permaneció constante.

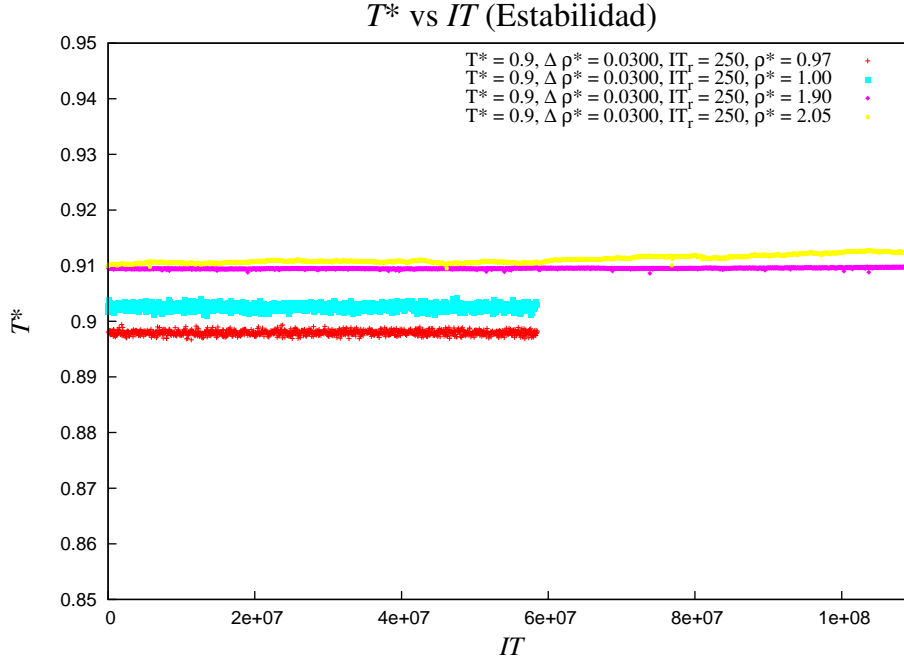


Figura 8.11:  $T^*$  vs  $IT$  para los estados a  $\rho^* = 0.97, 1.00, 1.90$  y  $2.05$  a  $T^* = 0.9, IT = 250$  y  $\Delta\rho^* = 0.0300$

Con respecto a los invariantes tensoriales, en la figura 8.12 se observa que también permanecen constantes salvo fluctuaciones más notorias pero no sostenidas. Es decir, las fluctuaciones, aunque son grandes, oscilan alrededor de un valor estable. Ahora bien, consideremos separadamente los sistemas a las densidades  $\rho^* = 0.97$  y  $1.00$  de las densidades  $\rho^* = 1.90$  y  $2.05$ . A continua será evidente tal separación.

Para la densidad  $\rho^* = 0.97$ , los valores de los invariantes fueron  $\bar{P}_0^* = 8.8983954606 \pm 4.9470564654 \times 10^{-2} \%$ ,  $\bar{P}_1^* = 2.6196084630 \times 10^{-2} \pm 3.8095583241 \times 10^1 \%$  y  $\bar{P}_2^* = 1.9419008812 \times 10^{-2} \pm 4.6134561155 \times 10^1 \%$ . Mientras que para la densidad  $\rho^* = 1.00$ , los invariantes toman los valores  $\bar{P}_0^* = 8.5362585172 \pm 4.57 \times 10^{-2} \%$ ,  $\bar{P}_1^* = 3.2009867616 \times 10^{-2} \pm 4.52775 \times 10^1 \%$  y  $\bar{P}_2^* = 2.3916449986 \times 10^{-2} \pm 5.84997 \times 10^1 \%$ . Como el lector rápidamente pudo darse cuenta, las desviaciones porcentuales para los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  son al menos dos ordenes de magnitud mayores que las desviaciones de temperatura y del invariante  $P_0^*$ , lo cual puede generar dudas acerca de los resultados. Sin embargo, debemos notar

<sup>1</sup>La variabilidad de la temperatura y los invariantes es mayor que la correspondiente a la energía pero esto no es sorprendente ya que el cálculo de las variables termodinámicas se hace como promedio en 50000 iteraciones temporales en las cuales, como se sabe, puede haber fluctuaciones. Pero dichas variaciones solo se deben a esa aleatoriedad del movimiento de las partículas mas no una variación significativa o de deriva como en el caso de los estados inestables analizados en la sección anterior

que los valores de dichos invariantes son muy pequeños, casi nulos por lo que los valores se podrían confundir con las mismas fluctuaciones en el sentido de que tales fluctuaciones podrían ser más grandes que los propios valores. Entonces, por una parte, tenemos valores casi nulos de los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  para las densidades 0.97 y 1.00 lo cual es un indicio de que el sistema se encuentra en su fase líquida. Por otra parte, las desviaciones tan grandes en estos invariantes son perfectamente justificadas por las fluctuaciones, tal como en un sistema termodinámico real.

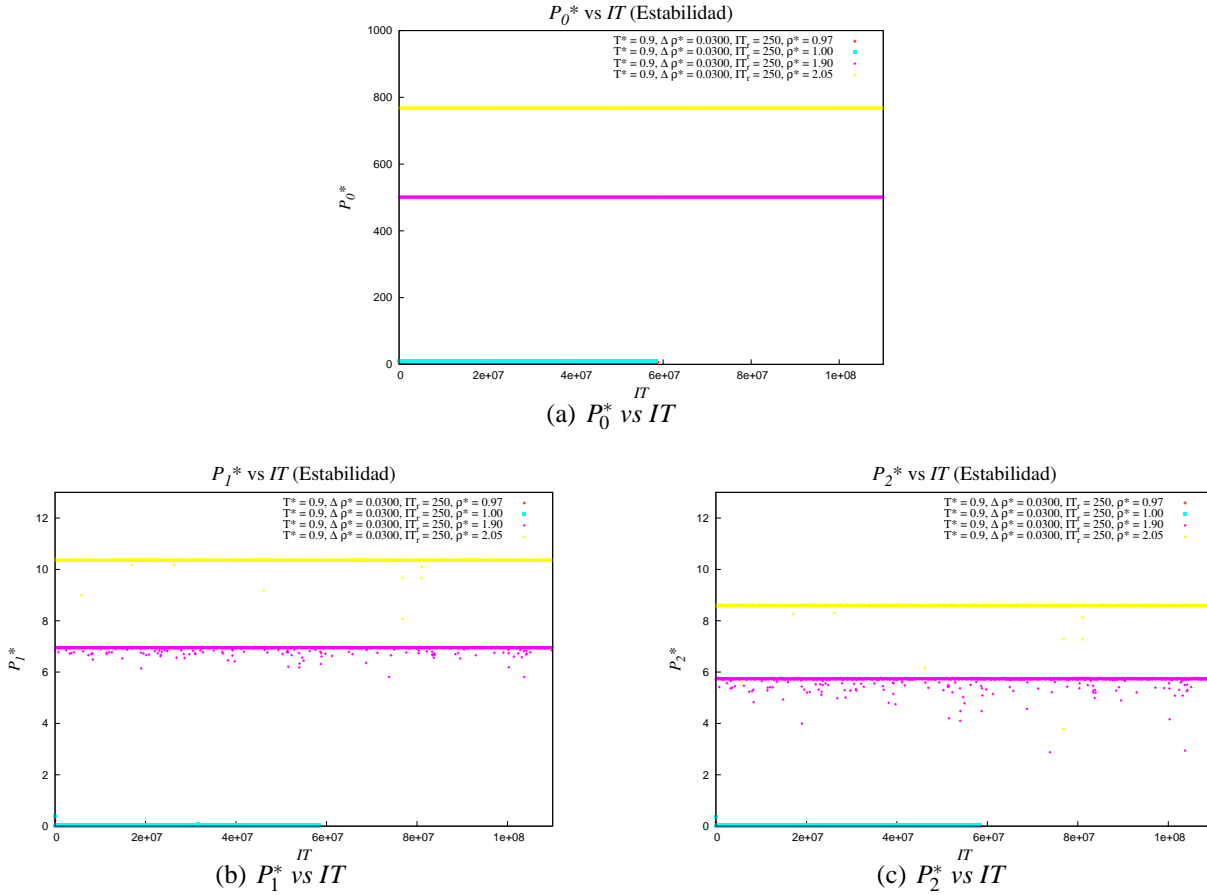


Figura 8.12:  $P_s^*$  vs  $IT$ . Se grafican (a)  $P_0^*$ , (b)  $P_1^*$  y (c)  $P_2^*$  contra las iteraciones temporales para verificar la estabilidad de los estados del sistema para  $\rho^* = 0.97$ ,  $\rho^* = 1.00$ ,  $\rho^* = 1.90$  y  $\rho^* = 2.05$  con  $T^* = 0.9$ ,  $\Delta\rho^* = 0.0300$ ,  $IT = 250$

Ahora, para la densidad  $\rho^* = 1.90$ , los invariantes toman valores promedio  $\bar{P}_0^* = 5.011443152 \times 10^2 \pm 6.4 \times 10^{-3} \%$ ,  $\bar{P}_1^* = 6.127542493 \pm 1.53009 \times 10^1 \%$  y  $\bar{P}_2^* = 4.893512574 \pm 1.94985 \times 10^1 \%$  y para la densidad  $\rho^* = 2.05$ , los invariantes promedio son,  $\bar{P}_0^* = 7.6782209906 \times 10^2 \pm 3.1 \times 10^{-3} \%$ ,  $\bar{P}_1^* = 1.0353692514 \times 10^1 \pm 7.455 \times 10^{-1} \%$  y  $\bar{P}_2^* = 8.5818605639 \pm 1.9367 \%$ . La desviaciones para los invariantes  $P_1^*$  y  $P_2^*$  son altas pero no tanto como en el caso de las densidades 0.97 y 1.00. Sin embargo, hay que considerar la magnitud de los invariantes en comparación con los sistemas amorfos. Esto nos lleva a pensar que en estos puntos, tenemos al sistema en su estado vítreo.

Según los valores mencionados para los invariantes tensoriales, los estados para  $\rho^* = 0.97$  y 1.00, son sistemas en su fase líquida porque  $P_1^*$   $P_2^*$  son casi nulos. Tendríamos que comparar  $P_0^*$  pero también podemos verificarlo con un análisis de las gráficas de la función de distribución radial. En las figuras 8.13 y 8.14 podemos notar que la estructura del sistema para  $\rho = 0.97$  es la de un líquido durante toda

la prueba de estabilidad en ambos casos. La estructura no cambia al igual que sus invariantes tensoriales. Entonces, podemos decir que el proceso de compresión a una tasa  $\Delta\rho^* = 0.0300$  con un número de iteraciones temporales para relajar de  $IT_r = 250$ , produce sistemas líquidos estables a las densidades  $\rho^* = 0.97$  y  $1.00$ .

Por otra parte, si analizamos las figuras 8.15 y 8.16 se observa que la estructura de los sistemas es representativa de vidrios. Una estructura cuasi-amorfa con invariantes tensoriales pequeños en comparación con los materiales amorfos, pero no nulos como en los líquidos y cristales relajados. Como se puede observar de las figuras mencionadas, la estructura permanece sin cambios durante toda la simulación de estabilidad, mostrando que, al menos durante  $2 \times 10^8$  iteraciones temporales, los sistemas se mantienen estables. En este caso se puede decir que el proceso de compresión a una tasa  $\Delta\rho^* = 0.0300$  con un número de iteraciones temporales para relajar de  $IT_r = 250$ , produce sistemas vítreos estables a las densidades  $\rho^* = 1.90$  y  $2.05$ .

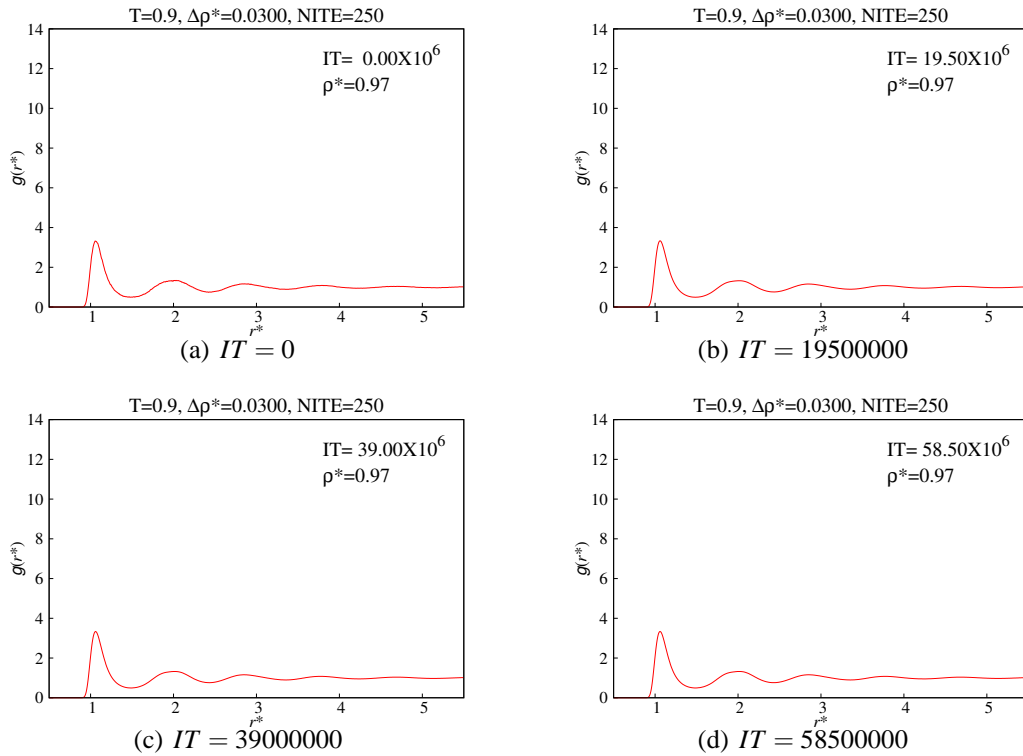


Figura 8.13: Estabilidad de  $g(r)$  a  $T^* = 0.9$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0300$  e  $IT_r = 250$ . Se analiza el punto  $\rho^* = 0.97$

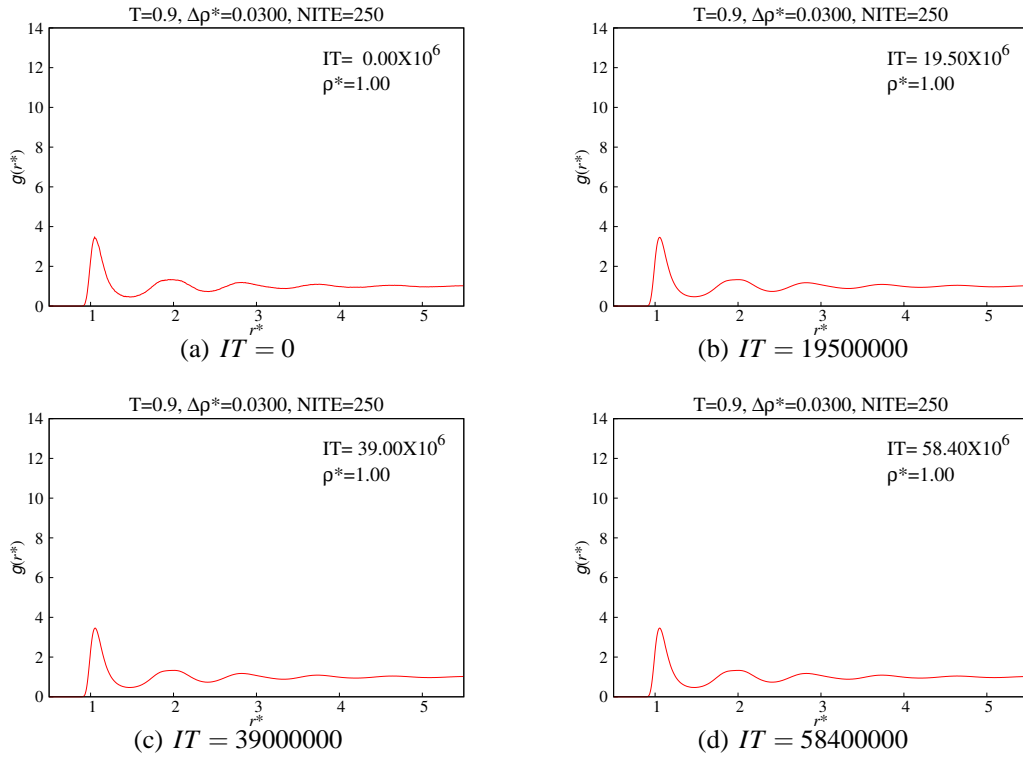


Figura 8.14: Estabilidad de  $g(r)$  a  $T^* = 0.9$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0300$  e  $IT_r = 250$ . Se analiza el punto  $\rho^* = 1.00$

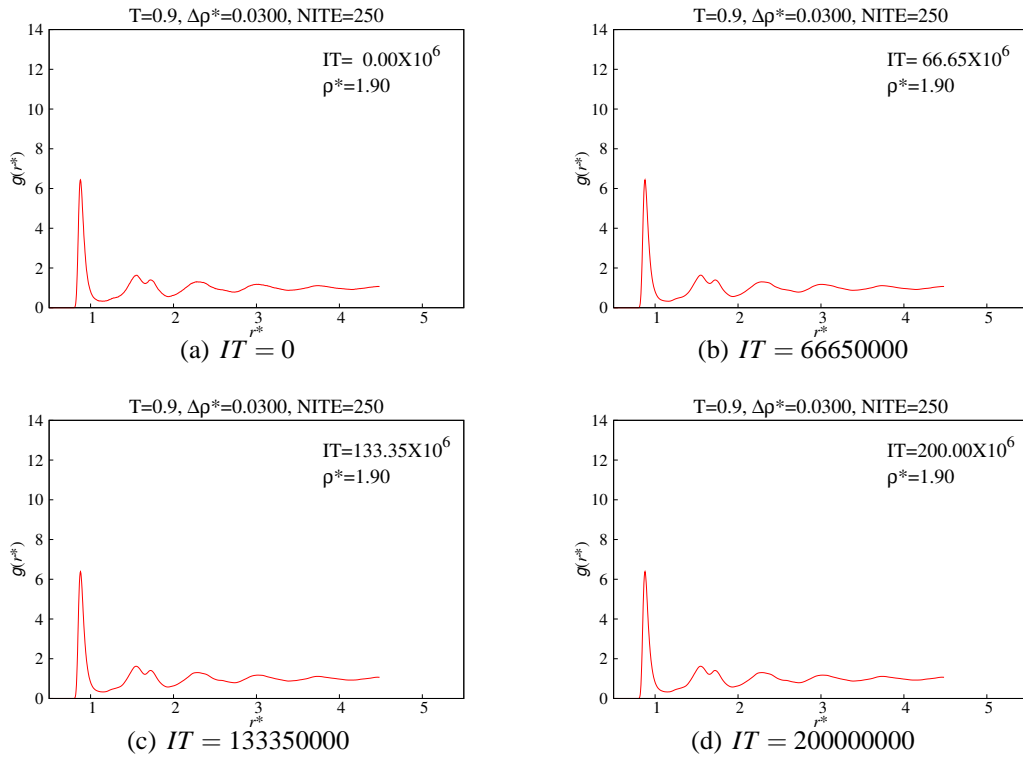


Figura 8.15: Estabilidad de  $g(r)$  a  $T^* = 0.9$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0300$  e  $IT_r = 250$ . Se analiza el punto  $\rho^* = 1.90$



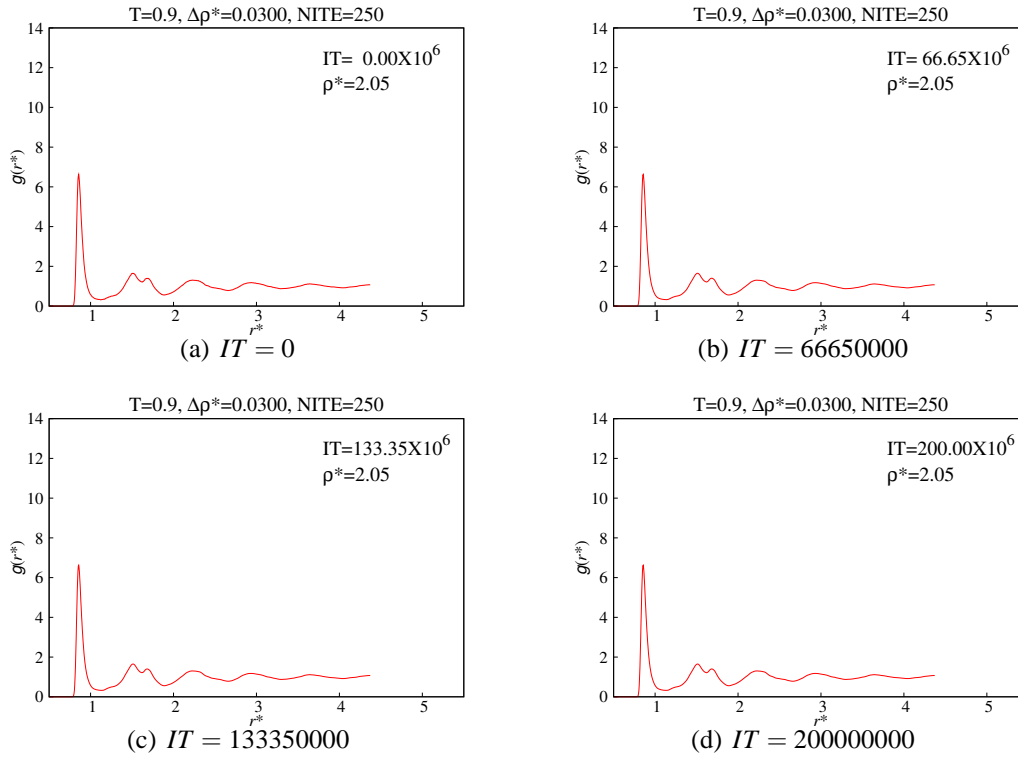


Figura 8.16: Estabilidad de  $g(r)$  a  $T^* = 0.9$  a una tasa de compresión de  $\Delta\rho^* = 0.0300$  e  $IT_r = 250$ . Se analiza el punto  $\rho^* = 2.05$

Los resultados anteriores confirman la hipótesis inicial, que lejos de la transición el sistema se encuentra en equilibrio estable o al menos por un número considerable de iteraciones temporales; al menos  $2 \times 10^8$  para las densidades  $\rho^* = 1.90$  y  $\rho^* = 2.05$ . Mientras que para las densidades  $\rho^* = 0.97$  y  $\rho^* = 1.00$ , solo se utilizaron  $5.85 \times 10^7$  y  $5.84 \times 10^7$  iteraciones respectivamente. No son necesarias más iteraciones para éstos dos últimos casos ya que el sistema se encuentra en estado líquido en ambas densidades y para tales condiciones de presión y temperatura sabemos que ambos estados son estables. Lo interesante surge de los sistemas a altas presiones en los que vimos que la configuración de sus funciones de distribución radial representan a un vidrio pues según la figura 6.22, a partir de la densidad  $\rho^* = 1.21$  las  $g(r)$  son de vidrios.

Por otro lado, las desviaciones observadas en las distintas variables termodinámicas son pequeñas y podemos decir que obedecen a fluctuaciones tal vez provocadas por las dimensiones del sistema. Una prueba de esto sería considerar sistemas más grandes pero eso consume un tiempo de cómputo considerablemente mayor. Sin embargo, se pretende ampliar el estudio de tales sistemas para un número de partículas mayor.



# **Parte III**

## **Conclusiones**



# Capítulo 9

## Conclusiones

En la primera parte de la presente tesis se propuso una teoría para explicar los vidrios. En la segunda parte se intentó fundamentar la teoría propuesta por medio de simulaciones y en ese intento se lograron obtener conclusiones no solo de los vidrios sino de los materiales amorfos, cristales perfectos y de los líquidos. Retomando todo lo realizado se pueden subrayar las siguientes conclusiones que, si bien es cierto son cualitativas, parecen muy sólidas y prometedoras. Las dividiremos en tres partes; conclusiones derivadas de la teoría, conclusiones derivadas de la simulación, y conclusiones generales. Las primera se complementan muy bien y parecen muy prometedoras dado origen a las conclusiones generales.

### 9.1. Conclusiones derivadas de la teoría

1. Para sistemas hidrostáticos, amorfos y vítreos, y muy probablemente para otros sistemas, ya no son suficientes las variables de estado  $T, p, V$  y  $N$ . Si queremos describir completamente tales sistemas, es necesario introducir nuevas variables que diferencien unos estados de otros. De acuerdo a nuestros resultados, los invariantes que llamamos  $P_0, P_1$  y  $P_2$  definidos por las ecuaciones (4.30), (4.31) y (4.32), son variables termodinámicas adecuadas para la descripción de sistemas hidrostáticos simples.
2. Debe ser posible construir algún potencial termodinámico como función de las variables termodinámicas “clásicas” y de estas nuevas variables de estado; los invariantes. Es decir, debería ser posible construir, por ejemplo,  $G(T, \mathbf{\tilde{P}}, N)$  (o el potencial por cantidad de sustancia correspondiente  $g(T, \mathbf{\tilde{p}})$ <sup>1</sup>). Y más aún, debe ser posible construir  $G(T, P_1, P_2, P_3, N)$  o su correspondiente potencial molar  $g(T, P_1, P_2, P_3)$
3. Del análisis presentado en la sección 4.1 podemos concluir lo siguiente:
  - *Un fluido es tal que la energía libre de Gibbs no depende de los invariantes  $V_1$  y  $V_2$  del tensor  $v_{ij}$ , solo de  $V_0$ . Por lo tanto, los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  en las variables conjugadas  $p_{ij}$  se anulan automáticamente.*
  - *Un cristal relajado o perfecto es tal que la energía libre de Gibbs es función de todos los invariantes  $V_0, V_1$  y  $V_2$  del tensor  $v_{ij}$ , pero los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  en las variables conjugadas  $p_{ij}$  se anulan. Por lo tanto, existirán valores de  $V_0, V_1$  y  $V_2$ , en general diferentes de cero, tales que anulen  $P_1$  y  $P_2$*

---

<sup>1</sup>Recordemos que se pueden obtener “densidades” de estas cantidades ya sea por mol, por masa, por número de partículas o por volumen

- *Un material amorfo es tal que la energía libre de Gibbs depende explícitamente de todos los invariantes  $V_1$ ,  $V_2$  y  $V_3$  del tensor  $v_{ij}$ . Por lo tanto, los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  en las variables conjugadas  $p_{ij}$  en general, no son nulos.*

## 9.2. Conclusiones derivadas de la simulación

4. Según la simulación para procesos “cuasi-estáticos, podemos asegurar que la simulación está implementada de manera correcta porque reproduce los resultados típicos de un comportamiento “clásico” al predecir las transiciones de fase convencionales líquido-vapor. Esto es importante señalarlo como conclusión para reforzar la validez de las siguientes conclusiones.
5. Cuando un proceso de compresión se lleva a cabo de manera rápida, da origen a los sistemas amorfos y en casos muy particulares (al parecer, para los procesos más rápidos preferentemente) a los vidrios.
6. La simulación nos permitió enriquecer la conclusión 3 al incluir las siguientes características adicionales para los estados amorfos y vítreos.
  - *Un cristal deformado o sólido amorfo es tal que la energía libre de Gibbs es función de todos los invariantes  $V_0$ ,  $V_1$  y  $V_2$  del tensor  $v_{ij}$ , y los invariantes  $P_0$ ,  $P_1$  y  $P_2$  en las variables conjugadas  $p_{ij}$  exhiben las siguientes características:*
    - *el invariante  $P_0$  se acerca al valor que correspondería al cristal perfecto*
    - *los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  se alejan considerablemente de los valores nulos que adquieren los cristales perfectos*
  - *Un vidrio es tal que la energía libre de Gibbs es función de todos los invariantes  $V_0$ ,  $V_1$  y  $V_2$  del tensor  $v_{ij}$ , y los invariantes  $P_0$ ,  $P_1$  y  $P_2$  en las variables conjugadas  $p_{ij}$  exhiben las siguientes características:*
    - *el invariante  $P_0$  se aleja del valor que correspondería al cristal perfecto*
    - *los invariantes  $P_1$  y  $P_2$  se alejan de los valores nulos que adquieren los cristales perfectos pero están por debajo de los valores correspondientes a sólidos amorfos.*

Para resumir las conclusiones anteriores resulta ilustrativo reescribir el cuadro 6.1

Estado	Forma de $g$	Forma de $f$	$P_0$	$P_1, P_2$
Fluido	$g = g(V_0, T)$	$f = f(P_0, T)$		$= 0$
Cristal relajado	$g = g(V_0, V_1, V_2, T)$	$f = f(P_0, P_1, P_2, T)$		$= 0$
Sólido amorfo	$g = g(V_0, V_1, V_2, T)$	$f = f(P_0, P_1, P_2, T)$	$\sim P_0^{crist}$	$\neq 0$ , grandes
Vidrio	$g = g(V_0, V_1, V_2, T)$	$f = f(P_0, P_1, P_2, T)$	$> P_0^{crist}$	$\neq 0$ , $< P_{1,2}^{def}$

*Cuadro 9.1: Clasificación de los estados de un sistema simple hidrostático según la forma funcional de  $f$  y/o  $g$ , y de los invariantes  $P_0$ ,  $P_1$  y  $P_2$ . el superíndice *crist* se refiere al estado cristalino perfecto y el superíndice *def* a los estados deformados.*

7. El análisis de estabilidad nos permite afirmar que los estados vítreos, y posiblemente algunos estados amorfos, de verdad son estados de equilibrio termodinámico. Por lo tanto, podemos afirmar

que tales estados constituyen una fase de la materia y cuando se menciona a lo largo del texto “transiciones” puede reemplazarse éste término por **transición de fase** cuando nos referimos a la transición de un líquido a un estado vítreo o amorfo.<sup>2</sup>

### 9.3. Conclusiones generales

8. Si el estado vítreo es una fase de la materia y por lo tanto un estado de equilibrio termodinámico en toda la extensión de la palabra, debe existir una trayectoria cuasiestática en el espacio fase termodinámico que permita trasladar un sistema líquido a uno vítreo por medio de una transformación cuasiestática de sus variables termodinámicas.
9. Resulta entonces muy importante poder identificar los invariantes tensoriales  $P_0$ ,  $P_1$  y  $P_2$  con cantidades físicas medibles, o encontrar relaciones con éstas para poder controlar dichas variables y desarrollar un experimento real que conduzca a una transición de fase vítrea sin realizar un proceso irreversible como actualmente se hace.
10. Por otra parte, al incrementar las variables necesarias para describir a un sistema hidrostático simple, el espacio fase de dichos sistemas se vuelve más complicado debido al incremento en 2, de su número de grados de libertad y además, este espacio fase debe incluir una región que concuerde perfectamente con el correspondiente espacio fase “clásico” que conocemos bien. Es decir, en alguna región, el espacio fase debe ser un subconjunto solo de  $\mathfrak{R}^3$  mientras que en la fase vítrea y tal vez amorfa debe extenderse a  $\mathfrak{R}^5$ , si hablamos del espacio fase convencional  $pVT$ .
11. Con respecto a los vidrios y estados amorfos inestables podemos decir que tales estados son inalcanzables termodinámicamente, es decir, de manera cuasiestática, o existirán como estados metastables. Sin embargo, esto no modifica en nada las conclusiones anteriores. Esta conclusión está en desacuerdo con Kauzmann[10] en cuanto a que la transición vítrea parece ser un fenómeno de relajación y solo en algunos casos existe una remota posibilidad de que sea una transición termodinámica. A nuestro favor podemos citar nuestras simulaciones de estabilidad con las limitaciones que ya mencionamos para ellas. Faltaría calcular algunas funciones de respuesta, como la capacidad calorífica, a medida que modificamos la tasa de compresión para verificar que en realidad el argumento de Kauzmann es del todo correcta.
12. Otra conclusión muy aventurada que nos atrevemos a mencionar sin fundamento serio más que la pura intuición generada por la observación de los resultados de la simulación, es la idea de que la transición vítrea realmente puede ser una transición de fase de alguna especie, no necesariamente de primer, segundo o  $n$ -ésimo orden. Incluso tal vez debamos replantear teoría de las transiciones de fase y generar una nueva clasificación. Lo anterior es motivado por la conclusión previa que nos permitiría idear un proceso cuasiestático si en verdad logramos identificar los invariantes tensoriales con alguna propiedad física controlable y medible de alguna manera.

---

<sup>2</sup>Aquí debemos ser totalmente sinceros y mencionar que aunque el número de iteraciones temporales que se dejó correr en la simulación de estabilidad es muy grande, i.e.  $2 \times 10^8$ , el tiempo que le corresponde es de  $2.046 \times 10^{-6}$  s y con toda razón se podría cuestionar sobre la estabilidad de tales sistemas ya que el tiempo es muy pequeño. Sin embargo, en nuestro favor podemos argumentar que este tiempo supera en mucho el tiempo de relajación de los sistemas como el nuestro por lo que resulta plausible nuestra conclusión.

## 9.4. Perspectivas

Por último, debemos recalcar que es necesario extender la simulación para un mayor número de partículas (recordemos que nuestra simulación se llevó a cabo con 1372 partículas) y un mayor número de iteraciones en lo referente a la simulación de estabilidad, de tal modo que las conclusiones presentadas aquí tengan mayor fuerza.

También sería recomendable hacer simulaciones aún más “extensas” para construir el espacio fase de los vidrios al menos de forma aproximada.

Otra manera de verificar nuestras conclusiones es utilizar otro tipo de potenciales de interacción que representen materiales para los cuales se conoce bien su estado vítreo, de modo que se pueda hacer una comparación con el experimento. Claro, sabiendo lo que significan los invariantes.

También sería conveniente calcular otras cantidades termodinámicas como coeficientes de expansión y compresión y capacidades caloríficas para reforzar las afirmaciones que hacemos acerca de que los estados presentados son de verdad vítreos.

Otro aspecto de la investigación que queda abierto es la construcción de los potenciales termodinámicos para dichos sistemas, ya sea la energía libre de Helmholtz molar como función de  $T$ ,  $V_0$ ,  $V_1$  y  $V_2$  o el potencial de Gibbs como función de  $T$ ,  $P_0$ ,  $P_1$  y  $P_2$ .



# Apéndice A

## Cálculo detallado de los invariantes $P_0$ , $P_1$ y $P_2$

### A.1. Invariantes tensoriales

Recordemos que un tensor de orden dos tiene al menos tres invariantes ante transformaciones de similitud (lineales). Ahora, los invariantes no son únicos y podemos construir otro por medio de combinaciones lineales de algunos encontrados. Dependiendo de nuestras necesidades, podemos elegir unos u otros invariantes, solo habrá que tener cuidado de calcularlos de manera correcta. En la teoría de elasticidad, utilizados cuando se analiza la deformación de un material hay algunos invariantes muy particulares que vale la pena analizar, estos son [?, ?]:

$$I_1^d = G_0 = Tr \tilde{\mathbf{G}} \quad (\text{A.1})$$

$$I_2^d = G_1 = (Det \tilde{\mathbf{G}})(Tr \tilde{\mathbf{G}}^{-1}) \quad (\text{A.2})$$

$$I_3^d = G_2 = Det \tilde{\mathbf{G}} \quad (\text{A.3})$$

donde los superíndices de las  $I$  se refiere al término deformaciones. Estos mismo invariantes se pueden escribir con la notación tensorial, con la convención de suma de índices repetidos de Einstein, como

$$\begin{aligned} G_0 &= Tr \tilde{\mathbf{G}} = g_{ii} \\ G_2 &= Det \tilde{\mathbf{G}} = \frac{1}{6} \epsilon_{ijk} \epsilon_{lmn} g_{il} g_{jm} g_{kn} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Por otro lado

$$g_{ij}^{-1} = \frac{1}{2 Det \tilde{\mathbf{G}}} \epsilon_{ilk} \epsilon_{jmn} g_{lm} g_{kn}$$

entonces

$$\begin{aligned} Tr \tilde{\mathbf{G}}^{-1} &= g_{ii}^{-1} = \frac{1}{2 Det \tilde{\mathbf{G}}} \epsilon_{ilk} \epsilon_{jmn} g_{lm} g_{kn} \delta_{ij} \\ &= \frac{1}{2 Det \tilde{\mathbf{G}}} \epsilon_{ilk} \epsilon_{imn} g_{lm} g_{kn} \end{aligned}$$

sustituyendo esto y (A.4) en (A.2) tenemos

$$G_1 = \frac{1}{2} \epsilon_{ilk} \epsilon_{imn} g_{lm} g_{kn}$$

Retomando podemos escribir las ecuaciones (A.1), (A.2) e (A.3) de la forma

$$G_0 = g_{ii} \quad (\text{A.5})$$

$$G_1 = \frac{1}{2} \varepsilon_{ilk} \varepsilon_{imn} g_{lm} g_{kn} \quad (\text{A.6})$$

$$G_2 = \frac{1}{6} \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{lmn} g_{il} g_{jm} g_{kn} \quad (\text{A.7})$$

Nótese que se nombró a los invariantes con los subíndices 0, 1 y 2 para tener una correspondencia con los invariantes del tensor de presiones  $P_0$ ,  $P_1$  y  $P_2$ . En general, los invariantes (A.5), (A.6) y (A.7) tendrán expresiones muy complicadas que dependerán de la base elegida para representar al tensor  $\tilde{\mathbf{G}}$ . Sin embargo, siempre se puede llevar a un tensor, como lo es el tensor de presiones, a su forma diagonal con sus valores propios en la diagonal:

$$\tilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{d}} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}$$

De ésta manera, podemos encontrar los invariantes anteriores de manera más sencilla y directa dando,

$$I_1^d = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (\text{A.8})$$

$$I_2^d = \lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1 \lambda_3 + \lambda_2 \lambda_3 \quad (\text{A.9})$$

$$I_3^d = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \quad (\text{A.10})$$

Los invariantes anteriores son muy útiles pero no los únicos y dependerá de nuestros intereses el que los utilicemos o utilicemos otros en su lugar. Por ejemplos, en cuanto esfuerzos, los invariantes típicos son

$$I_1^e = \frac{1}{3} \text{Tr} \tilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{d}} \quad (\text{A.11})$$

$$I_2^e = \frac{3}{2} \text{Tr} \left[ \tilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{d}} - \frac{1}{3} (\text{Tr} \tilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{d}}) \tilde{\mathbf{I}} \right]^2 \quad (\text{A.12})$$

$$I_3^e = \frac{9}{2} \text{Tr} [\tilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{d}} - I_1^e \tilde{\mathbf{I}}]^3 \quad (\text{A.13})$$

donde ahora, los superíndices de las  $I$  se refieren al término esfuerzos. Después de una larga pero sencilla manipulación de dichos invariantes se puede llegar a las expresiones

$$I_1^e = \frac{1}{3} (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) \quad (\text{A.14})$$

$$I_2^e = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - (\lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1 \lambda_3 + \lambda_2 \lambda_3) \quad (\text{A.15})$$

$$I_3^e = \lambda_1^3 + \lambda_2^3 + \lambda_3^3 + 6\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 - \frac{3}{2} (\lambda_1 \lambda_2^2 + \lambda_1 \lambda_3^2 + \lambda_2 \lambda_3^2 + \lambda_2 \lambda_1^2 + \lambda_3 \lambda_1^2 + \lambda_3 \lambda_2^2) \quad (\text{A.16})$$

Éstos dos conjuntos de invariantes son de gran utilidad para nuestro propósitos y los utilizaremos con frecuencia y a veces unos o a veces otros. Entonces, es conveniente poder relacionar las invariantes de deformaciones y de esfuerzos para calcular unas a partir de las otras. La transformación de (A.8) a (A.14) es directa, dando

$$I_1^e = \frac{1}{3} I_1^d \quad \text{ó} \quad I_1^d = 3I_1^e \quad (\text{A.17})$$

mientras que de (A.9) y (A.15) vemos que

$$I_2^e = \overbrace{\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2}^{\frac{2}{3}I_2^e + 3I_1^{e2}} - I_2^d = \frac{2}{3}I_2^e + 3I_1^{e2} - I_2^d$$

entonces

$$\frac{1}{3}I_2^e = 3I_1^{e2} - I_2^d = \frac{1}{3}I_2^{d2} - I_2^d$$

de modo que tenemos la relaciones

$$I_2^e = I_1^{d2} - 3I_2^d \quad \text{ó} \quad I_2^d = I_1^{e2} - \frac{1}{3}I_2^e \quad (\text{A.18})$$

donde se ha utilizado (A.17)

Ahora, el último término negativo de (A.16) se puede escribir como

$$\begin{aligned} \lambda_1\lambda_2^2 + \lambda_1\lambda_3^2 + \lambda_2\lambda_3^2 + \lambda_2\lambda_1^2 + \lambda_3\lambda_1^2 + \lambda_3\lambda_2^2 &= (\lambda_1\lambda_2 + \lambda_1\lambda_3 + \lambda_2\lambda_3)(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) - 3\lambda_1\lambda_2\lambda_3 \\ &= I_2^d I_1^d - 3I_3^d \end{aligned}$$

que resulta de utilizar (A.8), (A.9) y (A.10). Con esto y de (A.17) y (A.18) tenemos que

$$I_3^e = \frac{2}{9}I_3^e + 2I_1^e I_2^e + 3I_1^{e3} + 6I_3^d - \frac{3}{2}I_2^d I_1^d - 3I_3^d$$

que resolviendo para  $I_3^e$  proporciona

$$I_3^e = I_1^{d3} - \frac{9}{2}I_1^d I_2^d + \frac{27}{2}I_3^d$$

o utilizando las conversiones (A.17) (A.18) obtenemos

$$I_3^d = \frac{2}{27}I_3^e + I_1^{e3} - \frac{1}{3}I_1^e I_2^e$$

entonces

$$I_3^e = I_1^{d3} - \frac{9}{2}I_1^d I_2^d + \frac{27}{2}I_3^d \quad \text{ó} \quad I_3^d = \frac{2}{27}I_3^e + I_1^{e3} - \frac{1}{3}I_1^e I_2^e \quad (\text{A.19})$$

Con esto tenemos la manera de pasar de los invariantes  $I^d$  a los invariantes  $I^e$ , lo cual es muy conveniente como se veremos a continuación.

## A.2. Relación del potencial de Helmholtz con los tensores $\tilde{\mathbf{g}}$ y $\tilde{\mathbf{p}}$

Ahora, supongamos que  $f = f(\tilde{\mathbf{G}})$ , es decir  $f = f(G_0, G_1, G_2)$ , entonces

$$\frac{\partial f}{\partial g_{ij}} = \frac{\partial f}{\partial G_0} \frac{\partial G_0}{\partial g_{ij}} + \frac{\partial f}{\partial G_1} \frac{\partial G_1}{\partial g_{ij}} + \frac{\partial f}{\partial G_2} \frac{\partial G_2}{\partial g_{ij}} \quad (\text{A.20})$$

Primero

$$\frac{\partial G_0}{\partial g_{ij}} = \frac{\partial g_{ll}}{\partial g_{ij}} = \delta_{il} \delta_{jl} = \delta_{ij}, \quad (\text{A.21})$$

por otro lado,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial G_1}{\partial g_{ij}} &= \frac{\partial}{\partial g_{ij}} \left( \frac{1}{2} \epsilon_{rlk} \epsilon_{rmn} g_{lm} g_{kn} \right) \\
&= \frac{1}{2} \epsilon_{rlk} \epsilon_{rmn} \frac{\partial}{\partial g_{ij}} (g_{lm} g_{kn}) \\
&= \frac{1}{2} \epsilon_{rlk} \epsilon_{rmn} \left( \frac{\partial g_{lm}}{\partial g_{ij}} g_{kn} + g_{lm} \frac{\partial g_{kn}}{\partial g_{ij}} \right) \\
&= \frac{1}{2} \epsilon_{rlk} \epsilon_{rmn} (\delta_{il} \delta_{jm} g_{kn} + \delta_{ik} \delta_{jn} g_{lm}) \\
&= \frac{1}{2} (\epsilon_{rlk} \epsilon_{rmn} \delta_{il} \delta_{jm} g_{kn} + \epsilon_{rlk} \epsilon_{rmn} \delta_{ik} \delta_{jn} g_{lm}) \\
&= \frac{1}{2} (\epsilon_{rik} \epsilon_{rjn} g_{kn} + \epsilon_{rli} \epsilon_{rmj} g_{lm}) \\
&= \frac{1}{2} (\epsilon_{rik} \epsilon_{rjn} g_{kn} + (-\epsilon_{ril})(-\epsilon_{rjm}) g_{lm})
\end{aligned}$$

y renombrando índices mudos tenemos

$$\begin{aligned}
\frac{\partial G_1}{\partial g_{ij}} &= \epsilon_{rik} \epsilon_{rjn} g_{kn} \\
&= (\delta_{ij} \delta_{kn} g_{kn} - \delta_{in} \delta_{kj}) g_{kn} \\
&= \delta_{ij} \delta_{kn} g_{kn} - \delta_{ik} \delta_{nj} g_{nk} \\
&= \delta_{ij} g_{kk} - g_{ij} \\
&= \delta_{ij} G_0 - g_{ij}
\end{aligned}$$

de donde obtenemos la ecuación

$$\frac{\partial G_1}{\partial g_{ij}} = \delta_{ij} G_0 - g_{ij} \tag{A.22}$$

Para  $G_2$  tenemos

$$\begin{aligned}
\frac{\partial G_2}{\partial g_{ij}} &= \frac{\partial}{\partial g_{ij}} \left( \frac{1}{6} \epsilon_{pqr} \epsilon_{lmn} g_{pl} g_{qm} g_{rn} \right) \\
&= \frac{1}{6} \epsilon_{pqr} \epsilon_{lmn} \frac{\partial}{\partial g_{ij}} (g_{pl} g_{qm} g_{rn}) \\
&= \frac{1}{6} \epsilon_{pqr} \epsilon_{lmn} \left( g_{qm} g_{rn} \frac{\partial g_{pl}}{\partial g_{ij}} + g_{pl} g_{rn} \frac{\partial g_{qm}}{\partial g_{ij}} + g_{pl} g_{qm} \frac{\partial g_{rn}}{\partial g_{ij}} \right) \\
&= \frac{1}{6} \epsilon_{pqr} \epsilon_{lmn} (g_{qm} g_{rn} \delta_{ip} \delta_{jl} + g_{pl} g_{rn} \delta_{iq} \delta_{jm} + g_{pl} g_{qm} \delta_{ir} \delta_{jn}) \\
&= \frac{1}{6} (\epsilon_{iqr} \epsilon_{jmn} g_{qm} g_{rn} + \epsilon_{pir} \epsilon_{ljn} g_{pl} g_{rn} + \epsilon_{pqi} \epsilon_{lmj} g_{pl} g_{qm})
\end{aligned}$$

Como los índices son mudos, podemos hacer  $p \rightarrow i$ ,  $i \rightarrow q$ ,  $l \rightarrow j$  y  $j \rightarrow m$  para el segundo sumando y  $p \rightarrow i$ ,  $i \rightarrow r$ ,  $l \rightarrow j$  y  $j \rightarrow n$  para el tercer sumando. Así tendremos que

$$\begin{aligned}\frac{\partial G_2}{\partial g_{ij}} &= \frac{1}{6} (\epsilon_{iqr} \epsilon_{jmn} g_{qm} g_{rn} + \epsilon_{iqr} \epsilon_{jmn} g_{qm} g_{rn} + \epsilon_{iqr} \epsilon_{jmn} g_{qm} g_{rn}) \\ &= \frac{1}{6} (3 \epsilon_{iqr} \epsilon_{jmn} g_{qm} g_{rn}) = \frac{1}{2} \epsilon_{iqr} \epsilon_{jmn} g_{qm} g_{rn}\end{aligned}\quad (\text{A.23})$$

Si ahora definimos

$$C_{ij} = \frac{1}{2} \epsilon_{ikl} \epsilon_{jmn} g_{qm} g_{kn} \quad (\text{A.24})$$

entonces

$$\frac{\partial G_2}{\partial g_{ij}} = C_{ij} \quad (\text{A.25})$$

y notemos que  $G_1 = C_{ii}$ . También es importante notar que

$$C_{ij} g_{ik} = G_2 \delta_{kj} \quad (\text{A.26})$$

De aquí tenemos que

$$\frac{\partial f}{\partial g_{ij}} = \frac{\partial f}{\partial G_0} \delta_{ij} + \frac{\partial f}{\partial G_1} (\delta_{ij} G_0 - g_{ij}) + \frac{\partial f}{\partial G_2} C_{ij} \quad (\text{A.27})$$

Ahora, nosotros sabemos que

$$\mathbf{g} = f(\tilde{\mathbf{G}}) + g_{ij} \mathbf{p}_{ij} \quad \text{con} \quad \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial g_{ij}} = 0 \quad (\text{A.28})$$

por lo tanto

$$\frac{\partial f}{\partial g_{ij}} + \mathbf{p}_{ij} = 0 \quad (\text{A.29})$$

por lo que

$$\frac{\partial f}{\partial G_0} \delta_{ij} + \frac{\partial f}{\partial G_1} (\delta_{ij} G_0 - g_{ij}) + \frac{\partial f}{\partial G_2} C_{ij} + \mathbf{p}_{ij} = 0 \quad (\text{A.30})$$

pero para  $i = j$  tendremos (haciendo  $\mathbf{p}_{ii} = P_0$  y notando que  $\delta_{ii} = 3$ )

$$3 \frac{\partial f}{\partial G_0} + \frac{\partial f}{\partial G_1} (3G_0 - \overbrace{g_{ii}}^{G_0}) + \frac{\partial f}{\partial G_2} \overbrace{C_{ii}}^{G_1} + P_0 = 0 \quad (\text{A.31})$$

$$3 \frac{\partial f}{\partial G_0} + 2G_0 \frac{\partial f}{\partial G_1} + G_1 \frac{\partial f}{\partial G_2} + P_0 = 0 \quad (\text{A.32})$$

Ahora, para  $\tilde{\mathbf{P}}$  tendremos los mismos invariantes que denotaremos  $P_0$ ,  $P_1$  y  $P_2$ . De A.32 obtenemos la relación directa

$$P_0 = -3 \frac{\partial f}{\partial G_0} - 2G_0 \frac{\partial f}{\partial G_1} - G_1 \frac{\partial f}{\partial G_2} \quad (\text{A.33})$$

mientras que para  $P_1$  tenemos

$$\begin{aligned}
P_1 &= \frac{1}{2} \varepsilon_{ilk} \varepsilon_{imn} p_{lm} p_{kn} \\
&= \frac{1}{2} \varepsilon_{ilk} \varepsilon_{imn} \left[ -\delta_{lm} \frac{\partial f}{\partial G_0} - (\delta_{lm} G_0 - g_{lm}) \frac{\partial f}{\partial G_1} - C_{lm} \frac{\partial f}{\partial G_2} \right] \times \\
&\quad \left[ -\delta_{kn} \frac{\partial f}{\partial G_0} - (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) \frac{\partial f}{\partial G_1} - C_{kn} \frac{\partial f}{\partial G_2} \right] \\
&= \frac{1}{2} \varepsilon_{ilk} \varepsilon_{imn} \left[ \delta_{lm} \frac{\partial f}{\partial G_0} + (\delta_{lm} G_0 - g_{lm}) \frac{\partial f}{\partial G_1} + C_{lm} \frac{\partial f}{\partial G_2} \right] \times \\
&\quad \left[ \delta_{kn} \frac{\partial f}{\partial G_0} + (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) \frac{\partial f}{\partial G_1} + C_{kn} \frac{\partial f}{\partial G_2} \right] \\
&= \frac{1}{2} \varepsilon_{ilk} \varepsilon_{imn} \left[ \delta_{lm} \delta_{kn} \left( \frac{\partial f}{\partial G_0} \right)^2 + (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) \delta_{lm} \frac{\partial f}{\partial G_0} \frac{\partial f}{\partial G_1} + \delta_{lm} C_{kn} \frac{\partial f}{\partial G_0} \frac{\partial f}{\partial G_2} \right. \\
&\quad + (\delta_{lm} G_0 - g_{lm}) \delta_{kn} \frac{\partial f}{\partial G_0} \frac{\partial f}{\partial G_1} + (\delta_{lm} G_0 - g_{lm}) (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) \left( \frac{\partial f}{\partial G_1} \right)^2 \\
&\quad + (\delta_{lm} G_0 - g_{lm}) C_{kn} \frac{\partial f}{\partial G_1} \frac{\partial f}{\partial G_2} + \delta_{kn} C_{lm} \frac{\partial f}{\partial G_0} \frac{\partial f}{\partial G_2} + (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) C_{lm} \frac{\partial f}{\partial G_1} \frac{\partial f}{\partial G_2} \\
&\quad \left. + C_{lm} C_{kn} \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^2 \right] \\
&= \frac{1}{2} \varepsilon_{ilk} \varepsilon_{imn} \left[ \overbrace{\delta_{lm} \delta_{kn}}^1 \left( \frac{\partial f}{\partial G_0} \right)^2 + \overbrace{(\delta_{lm} G_0 - g_{lm}) (\delta_{kn} G_0 - g_{kn})}^2 \left( \frac{\partial f}{\partial G_1} \right)^2 \right. \\
&\quad + \overbrace{C_{lm} C_{kn}}^3 \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^2 + \overbrace{[(\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) \delta_{lm} + (\delta_{lm} G_0 - g_{lm}) \delta_{kn}]}^4 \frac{\partial f}{\partial G_0} \frac{\partial f}{\partial G_1} \\
&\quad \left. + \overbrace{(\delta_{lm} C_{kn} + \delta_{kn} C_{lm})}^5 \frac{\partial f}{\partial G_0} \frac{\partial f}{\partial G_2} + \overbrace{[(\delta_{lm} G_0 - g_{lm}) C_{kn} + (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) C_{lm}]}^6 \frac{\partial f}{\partial G_1} \frac{\partial f}{\partial G_2} \right]
\end{aligned}$$

Para simplificar la expresión anterior, trataremos término a término indicado por su número y con el factor  $\frac{1}{2} \varepsilon_{ilk} \varepsilon_{imn}$ .

El sumando (1) es

$$\frac{1}{2} \varepsilon_{ilk} \varepsilon_{imn} \delta_{lm} \delta_{kn} = \frac{1}{2} \varepsilon_{imk} \varepsilon_{imn} \delta_{kn} = \frac{1}{2} \varepsilon_{imn} \varepsilon_{imn} = \frac{1}{2} (\delta_{mm} \delta_{nn} - \delta_{mn} \delta_{nm})$$

pero

$$\delta_{mm} \delta_{nn} = (\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33}) \delta_{nn} = 3(\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33}) = 3 \cdot 3 = 9$$

y

$$\delta_{mn} \delta_{nm} = \delta_{11} \delta_{11} + \delta_{12} \delta_{21} + \delta_{13} \delta_{31} + \delta_{21} \delta_{12} + \delta_{22} \delta_{22} + \delta_{23} \delta_{32} + \delta_{31} \delta_{13} + \delta_{32} \delta_{23} + \delta_{33} \delta_{33} = 3$$

y juntando resultados tenemos que

$$\frac{1}{2} \varepsilon_{ilk} \varepsilon_{imn} \delta_{lm} \delta_{kn} = 3 \quad (\text{A.34})$$

Ahora, el segundo sumando (2) es

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \varepsilon_{ilk} \varepsilon_{imn} (\delta_{lm} G_0 - g_{lm}) (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) \\ = \frac{1}{2} \varepsilon_{ilk} \varepsilon_{imn} [\delta_{lm} \delta_{kn} G_0^2 - \delta_{lm} g_{kn} G_0 - \delta_{kn} g_{lm} G_0 - g_{lm} g_{kn}] \end{aligned}$$

pero el primer sumando ya lo habíamos calculado y vale 3, por lo tanto

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \varepsilon_{ilk} \varepsilon_{imn} (\delta_{lm} G_0 - g_{lm}) (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) \\ = 3G_0^2 - \left[ \frac{1}{2} \varepsilon_{ilk} \varepsilon_{imn} \delta_{lm} g_{kn} + \frac{1}{2} \varepsilon_{ilk} \varepsilon_{imn} \delta_{kn} g_{lm} \right] G_0 + G_1 \\ = 3G_0^2 - \left[ \frac{1}{2} \varepsilon_{imk} \varepsilon_{imn} g_{kn} + \frac{1}{2} \varepsilon_{iln} \varepsilon_{imn} g_{lm} \right] G_0 + G_1 \\ = 3G_0^2 - \left[ \frac{1}{2} \varepsilon_{imk} \varepsilon_{imn} g_{kn} + \frac{1}{2} \varepsilon_{inl} \varepsilon_{imn} g_{lm} \right] G_0 + G_1 \end{aligned}$$

Ahora, permutando índices en el segundo sumando y renombrando índices mudos ( $l \rightarrow k$ ,  $m \rightarrow n$  y  $n \rightarrow m$ ) obtenemos

$$\begin{aligned} &= 3G_0^2 - \left[ \frac{1}{2} \varepsilon_{imk} \varepsilon_{imn} g_{kn} + \frac{1}{2} \varepsilon_{imk} \varepsilon_{imn} g_{kn} \right] G_0 + G_1 \\ &= 3G_0^2 - \varepsilon_{imk} \varepsilon_{imn} g_{kn} G_0 + G_1 \\ &= 3G_0^2 - (\delta_{mm} \delta_{kn} - \delta_{mn} \delta_{km}) g_{kn} G_0 + G_1 \\ &= 3G_0^2 - (3G_0 - G_0) G_0 + G_1 \end{aligned}$$

Donde utilizamos que

$$\delta_{mm} \delta_{kn} g_{kn} = 3\delta_{kn} g_{kn} = 3g_{nn} = 3G_0$$

y por otro lado

$$\delta_{mm} \delta_{km} g_{kn} = \delta_{kn} g_{kn} = g_{kk} = G_0$$

Finalmente, la relación buscada es

$$\frac{1}{2} \varepsilon_{ilk} \varepsilon_{imn} (\delta_{lm} G_0 - g_{lm}) (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) = G_0^2 + G_1 \quad (\text{A.35})$$

El sumando (3) es

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \varepsilon_{ilk} \varepsilon_{imn} C_{lm} C_{kn} &= \\ &= \frac{1}{2} \varepsilon_{ilk} \varepsilon_{imn} \varepsilon_{lpq} \varepsilon_{mrs} \varepsilon_{ktu} \varepsilon_{nvw} g_{pr} g_{qs} g_{tv} g_{uw} \end{aligned}$$

que al sustituir A.24 queda

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2}\varepsilon_{ilk}\varepsilon_{imn}C_{lm}C_{kn} &= \\
&= \frac{1}{2^3}\varepsilon_{ilk}\varepsilon_{imn}\varepsilon_{lop}\varepsilon_{mqr}\varepsilon_{kst}\varepsilon_{nuv}g_{oq}g_{pr}g_{su}g_{tv} \\
&= \frac{1}{2^3}\varepsilon_{lki}\varepsilon_{mni}\varepsilon_{lop}\varepsilon_{mqr}\varepsilon_{kst}\varepsilon_{nuv}g_{oq}g_{pr}g_{su}g_{tv} \\
&= \frac{1}{2^3}\varepsilon_{lop}\varepsilon_{lki}\varepsilon_{mqr}\varepsilon_{mni}\varepsilon_{kst}\varepsilon_{nuv}g_{oq}g_{pr}g_{su}g_{tv} \\
&= \frac{1}{2^3}(\delta_{ok}\delta_{pi} - \delta_{oi}\delta_{pk})(\delta_{qn}\delta_{ri} - \delta_{qi}\delta_{rn})\varepsilon_{kst}\varepsilon_{nuv}g_{oq}g_{pr}g_{su}g_{tv} \\
&= \frac{1}{2^3}(\delta_{ok}\delta_{pi} - \delta_{oi}\delta_{pk})\varepsilon_{kst}\varepsilon_{nuv}(g_{on}g_{pi}g_{su}g_{tv} - g_{oi}g_{pn}g_{su}g_{tv}) \\
&= \frac{1}{2^3}\varepsilon_{kst}\varepsilon_{nuv}(\delta_{ok}\delta_{pi}(g_{on}g_{pi}g_{su}g_{tv} - g_{oi}g_{pn}g_{su}g_{tv}) \\
&\quad - \delta_{oi}\delta_{pk}(g_{on}g_{pi}g_{su}g_{tv} - g_{oi}g_{pn}g_{su}g_{tv})) \\
&= \frac{1}{2^3}\varepsilon_{kst}\varepsilon_{nuv}(g_{kn}g_{ii}g_{su}g_{tv} - g_{ki}g_{in}g_{su}g_{tv} \\
&\quad - (g_{in}g_{ki}g_{su}g_{tv} - g_{ii}g_{kn}g_{su}g_{tv})) \\
&= \frac{1}{2^3}\varepsilon_{kst}\varepsilon_{nuv}(2\overbrace{g_{ii}}^{G_0}g_{kn}g_{su}g_{tv} - 2g_{su}g_{tv}g_{ki}g_{in}) \\
&= \frac{1}{2^3}(2G_0\overbrace{\varepsilon_{kst}\varepsilon_{nuv}g_{kn}g_{su}g_{tv}}^{6G_2} - 2\overbrace{\varepsilon_{kst}\varepsilon_{nuv}g_{su}g_{tv}g_{ki}g_{in}}^{2C_{kn}}) \\
&= \frac{1}{2^3}(12G_0G_2 - 4\overbrace{C_{kn}g_{ki}g_{in}}^{G_2\delta_{ni}}) \\
&= \frac{1}{2^3}(12G_0G_2 - 4G_2\overbrace{g_{ii}}^{G_0}) \\
&= \frac{1}{2^3}(12G_0G_2 - 4G_0G_2) \\
&= \frac{1}{2^3}(8G_0G_2) \\
&= G_0G_2
\end{aligned}$$

donde se ha utilizado A.26.

Entonces, para el sumando (3) tenemos

$$\frac{1}{2}\varepsilon_{ilk}\varepsilon_{imn}C_{lm}C_{kn} = G_0G_2 \quad (\text{A.36})$$



Para el sumando (4)

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2}\varepsilon_{ilk}\varepsilon_{imn}[(\delta_{kn}G_0 - g_{kn})\delta_{lm} + (\delta_{lm}G_0 - g_{lm})\delta_{kn}] &= \\
&= \frac{1}{2}[\varepsilon_{ilk}\varepsilon_{imn}(\delta_{kn}G_0 - g_{kn})\delta_{lm} + \varepsilon_{ilk}\varepsilon_{imn}(\delta_{lm}G_0 - g_{lm})\delta_{kn}] \\
&= \frac{1}{2}[\varepsilon_{imk}\varepsilon_{imn}(\delta_{kn}G_0 - g_{kn}) + \varepsilon_{iln}\varepsilon_{imn}(\delta_{lm}G_0 - g_{lm})] \\
&= \frac{1}{2}[\varepsilon_{imk}\varepsilon_{imn}(\delta_{kn}G_0 - g_{kn}) + \varepsilon_{iln}\varepsilon_{imn}(\delta_{lm}G_0 - g_{lm})] \\
&= \frac{1}{2}[2\varepsilon_{imn}\varepsilon_{imn}G_0 - \varepsilon_{imk}\varepsilon_{imn}g_{kn} - \varepsilon_{iln}\varepsilon_{imn}g_{lm}] \\
&= \frac{1}{2}[2(\overbrace{\delta_{mm}\delta_{nn}}^{=9} - \overbrace{\delta_{mn}\delta_{nm}}^{=3})G_0 - (\delta_{mm}\delta_{kn} - \delta_{mn}\delta_{km})g_{kn} - (\delta_{lm}\delta_{nn} - \delta_{ln}\delta_{nm})g_{lm}] \\
&= \frac{1}{2}[2 \cdot 6G_0 - \overbrace{\delta_{mm}g_{nn}}^{=3} + \overbrace{\delta_{mn}g_{mn}}^{G_0} - \overbrace{\delta_{nn}g_{mm}}^{=3} + \overbrace{\delta_{nm}g_{nm}}^{G_0}] \\
&= \frac{1}{2}[12G_0 - 6G_0 + 2G_0] \\
&= 4G_0
\end{aligned}$$

entonces

$$\frac{1}{2}\varepsilon_{ilk}\varepsilon_{imn}[(\delta_{kn}G_0 - g_{kn})\delta_{lm} + (\delta_{lm}G_0 - g_{lm})\delta_{kn}] = 4G_0 \quad (\text{A.37})$$

El sumando (5) es

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2}\varepsilon_{ilk}\varepsilon_{imn}(\delta_{lm}C_{kn} + \delta_{kn}C_{lm}) &= \frac{1}{2}[\varepsilon_{imk}\varepsilon_{imn}C_{kn} + \varepsilon_{iln}\varepsilon_{imn}C_{lm}] \\
&= \frac{1}{2}[(\delta_{mm}\delta_{kn} - \delta_{mn}\delta_{km})C_{kn} + (\delta_{lm}\delta_{nn} - \delta_{ln}\delta_{nm})C_{lm}] \\
&= \frac{1}{2}[\delta_{mm}C_{nn} - \delta_{mn}C_{mn} + \delta_{nn}C_{mm} - \delta_{nm}C_{nm}] \\
&= \frac{1}{2}(3C_{nn} - C_{nn} + 3C_{mm} - C_{mm}) \\
&= \frac{1}{2}(4 \overbrace{C_{ii}}^{G_1}) \\
&= 2G_1
\end{aligned}$$

, dando

$$\frac{1}{2}\varepsilon_{ilk}\varepsilon_{imn}(\delta_{lm}C_{kn} + \delta_{kn}C_{lm}) = 2G_1 \quad (\text{A.38})$$

Para el sumando (6) tenemos

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \varepsilon_{ilk} \varepsilon_{imn} [(\delta_{lm} G_0 - g_{lm}) C_{kn} + (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) C_{lm}] \\
&= \frac{1}{2} [\varepsilon_{imk} \varepsilon_{imn} G_0 C_{kn} - \varepsilon_{ilk} \varepsilon_{imn} g_{lm} C_{kn} + \varepsilon_{iln} \varepsilon_{imn} G_0 C_{lm} - \varepsilon_{ilk} \varepsilon_{imn} g_{kn} C_{lm}] \\
&= \frac{1}{2} [(\delta_{mm} \delta_{kn} - \delta_{mn} \delta_{km}) G_0 C_{kn} - (\delta_{lm} \delta_{kn} - \delta_{ln} \delta_{km}) g_{lm} C_{kn} \\
&\quad + (\delta_{lm} \delta_{nn} - \delta_{ln} \delta_{nm}) G_0 C_{lm} - (\delta_{lm} \delta_{kn} - \delta_{ln} \delta_{km}) g_{kn} C_{lm}] \\
&= \frac{1}{2} [\underbrace{\delta_{mm} G_0 C_{nn}}_{3G_0 G_1} - \underbrace{\delta_{mn} G_0 C_{mn}}_{G_0 G_1} - \underbrace{\delta_{lm} g_{lm} C_{nn}}_{g_{mn} C_{nn} = G_0 G_1} + \delta_{ln} g_{lm} C_{mn} \\
&\quad + \underbrace{\delta_{nn} G_0 C_{mm}}_{3G_0 G_1} - \underbrace{\delta_{nm} G_0 C_{nm}}_{G_0 G_1} - \underbrace{\delta_{kn} g_{kn} C_{mm}}_{g_{nn} C_{mm} = G_0 G_1} + \delta_{km} g_{kn} C_{nm}] \\
&= \frac{1}{2} [2G_0 G_1 + g_{nm} C_{mn} + \underbrace{g_{mn} C_{nm}}_{n \leftrightarrow m}] \\
&= \frac{1}{2} [2G_0 G_1 + 2 \underbrace{g_{nm} C_{mn}}_{3G_2}] \\
&= G_0 G_1 + 3G_2
\end{aligned}$$

quedando este sumando como

$$\frac{1}{2} \varepsilon_{ilk} \varepsilon_{imn} [(\delta_{lm} G_0 - g_{lm}) C_{kn} + (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) C_{lm}] = G_0 G_1 + 3G_2 \quad (\text{A.39})$$

Finalmente, la expresión para  $P_1$  queda

$$\begin{aligned}
P_1 = 3 \left( \frac{\partial f}{\partial G_0} \right)^2 + (G_0^2 + G_1) \left( \frac{\partial f}{\partial G_1} \right)^2 + G_0 G_2 \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^2 \\
+ 4G_0 \frac{\partial f}{\partial G_0} \frac{\partial f}{\partial G_1} + 2G_1 \frac{\partial f}{\partial G_0} \frac{\partial f}{\partial G_2} + (G_0 G_1 + 3G_2) \frac{\partial f}{\partial G_1} \frac{\partial f}{\partial G_2} \quad (\text{A.40})
\end{aligned}$$

Para el tercer invariante  $P_2$  tendremos

$$\begin{aligned}
P_2 &= \frac{1}{6} \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{lmn} p_{il} p_{jm} p_{kn} \\
&= \frac{1}{6} \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{lmn} \left[ -\frac{\partial f}{\partial G_0} \delta_{il} - \frac{\partial f}{\partial G_1} (\delta_{il} G_0 - g_{il}) - \frac{\partial f}{\partial G_2} C_{il} \right] \times \\
&\quad \left[ -\frac{\partial f}{\partial G_0} \delta_{jm} - \frac{\partial f}{\partial G_1} (\delta_{jm} G_0 - g_{jm}) - \frac{\partial f}{\partial G_2} C_{jm} \right] \times \\
&\quad \left[ -\frac{\partial f}{\partial G_0} \delta_{kn} - \frac{\partial f}{\partial G_1} (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) - \frac{\partial f}{\partial G_2} C_{kn} \right] \\
&= \frac{1}{6} \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{lmn} \left[ \delta_{il} \delta_{jm} \left( \frac{\partial f}{\partial G_0} \right)^2 + (\delta_{il} G_0 - g_{il}) (\delta_{jm} G_0 - g_{jm}) \left( \frac{\partial f}{\partial G_1} \right)^2 + C_{il} C_{jm} \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^2 \right. \\
&\quad + [(\delta_{jm} G_0 - g_{jm}) \delta_{il} + (\delta_{il} G_0 - g_{il}) \delta_{jm}] \frac{\partial f}{\partial G_0} \frac{\partial f}{\partial G_1} + (\delta_{il} C_{jm} + \delta_{jm} C_{il}) \frac{\partial f}{\partial G_0} \frac{\partial f}{\partial G_2} \\
&\quad + [(\delta_{il} G_0 - g_{il}) C_{jm} + (\delta_{jm} G_0 - g_{jm}) C_{il}] \frac{\partial f}{\partial G_1} \frac{\partial f}{\partial G_2} \left. \right] \times \\
&\quad \left[ -\frac{\partial f}{\partial G_0} \delta_{kn} - \frac{\partial f}{\partial G_1} (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) - \frac{\partial f}{\partial G_2} C_{kn} \right] \\
&= \frac{1}{6} \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{lmn} \left[ -\delta_{il} \delta_{jm} \delta_{kn} \left( \frac{\partial f}{\partial G_0} \right)^3 - (\delta_{il} G_0 - g_{il}) (\delta_{jm} G_0 - g_{jm}) (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) \left( \frac{\partial f}{\partial G_1} \right)^3 \right. \\
&\quad - C_{il} C_{jm} C_{kn} \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^3 \\
&\quad - [(\delta_{jm} G_0 - g_{jm}) \delta_{il} \delta_{kn} + (\delta_{il} G_0 - g_{il}) \delta_{jm} \delta_{kn} + (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) \delta_{il} \delta_{jm}] \left( \frac{\partial f}{\partial G_0} \right)^2 \frac{\partial f}{\partial G_1} \\
&\quad - [\delta_{il} \delta_{kn} C_{jm} + \delta_{jm} \delta_{kn} C_{il} + \delta_{il} \delta_{jm} C_{kn}] \left( \frac{\partial f}{\partial G_0} \right)^2 \frac{\partial f}{\partial G_2} \\
&\quad - [(\delta_{il} G_0 - g_{il}) (\delta_{jm} G_0 - g_{jm}) \delta_{kn} + (\delta_{jm} G_0 - g_{jm}) (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) \delta_{il} \\
&\quad + (\delta_{il} G_0 - g_{il}) (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) \delta_{jm}] \frac{\partial f}{\partial G_0} \left( \frac{\partial f}{\partial G_1} \right)^2 \\
&\quad - [(\delta_{il} G_0 - g_{il}) \delta_{kn} C_{jm} + (\delta_{jm} G_0 - g_{jm}) \delta_{kn} C_{il} + (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) \delta_{il} C_{jm} \\
&\quad + (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) \delta_{jm} C_{il} + (\delta_{jm} G_0 - g_{jm}) \delta_{il} C_{kn} + (\delta_{il} G_0 - g_{il}) \delta_{jm} C_{kn}] \frac{\partial f}{\partial G_0} \frac{\partial f}{\partial G_1} \frac{\partial f}{\partial G_2} \\
&\quad - [\delta_{kn} C_{il} C_{jm} + \delta_{il} C_{jm} C_{kn} + \delta_{jm} C_{il} C_{kn}] \frac{\partial f}{\partial G_0} \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^2 \\
&\quad [(\delta_{il} G_0 - g_{il}) (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) C_{jm} + (\delta_{jm} G_0 - g_{jm}) (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) C_{il} \\
&\quad + (\delta_{il} G_0 - g_{il}) (\delta_{jm} G_0 - g_{jm}) C_{kn}] \left( \frac{\partial f}{\partial G_1} \right)^2 \frac{\partial f}{\partial G_2} \\
&\quad \left. - [(\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) C_{il} C_{jm} + (\delta_{il} G_0 - g_{il}) C_{jm} C_{kn} + (\delta_{jm} G_0 - g_{jm}) C_{il} C_{kn}] \frac{\partial f}{\partial G_1} \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^2 \right]
\end{aligned}$$

Ahora, notemos que, por ejemplo, el sumando

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn} [\delta_{kn}C_{il}C_{jm} + \delta_{il}C_{jm}C_{kn} + \delta_{jm}C_{il}C_{kn}] \frac{\partial f}{\partial G_0} \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^2 = \\ = [\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}\delta_{kn}C_{il}C_{jm} + \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}\delta_{il}C_{jm}C_{kn} + \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}\delta_{jm}C_{il}C_{kn}] \frac{\partial f}{\partial G_0} \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^2 \\ = [\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}C_{il}C_{jm}\delta_{kn} + \varepsilon_{jki}\varepsilon_{mnl}C_{jm}C_{kn}\delta_{il} + \varepsilon_{kij}\varepsilon_{nlm}C_{kn}C_{il}\delta_{jm}] \frac{\partial f}{\partial G_0} \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^2 \end{aligned}$$

y como los índices son mudos podemos hacer, en el segundo sumando,  $j \rightarrow i$ ,  $k \rightarrow j$ ,  $i \rightarrow k$ ,  $m \rightarrow l$ ,  $n \rightarrow m$ ,  $l \rightarrow n$ , mientras que para el tercer sumando hacemos  $k \rightarrow i$ ,  $i \rightarrow j$ ,  $j \rightarrow k$ ,  $n \rightarrow l$ ,  $l \rightarrow m$ ,  $m \rightarrow n$  para obtener términos iguales, de modo que

$$\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn} [\delta_{kn}C_{il}C_{jm} + \delta_{il}C_{jm}C_{kn} + \delta_{jm}C_{il}C_{kn}] \frac{\partial f}{\partial G_0} \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^2 = 3\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}C_{il}C_{jm}\delta_{kn} \frac{\partial f}{\partial G_0} \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^2$$

Ahora, cada sumando tiene términos similares al anterior que, siguiendo el procedimiento anterior, podemos notar que son iguales y finalmente podemos escribir

$$\begin{aligned} P_2 = -\frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn} \left[ \overbrace{\delta_{il}\delta_{jm}\delta_{kn}}^1 \left( \frac{\partial f}{\partial G_0} \right)^3 + \overbrace{(\delta_{il}G_0 - g_{il})(\delta_{jm}G_0 - g_{jm})(\delta_{kn}G_0 - g_{kn})}^2 \left( \frac{\partial f}{\partial G_1} \right)^3 \right. \\ \left. + \overbrace{C_{il}C_{jm}C_{kn}}^3 \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^3 + 3\overbrace{\delta_{il}(\delta_{jm}G_0 - g_{jm})(\delta_{kn}G_0 - g_{kn})}^4 \frac{\partial f}{\partial G_0} \left( \frac{\partial f}{\partial G_1} \right)^2 \right. \\ \left. + 3\overbrace{\delta_{il}C_{jm}C_{kn}}^5 \frac{\partial f}{\partial G_0} \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^2 + 6\overbrace{\delta_{il}(\delta_{kn}G_0 - g_{kn})C_{jm}}^6 \frac{\partial f}{\partial G_0} \frac{\partial f}{\partial G_1} \frac{\partial f}{\partial G_2} \right. \\ \left. + 3\overbrace{\delta_{il}\delta_{kn}C_{jm}}^7 \left( \frac{\partial f}{\partial G_0} \right)^2 \frac{\partial f}{\partial G_2} + 3\overbrace{\delta_{il}\delta_{kn}(\delta_{jm}G_0 - g_{jm})}^8 \left( \frac{\partial f}{\partial G_0} \right)^2 \frac{\partial f}{\partial G_1} \right. \\ \left. + 3\overbrace{(\delta_{il}G_0 - g_{il})(\delta_{jm}G_0 - g_{jm})C_{kn}}^9 \left( \frac{\partial f}{\partial G_1} \right)^2 \frac{\partial f}{\partial G_2} + 3\overbrace{(\delta_{il}G_0 - g_{il})C_{jm}C_{kn}}^{10} \frac{\partial f}{\partial G_1} \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

Como antes, analicemos cada término indicado numerado con el respectivo factor  $\frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}$ .  
Sumando 1

$$\frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}\delta_{il}\delta_{jm}\delta_{kn} = \frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ijk} = \frac{1}{6}(\overbrace{\delta_{jj}\delta_{kk}}^{=9} - \overbrace{\delta_{jk}\delta_{kj}}^{=3}) = 1$$

Es decir

$$\frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}\delta_{il}\delta_{jm}\delta_{kn} = 1 \quad (\text{A.41})$$

Sumando 2

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{6} \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{lmn} (\delta_{il} G_0 - g_{il}) (\delta_{jm} G_0 - g_{jm}) (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) \\
&= \frac{1}{6} \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{lmn} (\delta_{il} \delta_{jm} G_0^2 - \delta_{il} G_0 g_{jm} - \delta_{jm} G_0 g_{il} + g_{il} g_{jm}) (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) \\
&= \frac{1}{6} \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{lmn} [\delta_{il} \delta_{jm} \delta_{kn} G_0^3 - \delta_{il} \delta_{jm} G_0^2 g_{kn} - \delta_{il} \delta_{kn} G_0^2 g_{jm} + \delta_{il} G_0 g_{jm} g_{kn} \\
&\quad - \delta_{jm} \delta_{kn} G_0^2 g_{il} + \delta_{jm} G_0 g_{il} g_{kn} + \delta_{kn} G_0 g_{il} g_{jm} - g_{il} g_{jm} g_{kn}] \\
&= \frac{1}{6} \left[ \overbrace{\varepsilon_{ijk} \varepsilon_{ijk}}^{=6} G_0^3 - \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{ijn} g_{kn} G_0^2 - \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{imk} g_{jm} G_0^2 + \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{imn} g_{jm} g_{kn} G_0 \right. \\
&\quad \left. - \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{ljk} g_{il} G_0^2 + \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{ljn} g_{il} g_{kn} G_0 + \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{lmk} g_{il} g_{jm} G_0 - \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{lmn} g_{il} g_{jm} g_{kn} \right] \tag{A.42}
\end{aligned}$$

Ahora, como antes, podemos rotar índices mudos para encontrar que hay varios términos iguales. Identificándolos llegamos a

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{6} [6G_0^3 - 3\varepsilon_{ijk} \varepsilon_{ijn} g_{kn} G_0^2 + 3\varepsilon_{ijk} \varepsilon_{imn} g_{jm} g_{kn} G_0 - \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{lmn} g_{il} g_{jm} g_{kn}] \\
&= \frac{1}{6} \left[ 6G_0^3 - 3(\overbrace{\delta_{jj}}^{=3} \delta_{kn} - \delta_{jn} \delta_{kj}) g_{kn} G_0^2 + 3\overbrace{\varepsilon_{ijk} \varepsilon_{imn} g_{jm} g_{kn}}^{=2G_1} G_0 - \overbrace{\varepsilon_{ijk} \varepsilon_{lmn} g_{il} g_{jm} g_{kn}}^{=6G_2} \right] \\
&= \frac{1}{6} \left[ 6G_0^3 - 3(3\overbrace{g_{kk}}^{=G_0} G_0^2 - \overbrace{g_{kk}}^{=G_0} G_0^2) + 6G_0 G_1 + 6G_2 \right] \\
&= \cancel{G_0^3} - \cancel{G_0^3} + G_0 G_1 - G_2 \\
&= G_0 G_1 - G_2
\end{aligned}$$

Así tendremos

$$\frac{1}{6} \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{lmn} (\delta_{il} G_0 - g_{il}) (\delta_{jm} G_0 - g_{jm}) (\delta_{kn} G_0 - g_{kn}) = G_2 + G_0 G_1 \tag{A.43}$$

Sumando 3

$$\begin{aligned}
\frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}C_{il}C_{jm}C_{kn} &= \frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}\frac{1}{2}\varepsilon_{iop}\varepsilon_{lqr}g_{oq}g_{pr}\frac{1}{2}\varepsilon_{jst}\varepsilon_{muv}g_{su}g_{tv}C_{kn} \\
&= \frac{1}{4}\cdot\frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{iop}\varepsilon_{lmn}\varepsilon_{lqr}\varepsilon_{jst}\varepsilon_{muv}g_{oq}g_{pr}g_{su}g_{tv}C_{kn} \\
&= \frac{1}{4}\cdot\frac{1}{6}(\delta_{jo}\delta_{kp}-\delta_{jp}\delta_{ko})(\delta_{mq}\delta_{nr}-\delta_{mr}\delta_{nq})\varepsilon_{jst}\varepsilon_{muv}g_{oq}g_{pr}g_{su}g_{tv}C_{kn} \\
&= \frac{1}{4}\cdot\frac{1}{6}(\delta_{jo}\delta_{kp}\delta_{mq}\delta_{nr}-\delta_{jo}\delta_{kp}\delta_{mr}\delta_{nq}-\delta_{jp}\delta_{ko}\delta_{mq}\delta_{nr}+\delta_{jp}\delta_{ko}\delta_{mr}\delta_{nq})\times \\
&\quad \varepsilon_{jst}\varepsilon_{muv}g_{oq}g_{pr}g_{su}g_{tv}C_{kn} \\
&= \frac{1}{4}\cdot\frac{1}{6}(\delta_{jo}\delta_{kp}\delta_{mq}\delta_{nr}-\delta_{jo}\delta_{kp}\delta_{mr}\delta_{nq}-\delta_{jp}\delta_{ko}\delta_{mq}\delta_{nr}+\delta_{jp}\delta_{ko}\delta_{mr}\delta_{nq})\times \\
&\quad \varepsilon_{jst}\varepsilon_{muv}g_{oq}g_{pr}g_{su}g_{tv}C_{kn} \\
&= \frac{1}{4}\cdot(\varepsilon_{jst}\varepsilon_{muv}g_{jm}g_{kn}g_{su}g_{tv}-\varepsilon_{jst}\varepsilon_{muv}g_{jn}g_{km}g_{su}g_{tv} \\
&\quad -\varepsilon_{jst}\varepsilon_{muv}g_{km}g_{jn}g_{su}g_{tv}+\varepsilon_{jst}\varepsilon_{muv}g_{kn}g_{jm}g_{su}g_{tv})C_{kn} \\
&= \frac{1}{4}\left[2\cdot\frac{1}{6}\varepsilon_{jst}\varepsilon_{muv}g_{jm}g_{su}g_{tv}\overbrace{g_{kn}C_{kn}}^{=G_2\delta_{nn}}-2\cdot\frac{1}{6}\varepsilon_{jst}\varepsilon_{muv}g_{jn}g_{su}g_{tv}\overbrace{g_{km}C_{kn}}^{=G_2\delta_{nm}}\right] \\
&= \frac{1}{4}\left[2G_2(3G_2)-2\cdot\frac{1}{6}\varepsilon_{jst}\varepsilon_{muv}g_{jn}g_{su}g_{tv}G_2\right] \\
&= \frac{2}{4}[3G_2^2-G_2^2]=\frac{1}{2}(2G_2^2)=G_2^2
\end{aligned}$$

Así el sumando **3** queda

$$\frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}C_{il}C_{jm}C_{kn}=G_2^2 \quad (\text{A.44})$$

Sumando **4**

$$\begin{aligned}
\frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}\delta_{il}(\delta_{jm}G_0-g_{jm})(\delta_{kn}G_0-g_{kn}) \\
&= \frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}\delta_{il}(\delta_{jm}\delta_{kn}G_0^2-\delta_{jm}g_{kn}G_0-\delta_{kn}g_{jm}G_0+g_{jm}g_{kn}) \\
&= \frac{1}{6}\left[\overbrace{\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ijk}}^{=6}G_0^2-\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ijn}g_{kn}G_0-\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{imk}g_{jm}G_0+\overbrace{\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{imn}g_{jm}g_{kn}}^{=2G_1}\right]
\end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

Los términos centrales son iguales si rotamos índices mudos de manera que el sumando queda

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{6}[6G_0^2 - 2(\overbrace{\delta_{jj}}^{=3} \delta_{kn} - \delta_{jn} \delta_{kj})g_{kn}G_0 + 2G_1] \\
&= G_0^2 - \frac{1}{3}[(3g_{kk} - g_{kk})G_0 + \frac{1}{3}G_1] \\
&= G_0^2 - \frac{2}{3}G_0^2 + \frac{1}{3}G_1 = \frac{1}{3}(G_0^2 + G_1)
\end{aligned}$$

y el sumando 4 queda

$$\frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}\delta_{il}(\delta_{jm}G_0 - g_{jm})(\delta_{kn}G_0 - g_{kn}) = \frac{1}{3}(G_0^2 + G_1) \quad (\text{A.46})$$

Sumando 5

$$\frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}C_{jm}C_{kn} = \frac{1}{3}\left(\overbrace{\frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}C_{jm}C_{kn}}^{=G_0G_2}\right) = \frac{1}{3}G_0G_2$$

Donde se utilizó la igualdad encontrada para el tercer sumando de  $P_1$  anterior. Por lo tanto

$$\frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}C_{jm}C_{kn} = \frac{1}{3}G_0G_2 \quad (\text{A.47})$$

Sumando 6

$$\begin{aligned}
\frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}\delta_{il}(\delta_{kn}G_0 - g_{kn})C_{jm} &= \frac{1}{6}[\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}\delta_{il}\delta_{kn}G_0C_{jm} - \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}\delta_{il}g_{kn}C_{jm}] \\
&= \frac{1}{6}[\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{imk}G_0C_{jm} - \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{imn}g_{kn}C_{jm}] \\
&= \frac{1}{6}[(\delta_{jm}\overbrace{\delta_{kk}}^{=3} - \delta_{jk}\delta_{km})G_0C_{jm} - (\delta_{jm}\delta_{kn} - \delta_{jn}\delta_{km})g_{kn}C_{jm}] \\
&= \frac{1}{6}[(3\overbrace{C_{jj}}^{=G_1} - \overbrace{C_{jj}}^{=G_1})G_0 - (\overbrace{g_{kk}}^{=G_0}\overbrace{C_{jj}}^{=G_1} - g_{kj}C_{jk})] \\
&= \frac{1}{6}[2G_1G_0 - G_0G_1 + \overbrace{C_{jk}g_{jk}}^{=G_2\delta_{kk}}] \\
&= \frac{1}{6}[G_0G_1 + 3G_2]
\end{aligned}$$

De modo que el sumando 6 queda

$$\frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}\delta_{il}(\delta_{kn}G_0 - g_{kn})C_{jm} = \frac{1}{3}G_0G_1 + \frac{1}{2}G_2 \quad (\text{A.48})$$

Sumando 7

$$\begin{aligned}
\frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}\delta_{il}\delta_{kn}C_{jm} &= \frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{imk}C_{jm} \\
&= \frac{1}{6}(\delta_{jm}\overbrace{\delta_{kk}}^{=3} - \delta_{jk}\delta_{km})C_{jm} \\
&= \frac{1}{6}(3C_{jj} - C_{jj}) = \frac{1}{6}(2\overbrace{C_{jj}}^{=G_1}) = \frac{1}{3}G_1
\end{aligned}$$

Así,

$$\frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}\delta_{il}\delta_{kn}C_{jm} = \frac{1}{3}G_1 \quad (\text{A.49})$$

Sumando **8**

$$\begin{aligned}
\frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}\delta_{il}\delta_{kn}(\delta_{jm}G_0 - g_{jm}) &= \frac{1}{6}[\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}\delta_{il}\delta_{kn}\delta_{jm}G_0 - \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}\delta_{il}\delta_{kn}g_{jm}] \\
&= \frac{1}{6}[\overbrace{\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ijk}}^{=6}G_0 - \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{imk}g_{jm}] \\
&= \frac{1}{6}[6G_0 - (\delta_{jm}\delta_{kk} - \delta_{jk}\delta_{km})g_{jm}] \\
&= \frac{1}{6}[6G_0 - 3g_{jj} + g_{jj}] = \frac{1}{6}[6G_0 - 2G_0] = \frac{2}{3}G_0
\end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$\frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}\delta_{il}\delta_{kn}(\delta_{jm}G_0 - g_{jm}) = \frac{2}{3}G_0 \quad (\text{A.50})$$

Sumando **9**



$$\begin{aligned}
\frac{1}{6}\epsilon_{ijk}\epsilon_{lmn}(\delta_{il}G_0 - g_{il})(\delta_{jm}G_0 - g_{jm})C_{kn} &= \\
&= \frac{1}{6}\epsilon_{ijk}\epsilon_{lmn}(\delta_{il}\delta_{jm}G_0^2 - \delta_{il}G_0g_{jm} - \delta_{jm}G_0g_{il} + g_{il}g_{jm})C_{kn} \\
&= \frac{1}{6}[\epsilon_{ijk}\epsilon_{ijn}G_0^2 - \epsilon_{ijk}\epsilon_{imn}G_0g_{jm} - \epsilon_{ijk}\epsilon_{ljn}g_{il}G_0 + \epsilon_{ijk}\epsilon_{lmn}g_{il}g_{jm}]C_{kn} \\
&= \frac{1}{6}[(\overbrace{\delta_{jj}}^{=3}\delta_{kn} - \delta_{jn}\delta_{kj})C_{kn}G_0^2 - (\delta_{jm}\delta_{kn} - \delta_{jn}\delta_{km})g_{jm}C_{kn}G_0 \\
&\quad - (\delta_{kn}\delta_{il} - \delta_{kl}\delta_{in})g_{il}C_{kn}G_0 + \epsilon_{kij}\epsilon_{nlm}g_{il}g_{jm}C_{kn}] \\
&= \frac{1}{6}[(\overbrace{3C_{kk} - C_{kk}}^{=2G_1})G_0^2 - (\overbrace{g_{jj}}^{=G_0}\overbrace{C_{kk}}^{=G_1} - \overbrace{g_{jk}C_{kj}}^{=\delta_{jj}G_2})G_0 \\
&\quad - (\overbrace{g_{ii}}^{=G_0}\overbrace{C_{kk}}^{=G_1} - \overbrace{g_{ik}C_{ki}}^{=\delta_{jj}G_2})G_0 + \overbrace{\epsilon_{kij}\epsilon_{nlm}g_{il}g_{jm}C_{kn}}^{=2C_{kn}}] \\
&= \frac{1}{6}[2G_1G_0^2 - G_0^2G_1 + 3G_0G_2 - G_0^2G_1 + 3G_2G_0 + 2C_{kn}C_{kn}] \\
&= \frac{1}{6}[6G_0G_2 + 2C_{kn}C_{kn}] = G_0G_2 + \frac{1}{3}C_{kn}C_{kn}
\end{aligned}$$

Veamos como es la cantidad  $C_{kn}C_{kn}$

$$\begin{aligned}
C_{kn}C_{kn} &= \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \epsilon_{kij}\epsilon_{nlm}g_{il}g_{jm}\epsilon_{kop}\epsilon_{nqr}g_{oq}g_{pr} \\
&= \frac{1}{4}\epsilon_{kij}\epsilon_{kop}\epsilon_{nlm}\epsilon_{nqr}g_{il}g_{jm}g_{oq}g_{pr} \\
&= \frac{1}{4}(\delta_{io}\delta_{jp} - \delta_{ip}\delta_{jo})(\delta_{lq}\delta_{mr} - \delta_{lr}\delta_{mq})g_{il}g_{jm}g_{oq}g_{pr} \\
&= \frac{1}{4}(\delta_{io}\delta_{jp}\delta_{lq}\delta_{mr} - \delta_{io}\delta_{jp}\delta_{lr}\delta_{mq} - \delta_{ip}\delta_{jo}\delta_{lq}\delta_{mr} + \delta_{ip}\delta_{jo}\delta_{lr}\delta_{mq})g_{il}g_{jm}g_{oq}g_{pr} \\
&= \frac{1}{4}(g_{il}g_{jm}g_{il}g_{jm} - g_{il}g_{jm}g_{im}g_{jl} - g_{il}g_{jm}g_{jl}g_{im} - g_{il}g_{jm}g_{jm}g_{il}) \\
&= \frac{1}{4}(2g_{il}g_{jm}g_{il}g_{jm} - 2g_{il}g_{jm}g_{im}g_{jl}) \\
&= \frac{1}{2}(g_{il}g_{li}g_{jm}g_{mj} - g_{il}g_{jm}g_{im}g_{jl})
\end{aligned}$$

Ahora,

$$\begin{aligned}
G_1 &= \frac{1}{2} \epsilon_{ijk} \epsilon_{imn} g_{jm} g_{kn} = \frac{1}{2} (\delta_{jm} \delta_{kn} - \delta_{jn} \delta_{km}) g_{jm} g_{kn} \\
&= \frac{1}{2} (\delta_{jm} \delta_{kn} - \delta_{jn} \delta_{km}) g_{jm} g_{kn} = \frac{1}{2} (g_{jj} g_{kk} - g_{jk} g_{kj}) = \frac{1}{2} (G_0^2 - g_{jk} g_{kj}) \\
&\Rightarrow \\
2G_1 &= G_0^2 - g_{jk} g_{kj} \\
&\Rightarrow \\
g_{jk} g_{kj} &= G_0^2 - 2G_1
\end{aligned}$$

Entonces,

$$C_{kn} C_{kn} = \frac{1}{2} ((G_0^2 - 2G_1)^2 - g_{il} g_{lj} g_{jm} g_{mi})$$

Solo basta determinar el término  $g_{il} g_{jm} g_{im} g_{jl}$ . Para ello notemos que  $(\mathbf{G}^2)_{ij} = g_{ik} g_{kj}$  por lo que  $(\mathbf{G}^4)_{ij} = (\mathbf{G}^2)_{il} (\mathbf{G}^2)_{lj} = g_{ik} g_{kl} g_{lm} g_{mj}$ . Sin embargo, nuestro término tiene los índices extremos iguales pero eso se arregla haciendo  $i = j$  para obtener la traza de  $\mathbf{G}^4$ . Entonces,

$$Tr \mathbf{G}^4 = g_{il} g_{lj} g_{jm} g_{mi}$$

Lo que tenemos que hacer ahora es encontrar una relación entre la  $Tr \mathbf{G}^4$  y los invariantes de  $\mathbf{G}$ . Consideremos  $G_0^4$  en términos de los eigenvalores de  $\mathbf{G}$ .

$$\begin{aligned}
G_0^4 &= ((\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3)^2)^2 \\
&= \left( \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 + 2(\lambda_1\lambda_2 + \lambda_1\lambda_3 + \lambda_2\lambda_3) \right)^2 \\
&= \left( \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \right)^2 + 4 \left( \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \right) (\lambda_1\lambda_2 + \lambda_1\lambda_3 + \lambda_2\lambda_3) + 4(\lambda_1\lambda_2 + \lambda_1\lambda_3 + \lambda_2\lambda_3)^2 \\
&= \lambda_1^4 + 2\lambda_1^2(\lambda_2^2 + \lambda_3^2) + (\lambda_2^2 + \lambda_3^2)^2 \\
&\quad + 4(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 + \lambda_1\lambda_2 + \lambda_1\lambda_3 + \lambda_2\lambda_3) \overbrace{(\lambda_1\lambda_2 + \lambda_1\lambda_3 + \lambda_2\lambda_3)}^{=G_1} \\
&= \lambda_1^4 + 2(\lambda_1^2\lambda_2^2 + \lambda_1^2\lambda_3^2) + \lambda_2^2\lambda_3^2 + \lambda_2^4 + 2\lambda_2^2\lambda_3^2 + \lambda_3^4 \\
&\quad + 4(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 + \lambda_1\lambda_2 + \lambda_1\lambda_3 + \lambda_2\lambda_3)G_1 \\
&= \overbrace{\lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4}^{=Tr(\mathbf{G}^4)} + 2(\lambda_1^2\lambda_2^2 + \lambda_1^2\lambda_3^2 + \lambda_2^2\lambda_3^2) \\
&\quad + 4(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 + \lambda_1\lambda_2 + \lambda_1\lambda_3 + \lambda_2\lambda_3)G_1 \\
&= Tr(\mathbf{G}^4) + 2(\lambda_1^2\lambda_2^2 + \lambda_1^2\lambda_3^2 + \lambda_2^2\lambda_3^2) \\
&\quad + 4 \overbrace{(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 + 2(\lambda_1\lambda_2 + \lambda_1\lambda_3 + \lambda_2\lambda_3))}^{=G_0^2} - \overbrace{(\lambda_1\lambda_2 + \lambda_1\lambda_3 + \lambda_2\lambda_3)}^{=G_1} G_1 \\
&= Tr(\mathbf{G}^4) + 2 \overbrace{[\lambda_1^2\lambda_2^2 + \lambda_1^2\lambda_3^2 + \lambda_2^2\lambda_3^2 + 2(\lambda_1^2\lambda_2\lambda_3 + \lambda_1\lambda_2^2\lambda_3 + \lambda_1\lambda_2\lambda_3^2) - 2(\lambda_1^2\lambda_2\lambda_3 + \lambda_1\lambda_2^2\lambda_3 + \lambda_1\lambda_2\lambda_3^2)]}^{=G_1^2} \\
&\quad + 4(G_0^2 - G_1)G_1 \\
&= Tr(\mathbf{G}^4) + 2[G_1^2 - 2 \overbrace{(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3)}^{=G_0} \overbrace{(\lambda_1\lambda_2\lambda_3)}^{=G_2}] + 4(G_0^2 - G_1)G_1 \\
&= Tr(\mathbf{G}^4) + 2(G_1^2 - 2G_0G_2) + 4(G_0^2 - G_1)G_1 \\
&= Tr(\mathbf{G}^4) + 2G_1^2 - 4G_0G_2 + 4G_0^2G_1 - 4G_1^2 \\
&= Tr(\mathbf{G}^4) + 4G_0^2G_1 - 4G_0G_2 - 2G_1^2
\end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$Tr(\mathbf{G}^4) = G_0^4 - 4G_0^2G_1 + 4G_0G_2 + 2G_1^2 \quad (\text{A.51})$$

Entonces, el sumando **9** queda

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{6} \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{lmn} (\delta_{il} G_0 - g_{il}) (\delta_{jm} G_0 - g_{jm}) C_{kn} \\
&= G_0 G_2 + \frac{1}{3} C_{kn} C_{kn} \\
&= G_0 G_2 + \frac{1}{3} \frac{1}{2} ((G_0^2 - 2G_1)^2 - g_{il} g_{lj} g_{jm} g_{mi}) \\
&= G_0 G_2 + \frac{1}{6} ((G_0^2 - 2G_1)^2 - \text{Tr}(\mathbf{G}^4)) \\
&= G_0 G_2 + \frac{1}{6} ((G_0^2 - 2G_1)^2 - (G_0^4 - 4G_0^2 G_1 + 4G_0 G_2 + 2G_1^2)) \\
&= G_0 G_2 + \frac{1}{6} (G_0^4 - 4G_0^2 G_1 + 4G_1^2 - G_0^4 + 4G_0^2 G_1 - 4G_0 G_2 - 2G_1^2) \\
&= G_0 G_2 + \frac{1}{6} (2G_1^2 - 4G_0 G_2) \\
&= G_0 G_2 + \frac{1}{3} G_1^2 - \frac{2}{3} G_0 G_2 \\
&= \frac{1}{3} (G_0 G_2 + G_1^2)
\end{aligned}$$

Entonces, la relación buscada es,

$$\frac{1}{6} \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{lmn} (\delta_{il} G_0 - g_{il}) (\delta_{jm} G_0 - g_{jm}) C_{kn} = \frac{1}{3} (G_0 G_2 + G_1^2) \quad (\text{A.52})$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}(\delta_{il}G_0 - g_{il})C_{jm}C_{kn} &= \frac{1}{6}\left[\overbrace{\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}C_{jm}C_{kn}}^{=2G_0G_2^1}G_0 - \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}g_{il}C_{jm}C_{kn}\right] \\
&= \frac{1}{3}G_0^2G_2 - \frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}g_{il}\frac{1}{2}\varepsilon_{jop}\varepsilon_{mqr}g_{il}g_{oq}g_{pr}C_{kn} \\
&= \frac{1}{3}G_0^2G_2 - \frac{1}{2\cdot 6}\varepsilon_{jki}\varepsilon_{jop}\varepsilon_{mnl}\varepsilon_{mqr}g_{il}g_{oq}g_{pr}C_{kn} \\
&= \frac{1}{3}G_0^2G_2 - \frac{1}{2\cdot 6}(\delta_{ko}\delta_{ip} - \delta_{kp}\delta_{io})(\delta_{nq}\delta_{lr} - \delta_{nr}\delta_{lq})g_{il}g_{oq}g_{pr}C_{kn} \\
&= \frac{1}{3}G_0^2G_2 - \frac{1}{2\cdot 6}(\delta_{ko}\delta_{ip}\delta_{nq}\delta_{lr} - \delta_{ko}\delta_{ip}\delta_{nr}\delta_{lq} \\
&\quad - \delta_{kp}\delta_{io}\delta_{nq}\delta_{lr} + \delta_{kp}\delta_{io}\delta_{nr}\delta_{lq})g_{il}g_{oq}g_{pr}C_{kn} \\
&= \frac{1}{3}G_0^2G_2 - \frac{1}{2\cdot 6}g_{il}(g_{kn}g_{il} - g_{kl}g_{in} - g_{in}g_{kl} + g_{il}g_{kn})C_{kn} \\
&= \frac{1}{3}G_0^2G_2 - \frac{1}{2\cdot 6}g_{il}(2g_{il}g_{kn} - 2g_{in}g_{kl})C_{kn} \\
&= \frac{1}{3}G_0^2G_2 - \frac{1}{6}(g_{il}g_{il}g_{kn}C_{kn} - g_{il}g_{in}g_{kl}C_{kn}) \\
&= \frac{1}{3}G_0^2G_2 - \frac{1}{6}(g_{il}g_{il}\overbrace{g_{kn}C_{kn}}^{=\delta_{nn}G_2} - g_{il}g_{in}\overbrace{g_{kl}C_{kn}}^{=\delta_{ln}G_2}) \\
&= \frac{1}{3}G_0^2G_2 - \frac{1}{6}(3g_{il}g_{il}G_2 - g_{in}g_{in}G_2) \\
&= \frac{1}{3}G_0^2G_2 - \frac{1}{6}2g_{il}g_{il}G_2 \\
&= \frac{1}{3}G_0^2G_2 - \frac{1}{3}\overbrace{g_{il}g_{il}}^{=G_0^2-2G_1}G_2 \\
&= \frac{1}{3}G_0^2G_2 - \frac{1}{3}(G_0^2 - 2G_1)G_2 \\
&= \frac{1}{3}G_0^2G_2 - \frac{1}{3}G_0^2G_2 + \frac{1}{3}G_1G_2 \\
&= \frac{1}{3}G_1G_2
\end{aligned}$$

Y el sumando 10 es,

$$\frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lmn}(\delta_{il}G_0 - g_{il})C_{jm}C_{kn} = \frac{2}{3}G_1G_2 \quad (\text{A.53})$$

Con todos los coeficientes encontrados concluimos que,

$$\begin{aligned}
P_2 = - & \left[ \left( \frac{\partial f}{\partial G_0} \right)^3 + (G_0 G_1 - G_2) \left( \frac{\partial f}{\partial G_1} \right)^3 + G_2^2 \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^3 + G_0 G_2 \frac{\partial f}{\partial G_0} \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^2 \right. \\
& + (G_0^2 + G_1) \frac{\partial f}{\partial G_0} \left( \frac{\partial f}{\partial G_1} \right)^2 + (G_0 G_1 + 3G_2) \frac{\partial f}{\partial G_0} \frac{\partial f}{\partial G_1} \frac{\partial f}{\partial G_2} + G_1 \left( \frac{\partial f}{\partial G_0} \right)^2 \frac{\partial f}{\partial G_2} \\
& \left. + 2G_0 \left( \frac{\partial f}{\partial G_0} \right)^2 \frac{\partial f}{\partial G_1} + (G_0 G_2 + G_1^2) \left( \frac{\partial f}{\partial G_1} \right)^2 \frac{\partial f}{\partial G_2} + 2G_1 G_2 \frac{\partial f}{\partial G_1} \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^2 \right]
\end{aligned}$$

o que

$$\begin{aligned}
P_2 = - & \left( \frac{\partial f}{\partial G_0} \right)^3 - (G_0 G_1 - G_2) \left( \frac{\partial f}{\partial G_1} \right)^3 - G_2^2 \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^3 - (G_0^2 + G_1) \frac{\partial f}{\partial G_0} \left( \frac{\partial f}{\partial G_1} \right)^2 \\
& - G_0 G_2 \frac{\partial f}{\partial G_0} \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^2 - (G_0 G_1 + 3G_2) \frac{\partial f}{\partial G_0} \frac{\partial f}{\partial G_1} \frac{\partial f}{\partial G_2} - 2G_0 \left( \frac{\partial f}{\partial G_0} \right)^2 \frac{\partial f}{\partial G_1} \\
& - G_1 \left( \frac{\partial f}{\partial G_0} \right)^2 \frac{\partial f}{\partial G_2} - 2G_1 G_2 \frac{\partial f}{\partial G_1} \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^2 - (G_0 G_2 + G_1^2) \left( \frac{\partial f}{\partial G_1} \right)^2 \frac{\partial f}{\partial G_2} \quad (A.54)
\end{aligned}$$

Resumiendo, hemos llegado a las relaciones que deben tener los invariantes del tensor de presiones con respecto de la dependencia de  $f$  con los invariantes de tensor métrico, estas son:

$$P_0 = -3 \frac{\partial f}{\partial G_0} - 2G_0 \frac{\partial f}{\partial G_1} - G_1 \frac{\partial f}{\partial G_2} \quad (A.55)$$

$$\begin{aligned}
P_1 = & 3 \left( \frac{\partial f}{\partial G_0} \right)^2 + (G_0^2 + G_1) \left( \frac{\partial f}{\partial G_1} \right)^2 + G_0 G_2 \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^2 \\
& + 4G_0 \frac{\partial f}{\partial G_0} \frac{\partial f}{\partial G_1} + 2G_1 \frac{\partial f}{\partial G_0} \frac{\partial f}{\partial G_2} + (G_0 G_1 + 3G_2) \frac{\partial f}{\partial G_1} \frac{\partial f}{\partial G_2} \quad (A.56)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
P_2 = - & \left( \frac{\partial f}{\partial G_0} \right)^3 - (G_0 G_1 - G_2) \left( \frac{\partial f}{\partial G_1} \right)^3 - G_2^2 \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^3 - (G_0^2 + G_1) \frac{\partial f}{\partial G_0} \left( \frac{\partial f}{\partial G_1} \right)^2 \\
& - G_0 G_2 \frac{\partial f}{\partial G_0} \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^2 - (G_0 G_1 + 3G_2) \frac{\partial f}{\partial G_0} \frac{\partial f}{\partial G_1} \frac{\partial f}{\partial G_2} - 2G_0 \left( \frac{\partial f}{\partial G_0} \right)^2 \frac{\partial f}{\partial G_1} \\
& - G_1 \left( \frac{\partial f}{\partial G_0} \right)^2 \frac{\partial f}{\partial G_2} - 2G_1 G_2 \frac{\partial f}{\partial G_1} \left( \frac{\partial f}{\partial G_2} \right)^2 - (G_0 G_2 + G_1^2) \left( \frac{\partial f}{\partial G_1} \right)^2 \frac{\partial f}{\partial G_2} \quad (A.57)
\end{aligned}$$

## Apéndice B

### Programa en Fortran 77 utilizado en la simulación

Presentamos el programa en Fortran 77 que se utilizó para la simulación de los procesos de compresión.

```
PROGRAM ISOTER
C
C      IMPLICIT INTEGER*8 (I-N) !Utilizamos enteros de ## bits
C
C Lennard-Jones en 3 dimensiones.
C Calcula propiedades termodinamicas, temperatura, energia,
C tensor de esfuerzos ... a temperatura constante.
C Este programa requiere, necesariamente, que su condicion
C inicial sea una configuracion en equilibrio a una temperatura
C dada.
C
C Fecha: abril del 2006
C
C El arreglo XP contiene las coordenadas en punto flotante de
C los atomos al tiempo t=0.
C El arreglo XPP contiene las coordenadas en punto flotante de los
C atomos al tiempo t=-h.
C El arreglo IXP contiene las coordenadas en enteros de los atomos
C al tiempo t.
C El arreglo IXPP contiene las coordenadas en enteros de los atomos
C al tiempo t-h.
C El arreglo IX contiene las coordenadas en enteros de los atomos
C al tiempo t+h.
C
COMMON/TWO/IM,ICT,ICTEL,ICT2,it
COMMON/DOS/SC,EL,CHEC,RANGE,ELICT,CST,
+ tt,t,vp,e,fac
COMMON/THREE/IX(4003,3),IXP(4003,3),IXPP(4003,3)
COMMON/QUINCE/IX0(4003,3),IXP0(4003,3),IXPP0(4003,3)
COMMON/FOUR/MAXBIN
```

```

COMMON/quatra/DELR
COMMON/FIVE/IHIST(1001)
COMMON/EIGHT/IFP(4003,3)
COMMON/NINE/VVT(4003)
COMMON/DIEZ/TESF(3,3),TESFI(3,3)
COMMON/ONCE/TESV(3,3)
COMMON/DOCE/H
COMMON/TRECE/TES(3,3)
COMMON/CATORCE/EP,TTP
DIMENSION IVEL(3)
DIMENSION GR(1001)

```

C

```

OPEN(UNIT=40,ACCESS='SEQUENTIAL',FILE='gr.dat',STATUS='unknown')
OPEN(UNIT=41,ACCESS='SEQUENTIAL',FILE='presion.dat',
+ FORM='FORMATTED',STATUS='unknown')
OPEN(UNIT=44,ACCESS='SEQUENTIAL',FILE='te-diag.dat',
+ STATUS='unknown')
OPEN(UNIT=45,ACCESS='SEQUENTIAL',FILE='te-no-diag.dat',
+ STATUS='unknown')
OPEN(UNIT=46,ACCESS='SEQUENTIAL',FILE='invar-te.dat',
+ STATUS='unknown')
OPEN(UNIT=22,ACCESS='SEQUENTIAL',FILE='Vcm.dat',
+ STATUS='unknown')
OPEN(UNIT=15,ACCESS='SEQUENTIAL',FILE='datos',
+ STATUS='unknown')
OPEN(UNIT=16,ACCESS='SEQUENTIAL',FILE='secuencia',
+ STATUS='unknown')
OPEN(UNIT=91,ACCESS='SEQUENTIAL',FILE='configuraciones',
+ STATUS='unknown')

```

C

C Datos de entrada:

C

C NTC : numero para generar numero de particulas IM = 4\*NTC\*\*3

C RO : densidad

C TTO : presion dada

C H : paso temporal

C delxa : delta de alfa

C eps : error en la determinacion de la temperatura

C ITM : numero total de iteraciones temporales

C INI : numero de iteraciones iniciales para equilibrar al sistema

C NITE : numero de iteraciones para equilibrar

C NITE : numero de iteraciones para promediar

C MAXBIN : numero de intervalos espaciales para calcular g(r)

C

```

READ(15,*)NTC
READ(15,*)RO
READ(15,*)TTO

```



```

      READ(15,*)H
      READ(15,*)alf0,dela0
      READ(15,*)eps
      READ(15,*)ITM
      READ(15,*)NITE
      READ(15,*)NITP
      READ(15,*)MAXBIN
C
C pi ...
C
      PI=ACOS(-1.0)
C
C numero de particulas
C
      IM=4*NTC**3
C
C Lee la configuracion inicial
C
      OPEN(UNIT=99,ACCESS='SEQUENTIAL',FILE='fort.99',STATUS='UNKNOWN')
C
      READ(99,*)IT
      READ(99,*)RO
C
      DO 1997 IZ=1,IM
        READ(99,*) IXPP0(IZ,1)
        READ(99,*) IXPP0(IZ,2)
        READ(99,*) IXPP0(IZ,3)
        READ(99,*) IXP0(IZ,1)
        READ(99,*) IXP0(IZ,2)
        READ(99,*) IXP0(IZ,3)
        READ(99,*) IX0(IZ,1)
        READ(99,*) IX0(IZ,2)
        READ(99,*) IX0(IZ,3)
1997 CONTINUE
C
      CLOSE(99,STATUS='KEEP')
C
      DO IC = 1,3
        DO IZ = 1,IM
          IXPP(IZ,IC) = IXPP0(IZ,IC)
          IXP(IZ,IC) = IXP0(IZ,IC)

          IX(IZ,IC) = IX0(IZ,IC)
        END DO
      END DO
C

```

C Constantes

C

```
NP=60
ICT=2**NP
ICT2 = 2**(NP-1)
```

C

```
CST=48.*H**2.
RANGE=2.5
SC=RANGE**2.
alf = alf0
```

C

C\*\*\*\*\*

C\*\*\*\*\*

C Loop "grande", bandera 4, para el calculo de propiedades termodinamicas.

C Hace promedios cada NIT iteraciones.

C

```
DO 4 IT4 = IT+1, ITM, 5*(NITE + NITP)
```

C

```
DO 7 IT8 = 1,5
```

```
IT7 = IT4 + (IT8-1)*(NITE + NITP)
```

```
DO IC = 1,3
```

```
DO IZ = 1,IM
```

```
IXPP0(IZ,IC) = IXPP(IZ,IC)
```

```
IXP0(IZ,IC) = IXP(IZ,IC)
```

```
IX0(IZ,IC) = IX(IZ,IC)
```

```
END DO
```

```
END DO
```

C

C

C El "revenido". xred es la adivinanza de la fraccion que se

C reduce o aumenta el lado de la caja. alf es la fraccion que

C se reducen o aumentan las velocidades

C

```
R00 = R0
```

```
read(16,*)R0
```

C

```
ELO = (FLOAT(IM)/R00)**(1./3.)
```

```
EL = (FLOAT(IM)/R0)**(1./3.)
```

```
xred = EL/ELO
```

```
ICTEL = ICT/EL
```

```
ELICT = EL/FLOAT(ICT)
```

```
FAC=EL*EL/(8.0*H*H*FLOAT(ICT)*FLOAT(ICT)*FLOAT(IM))
```

```
CHEC = (EL - RANGE)*(EL - RANGE)
```

```

C
C      alf = alf0
C      dela = dela0
C
C 200    CALL REVENIDO(xred,alf)
C
C      CALL NIT(IT7,NITE,NITP)
C
C ... la temperatura
C
C      WRITE(80,*)"m",IT7,TTP,R0,alf
C      delta = TTP - TT0
C
C Checamos si tiene el mismo valor que el esperado
C
C      IF(ABS(delta).le.eps) GO TO 1000
C
C      IF(TTP.lt.TT0) then
C
C          IT = IT7
C
C          alf = alf - dela
C
C          GO TO 200
C          END IF
C
C      dela = dela/2.
C
C          IT = IT7
C
C      alf = alf + dela
C
C 300    CALL REVENIDO(xred,alf)
C
C      CALL NIT(IT7,NITE,NITP)
C
C ... la temperatura
C
C      WRITE(80,*)"M",IT7,TTP,R0,alf
C      delta = TTP - TT0
C
C Checamos si tiene el mismo valor que el esperado
C
C      IF(ABS(delta).le.eps) GO TO 1000
C
C      IF(TTP.gt.TT0) then

```

```

C
      IT = IT7
C
      alf = alf + dela
C
      GO TO 300
C
      END IF
C
      IT = IT7
C
      dela = dela/2.
      alf = alf - dela
C
C
      GO TO 200

C
C ****ESCRITURA DE RESULTADOS DESPUES DE NITP ITERACIONES
C
C Calculo y escritura de gr, funcion de distribucion radial,
C
1000 VOL = EL**3.
      CONS43 = 4.*PI*RO/3.
      DELR = EL/(2.0*(((2.*FLOAT(MAXBIN)**3 +
*      3.*FLOAT(MAXBIN)**2 + FLOAT(MAXBIN))/2.))* (1./3.)))
      DO IBIN = 1, MAXBIN
        RMENOR = FLOAT(IBIN - 1)*DELR
        RMAYOR = RMENOR + DELR
        ENEIDEAL = CONS43*(RMAYOR**3 - RMENOR**3)
        GR(IBIN) = FLOAT(IHIST(IBIN)) /
*      (FLOAT(NITP)*FLOAT(IM)*ENEIDEAL)
        WRITE(40,310)RMAYOR,GR(IBIN)
      ENDDO

C
C Calculo del tensor de presiones y de sus invariantes
C PP es (1/3) de la traza, y es lo que llamamos "presion".
C P1 es (traza del cuadrado del tensor de presiones sin traza)^1/2.
C P2 es (traza del cubo del tensor de presiones sin traza)^1/3
C
      sx = TES(1,1)
      sy = TES(2,2)
      sz = TES(3,3)
      sxy = TES(1,2)
      sxz = TES(1,3)
      syz = TES(2,3)
C

```

```

      PP = (1./3.)*(sx + sy + sz)
C
      P1 = ((3./2.)*((sx - PP)**2. + (sy - PP)**2. + (sz - PP)**2.
&          + 2.*(sxy**2. + sxz**2. + syz**2.)))*(1./2.)
C
      P2 = ((9./2.)*abs(6.*sxy*sxz*syz +
&          (sx - PP)*((sx - PP)**2. + 3.*sxy**2. + 3.*sxz**2.) +
&          (sy - PP)*((sy - PP)**2. + 3.*sxy**2. + 3.*syz**2.) +
&          (sz - PP)*((sz - PP)**2. + 3.*sxz**2. + 3.*syz**2.)))*(1./3.)
C
C Escribe el tensor de presiones promedio y sus invariantes
C
      WRITE(44,326)IT, TES(1,1), TES(2,2), TES(3,3), R0
      WRITE(45,326)IT, TES(1,2), TES(1,3), TES(2,3), R0
      WRITE(46,326)IT, PP, P1, P2, R0
C
C Escribe la temperatura promedio TTP, presion PP, densidad R0
C y energia EP promedio, en NIT iteraciones.
C
      WRITE(41,325)IT, TTP, PP, R0, EP, alf

      WRITE(91,*)IT
      WRITE(91,*)R0
C
      DO 1995 IZ=1,IM
        WRITE(91,*) IXPP(IZ,1)
        WRITE(91,*) IXPP(IZ,2)
        WRITE(91,*) IXPP(IZ,3)
        WRITE(91,*) IXP(IZ,1)
        WRITE(91,*) IXP(IZ,2)
        WRITE(91,*) IXP(IZ,3)
        WRITE(91,*) IX(IZ,1)
        WRITE(91,*) IX(IZ,2)
        WRITE(91,*) IX(IZ,3)

1995 CONTINUE
C
7    CONTINUE
C
      OPEN(UNIT=90, ACCESS='SEQUENTIAL', FILE='conf_final',
&STATUS='UNKNOWN')

      WRITE(90,*)IT
      WRITE(90,*)R0
C
      DO 1998 IZ=1,IM

```

```

WRITE(90,*) IXP(IZ,1)
WRITE(90,*) IXP(IZ,2)
WRITE(90,*) IXP(IZ,3)
WRITE(90,*) IXP(IZ,1)
WRITE(90,*) IXP(IZ,2)
WRITE(90,*) IXP(IZ,3)
WRITE(90,*) IX(IZ,1)
WRITE(90,*) IX(IZ,2)
WRITE(90,*) IX(IZ,3)

```

```
1998 CONTINUE
```

```
CLOSE(90,STATUS='KEEP')
```

```
4 CONTINUE
```

```
C
```

```
C *****
```

```
C
```

```
C *****
```

```
C
```

```
C TERMINA.
```

```
C
```

```
C Calcula la velocidad del centro de masa
```

```
C
```

```

DO IC=1,3
  IVEL(IC)= 0.0
  DO I=1,IM
    IVEL(IC)= IVEL(IC) + IX(I,IC) - IXP(I,IC)
  ENDDO
ENDDO

```

```
C
```

```
C Guarda valores para relanzamiento.
```

```
C
```

```

DO IC=1,3
  WRITE(22,*) 'Vcm =', IVEL(IC)
ENDDO

```

```
C
```

```

310 FORMAT(3x,e20.10,3x,e20.10)
325 FORMAT(3X,I10,5(2X,E20.10))
326 FORMAT(3x,I10,4(2x,E20.10))

```

```
C
```

```

CLOSE(UNIT=15,STATUS='KEEP')
CLOSE(UNIT=16,STATUS='KEEP')
CLOSE(UNIT=22,STATUS='KEEP')
CLOSE(UNIT=23,STATUS='KEEP')

```

```

        CLOSE(UNIT=40,STATUS='KEEP')
        CLOSE(UNIT=41,STATUS='KEEP')
C       CLOSE(UNIT=42,STATUS='KEEP')
C       CLOSE(UNIT=43,STATUS='KEEP')
        CLOSE(UNIT=44,STATUS='KEEP')
        CLOSE(UNIT=45,STATUS='KEEP')
        CLOSE(UNIT=46,STATUS='KEEP')

C
        STOP
        END

C
C
C ***** SUBROUTINAS *****
Cop
C
        SUBROUTINE REVENIDO(xred,alf)
        IMPLICIT INTEGER*8 (I-N)
        COMMON/TWO/IM,ICT,ICTEL,ICT2,it
        COMMON/DOS/SC,EL,CHEC,RANGE,ELICT,CST,
+ tt,t,vp,e,fac
        COMMON/THREE/IX(4003,3),IXP(4003,3),IXPP(4003,3)
        COMMON/QUINCE/IX0(4003,3),IXP0(4003,3),IXPP0(4003,3)
        COMMON/DOCE/H
        COMMON/TRECE/TES(3,3)
        DIMENSION XP(4003,3),XPP(4003,3)
        DIMENSION IVEL(3)

C
        DO IC = 1,3
            DO IZ = 1,IM
                IXPP(IZ,IC) = IXPP0(IZ,IC)
                IXP(IZ,IC) = IXP0(IZ,IC)
                IX(IZ,IC) = IX0(IZ,IC)
            END DO
        END DO

C
        DO IC=1,3
            DO I=1,IM
                XP(I,IC) = ELICT*FLOAT(IXP(I,IC))
                XPP(I,IC) = ELICT*FLOAT(IXPP(I,IC))

C
                XP(I,IC) = xred*XP(I,IC)
                XPP(I,IC) = xred*XPP(I,IC)
                XPP(I,IC) = XPP(I,IC) + alf*(XP(I,IC) - XPP(I,IC))
            ENDDO
        ENDDO

C

```

```

DO IC=1,3
  IVEL(IC)= 0.0
  DO I=1,IM
    IXP(I,IC) = ICTEL*XP(I,IC)
    IXPP(I,IC) = ICTEL*XPP(I,IC)
    IVEL(IC)= IVEL(IC) + IXP(I,IC) - IXPP(I,IC)
  ENDDO
  IXPP(20,IC) = IXPP(20,IC) + IVEL(IC)
ENDDO
C
  RETURN
END

C
C *****
C
  SUBROUTINE NIT(IT7,NITE,NITP)
  IMPLICIT INTEGER*8 (I-N)
  COMMON/TWO/IM,ICT,ICTEL,ICT2,it
  COMMON/DOS/SC,EL,CHEC,RANGE,ELICT,CST,
+ tt,t,vp,e,fac
  COMMON/THREE/IX(4003,3),IXP(4003,3),IXPP(4003,3)
  COMMON/FOUR/MAXBIN
  COMMON/quatra/DELR
  COMMON/FIVE/IHIST(1001)
  COMMON/EIGHT/IFP(4003,3)
  COMMON/NINE/VVT(4003)
  COMMON/DIEZ/TESF(3,3),TESFI(3,3)
  COMMON/ONCE/TESV(3,3)
  COMMON/DOCE/H
  COMMON/TRECE/TES(3,3)
  COMMON/CATORCE/EP,TTP
  DIMENSION IVEL(3)

C

C
C Se realizan NITE iteraciones para "equilibrar". Loop con bandera 5.
C
500 DO 5 IT5 = IT7, IT7 + NITE - 1
C
  IT=IT5
C
  CALL FORCE
  CALL EVOLUCION

```



```

      CALL TVPTTVE
C
C Escribe temperatura (TT), energia cinetica (T),
C energia potencial (VP) y energia total (E)de la configuracion.
C
C      WRITE(23,325)IT,TT,T,VP,E
C
C Evolucion temporal de un paso
C
      DO IC=1,3
        DO I=1,IM
          IXPP(I,IC)=IXP(I,IC)
          IXP(I,IC)=IX(I,IC)
        ENDDO
      ENDDO
C
5    CONTINUE
C
C En TTP, EP y TES guarda el promedio de la temperatura, energia
C total y el tensor de esfuerzos. IHIST guarda el histograma
C de la distribucion de particulas
C
      TTP=0.0
      EP=0.0
      TES = 0.0
      IHIST = 0
      VOL = EL**3.0
      RO = FLOAT(IM)/VOL
C
      CONS43= 4.0*PI*(RO/3.0)
      DELR = EL/(2.0*(((2.*FLOAT(MAXBIN)**3 +
*      3.*FLOAT(MAXBIN)**2 + FLOAT(MAXBIN))/2.)*(1./3.)))
C
C Loop 6 para calcular las propiedades promedio en NITP iteraciones
C
      DO 6 IT6 = IT5, IT5 + NITP - 1
C
        IT = IT6
C
        CALL FORCEHIST
        CALL EVOLUCION
        CALL TVPTTVE
C
        TTP = TTP + TT/FLOAT(NITP)
        EP = EP + E/FLOAT(NITP)
C
        TES11 = (TESV(1,1) + TESF(1,1))/VOL

```

```

TES22 = (TESV(2,2) + TESF(2,2))/VOL
TES33 = (TESV(3,3) + TESF(3,3))/VOL
TES12 = (TESV(1,2) + TESF(1,2))/VOL
TES13 = (TESV(1,3) + TESF(1,3))/VOL
TES23 = (TESV(2,3) + TESF(2,3))/VOL

```

C

```

TES(1,1) = TES(1,1) + TES11/FLOAT(NITP)
TES(2,2) = TES(2,2) + TES22/FLOAT(NITP)
TES(3,3) = TES(3,3) + TES33/FLOAT(NITP)
TES(1,2) = TES(1,2) + TES12/FLOAT(NITP)
TES(1,3) = TES(1,3) + TES13/FLOAT(NITP)
TES(2,3) = TES(2,3) + TES23/FLOAT(NITP)

```

C

C Escribe el tensor de esfuerzos cada iteracion

C

C       WRITE(42,\*)TES11,TES22,TES33

C       WRITE(43,\*)TES12,TES13,TES23

C

C Evolucion temporal de un paso

C

```

      DO IC=1,3
        DO I=1,IM
          IXPP(I,IC)=IXP(I,IC)
          IXP(I,IC)=IX(I,IC)
        ENDDO
      ENDDO

```

C

C

6   CONTINUE

      RETURN

      END

C

C \*\*\*\*\*

C

```

SUBROUTINE FORCE
IMPLICIT INTEGER*8 (I-N)
COMMON/TWO/IM,ICT,ICTEL,ICT2,it
COMMON/DOS/SC,EL,CHEC,RANGE,ELICT,CST,
+ tt,t,vp,e,fac
COMMON/THREE/IX(4003,3),IXP(4003,3),IXPP(4003,3)
COMMON/TRES/CC(4003,3),R2(4003)
COMMON/CUATRO/ICC(4003,3)
COMMON/FOUR/MAXBIN

```

```

COMMON/QUATRA/DELR
COMMON/EIGHT/IFP(4003,3)
COMMON/NINE/VVT(4003)
DIMENSION INN(4003),JNN(4003)
DO IC=1,3
  DO I=1,IM
    VVT(I) = 0.0
    R2(I)=0.0
    CC(I,IC)=0.0
    IFP(I,IC)=0
    ICC(I,IC)=0
  ENDDO
ENDDO
DO 32 I=1,IM-1
  R2(I)=EL*EL/4.0
  CALL R2INI(I)
C
C WHENFGE busca R2(IM-I) que sea mayor o igual a CHEC y a estos les
C asigna el numero INN(L) donde L=1,2,...,NN es el numero de
C elementos buscados.
C
C
  CALL WHENFXX(IM-I,R2,1,CHEC,INN,NN,'GE')
C
C
C R2C(I) nos da las distancias corregidas
C
  CALL R2C(I,NN,INN)
C
  CALL WHENFXX(IM-I,R2,1,SC,JNN,MM,'LE')
C
  CALL FUERZA(I,MM,JNN)
C
32 CONTINUE
C
  RETURN
  END
C
C
SUBROUTINE FORCEHIST
IMPLICIT INTEGER*8 (I-N)
COMMON/TWO/IM,ICT,ICTEL,ICT2,it
COMMON/DOS/SC,EL,CHEC,RANGE,ELICT,CST,
+ tt,t,vp,e,fac
COMMON/THREE/IX(4003,3),IXP(4003,3),IXPP(4003,3)
COMMON/TRES/CC(4003,3),R2(4003)
COMMON/CUATRO/ICC(4003,3)

```

```

COMMON/FOUR/MAXBIN
COMMON/quatra/DELR
COMMON/FIVE/IHIST(1001)
COMMON/EIGHT/IFP(4003,3)
COMMON/NINE/VVT(4003)
DIMENSION INN(4003),JNN(4003)
COMMON/DIEZ/TESF(3,3),TESFI(3,3)

TESF = 0.0

DO IC= 1,3
  DO I = 1,IM
    VVT(I) = 0.0
    R2(I)=0.0
    CC(I,IC)=0.0
    IFP(I,IC)=0
    ICC(I,IC)=0
  ENDDO
ENDDO

C
C R2INI Calcula las distancias al cuadrado entre las
C partículas
C
      DO 32 I=1,IM-1
        R2(I)=EL*EL/4.0
CALL R2INI(I)
C
C WHENFGE busca R2(IM-I) que sea mayor o igual a EL/2 y a estos les
C asigna el numero INN(L) donde L=1,2,...,NN es el numero de
C elementos buscados.
C
C
      CALL WHENFXX(IM-I,R2,1,EL/2.0,INN,NN,'GE')
C
C
C R2C(I) nos da las distancias corregidas
C
CALL R2C(I,NN,INN)
C
C
C Se calcula el histograma
C
DO J = I + 1, IM
  IBIN = INT(SQRT(R2(J-I))/DELR) + 1
  IF(IBIN.LE.MAXBIN)THEN
IHIST(IBIN) = IHIST(IBIN) + 2
  ENDIF

```

```

      END DO
C
      CALL WHENFXX(IM-I,R2,1,SC,JNN,MM,'LE')
C
      CALL FUERZA(I,MM,JNN)

      TESF(1,1) = TESFI(1,1) + TESF(1,1)
      TESF(2,2) = TESFI(2,2) + TESF(2,2)
      TESF(3,3) = TESFI(3,3) + TESF(3,3)
      TESF(1,2) = TESFI(1,2) + TESF(1,2)
      TESF(1,3) = TESFI(1,3) + TESF(1,3)
      TESF(2,3) = TESFI(2,3) + TESF(2,3)

C
32  CONTINUE
C
      RETURN
      END
C
C
      SUBROUTINE R2INI(I)
      IMPLICIT INTEGER*8 (I-N)
      COMMON/TWO/IM,ICT,ICTEL,ICT2,it
      COMMON/DOS/SC,EL,CHEC,RANGE,ELICT,CST,
+ tt,t,vp,e,fac
      COMMON/THREE/IX(4003,3),IXP(4003,3),IXPP(4003,3)
      COMMON/TRES/CC(4003,3),R2(4003)
      COMMON/CUATRO/ICC(4003,3)

C
      DO J=I+1,IM
C
      ICC(J,1)=IXP(I,1)-IXP(J,1)
      CC(J,1)=FLOAT(ICC(J,1))*ELICT
C
      ICC(J,2)=IXP(I,2)-IXP(J,2)
      CC(J,2)=FLOAT(ICC(J,2))*ELICT
C
      ICC(J,3)=IXP(I,3)-IXP(J,3)
      CC(J,3)=FLOAT(ICC(J,3))*ELICT
C
      R2(J-I)=CC(J,1)**2+CC(J,2)**2+CC(J,3)**2

      ENDDO
      RETURN
      END
C

```

C

```

SUBROUTINE R2C(I,NN,INN)
IMPLICIT INTEGER*8 (I-N)
COMMON/TWO/IM,ICT,ICTEL,ICT2,it
COMMON/DOS/SC,EL,CHEC,RANGE,ELICT,CST,
+ tt,t,vp,e,fac
COMMON/TRES/CC(4003,3),R2(4003)
COMMON/CUATRO/ICC(4003,3)
DIMENSION INN(4003)

```

C coordenada X

```

DO 421 L = 1,NN
  IF((ICC(INN(L)+I,1).GT.0).AND.(ABS(ICC(INN(L)+I,1)).GT.ICT2))
#   ICC(INN(L)+I,1)=ICC(INN(L)+I,1)-ICT
  IF((ICC(INN(L)+I,1).LT.0).AND.(ABS(ICC(INN(L)+I,1)).GT.ICT2))
#   ICC(INN(L)+I,1)=ICC(INN(L)+I,1)+ICT
  CC(INN(L)+I,1)=FLOAT(ICC(INN(L)+I,1))*ELICT

```

C coordenada Y

```

  IF((ICC(INN(L)+I,2).GT.0).AND.(ABS(ICC(INN(L)+I,2)).GT.ICT2))
#   ICC(INN(L)+I,2)=ICC(INN(L)+I,2)-ICT
  IF((ICC(INN(L)+I,2).LT.0).AND.(ABS(ICC(INN(L)+I,2)).GT.ICT2))
#   ICC(INN(L)+I,2)=ICC(INN(L)+I,2)+ICT
  CC(INN(L)+I,2)=FLOAT(ICC(INN(L)+I,2))*ELICT

```

C coordenada Z

```

  IF((ICC(INN(L)+I,3).GT.0).AND.(ABS(ICC(INN(L)+I,3)).GT.ICT2))
#   ICC(INN(L)+I,3)=ICC(INN(L)+I,3)-ICT
  IF((ICC(INN(L)+I,3).LT.0).AND.(ABS(ICC(INN(L)+I,3)).GT.ICT2))
#   ICC(INN(L)+I,3)=ICC(INN(L)+I,3)+ICT
  CC(INN(L)+I,3)=FLOAT(ICC(INN(L)+I,3))*ELICT

```

C la distancia al cuadrado entre vecinos es:

```

  R2(INN(L))=CC(INN(L)+I,1)**2+CC(INN(L)+I,2)**2+CC(INN(L)+I,3)**2

```

421 CONTINUE

\*

```

  RETURN
END

```

C

C

```

SUBROUTINE FUERZA(I,MM,JNN)
IMPLICIT INTEGER*8 (I-N)
COMMON/TWO/IM,ICT,ICTEL,ICT2,it
COMMON/DOS/SC,EL,CHEC,RANGE,ELICT,CST,
+ tt,t,vp,e,fac
COMMON/EIGHT/IFP(4003,3)
COMMON/NINE/VVT(4003)
COMMON/TRES/CC(4003,3),R2(4003)
COMMON/DIEZ/TESF(3,3),TESFI(3,3)
DIMENSION JNN(4003)

```

C

```

C
  TESFI = 0.0
C
  DO 422 M = 1,MM
    PH=(1./R2(JNN(M))**7-0.5/R2(JNN(M))**4) -
+      (1./RANGE**13-0.5/RANGE**7)/SQRT(R2(JNN(M)))
    VV=4.0*(1.0/R2(JNN(M))**6-1.0/R2(JNN(M))**3)-4.0*
+      (1.0/RANGE**12-1.0/RANGE**6)+48.0*(1.0/RANGE**13-
+      0.5/RANGE**7)*(SQRT(R2(JNN(M)))-RANGE)
C
C PH es el factor comun de las coordenadas de la fuerza
C entre las particulas (potencial repulsivo de Lennard-Jones)
C
    VVT(I) = VVT(I)+VV
    VVT(JNN(M)+I) = VVT(JNN(M)+I)+VV
C
C La parte del tensor de esfuerzos con fuerzas
C
    TESFI(1,1) = TESFI(1,1) + 48.0*PH*CC(JNN(M)+I,1)*CC(JNN(M)+I,1)
    TESFI(2,2) = TESFI(2,2) + 48.0*PH*CC(JNN(M)+I,2)*CC(JNN(M)+I,2)
    TESFI(3,3) = TESFI(3,3) + 48.0*PH*CC(JNN(M)+I,3)*CC(JNN(M)+I,3)
    TESFI(1,2) = TESFI(1,2) + 48.0*PH*CC(JNN(M)+I,1)*CC(JNN(M)+I,2)
    TESFI(1,3) = TESFI(1,3) + 48.0*PH*CC(JNN(M)+I,1)*CC(JNN(M)+I,3)
    TESFI(2,3) = TESFI(2,3) + 48.0*PH*CC(JNN(M)+I,2)*CC(JNN(M)+I,3)

C
C Calculo de las fuerzas IFP entre las particulas
C
    IPH1 = ICTEL*CST*PH*CC(JNN(M)+I,1)
    IPH2 = ICTEL*CST*PH*CC(JNN(M)+I,2)
    IPH3 = ICTEL*CST*PH*CC(JNN(M)+I,3)
C
    IFP(I,1)=IFP(I,1)+IPH1
    IFP(I,2)=IFP(I,2)+IPH2
    IFP(I,3)=IFP(I,3)+IPH3
C
    IFP(JNN(M)+I,1)=IFP(JNN(M)+I,1)-IPH1
    IFP(JNN(M)+I,2)=IFP(JNN(M)+I,2)-IPH2
    IFP(JNN(M)+I,3)=IFP(JNN(M)+I,3)-IPH3
C
C
422  CONTINUE
      RETURN
      END
C
C
SUBROUTINE EVOLUCION

```

```

    IMPLICIT INTEGER*8 (I-N)
    COMMON/TWO/IM,ICT,ICTEL,ICT2,it
    COMMON/DOS/SC,EL,CHEC,RANGE,ELICT,CST,
+ tt,t,vp,e,fac
    COMMON/THREE/IX(4003,3),IXP(4003,3),IXPP(4003,3)
    COMMON/EIGHT/IFP(4003,3)
    COMMON/ONCE/TESV(3,3)
    COMMON/DOCE/H
C
    TESV = 0.0
    DO 50 I=1,IM
        DO 51 IC=1,3
C La siguiente linea es la parte importante y principal del programa:
C Integracion del movimiento (IFP incluye el factor h**2):
C Basado en desarrollo de la ec. de Newton y correcto hasta 2/o.
C orden en el intervalo de tiempo h.
C
            IX(I,IC)=2*IXP(I,IC)-IXPP(I,IC)+IFP(I,IC)
C
C Las coordenadas se modifican de acuerdo a las condiciones
C periodicas a la frontera, es decir, si IX es mayor que ICT (el tamano
C de la caja), entonces IX=IX-ICT. Igualmente para el IX<ICT.
C
C
            IF(IX(I,IC).GT.ICT)THEN
                IX(I,IC)=IX(I,IC)-ICT
                IXP(I,IC)=IXP(I,IC)-ICT
                IXPP(I,IC)=IXPP(I,IC)-ICT
            ELSE
                IF(IX(I,IC).LT.0)THEN
                    IX(I,IC)=IX(I,IC)+ICT
                    IXP(I,IC)=IXP(I,IC)+ICT
                    IXPP(I,IC)=IXPP(I,IC)+ICT
                ENDIF
            ENDIF

51 CONTINUE
C
C Se calcula la parte del tensor de esfuerzos de velocidad
C
    vx = (ELICT*FLOAT(IX(I,1))- ELICT*FLOAT(IXP(I,1)))/H
    vy = (ELICT*FLOAT(IX(I,2))- ELICT*FLOAT(IXP(I,2)))/H
    vz = (ELICT*FLOAT(IX(I,3))- ELICT*FLOAT(IXP(I,3)))/H

    TESV(1,1) = TESV(1,1) + vx*vx
    TESV(2,2) = TESV(2,2) + vy*vy

```



```

      TESV(3,3) = TESV(3,3) + vz*vz
      TESV(1,2) = TESV(1,2) + vx*vy
      TESV(1,3) = TESV(1,3) + vx*vz
      TESV(2,3) = TESV(2,3) + vy*vz

```

```

50  CONTINUE

```

```

C
C

```

```

      RETURN
      END

```

```

C
C
C

```

```

      SUBROUTINE TVPTTVE
      IMPLICIT INTEGER*8 (I-N)
      COMMON/TWO/IM,ICT,ICTEL,ICT2,it
      COMMON/DOS/SC,EL,CHEC,RANGE,ELICT,CST,
+ tt,t,vp,e,fac
      COMMON/THREE/IX(4003,3),IXP(4003,3),IXPP(4003,3)
      COMMON/NINE/VVT(4003)
      T = 0.0
      VP = 0.0

```

```

C
C
C

```

```

C T energia cinetica por particula, VP potencial/particula, TT temperatura

```

```

      DO IC=1,3
        DO I=1,IM
          T = T+FAC*FLOAT(IX(I,IC)-IXPP(I,IC))*FLOAT(IX(I,IC)-IXPP(I,IC))
        ENDDO
      ENDDO
      DO I = 1, IM
        VP = VP + 0.5*VVT(I)/(FLOAT(IM))
      ENDDO
      TT = (2./3.)*T
      E = T + VP
      RETURN
      END

```

```

C
C
C
C

```

```

      CALL WHENFXX(IM-I,R2,1,CHEC,INN,NN,'GE')

```

```

C

```

```

      *****
      Subroutine WhenfXX(n, x, incx, target, index, nn, iopcion)
      IMPLICIT INTEGER*8 (I-N)

```

```

      Integer incx

```

```

Dimension Index(n)
Real Target,x(n)
Character*2 iopcion

nn=0
Do i=1,n
    Index(i)=0
EndDo

If ((iopcion.eq.'GE') .or. (iopcion.eq.'ge')) then
    Do i=1,n,incx
        If (x(i).GE.Target) then
            nn=nn+1
            Index(nn)=i
        EndIf
    EndDo
Elseif (iopcion.eq.'LE' .or. iopcion.eq.'le') then
    Do i=1,n,incx
        If (x(i).LE.Target) then
            nn=nn+1
            Index(nn)=i
        EndIf
    EndDo
Elseif (iopcion.eq.'GT' .or. iopcion.eq.'gt') then
    Do i=1,n,incx
        If (x(i).GT.Target) then
            nn=nn+1
            Index(nn)=i
        EndIf
    EndDo
Elseif (iopcion.eq.'LT' .or. iopcion.eq.'lt') then
    Do i=1,n,incx
        If (x(i).LT.Target) then
            nn=nn+1
            Index(nn)=i
        EndIf
    EndDo

EndIf

End

```

```

FUNCTION ran1(idum)
c*****      idum 6 znakow UJEMNE!!!!
INTEGER idum,IA,IM,IQ,IR,NTAB,NDIV
REAL ran1,AM,EPS,RNMX

```

```

PARAMETER (IA=16807,IM=2147483647,AM=1./IM,IQ=127773,IR=2836,
*NTAB=32,NDIV=1+(IM-1)/NTAB,EPS=1.2e-7,RNMx=1.-EPS)
INTEGER j,k,iv(NTAB),iy
SAVE iv,iy
DATA iv /NTAB*0/, iy /0/
if (idum.le.0.or.iy.eq.0) then
  idum=max(-idum,1)
  do 11 j=NTAB+8,1,-1
    k=idum*(1.0/IQ)
    idum=IA*(idum-k*IQ)-IR*k
    if (idum.lt.0) idum=idum+IM
    if (j.le.NTAB) iv(j)=idum
11  continue
  iy=iv(1)
endif
k=idum*(1.0/IQ)
idum=IA*(idum-k*IQ)-IR*k
if (idum.lt.0) idum=idum+IM
j=1+iy*(1.0/NDIV)
iy=iv(j)
iv(j)=idum
ran1=min(AM*iy,RNMx)
return
END

```



# Bibliografía

- [1] Morante, S., Rossi G.C., Testa M.: J.Chem. Phys. **125** (034101), (2006)
- [2] Rossi G.C., Testa M.: J. Chem. Phys. **132** (074902), (2010)
- [3] Farago, O., Kantor, Y.: Phys. Rev. E. **61** (3), 2478-2489 (2000)
- [4] Bordarier, P., Rousseau, B. y Fuchs, a. H.: J. Chem. Phys. **106** (17), 7295-7302 (1997)
- [5] Schoen, M., Diestler, D. J. y Cuhsmán, J. H.: J. Chern. Phys. **100** (10), 7707-7717 (1994)
- [6] Landau, L. D., Lifshitz, E. M.: *Theory of elasticity*. 3a ed. Pergamon press. Oxford (1975)
- [7] Chen, H. S.: Rep. Prog. Phys. **43**, 353-432 (1980).
- [8] Fujiwara, T., Chen H. S., Waswda, Y.: J. Phys. F: Metal Phys. **11**, 1327-1333 (1981).
- [9] Mattern, N., Kühn, U., Hermann, H., Roth, S., Vinzelberg, H., Eckert, J.: Mater. Sci. Engng. **A 11**, 351-354 (2004).
- [10] Kauzmann, W.: Chem. Rev. **43**, 219-256 (1948).
- [11] Elliot, S. R.: *Physics of Amorphous Materials*, Longman Scientific & Technical, 1990, 2a ed. New York. (1990)
- [12] Debenedetti, P. G., Stillinger, F. H.; Nature. **410**, 259-267 (2001)
- [13] Kondepudi, D., Prigogine, I.: *Modern thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures*, cap. 1-7. Ed. Jhon Wiley and Sons. England (1998).
- [14] Symon, K.R.: *Mechanics*, cap. 10. Ed. Addison-Wesley. 2a ed. Japan (1969).
- [15] Green, A. E., Zerna, W.: *Theoretical elasticity*, cap. 1-3. Ed. Dover. 2a ed. London (1992).
- [16] Escartín-Esteban, J. M.: Dinámica molecular de un fluido clásico. Práctica de ampliación de Física Estadística de la Universidad de Barcelona. Recuperado el 27 de agosto de 2007 de <http://www.ub.edu/web/ub/ca/~escartin/DM>
- [17] Verlet, L.; Phys. Rev. **165**, 201-214 (1967).
- [18] Levesque, D., Verlet, L.; J. Stat. Phys **72**, 519- (1993)
- [19] Romero-Rochín, V., González-Tovar, E.: J. Stat. Phys. **89**, 3, 735-749 (1997)

- [20] Kobeko, P., Shushkin, N.: J. Tech, Phys. (U.S.S.R.) **17**, 26 (1947); reportado en Chem. Abstracts **41**, 5354 (1947).
- [21] Brawer, S. A.: *Relaxation in viscous liquids and glasses*. Ed. American Ceramic Society. Columbus (1983)
- [22] Prigogine, I., Defay, R.: *Chemical thermodynamics*. Longman, London, (1954)
- [23] Stillinger, F. H.: J. Chem. Phys. **88**, 7818–7825 (1988).
- [24] Santen, L., Krauth, W.: Nature **405**, 550–551 (2000).
- [25] Adam, G., Gibbs, J. H.: J. Chem. Phys. **43**, 139–146 (1965).
- [26] Wong, J., Angell, C., A.: *Glass: structure by spectroscopy*. Ed. M. Dekker. New York (1976)
- [27] Michels, A., Wijker, Hub., Wijker, Hk.: Physica **15**, no. 7, 627-633 (1949).
- [28] H.N. Ritland (1954). J. Am. Ceram. Soc. **37**, 370