

● , Mié(14-7) por cuadrados negros ■ , Mié(10-5) por rombos amarillos ◆ y Kihara denotado por las estrellas de color azul ★3.131



UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL NORTE

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Física

**MODELAMIENTO DE LA CONDUCTIVIDAD
TÉRMICA DEL ARGÓN: Comparación con datos
experimentales**

Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias con
mención en Física.

Henry Revollo Zurita

Profesor Guía: Dr. Sergio Curilef Huichalaf

Antofagasta, Chile

2017

Agradecimientos

Por concluir este largo período, primeramente agradezco a Dios, por darme la oportunidad de seguir por el sendero del conocimiento. No obstante, no puedo dejar de reconocer a quienes contribuyeron de una u otra manera en la realización de esta investigación: amigos y compañeros de magister; a mi familia, quienes han sido el pilar fundamental en todo este proceso brindando su apoyo y ayuda en todo momento de forma incondicional. Siempre dispuestos a caminar junto a mi para cumplir mis sueños y anhelos. Específicamente, a mi madre Celestina Zurita y a mi padre Luis Revollo. Gracias por mostrarme lo maravilloso que es perseverar en la vida. A mis amigos Pedro e Iris. También quiero reconocer a mi profesor tutor por todos estos años, Dr. Sergio Curilef Huichalaf, quien además de ser un excelente profesor, ha sido un verdadero guía, amigo y muchas veces consejero en mi incipiente desarrollo en la ciencia. Muchísimas gracias por su dedicación en todo el trabajo, su gran disposición, ayuda desinteresada cada vez que la he pedido.

Agradezco también al Departamento de Física de la Universidad Católica del Norte, en especial a los funcionarios y académicos, quienes siempre me brindaron su ayuda.

Agradezco también la ayuda y apoyo de mis amigos y compañeros, ya que en estos dos años de estudio han sido una gran fuente de inspiración y admiración.

Finalmente, debo dar las gracias al financiamiento otorgado por la beca de FONDOS UCN, quien me permitió estudiar sin contratiempos económicos, y al proyecto VRIDT-UCN 105/2015 por el apoyo a otras actividades relacionados con mi formación.

A todos ustedes, con mucho cariño.

Henry Revollo Zurita, Marzo de 2017.

Resumen

En esta tesis se modela la conductividad térmica del argón en su fase sólida, estudiando la propiedad física de vibración de los átomos dada por diferentes potenciales en la red cristalina a temperaturas menores que $80 [^{\circ}K]$, en la colectividad canónica (de volumen, masa y temperatura constante).

Para este cálculo se utiliza la técnica de simulación dinámica molecular, con algoritmos de Verlet y el formalismo de Green-Kubo, en el lenguaje de programación *Fortran* 90. Los potenciales de interacción íteratómico usados son: Lennard-Jones, Mié y Kihara. Los valores calculados de conductividad térmica con cada potencial de interacción íteratómico, se comparan con los valores experimentales que aparecen en la literatura.

En la presente tesis mostramos que los valores calculados de conductividad térmica para el Argón con el potencial de Kihara, son los de mayor precisión (8.8 %) con respecto a los valores experimentales.

Palabras claves: conductividad térmica, potencial de interacción íteratómico, dinámica molecular.

Abstract

In this thesis, the thermal conductivity of the argon at solid state phase is modeled by studying the physical property of atoms vibrations given by different potentials in the crystalline network at temperatures lower than $80 [^{\circ}K]$, in the canonical ensemble, where volume, mass and absolute temperature are constant.

For this calculation, the molecular dynamic simulation technique is carried out with Verlet algorithm and Green-Kubo formalism, in the *Fortran* 90 programming language. We consider the inter-atomic interaction potentials as: Lennard-Jones, Mié and Kihara. The values of thermal conductivity calculated to each potential of inter-atomic interaction are compared to the experimental values that appear in the literature.

In the present thesis we show that the calculated values of the thermal conductivity for the argon related to the Kihara potential, are those of the greatest precision (8.8%) with respect to the experimental values.

Key words: thermal conductivity, inter-atomic Kihara interaction, molecular dynamics.





Índice general

Introducción	1
1. Definición teórica y simulación de la conductividad térmica	7
1.1. Definición	7
1.2. Simulación	8
1.3. Elementos de dinámica molecular	9
1.3.1. Condiciones iniciales	10
1.3.2. Condiciones de borde periódicas	11
1.3.3. Cálculo de fuerzas	11
1.3.4. Algoritmos de integración	16
1.3.5. Cálculo de propiedades	17
1.3.6. Diagrama de flujo de simulación	18
2. Validación y Resultados	20
2.1. Función autocorrelación de corriente de calor	20
2.2. Conductividad térmica variando el número de átomos	22
2.3. Conductividad térmica variando radio de corte r_c	24
2.4. Conductividad térmica en función de la temperatura	26
2.5. Potencial de Kihara	26
3. Comparación y conclusiones	30

3.1. Comparación	30
3.2. Resumen y conclusiones	32
3.3. Problemas abiertos	34
A. Green-Kubo	41
B. Deducción del término atractivo del potencial de Lennard- Jones	44
C. Correlación	48
D. Potencial de Kihara	49

Índice de figuras

1.1. Estructura cristalina del argón en su estado sólido	8
1.2. Condiciones de borde periódicas en dos dimensiones. Cuando una partícula abandona la caja (celda) central, una partícula imagen la reemplaza, en el cálculo de las interacciones de partículas dentro del rango de corte, se incluyen tanto a los vecinos reales e imagen. . . .	12
1.3. Potencial de interacción interatómico $J(r)$ en función de la separación de los átomos (r), donde σ es la separación a potencial cero y ϵ la profundidad del pozo	14
1.4. Atocorrelación de corriente de calor en función de pasos	17
1.5. Diagrama de flujo de la simulación de dinámica molecular	19
2.1. Promedio de función autocorrelación de corriente de calor en función de tiempo de termalización para diferentes temperaturas, potencial de Lennard-Jones	21
2.2. Promedio de función autocorrelación de corriente de calor en función de tiempo de termalización para diferentes temperaturas potenciales de: Lennard-Jones, Mie(14-7), Mié(10,5) y Kihara	22
2.3. (a) Colectividad de $4N^2$ dipolos. (b) Es la misma colectividad dividido en cuatro sub-colectividades con N^2 dipolos	23

2.4.	Conductividad térmica en función al número de átomos, a temperatura de 30 [K] y 70 [K], para potenciales de Lennard-Jones, Mié(14-7), Mié(10-5) y Kihara	24
2.5.	Conductividad térmica en función de radios de corte de la interacción, para los cuatro potenciales estudiados.	25
2.6.	Conductividad térmica en función de la temperatura, para los cuatro potenciales estudiados.	27
2.7.	Aproximación del potencial de Kihara en serie de Taylor	28
3.1.	Diferencia relativa, en función de la temperatura, para: Lennard-Jones denotada por los círculos rojos  , Mié(14-7) por cuadrados negros  , Mié(10-5) por rombos amarillos  y Kihara denotado por las estrellas de color azul 	31
B.1.	R es la separación de los osciladores, X_1 y X_2 es el tamaño del oscilador 1 y 2 respectivamente	44
D.1.	Los diferentes potenciales definidos previamente en función de distancia de separación.	51
D.2.	Forma geométrica de las moléculas para los diferentes potenciales potenciales.	51

Índice de cuadros

2.1. Conductividad térmica del argón en estado cristalino, valores experimentales y valores calculados por DM por el potencial de interacción interatómico de: Kihara, Mié(14-7), Mié(10-5) y L-J	29
3.1. Diferencia relativa de la conductividad térmica del argón, con respecto a los valores experimentales y valores calculados por dinámica molecular por el potencial de interacción interatómico de: Kihara, Mié(14-7), Mié(10-5) y Lennard-Jonnes(12-6) respectivamente . . .	33
3.2. Correlación y precisión entre los valores experimentales y valores calculados.	34

Introducción

En física, la conductividad térmica λ , es la propiedad de un material para conducir el calor. Se calcula principalmente en términos de la Ley de Fourier, la que está dada por:

$$\mathbf{J} = -\lambda \nabla T, \quad (1)$$

donde: \mathbf{J} es flujo de calor por unidad de superficie $[\frac{W}{m^2}]$, λ es la conductividad térmica $[\frac{W}{mK}]$ y ∇T es el gradiente de temperatura en el interior del material $[\frac{K}{m}]$.

La transferencia del calor es menor en materiales de baja conductividad térmica y mayor en materiales de alta conductividad térmica. Los materiales de mayor conductividad térmica se usan ampliamente como disipadores de calor y materiales de menor conductividad térmica se utilizan como aisladores térmicos. La conductividad térmica de un material depende de la temperatura, el recíproco se llama resistividad térmica. La conductividad térmica es en realidad un tensor, lo que significa que es posible tener diferentes valores en diferentes direcciones [1].

Hay varias maneras de medir la conductividad térmica, dependiendo de las propiedades térmicas y de la temperatura del medio, hay técnicas para estados estacionarios y transientes. En general, las técnicas de estado estacionario son útiles cuando la temperatura del material no cambia con el tiempo, como lo consideramos en esta tesis, y las técnicas de estado transiente son útiles cuando la temperatura del material cambia con el tiempo [1].

A nivel atómico, no hay expresiones sencillas y correctas para la conductividad

térmica. Hay dos enfoques diferentes para hacer este cálculo.

1. El primer enfoque emplea las relaciones Green-Kubo, la que se utiliza en esta tesis. Aunque este emplea expresiones analíticas que, en principio pueden ser resueltas, el cálculo de la conductividad térmica de un fluido denso o sólido, requiere el uso de la dinámica molecular (DM)[1].
2. El segundo enfoque se basa en la aproximación del tiempo de relajación, debido a la anarmonicidad dentro del potencial de cristal, se conoce como los fonones en el sistema, para estudiar las dispersiones se requiere el uso del método de Monte Carlo [1].

La simulación DM es por ahora un método bien establecido para el cálculo de las propiedades de transporte en fluidos [2]. Para los gases nobles el potencial de Lennard-Jones (L-J) ha sido, durante mucho tiempo, un modelo de referencia[3], que para esferas tiene dos características: repulsiva a distancias cortas y, atractiva a distancias intermedias y grandes [4, 5]. Existen otros modelos relacionados con los potenciales de interacción intermolecular. Sus resultados se aproximan bien a valores experimentales relacionados con algunas propiedades de transporte [6].

Por lo tanto, en este trabajo usaremos los modelos de potenciales de interacción intermolecular de: Lennard-Jones(12-6), Mié (14-7), Mié(10-5) y Kihara que están dados por:

$$\phi_{L-J}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2)$$

$$\phi_{M14-7}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^7 \right], \quad (3)$$

$$\phi_{M10-5}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^5 \right], \quad (4)$$

$$\phi_K(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma + a}{r_{ij} + a\sigma} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma + a}{r_{ij} + a\sigma} \right)^6 \right], \quad (5)$$

donde r_{ij} es la distancia entre el átomo i y el átomo j ; los valores de los parámetros Lennard-Jones y Mié para argón son: $\epsilon/k_B = 119,8[K]$ y $\sigma = 3,405[\text{Å}]$, y adicionalmente para el potencial de Kihara usamos $a = 0,01\sigma$. k_B es la constante de Boltzmann. La simulación DM para analizar la conductividad térmica λ en sólidos es una técnica bien usada y aceptada junto con la formula de Green-Kubo [7–10, 15]. donde r_{ij} es la distancia entre el átomo i y el átomo j ; los valores de los parámetros Lennard-Jones y Mié para argón son: $\epsilon/k_B = 119,8[K]$ y $\sigma = 3,405[\text{Å}]$, y adicionalmente para el potencial de Kihara usamos $a = 0,01\sigma$. k_B es la constante de Boltzmann. La simulación para analizar la conductividad térmica λ en sólidos es una técnica bien usada y aceptada junto con la formula de Green-Kubo [7–10, 15]. donde r_{ij} es la distancia entre el átomo i y el átomo j ; los valores de los parámetros Lennard-Jones y Mié para argón son: $\epsilon/k_B = 119,8[K]$ y $\sigma = 3,405[\text{Å}]$, y adicionalmente para el potencial de Kihara usamos $a = 0,01\sigma$, k_B es la constante de Boltzmann. La simulación DM para analizar la conductividad térmica λ en sólidos es una técnica bien usada y aceptada junto con la formula de Green-Kubo [7–10, 15].

En esta tesis, la conductividad λ se calcula según esa fórmula, véase una demostración alternativa en el Apéndice A, como sigue [4, 11, 13, 30]:

$$\lambda = \frac{1}{3Vk_B T^2} \int_0^\infty \langle \mathbf{j}(0) \mathbf{j}(t) \rangle dt, \quad (6)$$

donde V es el volumen, T es la temperatura, $\langle \dots \rangle$ indica el promedio en el tiempo, el factor 3 se refiere a las dimensiones. La corriente de calor microscópica está dada por [4, 11, 13, 30]:

$$\mathbf{j}(t) = \sum_i \mathbf{v}_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \mathbf{r}_{ij} [\mathbf{F}_{ji} \cdot (\mathbf{v}_i)], \quad (7)$$

donde \mathbf{v}_i es la velocidad de la partícula i y \mathbf{F}_{ij} es la fuerza en el átomo i debido a la partícula j . La energía del sitio i se calcula como sigue [4, 11, 13, 30].

$$e_i = \frac{1}{2} \left[m_i |\mathbf{v}_i|^2 + \sum_j \phi(\mathbf{r}_{ij}) \right], \quad (8)$$

donde $\phi(r_{ij})$ representa diferentes potenciales definidos por las ecuaciones (2) - (5). El formalismo Green-Kubo nos permite calcular otras propiedades dinámicas tales como la viscosidad, la conductividad eléctrica y otros, a partir de simulaciones de equilibrio de los sistemas atómicos. De cualquier manera, los cálculos se hacen en condiciones de equilibrio termodinámico, porque convergen si son hechos para grandes celdas y grandes escalas de tiempo. El tamaño de las muestras 108, 256, 500, 864, 1372, 2048, 2916 y 4000 partículas, con 10^6 iteraciones con temperaturas menores a 80 [K].

Hay varios trabajos donde se calcula la conductividad térmica del argón. Sin embargo, ninguno de estos estudios ha bajado del 10 % de precisión cuando se los compara con los datos experimentales. Por otra parte, se ha informado varios cálculos de dispersión de fonones (método de Monte Carlo) en el análisis de la conductividad térmica en gases nobles [18–21], con diversos grados de aproximación respecto a los valores experimentales.

De algunos trabajos revisados, se puede mencionar lo siguiente: con un potencial L-J tipo Kihara se calculó λ para temperatura reducida entre 0,5 a 20 [K] para algunos gases densos y metano líquido [22, 23]. Posterior a esto, se realizó trabajos (H. Kaburaki y Ju Li) que presentaron menor discrepancia en relación con los valores experimentales [12]. Estudios recientes por Tretiakov (2004) ha demostrado una precisión del 20 % para colectividad NVT [13], lo que es válido en un amplio rango de temperaturas [24, 26]. Además, se realizan simulaciones para las propiedades del transporte en fluidos con el potencial de interacción intermolecular de Mie (14,7) [6, 7].

La conductividad térmica de un sólido es uno de los parámetros físicos más importantes y fundamentales [14, 15]. Su manipulación, y el control, ha impactado en

una enorme variedad de aplicaciones tecnológicas, incluida la gestión térmica, mecánica, eléctrica, química, y sistemas nucleares; barreras térmicas y materiales de aislamiento térmico, materiales termoeléctricos más eficiente, sensores y transductores. En un nivel más fundamental, el estudio de la física subyacente del proceso de conducción de calor ha proporcionado un conocimiento profundo y detallado de la naturaleza de las vibraciones de la red cristalina en sólidos. En esta tesis nos centramos en material de argón en su estado sólido, eléctricamente aislante[1].

Por conductividad térmica en red cristalino, nos referimos a la conducción del calor a través de vibraciones de los átomos de red en un sólido. Nuestro objetivo es proporcionar datos de conductividad térmica (λ) del argón, calculados a partir de los modelos de interacción intermolecular propuestos en las ecuaciones (2 - 5) y luego comparar estos datos, con los datos experimentales de la conductividad térmica, que a la fecha son conocidos, que fueron utilizados en trabajos anteriores por: (Hideo Kabuaraki, JuLi, Sidney Yep) en 1999 [12], (Konstantin Tetriakov) en 2004 [13] y (Kin Seng Cheong, Xuan Zheng) en 2004 [4], calculados por: (I.N.Krupskii, Manzhelii) [16] y (D.K.ChristenG.L.Pollack) [17].

El objetivo general de esta tesis es comparar datos experimentales de la conductividad térmica λ del argón, con datos de conductividad térmica λ calculados por los modelos teóricos, usando los potenciales de interacción interatómicos de: Lennard-Jones, Mié(14-7), Mié(10-5) y Kihara.

La motivación principal es, presentar cálculos de la conductividad térmica del argón Ar en su fase sólida cristalina usando simulaciones de dinámica molecular [25, 26, 30], con los potenciales de interacción interatómico definidos por las ecuaciones (2)-(5), a escala nanométrica, esperando que la discrepancia con los datos experimentales sea menor. Trabajamos con el colectividad canónica que comúnmente se lo llama NVT, donde el número de partículas, volumen y temperatura se mantienen constantes. El número de moléculas es mayor que 108 y menor que 4000, y la temperatura está en el intervalo de 10 a 80 [K].

Para la mejor comprensión esta tesis se organiza de la siguiente forma:

1. Definición teórica y simulación de conductividad térmica

- a)* Se describe el colectividad canónica NVT, definiciones físicas, y sus parámetros físicos que se consideran en esta tesis para calcular la conductividad térmica.
- b)* Se define bajo que consideraciones se hace la simulación de DM.

2. Validación y Resultados

- a)* Se muestra los resultados de conductividad térmica λ ; en función del número de dipolos N , para diferentes radios de corte r_c , y a diferentes temperaturas T .

3. Comparación y conclusiones.

- a)* En este capítulo comparamos los valores de conductividad térmica λ calculados, con los valores de conductividad térmica λ experimental que aparecen en la literatura.

Capítulo 1

Definición teórica y simulación de la conductividad térmica

1.1. Definición

El argón es un elemento químico con el símbolo Ar , número atómico 18 y es un gas noble [5]. Es el tercer gas más abundante en la atmósfera y la corteza [6] de la tierra con abundancia de 0,934 %. A temperatura ambiente permanece en estado gaseoso, su punto de fusión $83.81 [K]$ y punto de ebullición $87.302 [K]$. En fase sólida tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) como presentamos en la Figura (1.1) a una temperatura menor que $80 [K]$ [28, 31].

El argón se produce industrialmente por la destilación fraccionada del aire líquido ó proviene de la desintegración radiactiva del isótopo del potasio $K - 40$. Se utiliza sobre todo como un gas inerte de protección en otros procesos industriales de alta temperatura en las cuales las sustancias comúnmente no reactivas, se convierten en reactivos de soldadura por ejemplo, una atmósfera de argón se utiliza en hornos eléctricos para evitar que se quemen las resistencias de grafito. El argón se utiliza también como gas incandescente, una luz fluorescente, en aislantes

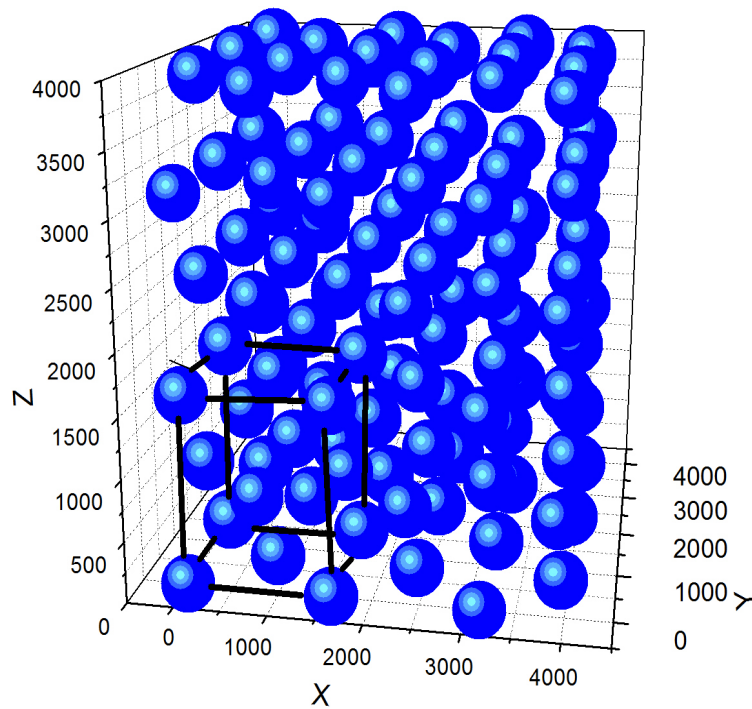


Figura 1.1: Estructura cristalina del argón en su estado sólido

térmicos, en seguridad, y otros tubos de descarga de gas. Argón hace un distintivo láser de gas azul-verde. El argón también se utiliza en arrancadores fluorescentes de resplandor.

1.2. Simulación

La dinámica molecular (DM) clásica es un método de simulación computacional que tiene por objetivo resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento de Newton de un sistema con N partículas interactuantes y así derivar propiedades dinámicas, estructurales y termodinámicas del sistema [26].

No todas las propiedades que se calculan directamente mediante DM, se pueden

medir en un experimento real. Un ejemplo de ello es la simulación por DM del argón; donde se calculan instantáneamente las posiciones y velocidades de cada molécula, sin embargo esta información no puede ser comparada con los datos experimentales porque ningún experimento real puede dar una información tan detallada. Es decir, en un experimento lo que se está midiendo es el promedio de propiedades sobre las N partículas interactuantes y también sobre un cierto intervalo de tiempo [29].

Este método está basado en la descripción clásica del movimiento de las partículas del sistema. Para tratar a estas partículas (átomos o moléculas) clásicamente es necesario considerar ciertas aproximaciones. La aproximación de Born-Oppenheimer establece que las velocidades de los electrones de un átomo son mucho mayores respecto al núcleo debido a la gran diferencia de masa entre el núcleo (más masivo) y los electrones, lo cual permite separar la parte nuclear de la parte electrónica. El núcleo se mueve en un punto fijo generado por el promedio de densidades electrónicas que cambian rápidamente respecto al movimiento del núcleo. Así, la dinámica clásica del núcleo queda determinada en términos de una superficie de energía potencial. Los efectos electrónicos en el núcleo se expresan mediante un potencial que podemos interpretar como en las ecuaciones del (2)-(5).

1.3. Elementos de dinámica molecular

Una simulación típica de DM se conforma de cinco partes importantes que son: las condiciones iniciales, las condiciones de borde, el cálculo de las fuerzas sobre las partículas, la solución numérica de las ecuaciones de movimiento y el cálculo de propiedades [16].

1.3.1. Condiciones iniciales

El sistema evoluciona manteniendo fijos el número de partículas (N), el volumen (V) y la temperatura (T), conocida termodinámicamente como el colectividad canónica o NVT. Según la termodinámica estadística se sabe que las velocidades de traslación de los átomos en un sistema clásico se encuentran distribuidas de acuerdo a una distribución de Maxwell-Boltzmann. Entonces, si la temperatura del sistema es T , la probabilidad de que la velocidad del átomo i tenga un valor entre v_r y $(v_r + dv_r)$ es:

$$f(v_r)dv_r = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{m_i}{2k_B T} v^2} dv_r. \quad (1.1)$$

Los valores de las velocidades iniciales de los átomos pueden ser asignados tratándolas como variables aleatorias gaussianas, para la distribución definida en la ecuación (1.1), cuyo valor medio es cero y la desviación estándar $\sqrt{\frac{k_B T}{m_i}}$. Existe una expresión de la Termodinámica Estadística que relaciona la energía cinética del sistema con la temperatura:

$$T = \frac{2}{N_{df} k_B} \langle K \rangle, \quad (1.2)$$

donde N_{df} corresponde al número de grados de libertad del sistema y $\langle K \rangle$ es el promedio de la energía cinética. Para una temperatura instantánea, $T(t)$, puede utilizarse la misma expresión pero eliminando el promedio, por lo tanto:

$$T(t) = \frac{2}{N_{df} k_B} K(t). \quad (1.3)$$

Esta expresión permite que la temperatura instantánea sea definida una vez las velocidades iniciales hayan sido elegidas. Si se escoge una simulación bajo las condiciones de trabajo del colectividad canónica (NVT), para mantener constante la temperatura se hace uso de un baño termostático externo en contacto con el sistema, como el propuesto originalmente por el método de Berendsen [14].

1.3.2. Condiciones de borde periódicas

En la simulación computacional se trabaja usualmente con un número pequeño de partículas debido al tiempo gastado para ejecutar el programa que crece con N^2 . En esta tesis consideremos un arreglo de N partículas donde $108 \leq N \leq 8000$, que se encuentran en un cubo. Las partículas que están cerca de las superficies de las caras del cubo experimentan fuerzas distintas a las partículas que están en el interior del cubo. Para evitar estos efectos de superficie, se implementan condiciones de borde periódicas, que consisten en replicar infinitas veces el arreglo original. En el transcurso de la simulación mientras una partícula de la caja (celda) original se mueve, las partículas imagen se mueven de la misma forma. Entonces, si una partícula sale de la caja central su partícula imagen entra por el lado opuesto, por lo que la densidad de partículas, es decir el número total de ellas que se encuentran en la caja original, se conserva durante toda la simulación [32]. La Figura (1.2) ilustra las condiciones de frontera en un plano. La caja central corresponde a una celda de simulación que contiene cinco partículas.

1.3.3. Cálculo de fuerzas

Si consideramos un sistema de N partículas interactuantes en un volumen V . La energía interna del sistema queda expresada como,

$$E \equiv K + U, \tag{1.4}$$

donde K es la energía cinética.

$$K \equiv \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i |\dot{r}_i(t)|^2, \tag{1.5}$$

y $U = U(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$ es la energía potencial total de interacción íter-partículas, donde $\vec{r}_i(t) = (x_i(t), y_i(t), z_i(t))$ es el vector posición de la i -ésima partícula.

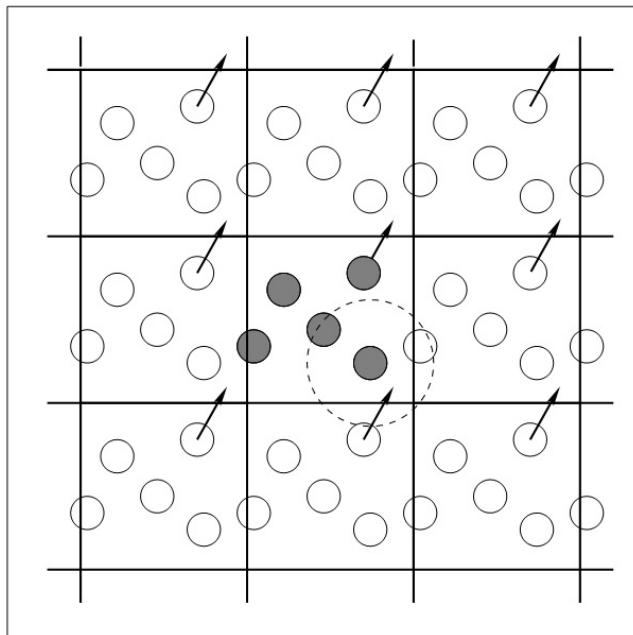


Figura 1.2: Condiciones de borde periódicas en dos dimensiones. Cuando una partícula abandona la caja (celda) central, una partícula imagen la reemplaza, en el cálculo de las interacciones de partículas dentro del rango de corte, se incluyen tanto a los vecinos reales e imagen.

En el colectividad canónica (NVT), el volumen (V) no se altera y no se intercambia masa (N). La temperatura (T) se mantiene alrededor de la media deseada. La temperatura instantánea del sistema no es constante, sino sólo su promedio. En la colectividad (NVT), la energía de los procesos endotérmicos y exotérmicos es intercambiada con un termostato.

Para sistema conservativo, las ecuaciones de movimiento vienen de cuya solución nos proporciona, la evolución temporal del sistema.

$$\vec{F}_i = -\nabla_{r_i} U, \quad (1.6)$$

$$\vec{F}_i = \sum_{i \neq j} \vec{F}_{ij}, \quad (1.7)$$

donde \vec{F}_i es la fuerza neta que ejerce el resto de las demás partículas sobre la i -ésima. Esta usualmente se deriva de la energía potencial de interacción, U [26].

Otro aspecto importante al momento de realizar una simulación DM es considerar unidades reducidas, que poseen variadas ventajas como por ejemplo la simplificación de las ecuaciones de movimiento o modelar diferentes sistemas. Para los casos de los potenciales de esta tesis, que se han definido anteriormente en las ecuaciones (2)-(5), con el objeto de dejar todo en unidades reducidas podemos hacer las siguientes transformaciones: $r \rightarrow r\sigma$, $E \rightarrow E\epsilon$, $t \rightarrow t/\sigma \left(\frac{m}{\epsilon}\right)^{\frac{1}{2}}$, $T \rightarrow T \left(\frac{\epsilon}{k_B}\right)$, $P \rightarrow P \left(\frac{\epsilon}{\sigma^3}\right)$, $v \rightarrow v\sqrt{\frac{\sigma}{m}}$ y $\vec{F} \rightarrow \vec{F} \left(\frac{\epsilon}{\sigma}\right)$; donde r es la posición, E es la energía, m es la masa, T es la temperatura, P es la presión, v es la velocidad y \vec{F} es la fuerza. Escribiendo los potenciales en unidades reducidas:

$$\phi_{L-J}(r_{ij}) = 4 \left[\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{1}{r_{ij}}\right)^6 \right], \quad (1.8)$$

$$\phi_{M14-7}(r_{ij}) = 4 \left[\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)^{14} - \left(\frac{1}{r_{ij}}\right)^7 \right], \quad (1.9)$$

$$\phi_{M10-5}(r_{ij}) = 4 \left[\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)^{10} - \left(\frac{1}{r_{ij}}\right)^5 \right], \quad (1.10)$$

$$\phi_K(r_{ij}) = 4 \left[\left(\frac{1,01}{r_{ij} + a}\right)^{12} - \left(\frac{1,01}{r_{ij} + a}\right)^6 \right], \quad (1.11)$$

donde r_{ij} es la distancia entre el átomo i y el átomo j , el $a \rightarrow 0.01\sigma$.

Cuando $r_{ij} < r_{min}$ el potencial experimenta una repulsión y cuando $r_{ij} > r_{min}$ el potencial experimenta una atracción, como se presenta en la Figura(1.3). El potencial de interacción de Mié(14-7) tiene un menor alcance, el potencial de interacción Mié(10-5) tiene un mayor alcance comparado con el potencial de Lennard-Jones; entre el potencial de Kihara y el de L-J hay una diferencia de alcance que también se muestra en la Figura(1.3).

La fuerza de interacción entre el átomo i y el átomo j se define como $\vec{F} = -\nabla\phi$, que presentamos en las Ecs.(1.12)-(1.15) para los potenciales de L-J, Mié(14,7), Mié(10,5) y Kihara respectivamente.

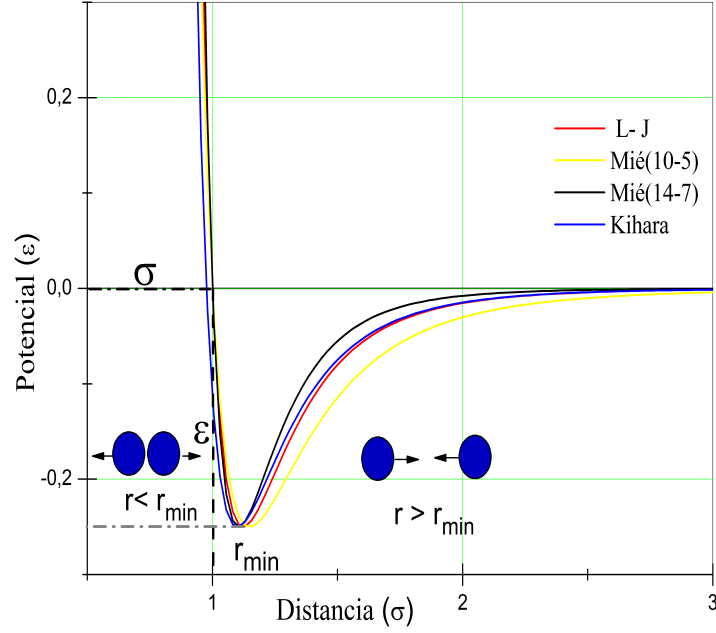


Figura 1.3: Potencial de interacción interatómico $J(r)$ en función de la separación de los átomos (r), donde σ es la separación a potencial cero y ϵ la profundidad del pozo

$$\vec{F}_{L-J}(r_{ij}) = \frac{48}{r_{ij}} \left[\left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{1}{2r_{ij}} \right)^6 \right] \hat{r}_{ij}, \quad (1.12)$$

$$\vec{F}_{M14-7}(r_{ij}) = \frac{56}{r_{ij}} \left[\left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^{14} - \left(\frac{1}{2r_{ij}} \right)^7 \right] \hat{r}_{ij}, \quad (1.13)$$

$$\vec{F}_{M10-5}(r_{ij}) = \frac{40}{r_{ij}} \left[\left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^{10} - \left(\frac{1}{2r_{ij}} \right)^5 \right] \hat{r}_{ij}, \quad (1.14)$$

$$\vec{F}_K(r_{ij}) = \frac{48}{r_{ij}} \left[\left(\frac{1,01}{r_{ij} + a} \right)^{12} - \left(\frac{1,01}{2(r_{ij} + a)} \right)^6 \right] \hat{r}_{ij}. \quad (1.15)$$

Alcance de interacción

A partir de ahora, se supone que la caja de simulación es un cubo de longitud L . La energía potencial total de las partículas en un mismo cubo periódico es:

$$U(r) = \frac{1}{2} \sum_{i,j,n} \varphi(r_{ij} + nL), \quad (1.16)$$

donde el vector $n = (n_x, n_y, n_z)$, n_x, n_y, n_z son los que se repiten esquemáticamente para formar el cristal cúbico centrado en las caras (FCC), y el primero sobre la suma indica, que la suma no incluye $i = j$ cuando las interacciones $n = 0$.

Interacciones de corto alcance

El uso de condiciones de contorno periódicas resuelve el problema de moléculas de la superficie, pero plantea otra dificultad con el potencial. Si hay N partículas en una caja de simulación, nos enfrentamos a computar no sólo las interacciones entre estas partículas, sino también las interacciones entre cada partícula en la caja de simulación y el conjunto infinito de imágenes periódicas. Para las interacciones de corto alcance, suponemos que la energía potencial de una partícula está dominada por su interacción con las partículas que están más cerca de una distancia de corte r_c , y así se trunca el potencial en ese corte. El error que surge de esta aproximación se puede hacer arbitrariamente pequeño por la elección de una cantidad suficientemente grande r_c . El potencial se trunca de la siguiente condiciones:

$$U(r) = \begin{cases} U(r) - U(r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (1.17)$$

Las fuerzas intermoleculares son siempre finitas. Puesto que un potencial de corto alcance, se trunca en r_c , en esta tesis el radio de corte $r_c = 2.5\sigma$.

1.3.4. Algoritmos de integración

En esta sección se presenta los algoritmos de integración utilizados en la simulación DM basada en el potencial de Lennard-Jones.

Verlet

Consideremos la expansión de Taylor de la coordenada de una partícula en torno a un tiempo t :

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \dot{r}(t) \Delta t + \frac{1}{2!} \ddot{r}(t) \Delta t^2 + \dots \quad (1.18)$$

y de manera similar:

$$r(t - \Delta t) = r(t) - \dot{r}(t) \Delta t + \frac{1}{2!} \ddot{r}(t) \Delta t^2 + \dots \quad (1.19)$$

sumando las ecuaciones (1.18) y (1.19) se obtiene:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{F(t)}{m} \Delta t^2 - \dots \quad (1.20)$$

donde se ha usado la segunda ley de Newton en el último paso. Se puede obtener la velocidad al restar las ecuaciones (1.18) y (1.19) quedando:

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \dots \quad (1.21)$$

Ese algoritmo de integración corresponde a uno de los mejores y más simples para las simulaciones DM[27]. El algoritmo de Verlet es un algoritmo centrado en el tiempo debido a su simetría, esto hace posible que sea reversible en el tiempo. Almacena $9N$ variables y debido a que las fuerzas son conservativas, el momento lineal también se conserva.

1.3.5. Cálculo de propiedades

Cálculo de función de autocorrelación

La corriente de calor $\mathbf{j}(t)$ se calcula con la ecuación (8), y la energía e_i del sitio i , con la ecuación (9), la función de autocorrelación de calor se calcula como sigue:

$$\langle \mathbf{j}(0) \cdot \mathbf{j}(t) \rangle = \frac{1}{N-m} \sum_{n=1}^{N-m} \mathbf{j}(n) \cdot \mathbf{j}(m+n) \quad (1.22)$$

En la **Figura(1.4)** se muestra un ejemplo de autocorrelación de corriente de calor.

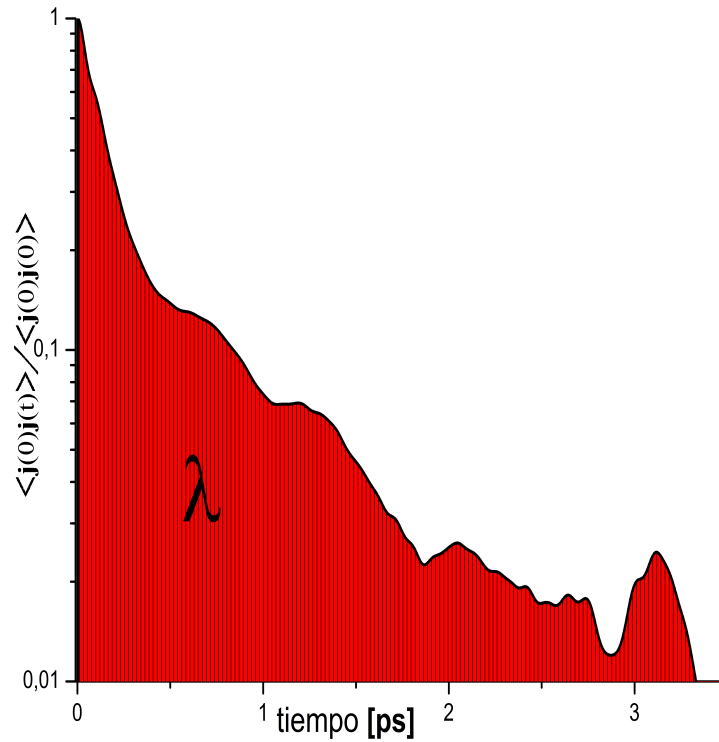


Figura 1.4: Atocorrelación de corriente de calor en función de pasos

Cálculo de conductividad térmica

La conductividad térmica λ corresponde fundamentalmente al área bajo la curva de un gráfico de autocorrelación de corriente de calor en función del tiempo.

En forma discreta está dado por [12, 13]:

$$\lambda = \frac{\Delta t}{3Vk_B T^2} \sum_{n=1}^{N-m} \frac{1}{N-m} \sum_{n=1}^{N-m} \mathbf{j}(n) \bullet \mathbf{j}(m+n), \quad (1.23)$$

mostraremos los cálculos de la conductividad térmica tomando en cuenta la ecuación (1,23).

1.3.6. Diagrama de flujo de simulación

- Definimos una colectividad de volumen masa y temperatura contantes (NVT), donde el número de partículas (átomos de argón) es de $N = 500$, tiempo de vibración $t_{max} = pasos \cdot 10^6$, tiempo de interacción de cada átomo $t_{pas} = 0,002ps$, densidad reducida $\rho^* = 1.043$, radios máximos de interacción de átomo i a átomo j $r_c = 2.5\sigma$.
- Se fija las posiciones iniciales de cada átomo en la red cristalina FCC como se muestra en la **Figura (1.1)** y las velocidades iniciales se fija de manera aleatoria con distribución gaussiana.
- La energía se calcula con la Ec. (1.4), la fuerza de acuerdo con las Ecs. (1.12)-(1.15) y la función de autocorrelación de calor con la Ec. (1.22).
- Nuevas posiciones y nuevas velocidades se calculan con los algoritmos de Verlet de acuerdo con las Ecs. (1.20) y (1.21) respectivamente.
- La conductividad térmica λ se calcula con la Ec (1.23).

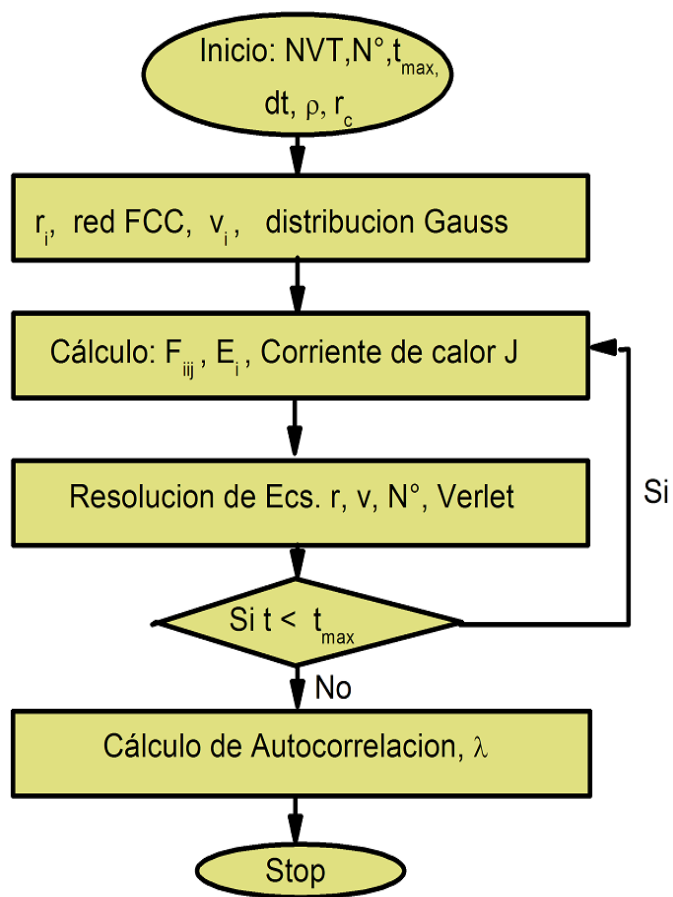


Figura 1.5: Diagrama de flujo de la simulación de dinámica molecular

Capítulo 2

Validación y Resultados

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos. Se muestra la función de autocorrelación de corriente de calor, la conductividad térmica para diversos tamaños de sistema, la conductividad térmica en función de la temperatura.

2.1. Función autocorrelación de corriente de calor

Se calcula la corriente microscópica de calor como sigue:

$$\mathbf{j}(t) = \sum_i \vec{v}_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} r_{ij} \left[\vec{F}_{ij} \bullet (\vec{v}_i + \vec{v}_j) \right], \quad (2.1)$$

para cada $\Delta t = 0.02$ picosegundos, durante 10^6 pasos de simulación, donde v_i es la velocidad de la partícula i y \vec{F}_{ij} es la fuerza en el átomo i debido al átomo j y e_i es la energía en el átomo i [4, 11, 13, 30].

El promedio de la función de autocorrelación de calor se calcula de acuerdo a la Ec. (1.22) donde n , toma valores de 10^5 hasta $(10^6 - m)$ y m del 1 a 10^4 .

En la Figura (2.1) se presenta en escala logarítmica el promedio de la función de autocorrelación de corriente de calor, en función del tiempo de termalización, calculado con el potencial de interacción interatómico de Lennard-Jones. Para

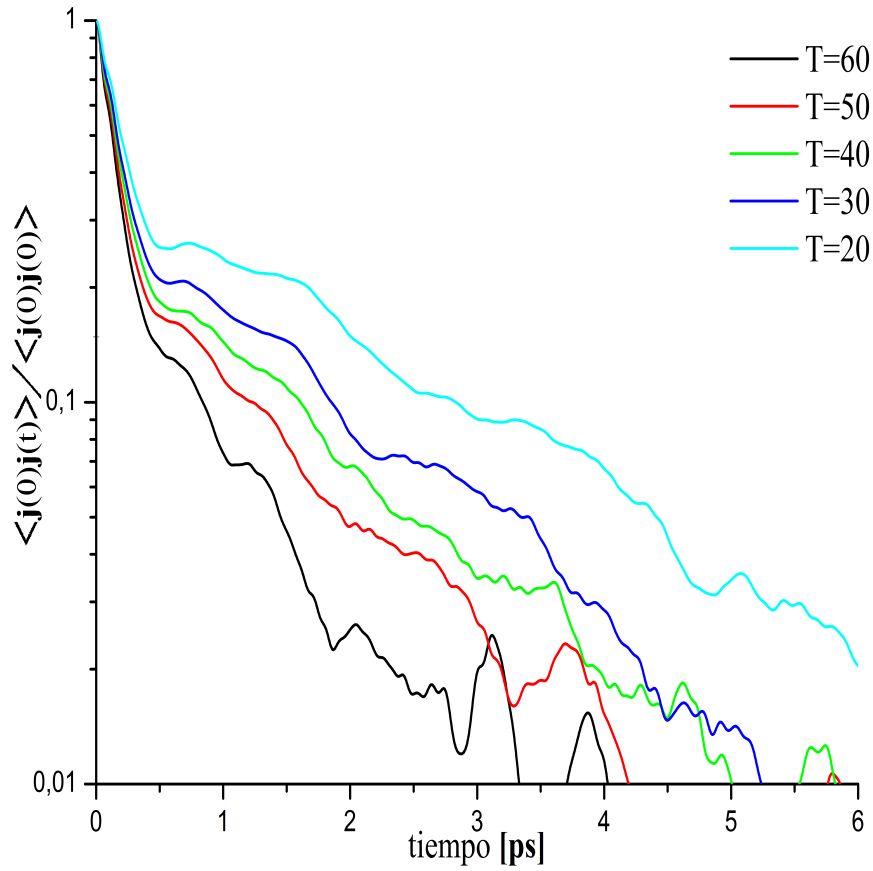


Figura 2.1: Promedio de función autocorrelación de corriente de calor en función de tiempo de termalización para diferentes temperaturas, potencial de Lennard-Jones temperatura de 20, 40, 60 y 80 [K].

En la Figura (2.2) se muestra la función de atocorrelación de corriente de calor a escala logarítmica, en función del tiempo de termalización, calculado con potenciales interacción interatómico de: Lennard-Jones, Mié(14-7), Mié(10-5) y Kihara . A temperatura de 20 y 60 [K].

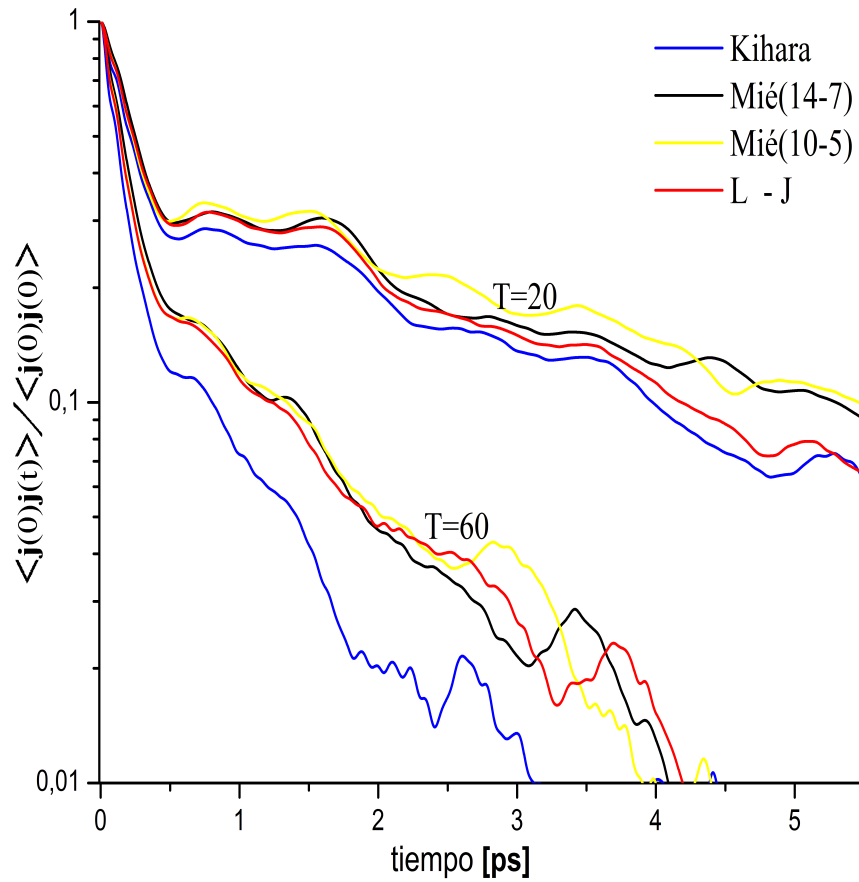


Figura 2.2: Promedio de función autocorrelación de corriente de calor en función de tiempo de termalización para diferentes temperaturas potenciales de: Lennard-Jones, Mie(14-7), Mie(10,5) y Kihara

2.2. Conductividad térmica variando el número de átomos

Las propiedades macroscópicas no dependen de la forma del sistema o del recipiente, ni de la cantidad de materia, en el límite termodinámico, como se muestra en la Figura(2.3), donde:

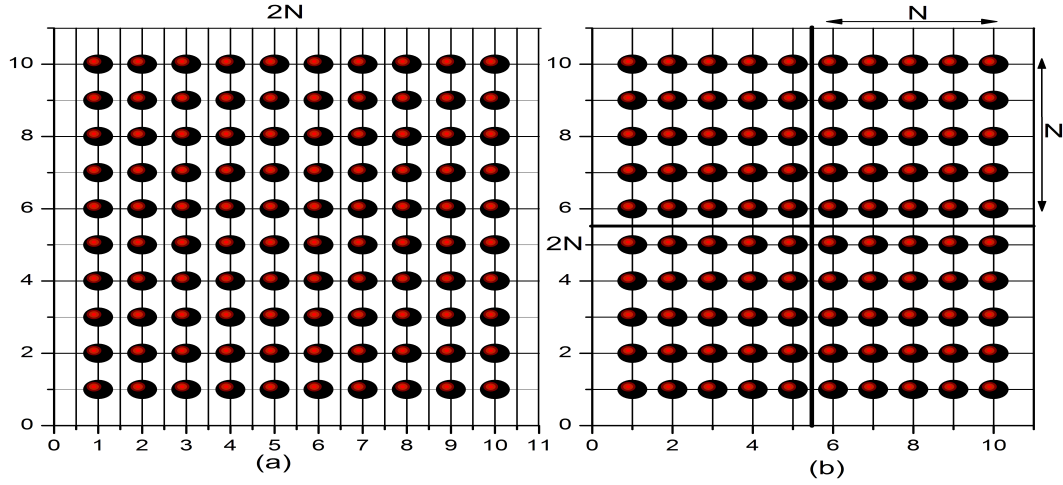


Figura 2.3: (a) Colectividad de $4N^2$ dipolos. (b) Es la misma colectividad dividido en cuatro sub-colectividades con N^2 dipolos

$$N \rightarrow \infty; \quad V \rightarrow \infty; \quad n = \frac{N}{V} = \text{constante}$$

pues hace que los efectos superficiales sean despreciables frente a propiedades volumétricas; es decir, la relación superficie/volumen se hace cero, salvo en casos patológicos (sistemas macroscópicos con efectos superficiales).

Con el fin de probar que los resultados prácticamente no depende del tamaño de la simulación, de la colectividad (NVT) de volumen, masa y temperatura contantes, en primer instante, variamos el número de átomos de la colectividad y calculamos la conductividad para $N = 108, 256, 500, 864$ y 1372 a temperatura de 30 y 70 [K], como se presenta en la Figura(2.4) para los cuatro potenciales de interacción interatómico estudiados. La pendiente de las rectas es de orden de 10^{-5} , el cual nos da la confianza de trabajar con los tamaños propuestos.

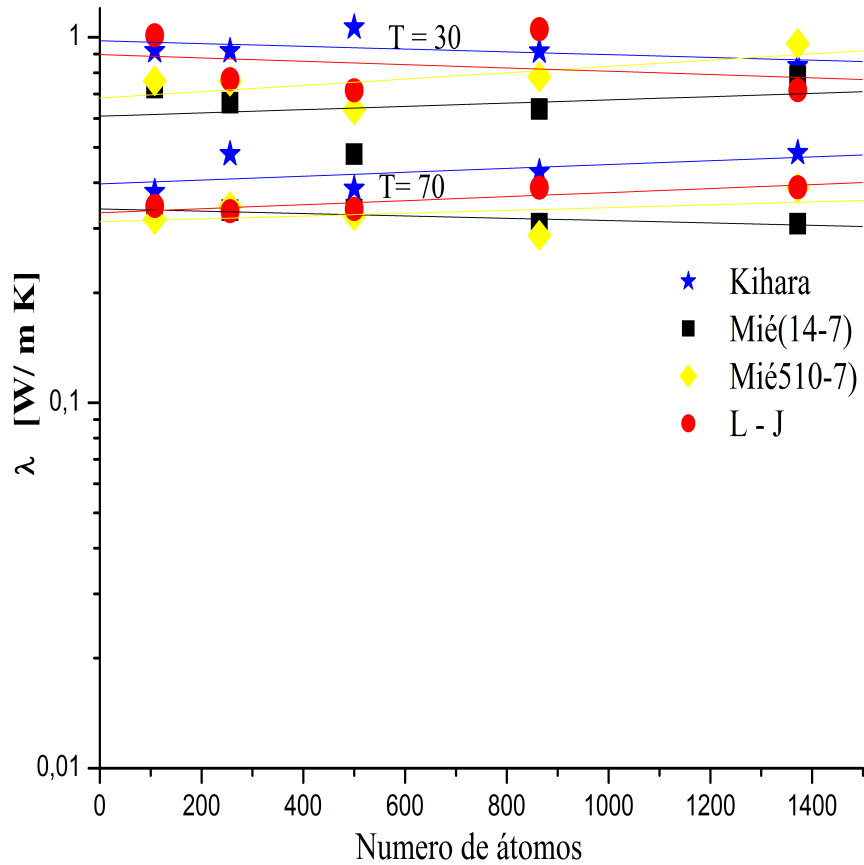


Figura 2.4: Conductividad térmica en función al número de átomos, a temperatura de 30 [K] y 70 [K], para potenciales de Lennard-Jones, Mié(14-7), Mié(10-5) y Kihara

2.3. Conductividad térmica variando radio de corte r_c

Con el fin de probar que los resultados no dependen del radio de corte, del colectividad (NVT) de volumen, masa y temperatura constantes, en segunda instancia, variamos el radio de corte r_c , y calculamos la conductividad térmica para: 2σ , 2.3σ , 2.5σ , 2.8σ y 3σ a temperatura de 50 [K], como se presenta en la Figura(2.5) para los cuatro potenciales de interacción interatómico estudiados. La pendiente

promedio de las rectas también es pequeña, es de orden de 10^{-3} , el cual nos da la confianza de la simulación. Siendo así elegimos el $r_c = 2.5\sigma$, y con este radio de corte calculamos, de acuerdo a la ecuación (1.17) el potencial de interacción interatómico.

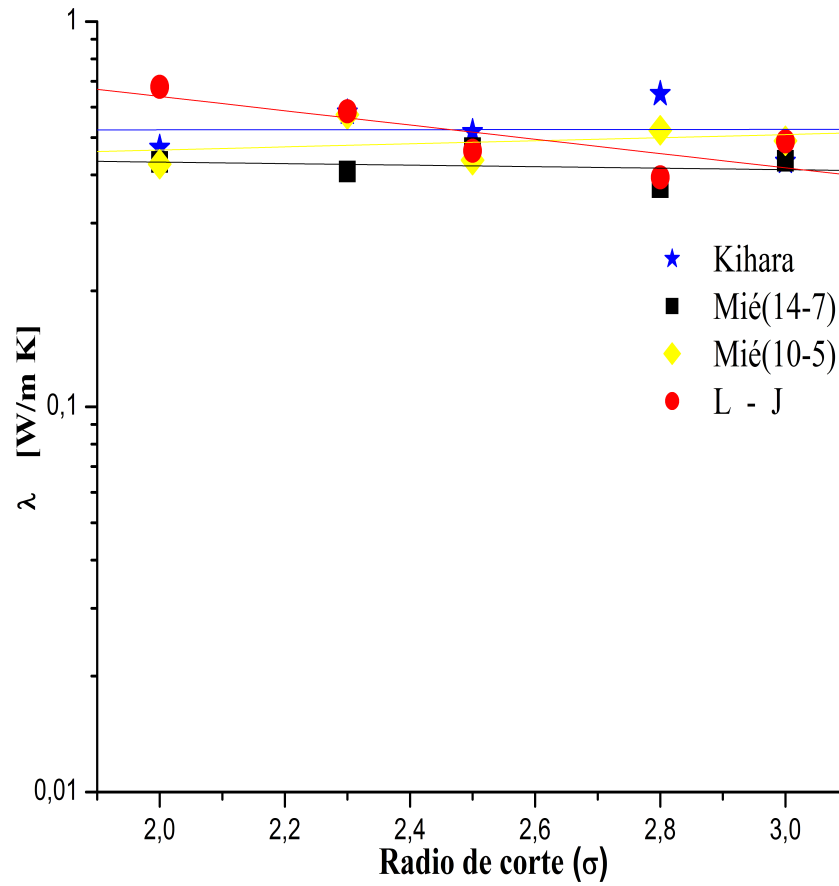


Figura 2.5: Conductividad térmica en función de radios de corte de la interacción, para los cuatro potenciales estudiados.

2.4. Conductividad térmica en función de la temperatura

Se calcula la conductividad térmica en función de la temperatura, como se presenta en la Figura (2.6), con la densidad reducida $\rho^* = 1.043$, radio de corte $r_c = 2.5\sigma$ y número de átomos $N = 500$, para los potenciales de interacción interatómico de: Lennard-Jones denotado por círculos rojos \bullet , Mié(14-7) por cuadrados negros \blacksquare , Mié(10-5) por rombos amarillos \blacklozenge y Kihara por estrellas de color azul \star . En el cuadro 2.1 presentamos los valores de la conductividad térmica para los potenciales mencionados previamente.

2.5. Potencial de Kihara

El potencial de Kihara definido en esta tesis, en la Ec.(5),

$$\phi_K(r_{ij}) = 4 \left[\left(\frac{\sigma + a}{r_{ij} + a\sigma} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma + a}{r_{ij} + a\sigma} \right)^6 \right], \quad (2.2)$$

donde $a = 0,01\sigma$ y $\sigma = 3.405[\text{Å}]$ como $a \ll 1$ podemos expandir en serie de Taylor alrededor del parámetro de Kihara a hasta tercer orden como,

$$\phi_K = \phi_{LK} + af + a^2g + a^3h + \dots \quad (2.3)$$

tenemos:

$$\begin{aligned} \phi_K(r_{ij}) = & 4 \underbrace{\left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]}_{L-J} + 24 \underbrace{\left[-2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{13} + \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^7 + \frac{2\sigma^{11}}{r_{ij}^{11}} - \frac{\sigma^5}{r_{ij}^5} \right]}_f a \\ & + 4 \underbrace{\left[\frac{78\sigma^{14}}{r_{ij}^{14}} - \frac{144\sigma^{12}}{r_{ij}^{13}} + \frac{66\sigma^{10}}{r_{ij}^{12}} - \frac{21\sigma^8}{r_{ij}^8} + \frac{36\sigma^6}{r_{ij}^7} - \frac{15\sigma^4}{r_{ij}^6} \right]}_g a^2 \\ & + 4 \underbrace{\left[-\frac{364\sigma^{15}}{r_{ij}^{15}} + \frac{939\sigma^{13}}{r_{ij}^{14}} - \frac{792\sigma^{11}}{r_{ij}^{13}} + \frac{220\sigma^9}{r_{ij}^{12}} + \frac{56\sigma^9}{r_{ij}^9} - \frac{126\sigma^7}{r_{ij}^8} + \frac{90\sigma^5}{r_{ij}^7} - \frac{20\sigma^3}{r_{ij}^6} \right]}_h a^3 \end{aligned}$$

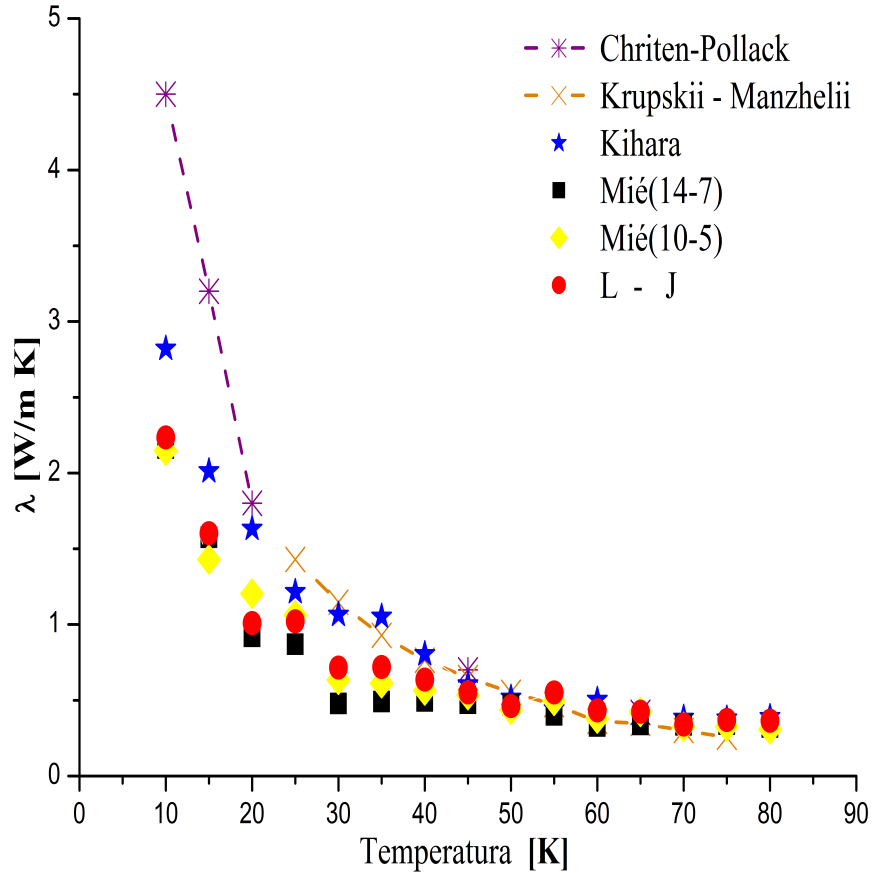
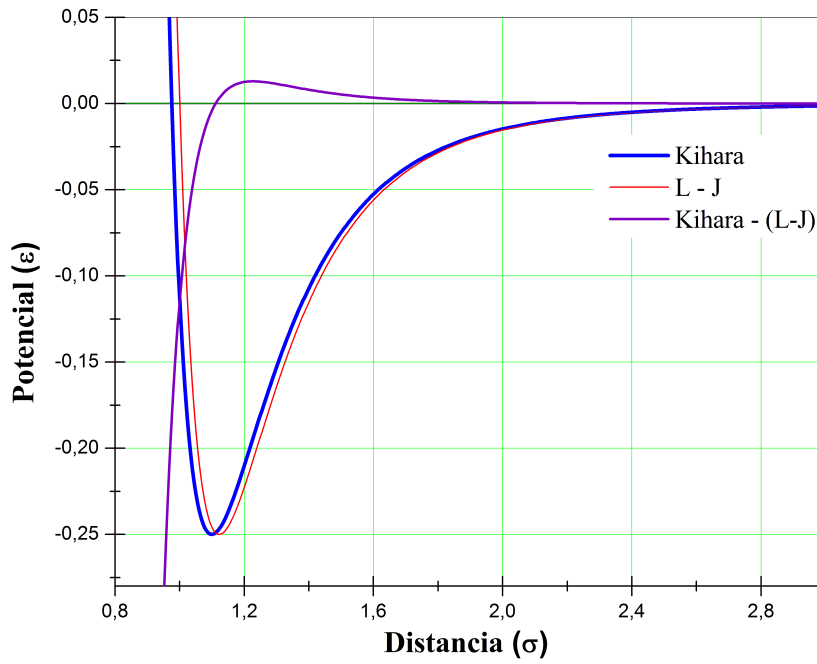
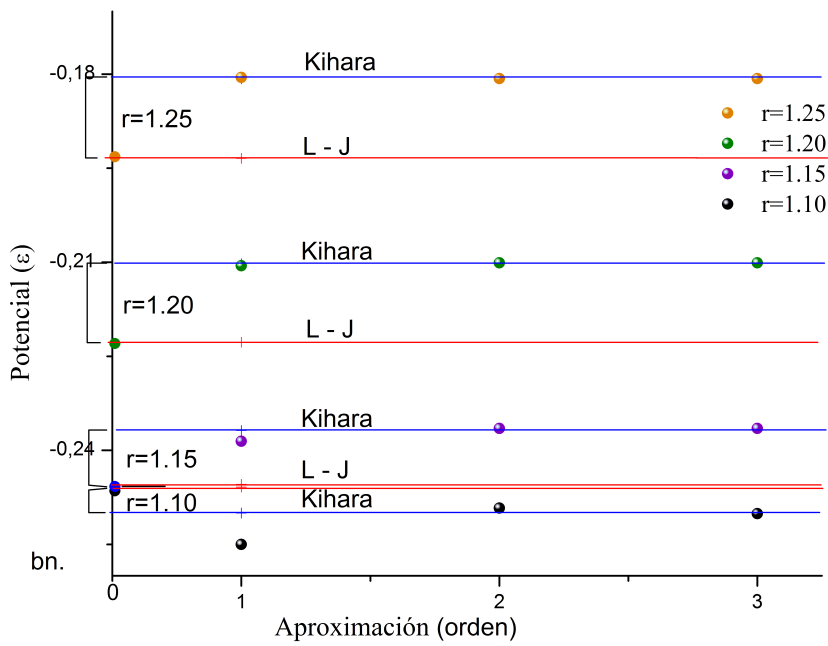


Figura 2.6: Conductividad térmica en función de la temperatura, para los cuatro potenciales estudiados.

Donde el potencial de Kihara, expresado en series de Taylor al tercer orden de aproximación, está dado por el potencial de L-J más otros términos. En la Figura (2.7a) se muestra los potenciales de Kihara, L-J y la suma de los otros términos. Cuando $r \gg r_{min}$ el potencial de Kihara y L-J son iguales, también observamos, que para $r > 1,2\sigma$ los dipolos experimentan una repulsión y para $r < 1,2\sigma$ experimenta una atracción. En la Figura (2.7b) se presenta el orden de aproximación por series de Taylor del potencial de Kihara, al potencial definido en la Ec.(5), en el cual observamos cuando $r \cong r_{min}$ se requiere mayor orden a aproximación.



a)



b)

Figura 2.7: Aproximación del potencial de Kihara en serie de Taylor

[K]	Datos Experimentales		Datos de cálculos de simulación			
	Chriten	krupskii	Kihara	Mié(14-7)	Mié (10-5)	L-J
10	4,5		2,82087	2,16399	2,14716	2,23477
15	3,2		2,01174	1,57445	1,42897	1,60268
20	1,8		1,63228	0,9213	1,20341	1,00985
25		1,43	1,21468	0,86891	1,06189	1,02096
30		1,147	1,06512	0,47859	0,63403	0,7156
35		0,929	1,05164	0,49068	0,61164	0,71883
40		0,764	0,80468	0,49413	0,56341	0,63551
45	0,7	0,6493	0,60562	0,47899	0,53341	0,55087
50		0,552	0,51671	0,46902	0,43695	0,4618
55		0,472	0,44117	0,40207	0,49553	0,55087
60		0,3603	0,50379	0,3293	0,37791	0,43298
65	0,42	0,3482	0,39329	0,33988	0,42232	0,42348
70		0,3	0,38536	0,33723	0,32517	0,3389
75		0,2567	0,37957	0,34204	0,32662	0,36927
80			0,38923	0,32309	0,30796	0,36422

Cuadro 2.1: Conductividad térmica del argón en estado cristalino, valores experimentales y valores calculados por DM por el potencial de interacción interatómico de: Kihara, Mié(14-7), Mié(10-5) y L-J

Capítulo 3

Comparación y conclusiones

En el presente capítulo se discute los datos obtenidos en comparación con los datos experimentales. Los valores calculados fueron obtenidos a través de DM. Los valores experimentales considerados fueron medidos por D.K.Christen G.L.Pollack [16], y I.N.Krupskii and Manzhelii,[17]. Se discute precisión de los valores calculados respecto a los valores experimentales. Finalmente se esboza algunas líneas de énfasis y conclusiones.

3.1. Comparación

En resumen, los valores de conductividad térmica, fueron calculados por DM, usando la formulación de Green-Kubo y algoritmos de Verlet, para los potenciales de interacción interatómico de: Lennard-Jones, Mié(14-7), Mié(10-5) y Kihara definidos en la Ec. (2)-(5). Los valores experimentales medidos por D.K.Christen y G.L.Pollack [16] y los medidos por I.N.Krupskii and Manzhelii [17]. Se toma cuenta en esta tesis para discutir relevancia de cada modelo. Históricamente estos valores experimentales son usados como referencia en varios trabajos científicos [12, 13].

En la Figura(3.1) se muestra la diferencia relativa definida como $\left(1 - \frac{\lambda_{mod}}{\lambda_{ex}}\right)$, donde λ_{mod} es la conductividad térmica calculada por DM por cada modelo de

potencial de interacción interatómica usado, λ_{exp} es la conductividad térmica experimental en función de la temperatura. Los valores calculados y experimentales, de conductividad térmica, se presenta en el cuadro (2.1).

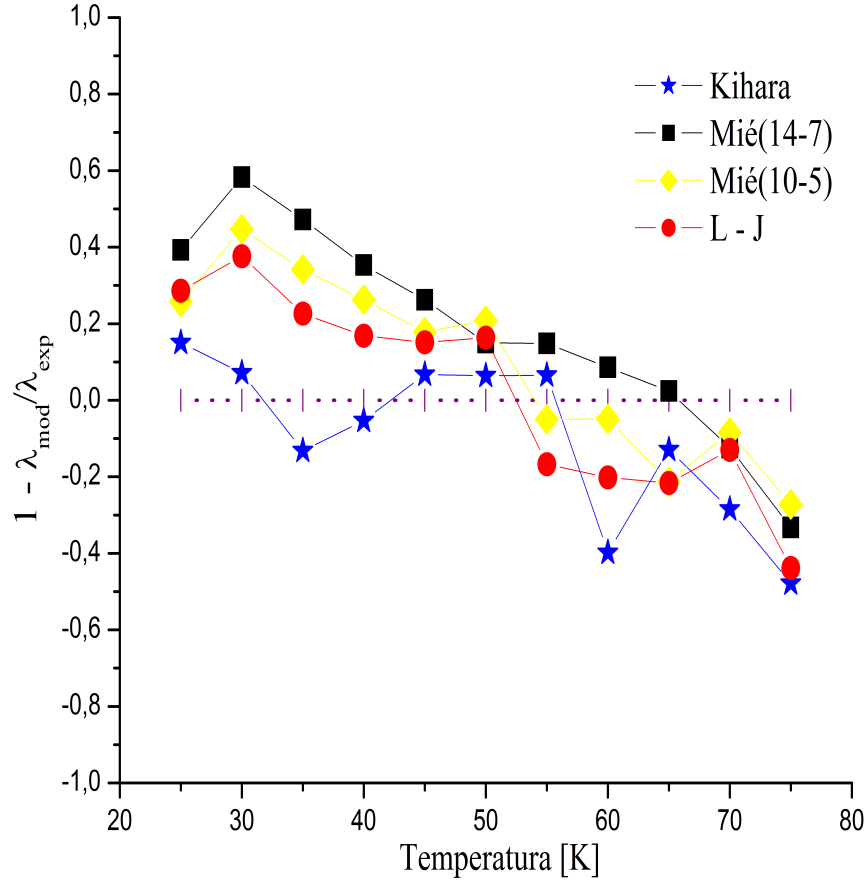


Figura 3.1: Diferencia relativa, en función de la temperatura, para: Lennard-Jones denotada por los círculos rojos ●, Mié(14-7) por cuadrados negros ■, Mié(10-5) por rombos amarillos ◆ y Kihara denotado por las estrellas de color azul ★

La correlación, entre los valores experimentales y los valores calculados por DM, son calculados con la Ec.(3.1), que está deducido en la Apéndice B.

$$r = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x \sigma_y} \quad (3.1)$$

La precisión definimos por la Ec.(3.2), donde d_i es la discrepancia y n es el número de puntos.

$$P_{\%} = \frac{\sum \sqrt{d_i^2}}{n} \cdot 100 \quad (3.2)$$

La correlación y la precisión de los valores calculados con respecto a los valores experimentales presentamos en el cuadro (3.2) donde la correlación se denota como **Correl**, D.K.Christen G.L.Pollack denotado como **Ch**, y I.N.Krupskii and Manzhelii se denota como **Kr**

3.2. Resumen y conclusiones

1. Se ha calculado la conductividad térmica, por DM por la formulación de Green-Kubo, por los algoritmos de Verlet, para el argón en fase cristalina, para temperatura menor que 80[K] y mayor que 10[K], usando los potenciales de interacción interatómico de: Lennard-Jones(12-6), Míe (14-7), Míe (10-5) y Kihara. Los valores calculados se presenta en el cuadro(2.1), y en la Fig.(2.5).
2. Se analizó los resultados de conductividad térmica calculados por la simulación por dinámica molecular.
 - a) Variando el número de átomos, como se mostró en la sección (2.2), la pendiente de las líneas de la Figura(2.3) son del orden de 10^{-5} ; es decir, muy pequeños y sólo se debe a las fluctuaciones de la simulación de la DM, es decir que la simulación es buena porque la pendiente tiende a cero. La línea azul, que representa la conductividad térmica calculada por el potencia de Kihara, tiene menor pendiente.
 - b) Variando el radio de corte r_c , como se mostró en la sección (2.3), la pendiente de las líneas de la Figura(2.4) son de orden de 10^{-3} ; es decir,

Tem	Kihara	Mié(14-7)	Mié (10-5)	L-J(12-6)
10	0,37314	0,51911	0,52285	0,50338
15	0,37133	0,50798	0,55345	0,49916
20	0,09318	0,48817	0,33144	0,43897
25	0,15057	0,39237	0,25742	0,28604
30	0,07139	0,58275	0,44723	0,37611
35	-0,13201	0,47182	0,34161	0,22623
40	-0,05325	0,35323	0,26255	0,16818
45	0,06727	0,2623	0,17848	0,15159
50	0,06393	0,15033	0,20842	0,16341
55	0,06532	0,14816	-0,04985	-0,1671
60	-0,39825	0,08604	-0,04888	-0,20172
65	-0,12949	0,02389	-0,21287	-0,2162
70	-0,28453	-0,1241	-0,0839	-0,12967
75	-0,47865	-0,33245	-0,27238	-0,43853

Cuadro 3.1: Diferencia relativa de la conductividad térmica del argón, con respecto a los valores experimentales y valores calculados por dinámica molecular por el potencial de interacción interatómico de: Kihara, Mié(14-7), Mié(10-5) y Lennard-Jonnes(12-6) respectivamente

son pequeños y esto se debe a las fluctuaciones de la simulación DM, es decir que simulación es buena por que la pendiente tiende a cero.

3. Se ha comparado los datos calculados por simulación de DM por la fórmula de Green-Kubo, algoritmos de Verlet con los potenciales de interacción interatómico de: Lennard-Jones(12-6), Mié (14-7), Mié (10-5) y Kihara. y con los datos experimentales de la conductividad térmica medidos por Christen y Pollack en el año 1975; Krupskii y Manzhelii en el año 1969, y la correlación

Potencial	Correl	Precisión
Kihara Kr	0.967	8.8 %
Mié14 Kr	0.894	22 %
Mié10 Kr	0.939	16.7 %
L - J Kr	0.962	15.9 %
Kihara Ch	0.983	28.7 %
Mié14 Ch	0.999	46.7 %
Mié10 Ch	0.985	44.4 %
L - J Ch	0.999	43.7 %

Cuadro 3.2: Correlación y precisión entre los valores experimentales y valores calculados.

y la precisión se presentó en el cuadro (3.2). Donde los valores calculados de conductividad térmica para el potencial de Kihara son más precisos con una precisión de 8.8 % con respecto a los valores calculados por Krupskii y Manzhelii y con una precisión de 28.7 % con respecto a los valores calculados por Christen y Pollack.

3.3. Problemas abiertos

En 1931 John Edward Lennard-Jones introduce un método aproximado para el cálculo de las ecuaciones del campo autoconsistente atómico y propone el potencial de Lennard-Jones. A partir de la fecha, contribuye a estudio de la estructura atómica y molecular, en particular, las fuerzas entre las partículas atómicas, la naturaleza de los enlaces químicos y otras cuestiones básicas, tales que aportaron a entender las propiedades térmicas y las propiedades de transporte. Sin duda un gran aporte de Lennard-Jones a la Ciencia. En esta tesis el calculo de λ para el

argón, con el potencial de Lennard-Jones, encontramos los valores moderadamente precisos, pero mas precisos fueron con el potencial de Kihara propuesto en esta tesis, que se explica en el Apéndice D que esta definido en la Ec.(5) por lo que consideramos lo siguiente:

1. **Trabajos futuros**, considero que para generalizar y decir que el potencial de Kihara es mas apropiado que el Lennard-Jones se debe calcular la: viscosidad, coeficiente de difucion, propiedades de transporte, la conductividad térmica en fase sólida de kriptón y xenón.
2. **Sugerencias**, en esta tesis los cálculos de λ para Ar son mas precisos por el potencial de Kihara, sugiero que en trabajos futuros deben ser considerados para el calculo de: tamaños de moléculas diatómicas y poliatómicas, y estructura molecular.

Bibliografía

- [1] SHINDÉ, SL, and GOELA J. 2006. “*High Thermal Conductivity Materials*”. 10.1007/b106785.
- [2] ACKLAND G. J., D’MELLOWA K., DARASZEWICZA S. L., HEPBURN D. J., UHRINA M., and STRATFORD K., 2011. “*The MOLDY Short-Range Molecular Dynamics Package*.” Computer Physics Communications 182(12): 2587–2604.
- [3] IGNACIO A. “*Estudio de Un Fluido de Lennard-Jones*.” Monografía editada online http://neel2.fis.puc.cl/cncm/FisCompu/Sitio_web/Notas_files/Proyecto2.pdf
- [4] CHEONG, KIM SENG. 2004. “*Thermal Conductivity of Argon from the Green- Kubo Method*.” (2004): 10–11. Monografía editada online, <https://courses.physics.illinois.edu/phys466/sp2011/projects/2004/Team1/index.html>
- [5] SHIMIZU F., KIMIZUKA H., KABURAKI H., JU LI, YIP S., 2001. “*Parallel Molecular Dynamics Simulation on Elastic Properties of Solid Argon*.” Proceedings of the fourth International Conference on Supercomputing in Nuclear Applications September 4-7,2000,Tokyo,Japan.
- [6] ESKANDARI A. 2008. “*Theory and Atomistic Simulation of Krypton Fluid*.” Journal of Chemical Physics 129(24): 1–8.

- [7] ESKANDARI A., NADER O., AND BEHZAD H., 2008. “*Transport Properties of Mie(14,7) Fluids: Molecular Dynamics Simulation and Theory.*” The Journal of chemical physics 129(2): 024507. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18624538>.
- [8] GUAJARDO A. , GO D. B., and SEN M., 2009. “*Evaluation of Heat Current Formulations for Equilibrium Molecular Dynamics Calculations of Thermal Conductivity.*” : 1–19. Monografia editada online, <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/132/10/10.1063/1.3358338>
- [9] KARIMIAN H., NAJAFI H, AND ARABGHAHESTANI M., 2014. “*Details about Pressure Calculation in Molecular Dynamic Analysis.*” 4th Micro and Nano Flows Conference: 7–10.
- [10] INTISAR A., AHMED I., NOSHIN M., UDDIN A., FREDOUS F., SUBRI-NA S., 2015. “*Equilibrium Molecular Dynamics (MD) Simulation Study of Thermal Conductivity of Graphene Nanoribbon: A Comparative Study on MD Potentials.*” Electronics 4(4): 1109–24.
- [11] STACKHOUSE S., and STIXRUDE L., 2010. “*Theoretical Methods for Calculating the Lattice Thermal Conductivity of Minerals.*” Reviews in Mineralogy Geochemistry 71: 253–69.
- [12] KABURAKI H., LI J., and YIP S., “*Thermal Conductivity of Solid Argon by Classical Molecular Dynamics.*” Materials Research Society Symposium Proceedings. Proc. 538, 503(1999).
- [13] TRETIKOV K. V., and SCANDOLO S. 2004. “*Thermal Conductivity of Solid Argon from Molecular Dynamics Simulations.*” The Journal of chemical physics 120(8): 3765–69.

- [14] LEACH A. R., 2001. “*Molecular Dynamics: Simulation Methods, in Molecular Modelling Principles and Applications*”, Pearson Prentice Hall.
- [15] LIANG Z., ANKIT J., MCGAUGHEY A., AND KEBLINSKI P., 2015. “*Molecular Simulations and Lattice Dynamics Determination of Stilling-Weber GaN Thermal Conductivity.*” Journal of Applied Physics 118(12).
- [16] CHRISTEN D.K., POLLACK G.L., “*Thermal conductivity of solid argon*” Phys.Rev.B 12,3380(1975).
- [17] KRUPSKII I.N. and MANZHELII V.G., “*Multiphonon interactions and the thermal conductivity of crystalline argon, krypton, and xenon*”. Sov.Phys.JETP 28,1097(1969).
- [18] BOSCH M., LUDING S., 2007. “*The Molecular Dynamic Simulation of Neutral Argon Particles.*” : 1–32.
- [19] SHIOMI J., ESFARJANI K, and CHEN G., 2011. “*Thermal Conductivity of Half-Heusler Compounds from First-Principles Calculations.*” Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics 84(10): 1–9.
- [20] STOKES H. T., ESFARJANI K., AND CHEN G., 2011. “*Heat Transport in Silicon from First Principles Calculations.*” 84602: 1–29.
- [21] ESKANDARI A. 2008. “*Monte Carlo Simulations of Thermodynamic and Structural Properties of Mie(14,7) Fluids.*” The Journal of chemical physics 128: 154514.
- [22] HANLEY H.J.M., 1973. “*The Viscosity and Thermal Conductivity Coefficients of Dilute Argon, Krypton, and Xenon.*” Journal of Physical and Chemical Reference Data 2(3): 619–42.

- [23] MACDOWELL L. G., GARZON B., CALERO S., and LAGO S., 1997. “*Dynamical Properties and Transport Coefficients of Kihara Linear Fluids.*” The Journal of Chemical Physics. 106(March): 4753–67.
- [24] SERGIS A., AND HARDALUPAS Y., 2014. “*Molecular Dynamic Simulations of a Simplified Nanofluid.*” COMPUTATIONAL Methods in Science and Technology 20(4): 113–27.
- [25] RAPAPORT D.C. 2004. “*Book The Art of Molecular Dynamics Simulation.*” Editorial Cambridge University Press.
- [26] ALLEN M. P., and TILDESLEY D. J., 1987. “*Computer Simulation of Liquids*” (Clarendon, Oxford).
- [27] FRENKEL D., and SMIT B., 2002. “*Understanding Molecular Simulation.*” from algorithms to applications, Academic Press (1996).
- [28] LI J., “*Basic Molecular Dynamics, Handbook of Materials Modeling*”, 565-588(2005).
- [29] SHINDÉ S., and GOELA J., 2006. “*High Thermal Conductivity Materials*”(Springer Science+Business Media, Inc., 233 Spring Street, New York, NY 10013, USA).
- [30] TROKHYMCHUK A., ALEJANDRE J., 1999. “*Computer Simulations of Liquid / Vapor Interface in Lennard-Jones Fluids.*” Journal of Chemical Physics 111(18).
- [31] HIEBERT E. N., (1963). “*Historical Remarks on the Discovery of Argon*”. In Noble-Gas Compounds. Ed. H. Hyman. 3-20.Chicago. University of Chicago Press.
- [32] ALLEN M. P., (2004) “*Introduction to Molecular Dynamics Simulation*”, 1-28.

- [33] SHANKAR P. DAS, (2011). *“Statistical Physics of Liquids at Freezing and Beyond”* Editorial Cambridge University Press.
- [34] BAKKER R.F., DUBESSY J., and CATHELINÉAU M., (1999) *“Improvements in clathrate modelling: I. The $H_2O - CO_2$ system with various salts”*, PII S0016-7037(96)00032-4.
- [35] GAMEZ F. and BENAVIDES A. L., (2013) *“Perturbation Theory for non-spherical Fluids Based on Discretization of the Interaction”*, Journal of Chemical Physics 138, 124901.

Apéndice A

Green-Kubo

Estudiamos la difusión en un sólido cristalino, y la relación de Green-Kubo, se puede derivar por; ecuación de continuidad y por la Ley de Fick's que esta dados por [33]:

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = -\nabla \bullet J \quad (\text{A.1})$$

$$J = -D\nabla c(r, t) \quad (\text{A.2})$$

donde: D es la difusión, J flujo, y $c(r, t)$ es la concentración de las impurezas en función del espacio y el tiempo. Combinando estos dos resultados obtenemos,

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = D\nabla^2 c(r, t) \quad (\text{A.3})$$

multiplicando por r^2 e integrando en todo el espacio.

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d\vec{r} r^2 c(r, t) = D \int d\vec{r} r^2 \nabla^2 c(r, t) \quad (\text{A.4})$$

donde el lado izquierdo es justamente el valor medio en todo el espacio.

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d\vec{r} r^2 c(r, t) = \frac{\partial}{\partial t} \langle r^2(t) \rangle \quad (\text{A.5})$$

integremos el lado derecho en todo el espacio asumiendo que la concentración esta normalizado a 1, donde $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ consideremos una solo dimensión x .

$$\begin{aligned}
\int d\vec{r} r^2 \nabla^2 c(r, t) &= \int x^2 \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} dx \\
&= \int \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right) dx - \int \frac{\partial x^2}{\partial x} \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} dx \\
&= x^2 \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - 2 \int x \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} dx \\
&= 0 - 2 \left(\int \frac{\partial}{\partial x} (xc(x, t)) dx - \int \frac{\partial x}{\partial x} c(x, t) dx \right) \\
&= -2xc(x, t) \Big|_{-\infty}^{+\infty} + 2 \int c(x, t) dx \\
&= 0 + 2d
\end{aligned} \tag{A.6}$$

donde d es la dimensión. Reemplazando (A.6) y (A.5) en (A.4).

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle r^2(t) \rangle = 2dD. \tag{A.7}$$

El desplazamiento cuadrático medio del valor medio r^2 de todos los átomos N esta dado por:

$$\langle \Delta r(t)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta r_i(t)^2. \tag{A.8}$$

Ahora introducimos una definición alternativa del desplazamiento de un átomo,

$$\Delta x(t) = \int_0^t dt' v_x(t'). \tag{A.9}$$

Reescribiendo el desplazamiento del valor cuadrático medio en solo una dirección

$$\langle \Delta x(t)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta x_i(t)^2. \tag{A.10}$$

escribimos como el cuadrado de la integral de la velocidad en el instante t . Donde $\langle \dots \rangle$ denota el promedio del conjunto de todas las partículas

$$\begin{aligned}
\langle \Delta x(t)^2 \rangle &= \left\langle \left(\int_0^t dt' v_x(t') \right)^2 \right\rangle = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle v_x(t') v_x(t'') \rangle \\
&= 2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle v_x(t') v_x(t'') \rangle \quad (\text{A.11})
\end{aligned}$$

las velocidades para diferentes instantes, es la relación del equilibrio, llamado función de autocorrelación de velocidades.

$$\langle \Delta x(t)^2 \rangle = 2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle v_x(t') v_x(t'') \rangle \quad (\text{A.12})$$

retornando a la Ec.(A.7) para $d = 1$ (en una sola dimensión),

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle x^2(t) \rangle = 2D, \quad (\text{A.13})$$

integrando respecto a t ,

$$2D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial \langle x^2(t) \rangle}{\partial t} = \lim_{t' \rightarrow \infty} 2 \int_0^{t'} dt'' \langle v_x(t') v_x(t'') \rangle, \quad (\text{A.14})$$

por la invariancia translacional en el tiempo podemos escribir como,

$$\langle v_x(t') v_x(t'') \rangle = \langle v_x(t' - t'') v_x(0) \rangle, \quad (\text{A.15})$$

esta última expresión es la función autocorrelación de velocidad-velocidad.

$$D = \lim_{t' \rightarrow \infty} \int_0^{t'} dt'' \langle v_x(t' - t'') v_x(0) \rangle = \int_0^\infty d\tau \langle v_x(\tau) v_x(0) \rangle. \quad (\text{A.16})$$

Apéndice B

Deducción del término atractivo del potencial de Lennard- Jones

Consideramos dos osciladores (dipolos) idénticos de gas inerte, a una distancia de separación R . La distancia de separación que es grande comparado con el tamaño del oscilador. Al moverse los osciladores inducen un momentos dipolares cada uno, y los momentos inducidos causan una fuerza atractiva entre ellos.

El modelo considera dos osciladores, como se muestra en la Figura (B.1). Los dipolos oscilan a lo largo del eje x . Denotamos p_1 y p_2 sus momentos y C la constantes de fuerza. Entonces el hamiltoniano del sistema no perturbado es H_0 y esta dado por.

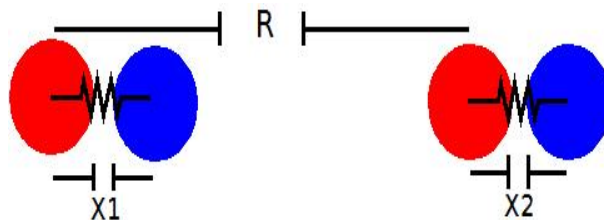


Figura B.1: R es la separación de los osciladores, X_1 y X_2 es el tamaño del oscilador 1 y 2 respectivamente

$$H_0 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{Cx_1^2}{2} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{Cx_2^2}{2}. \quad (\text{B.1})$$

Cada oscilador acoplado, tiene una frecuencia w_0 (de la línea de absorción óptica mas fuerte del dipolo), y $C = mw_0^2$.

ahora escribimos H_1 , la energía de interacción coulombiana de los osciladores dada por:

$$H_1 = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R+x_1-x_2} - \frac{e^2}{R+x_1} - \frac{e^2}{R-x_2} \quad (\text{B.2})$$

considerando la aproximación $|x_1|, |x_2| \ll R$ podemos expandir en serie de Taylor la Ec.(B.2) para obtener en el orden mas bajo:

$$H_1 \cong -\frac{2e^2x_1x_2}{R^3}. \quad (\text{B.3})$$

El hamiltoniano total, que es la suma de Ec.(B.1) y Ec.(B.2), se puede diagonalizar con la transformación de modo normal:

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s + x_a); \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s - x_a) \quad (\text{B.4})$$

donde el subíndice a es por el modo antisimétrico y el subíndice s es para el modo simétrico del movimiento. Además, se tiene los momentos p_s, p_a asociados a los mismos modos:

$$p_1 \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s + p_a); \quad p_2 \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s - p_a) \quad (\text{B.5})$$

El hamiltoniano total $H = H_0 + H_1$, después de aplicar las transformaciones (B.4) y(B.5) queda:

$$H = \left[\frac{p_s^2}{2m} + \frac{1}{2} \left(C - \frac{2e^2}{R^3} \right) x_s^2 \right] + \left[\frac{p_a^2}{2m} + \frac{1}{2} \left(C + \frac{2e^2}{R^3} \right) x_a^2 \right] \quad (\text{B.6})$$

Las dos frecuencias de los osciladores juntos son encontrados por la inspección de la Ec.(B.6) para ser.

$$w = \left[\left(C \pm \frac{2e^2}{R^3} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \cong w_0 \left[1 \pm \frac{1}{2} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{R^3} \right)^2 + \dots \right] \quad (\text{B.7})$$

con $w_0 = \left(\frac{C}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$.

La energía del estado fundamental del sistema es $\frac{1}{2}\hbar(w_s + w_a)$, donde w_s y w_a son las frecuencias simétrico y asimétrico respectivamente. Debido a la interacción del dipolo-dipolo alrededor de la energía del estado fundamental del sistema, aparece ΔU dado por:

$$\Delta U = \frac{1}{2}\hbar(\Delta w_s + \Delta w_a) = -\hbar w_0 \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 = -\frac{A}{R^6}, \quad (\text{B.8})$$

donde $\Delta w_s = \Delta w_a = \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{R^3} \right)^2$ y la constante atractiva $A = \hbar w_0 \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{C} \right)^2$, conocida como fuerzas de dispersión, de London o fuerzas dipolo-transitivas, corresponden a las interacciones entre moléculas con enlaces covalentes apolares debido a fenómenos de polarización temporal. Estas fuerzas se explican de la siguiente forma: como las moléculas no tienen carga eléctrica neta, en ciertos momentos, se puede producir una distribución en la que hay mayor densidad de electrones en una región que en otra, por lo que aparece un dipolo momentáneo. Esta es la principal interacción atractiva en cristales de gases inerte y ademas en cristales de muchas moléculas orgánicas.

La **interacción repulsiva** debido al traslape de energía entre dos átomos que se aproximan, se le atribuye la mayor parte al principio de exclusión de Pauli. Los datos experimentales de los gases inertes se estima de manera empírico el potencial repulsivo de la forma $\frac{B}{R^{12}}$, donde B es una constante positiva, que al sumarse juntos con un potencial atractivo de la forma de la Ec.(B.8). Los parámetros A y B son parámetros empíricos determinados de medidas independientes hechos en la fase de gases; los datos usados incluyen el coeficiente virial y la viscosidad. Es común

escribir la energía potencial total de los átomos a una distancia R como

$$U(R) = \frac{A}{R^{12}} - \frac{B}{R^6} \quad (\text{B.9})$$

el cual se le llama Potencial de **Lennard-Jones**

Apéndice C

Correlación

La correlación entre el valor experimental y el valor calculado se obtiene como se define a continuación:

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \frac{\sum x_i T_i}{\sum T_i}, & \bar{y} &= \frac{\sum y_i T_i}{\sum T_i}, \\ \sigma_x^2 &= \frac{\sum x_i^2 T_i}{\sum T_i} - \bar{x}^2, & \sigma_y^2 &= \frac{\sum y_i^2 T_i}{\sum T_i} - \bar{y}^2,\end{aligned}$$

$$\sigma_{xy} = \frac{\sum x_i y_i T_i}{\sum T_i} - \bar{x} \bar{y},$$

Donde: x_i es el valor experimental, T_i la temperatura, y_i es el valor calculado de la conductividad térmica.

$$r = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x \sigma_y}, \tag{C.1}$$

donde r es la correlación entre los valores experimentales y los valores calculados por simulación DM.

Apéndice D

Potencial de Kihara

El modelo de potencial de Kihara, es un modelo donde; las moléculas no son esféricas, considera que pueden ser levemente prolato (es un esferoide en el cual su eje polar es mayor que su diámetro ecuatorial) u oblato (es un elipsoide rotacionalmente simétrico en el cual los ejes polares son más pequeños que el diámetro de su círculo ecuatorial), respecto al frente de colisión. En esta tesis para el modelo del potencial de Kihara, las moléculas de argon no son totalmente esféricas, tienen una leve prolato respecto al frente de colisión, como se propone en la Ec.(D.2), existen trabajos que definen el potencial de Kihara tipo Ec.(D.3) donde las moléculas son esferoides oblato [34, 35], que han calculan las propiedades termodinámicas. Donde los parámetros en el potencial de Kihara σ es el diámetro de colisión y también el potencial es cero, ϵ es la profundidad del pozo, r_{ij} es la distancia de separación entre la molécula i y la molécula j , el parámetro a es lo que define si es prolato u

oblato,

$$\phi_{L-J}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (\text{D.1})$$

$$\phi_{K-Prop}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma + a}{r_{ij} + a\sigma} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma + a}{r_{ij} + a\sigma} \right)^6 \right], \quad (\text{D.2})$$

$$\phi_{K-Lit}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma - a}{r_{ij} - a\sigma} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma - a}{r_{ij} - a\sigma} \right)^6 \right], \quad (\text{D.3})$$

Donde ϕ_{K-Prop} es el potencial de Kihara que se a propuesto en esta tesis, ϕ_{K-Lit} es el potencial de Kihara que que que tiene registro en la literatura[34, 35]. En el potencial de Kihara propuesto en esta tesis las moléculas se prolatan levemente, a la fecha no se a encontrado registros para este tipo de potencial en ningún trabajo. En la Figura(D.1) mostramos: el potencial de Kihara propuesto, el tipo del potencial de Kihara que apare en la literatura, y el potencial de L-J. En esta misma Figura(D.1) observamos que $\sigma_{K-Prop} < \sigma_{L-J} < \sigma_{K-Lit}$, esto indica que ϕ_{K-Prop} que la esfera una leve deformación a esferoide prolato, ϕ_{K-Lit} que la esfera sufre una leve deformación a esferoide oblato. En la Figura(D.2) mostramos la forma geométrica que pueden tomar las moléculas para los diferentes potenciales mencionados previamente. En cuanto a la conductividad térmica del argón que se estudia en esta tesis, el ϕ_{K-Prop} tiene una precisión 8.5 % respecto a los valores experimentales y ϕ_{K-Lit} tiene una precisión 23.5 % respecto a los valores experimentales.

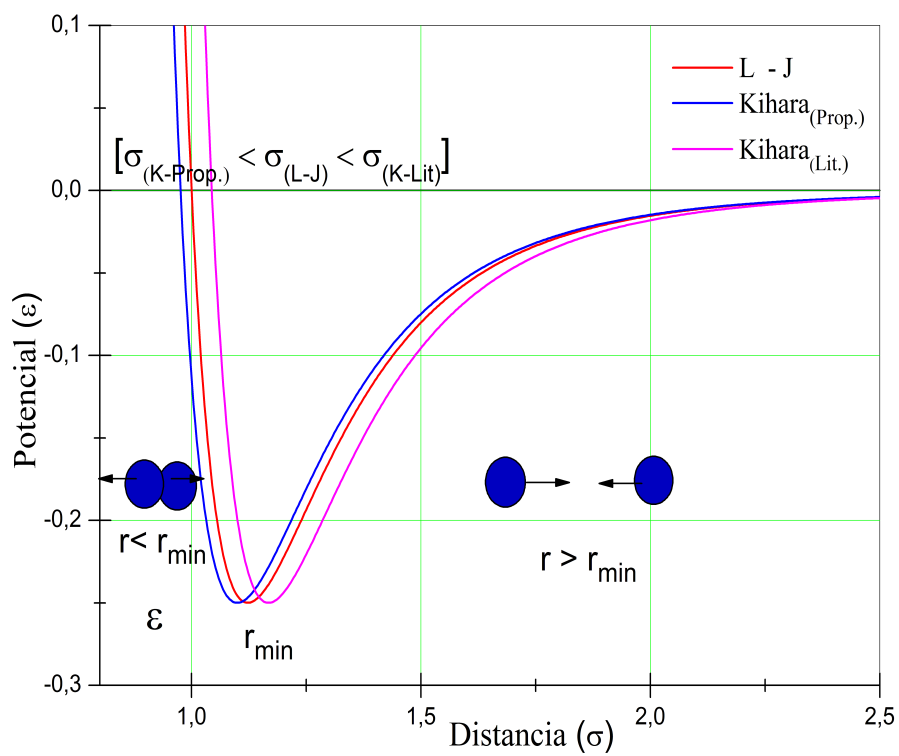


Figura D.1: Los diferentes potenciales definidos previamente en función de distancia de separación.

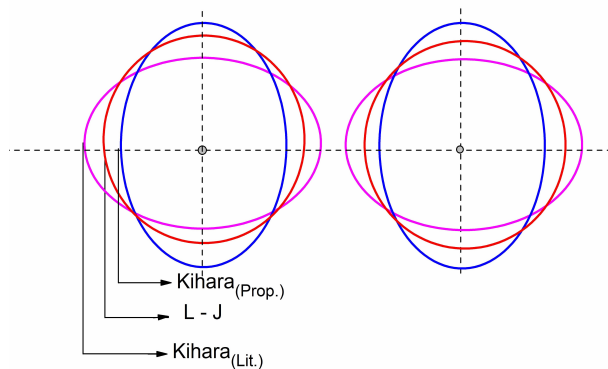


Figura D.2: Forma geométrica de las moléculas para los diferentes potenciales potenciales.