



Universidad Autónoma del Estado de México

Facultad de Ciencias



T e s i s :

Análisis molecular de fluidos simples bajo el efecto de tamaño finito

Para obtener el título de:

F í s i c o

Presenta:

Edith Nadir de Jesús González

Bajo la dirección de:

Dr. Jorge López Lemus

Dr. Benjamin Ibarra Tandí

Diciembre de 2014

Con gratitud:
...a mis padres
...a mis hermanos

Agradezco a todas las personas que de alguna forma contribuyeron para que esta meta se cumpliera. Agradezco a mis padres por el gran apoyo y la comprensión que siempre me han dado. A las tres personas que siempre me han dado una palabra de aliento y en quienes he encontrado un gran sustento y comprensión: mis hermanos quienes son mi ejemplo de trabajo y perseverancia. A Evin, Jime y Bris, a toda mi familia.

Es necesario agradecer también a las personas que contribuyeron en mi formación académica: Dr. Jorge López Lemus por brindarme la oportunidad de trabajar e introducirme en el interesante mundo de la investigación, por conducir éste trabajo de investigación y compartirme sus conocimientos, por todas sus enseñanzas. Dr. Benjamín Ibarra Tandi por todas las observaciones hechas a éste trabajo, por su gran apoyo para la conclusión del mismo. Dr. Roberto López Rendón por el apoyo que me ha brindado estos últimos días y por ser revisor de éste trabajo de tesis. Dra. Alicia Lucrecia Lira Campos por su apoyo como revisora de ésta tesis. También quiero agradecer a Dr. Orozco, Dr. Porfirio, Dra. Lupita y Dr. Toño.

Quiero agradecer a las personas que me apoyaron y con quienes trabaje para lograr una meta en común: Gaby, Bianca y Citlali, por todas sus enseñanzas, su cariño y por su gran amistad. A mis compañeros y amigos: Fabi, Panchita y Gus, por sus ánimos y observaciones constructivas.

Al laboratorio de supercómputo por brindarme un espacio y las herramientas para desarrollar éste trabajo.

Contenido

Resumen	II
Introducción	III
Objetivos	V
1 Propiedades de bulto	1
1.1 Tensor de presiones	4
1.2 Anisotropía de un fluido	8
1.3 Viscosidad de corte	8
2 Propiedades termodinámicas en interfases	10
2.1 Tensión superficial	10
2.2 Densidades ortobáricas y curva de coexistencia líquido-vapor	12
3 Metodología de simulación	14
3.1 Modelo de interacción	15
3.2 Dinámica Molecular	18
3.3 Algoritmos de integración	19
3.4 Condiciones iniciales	21
3.5 Termostato	23
3.6 Condiciones de frontera periódicas y método de mínima imagen	25
3.7 Radio de Corte	26
4 Resultados	27
4.1 Propiedades de bulto	29
4.2 Propiedades termodinámicas en el equilibrio líquido-vapor.	33
Conclusiones	37
Apéndice	38
Bibliografía	39

Resumen

En el presente trabajo se desarrollaron simulaciones numéricas de dinámica molecular en el ensamble canónico con la finalidad de calcular propiedades termodinámicas y de transporte en un sistema en bulto y en un sistema líquido-vapor de fluidos modelo, para ello se consideraron diferentes grados de repulsión y de alcance en el modelo de interacción utilizado, así como diferentes formas y tamaños de la caja de simulación. Las propiedades calculadas en el sistema líquido-vapor fueron la tensión superficial y las densidades del líquido y vapor. En el bulto se calculó la anisotropía en la presión y la viscosidad de corte.

El modelo de interacción entre partículas empleado fue el potencial de Morse más un término repulsivo extra, en las simulaciones numéricas se emplearon las condiciones de frontera periódicas en las tres direcciones. Adicionalmente se estudiaron los efectos de tamaño finito sobre las propiedades ya mencionadas.

Introducción

Los efectos de tamaño finito (ETF) consisten en el error que se produce cuando se llevan a cabo simulaciones moleculares por computadora con sistemas muy pequeños (pocas moléculas) y en los cuales se aplican las condiciones de frontera periódicas y el principio de mínima imagen. Los ETF son un importante problema a estudiar en simulación molecular los cuales hay que tener en cuenta con el fin de obtener resultados precisos.

Se han llevado a cabo importantes esfuerzos para entender sus implicaciones [1] y se ha encontrado que particularmente la presión presenta una dependencia en el número de moléculas. Una importante consecuencia de los efectos de tamaño finito en sistemas homogéneos es el comportamiento oscilatorio de la tensión superficial para fluidos polares y no polares [2–5]. Tal comportamiento fue encontrado variando el área interfacial y empleando una celda de simulación paralelepípeda observándose una influencia notable en fluidos polares. Para el caso de fluidos de Lennard-Jones se ha reportado además la influencia del alcance del potencial de interacción sobre las oscilaciones en la tensión superficial, cuando se consideró la interacción completa las oscilaciones fueron mas grandes respecto de cuando la interacción es truncada. La forma de la celda de simulación y su influencia en la tensión superficial también ha sido analizada [5] cuando ésta es de forma hexagonal, observándose que el comportamiento oscilatorio no se reduce. Para sistemas no homogéneos se ha observado también que la tensión superficial es muy sensible a los ETF y al truncamiento del potencial de interacción [2]. Para este tipo de sistemas los componentes diagonales de la presión muestran un comportamiento oscilatorio para áreas interfaciales pequeñas en celdas de simulación no cúbicas.

Por otra parte, se ha estudiado la anisotropía en la presión en líquidos para un sistema homogéneo a través de una teoría que recientemente ha sido desarrollada llamada ANC (Approximation Non Conformal Theory), la cual propone una familia de potenciales moleculares no conformales que hacen posible modular la parte atractiva y repulsiva de la interacción a través de un parámetro de forma llamado suavidad [6]. Como resultado de este trabajo se encontró que la amplitud de la oscilación es mayor para partículas mas suaves y que una celda cúbica no induce ninguna anisotropía en la presión causada por los efectos de tamaño finito del sistema. Por otra parte, en sistemas homogéneos se han calculado propiedades de transporte usando potenciales abruptamente repulsivos [7–9], esto se realizó para hacer notar la influencia de los diferentes grados de repulsión entre las moléculas. Por ejemplo, la viscosidad de corte fue calculada empleando las interacciones propuestas en la teoría ANC, en donde se estudió el efecto del grado de repulsión y el alcance del potencial sobre esta propiedad de transporte.

De este modo resulta de gran interés estudiar los efectos de la suavidad de las moléculas, entendida ésta como el grado de repulsión del modelo de interacción usado, y el alcance del mismo sobre la tensión superficial y la viscosidad de corte, pues estas propiedades

termodinámicas están directamente relacionadas con las componentes de la presión: la diagonal de la matriz de presiones esta relacionada con la tensión superficial y las componentes de la matriz de presiones fuera de la diagonal están relacionadas con la viscosidad de corte. En éste trabajo de tesis primero se varió el grado de repulsión entre las moléculas presentes en el sistema dejando la parte atractiva de la interacción fija y en un segundo caso, se varió el alcance del potencial manteniendo fija la suavidad. Después de este procedimiento fue posible separar y observar claramente los efectos de la suavidad y el alcance de la interacción.

Para este propósito se uso una celda de simulación no cúbica para determinar la tensión superficial en una interfase líquido-vapor y la viscosidad de corte en una fase líquida y se analizaron los efectos de la suavidad en ambas propiedades termofísicas cuando el tamaño de la caja fue variado. Es decir, estimamos la tensión superficial y la viscosidad de corte para diferentes tamaños de área interfacial manteniendo fijos valores de la suavidad y del alcance de la interacción.

El presente trabajo de tesis es organizado como se muestra a continuación, en la siguiente sección planteamos los objetivos generales y particulares de ésta tesis. En el capítulo 1 definimos las propiedades de bulto que serán analizadas tales como anisotropía de un fluido y la viscosidad de corte; en el capítulo 2 definimos las propiedades en interfases, tales como la tensión superficial y las densidades ortobáricas; en el capítulo 3 se discute la metodología de simulación empleada para hacer los cálculos numéricos que serán presentados en el capítulo 4 que corresponde a los resultados. Al final del trabajo se presentan las conclusiones de ésta tesis.

Objetivos

Objetivo general

Analizar los cambios que las componentes de la presión y las densidades ortobáricas sufren debido a variaciones en la parte repulsiva y atractiva del potencial de interacción entre las moléculas presentes en el sistema de interés considerando los efectos de tamaño finito del sistema.

Objetivos particulares

- Estudiar el efecto sobre la tensión superficial en una interfase líquido-vapor variando el área interfacial y el grado de repulsión entre moléculas y bajo estas condiciones calcular la diferencia de presiones para un sistema homogéneo donde únicamente se tiene la fase líquida.
- Estudiar el efecto sobre la viscosidad de corte de un sistema homogéneo en estado líquido manteniendo fijo el alcance entre moléculas y variando la repulsión y viceversa, manteniendo fija la repulsión y variando el alcance de la interacción, en ambos casos tomando en cuenta los efectos de tamaño finito del sistema.
- Estudiar el efecto sobre las densidades ortobáricas debido a los distintos tamaños de la caja de simulación y los diferentes grados de repulsión fijando el alcance y viceversa, manteniendo fijo el alcance y variando la repulsión.

Capítulo 1

Propiedades de bulto

En la naturaleza es posible visualizar a la materia en diferentes estados de agregación: *sólido, líquido y gas*, considerando estos dos últimos estados como un fluido, en termodinámica cada uno de estos estados se encuentra bien definido por algunas variables intensivas [10] macroscópicas como la temperatura, presión y densidad. Se denomina variables intensivas aquellas que son independientes del tamaño, masa o cantidad de materia del sistema considerado, además de ser variables no aditivas. En termodinámica se denomina una fase [11, 12] como una porción del universo físico cuyas propiedades intensivas permanecen constantes. Una de las propiedades que mayor información brinda respecto al estado del sistema es la densidad, que esta definida como la masa contenida por unidad de volumen, en el caso del sólido, se observa a nivel macroscópico que presenta una densidad elevada con respecto a las densidades de una fase fluida, sin embargo, este atributo tiene que ver con la estructura interna del sistema, la alta densidad en el sólido se debe a que en el interior las fuerzas atractivas son muy fuertes, y por tanto las moléculas se encuentran mas juntas, en consecuencia el volumen ocupado por estas es menor; cabe destacar que en el caso de este estado las moléculas solo pueden vibrar alrededor de posiciones fijas. En un caso extremo del sólido se encuentra el gas, en este estado las fuerzas atractivas en el interior son muy débiles, por lo cual sus moléculas se encuentran a distancias intermoleculares mucho mayores que en el sólido, lo cual causa que determinado número de moléculas ocupen un volumen mayor, en consecuencia la densidad es muy baja y las moléculas tienen mayor movilidad pues adquieren mayor energía cinética. El líquido por su parte presenta una densidad menor que el sólido pero mayor que el gas, además de que pueden adoptar la forma del volumen en el cual están contenidos, en este caso la energía cinética debida al movimiento de las moléculas y la energía potencial debida a su posición son del mismo orden.

Se denomina sistema aquella porción del universo considerada para su estudio y alrededores a la porción del universo que no está contenida dentro del sistema de interés, de tal modo que el sistema y sus alrededores conforman el universo, para estudiar un sistema en particular en algunas ocasiones es necesario aislarlo de sus alrededores, para lo cual se hace uso de fronteras cuya función justamente es aislar completamente al sistema o permitir la interacción de un modo específico entre el sistema y sus alrededores. En termodinámica las fronteras utilizadas para aislar un sistema pueden ser:

- *Aislantes*: no permiten interacción alguna entre el sistema y sus alrededores.
- *Adiabáticas*: no permiten la interacción mediante efectos no mecánicos, es decir, impiden el intercambio de calor entre el sistema y sus alrededores.
- *Diatérmicas*: son aquellas que solo permiten el intercambio de calor entre el sistema y sus alrededores.

Es posible tener sistemas *aislados, cerrados y abiertos* [11, 13]. Un sistema aislado no experimenta interacción alguna con sus alrededores, la energía total en este tipo de sistemas permanece constante y puede ser usada para caracterizar un estado macroscópico de equilibrio del sistema, es decir, un *macroestado de equilibrio*. En el caso de un sistema cerrado, únicamente existe intercambio de energía con sus alrededores, pero no existe intercambio de materia, de manera que en este tipo de sistemas la energía no es una cantidad conservada, aun así, si el sistema se encuentra en equilibrio con sus alrededores, la energía puede asumir un valor promedio que está relacionado con la temperatura del sistema y sus alrededores, en consecuencia, para caracterizar un macroestado de equilibrio de este tipo de sistemas pueden ser utilizadas variables como la temperatura y el volumen. Por otra parte un sistema abierto puede intercambiar materia y energía con sus alrededores, lo cual indica que en estos sistemas la energía y el número de moléculas no son cantidades que se conservan, sin embargo, si el sistema se encuentra en equilibrio con sus alrededores se puede llegar a una energía promedio relacionada con la temperatura, y a un número de moléculas promedio que se encuentra relacionado con el potencial químico, en consecuencia, es posible caracterizar el macroestado de equilibrio del sistema mediante la temperatura y el potencial químico. De este modo es posible hablar de un sistema en equilibrio cuando se satisfacen las tres condiciones de equilibrio siguientes [13]:

- *Equilibrio mecánico*: se cumple cuando en el interior del sistema no existe desequilibrio de fuerzas y cuando no ocurre desequilibrio de fuerzas entre el sistema y sus alrededores. Para sistemas en donde se encuentra presente más de una fase, debe cumplirse la igualdad de presiones, es decir, $P_i = P_j$, donde P_i y P_j denotan la presión en cada fase.
- *Equilibrio químico*: se cumple cuando un sistema no experimenta un cambio espontáneo en su estructura interna, como puede ser una transferencia de materia o una reacción química. En el caso de sistemas con más de una fase, debe cumplirse la igualdad en el potencial químico μ , es decir, $\mu_i = \mu_j$.
- *Equilibrio térmico*: se cumple cuando un sistema que se encuentra en equilibrio mecánico y químico no experimenta cambios en la temperatura. Para sistemas en los cuales se encuentra presente más de una fase debe cumplirse la igualdad en las temperaturas T , es decir, $T_i = T_j$.

Al considerar un sistema para su estudio, éste puede ser *homogéneo o heterogéneo*, se habla de un sistema homogéneo cuando se encuentra en una sola fase y sus propiedades son iguales para cualquier parte del sistema, en el caso de un sistema heterogéneo, éste aparece cuando en él se encuentran presentes más de una fase, es decir, sus propiedades

cambian dependiendo la parte del sistema en donde se midan. En general, es posible denominar *bulto* a cualquier sistema homogéneo, por ejemplo a un sistema en estado líquido, sólido o gaseoso. Para fines de simulaciones numéricas de dinámica molecular de fluidos denominaremos bulto a un sistema en estado líquido.

Las variables macroscópicas que describen el estado de un sistema se denominan variables de estado y están relacionadas entre sí mediante ecuaciones empíricas denominadas ecuaciones de estado. La termodinámica clásica solo trata con sistemas que se encuentran en estado de equilibrio. La condición de un sistema, queda definida cuando algunos de los atributos macroscópicos que lo describen son conocidos. De éste conjunto de variables termodinámicas es posible encontrar de manera experimental que cuando les son asignados valores numéricos, los correspondientes valores numéricos de las variables restantes quedan determinados, dicho de otra manera, estos valores ya no serán arbitrarios. A las variables que forman este conjunto y que son independientes entre sí se les denomina *grados de libertad*. Hasta ahora hemos tratado estas variables de estado sin considerar la parte microscópica de nuestro sistema, cabe mencionar que fue Demócrito quien introdujo la idea de que la materia como la conocemos esta formada por entes mas pequeños llamados átomos los cuales se unen para formar moléculas, sin embargo, no fue sino mucho tiempo después, gracias a los trabajos de Clausius, Maxwell y Boltzmann, que esta idea fue aceptada, lo cual permitió la descripción del comportamiento de un fluido en función de variables macroscópicas de estado, las cuales pueden ser relacionadas con los valores medios de magnitudes microscópicas. Esta relación entre el mundo microscópico y el mundo macroscópico se establece mediante la mecánica estadística. Un claro ejemplo de esta relación son la temperatura y la presión, ambas son consideradas variables macroscópicas de estado. La temperatura es una medida de la energía cinética promedio de las moléculas. La presión por su parte, es una manifestación de la fuerza que las moléculas ejercen sobre las paredes del recipiente que contiene a nuestro sistema, esto debido a las colisiones de las moléculas con las paredes.

De modo general, la presión se define como la fuerza ejercida sobre una superficie. La relación de esta cantidad macroscópica con magnitudes microscópicas puede deducirse mediante el *teorema del virial* [14–17] clásico, el cual fue deducido por Clausius y que ha sido utilizado para estudiar gases imperfectos. Una propiedad del movimiento debido a una fuerza central se puede deducir como caso particular de un teorema general válido para una gran variedad de sistemas. El teorema del virial, es un teorema de naturaleza estadística, es decir, trata de los promedios temporales de distintas magnitudes mecánicas.

Consideremos un sistema de N moléculas contenidas en una caja de volumen V , aplicando la segunda ley de Newton a una molécula dada:

$$\mathbf{F}_i = \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \dot{\mathbf{p}} \quad (1.1)$$

donde \mathbf{p}_i es el momento o cantidad de movimiento de la i -ésima molécula definido por: $\mathbf{p}_i = m_i \cdot \dot{\mathbf{r}}_i$. Multiplicando el momento por el vector posición y realizando la derivada temporal:

$$\frac{d}{dt} \left(\sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i \right) = \sum_i \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{r}_i + \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \dot{\mathbf{r}}_i \quad (1.2)$$

$$= \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i + \sum_i m_i \mathbf{v}_i^2 \quad (1.3)$$

donde \mathbf{F}_i , m_i y \mathbf{v}_i son la fuerza, masa y velocidad de la i -ésima molécula. Ahora consideramos la energía cinética de las moléculas, la cual está dada por $T = \frac{1}{2}mv^2$, reescribimos la ecuación (1.3) como:

$$\frac{d}{dt} \sum_i p_i \cdot r_i = \sum_i F_i \cdot r_i + 2T \quad (1.4)$$

obtenemos el promedio temporal de la ecuación (1.4) y entonces tenemos que:

$$\begin{aligned} \overline{2T} + \overline{\sum_i F_i \cdot r_i} &= 0 \\ T &= -\frac{1}{2} \overline{\sum_i F_i \cdot r_i} \end{aligned} \quad (1.5)$$

La ecuación (1.5) se conoce como el virial de Clausius, que es una relación entre la energía cinética y potencial de las moléculas que constituyen el fluido. La función total del virial puede separarse en dos partes [17]; una que proviene de la fuerza intermolecular, la cual denotaremos por ν_{int} y otra proveniente de las fuerzas ejercidas sobre las paredes y está relacionada con la forma más simple de la presión P , a esta parte la denotaremos como ν_{ext} . La fuerza ejercida sobre un elemento de superficie ds localizado a una distancia \mathbf{r} es: $P \cdot \mathbf{n} ds$, donde \mathbf{n} es el vector normal y su contribución al virial promedio es $-P \mathbf{r} \cdot \mathbf{n} ds$. Integrando esta cantidad sobre la superficie y utilizando el teorema de la divergencia:

$$\nu_{ext} = -P \int \mathbf{r} \cdot \mathbf{n} ds = -P \int \nabla \cdot \mathbf{r} dV = -3PV \quad (1.6)$$

entonces, reordenando la ecuación (1.5) es posible encontrar la ecuación del virial.

$$P = \frac{1}{3V} \left(\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i + \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \right) \quad (1.7)$$

Donde la fuerza que actúa sobre la partícula i se obtiene mediante:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i U(r^N) = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij} \quad (1.8)$$

en donde \mathbf{F}_{ij} denota la fuerza sobre la partícula i debido a la partícula j . De la ecuación (1.7) es posible escribir de manera general a la presión como:

$$P = P^{cin} + P^{int} \quad (1.9)$$

donde P^{cin} denota la contribución cinética a la presión y P^{int} denota la contribución debido a las interacciones entre las moléculas. Las diversas maneras de calcular cada una de estas componentes serán descritas en la siguiente sección.

1.1 Tensor de presiones

Generalmente se considera a la presión como una cantidad escalar, pero esto no es así de manera general. En efecto, la presión no es un escalar ni una cantidad vectorial, es un

tensor [18] el cual denotaremos por \mathcal{P} . En el caso de fluidos no homogéneos, la presión depende de la dirección espacial y de la posición. Siendo posible denotar a este tensor como la suma de una parte cinética \mathcal{P}^K y una parte potencial \mathcal{P}^U .

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}^K(\mathbf{r}) + \mathcal{P}^U(\mathbf{r}) \quad (1.10)$$

Este tensor es simétrico de segundo orden y está definido como el negativo del promedio de equilibrio del tensor de esfuerzos microscópico [19]. Para entender el carácter tensorial de la presión podemos considerar un elemento plano de área localizado en el fluido y sea la normal a esta área la dirección en el eje z como se muestra en la figura 1.1.

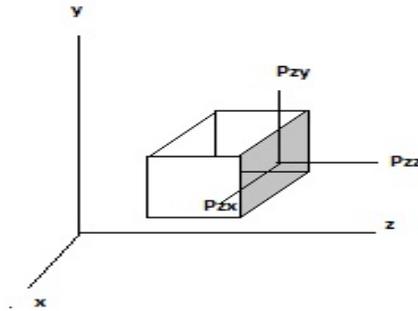


Figura 1.1: Componentes de la presión en dirección z

Como se observa, para la dirección z de la presión es posible tener tres componentes, ahora bien, si lo extendemos en las tres direcciones, entonces podemos tener las nueve componentes del *tensor de presiones*.

$$\mathcal{P} = \begin{pmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{pmatrix}$$

La única manera en que un fluido pueda ejercer un componente de la presión en el plano en un área de prueba, es mediante un arrastre viscoso, estos esfuerzos son llamados esfuerzos cortantes y pueden ser diferentes de cero únicamente para medios viscosos. En un caso especial para medios no viscosos, *i.e.* cuando podemos ignorar los efectos de la viscosidad, los elementos fuera de la diagonal son cero, entonces tenemos que:

$$\mathcal{P} = \begin{pmatrix} P_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & P_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & P_{zz} \end{pmatrix}$$

En un sistema en equilibrio se tiene que los componentes de la diagonal son iguales *i.e.* $P_{xx} = P_{yy} = P_{zz} = P$

$$\mathcal{P} = \begin{pmatrix} P_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & P_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & P_{zz} \end{pmatrix} = P \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = PI$$

donde I es un tensor cuyos componentes son la delta de Kronecker δ_{ij} y la cantidad escalar P es la presión hidrostática.

Contribución Cinética a la Presión

Existen diversas formas de calcular la contribución cinética al tensor de presiones: promediando en el ensamble canónico, mediante teoría cinética, o usando la función de partición [17, 20]. La primera considera que sólo las moléculas cercanas a las paredes del recipiente interactúan con estas, además de que el potencial de interacción debe ser de corto alcance, la segunda, asegura que la distribución de los momentos de las moléculas es gaussiana lo cual debe cumplirse para recuperar de manera correcta la función de partición del ensamble canónico. Sin embargo, las dos formas anteriores suponen que el fluido está contenido en un recipiente cúbico, lo cual no siempre es cierto. A continuación obtendremos la contribución cinética al tensor de presiones mediante la función de partición.

De termodinámica sabemos que

$$P^K = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (1.11)$$

donde A es la energía libre de Helmholtz y está dada por $A = -k_B T \log Z$, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, y Z es la función de partición en el ensamble canónico. Sustituyendo la energía libre en la ecuación (1.11).

$$\begin{aligned} P^K &= k_B T \left(\frac{\partial \log Z}{\partial V} \right)_{N,T} \\ &= \frac{k_B T}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_{N,T} \end{aligned} \quad (1.12)$$

Sabemos por otra parte que la función de partición del ensamble canónico esta dada por:

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta H} dq^{3N} dp^{3N} \quad (1.13)$$

donde el Hamiltoniano (H) se expresa como la suma de la energía cinética (T) y potencial (U) del sistema, en este caso solo se desea calcular la contribución debida al movimiento de las moléculas, por lo cual solo se tomará en cuenta la energía cinética. De la ecuación (1.13) se tiene que la función de partición esta dada por:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dq^{3N} dp^{3N} \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}N} V^N \end{aligned} \quad (1.14)$$

sustituyendo (1.14) en la ecuación para la presión (1.12) obtenemos:

$$P^K = \frac{N k_B T}{V} \quad (1.15)$$

que corresponde a la ecuación de estado del gas ideal. Reescribiendo y dando un carácter tensorial obtenemos que la contribución cinética a la presión esta dada por:

$$\mathcal{P}^K = k_B T \rho(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{1}} \quad (1.16)$$

donde $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad en \mathbf{r} y $\hat{\mathbf{1}}$ es la matriz identidad de 3×3 .

Contribución potencial a la presión

El tensor de presiones puede definirse por una fuerza infinitesimal actuando a través de una superficie infinitesimal $d\mathbf{A}$, la cual es localizada en \mathbf{r} como se muestra en la figura 1.2

$$d\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -d\mathbf{A} \cdot \mathcal{P}(\mathbf{r}) \quad (1.17)$$

tomando en cuenta que esta fuerza es generada por la interacción entre moléculas localizadas en lados opuestos a $d\mathbf{A}$ de modo que si una molécula se mueve a través de $d\mathbf{A}$, el momento resultante transferido contribuye a $\mathcal{P}^K(\mathbf{r})$ ya que el momento está asociado con la posición de la molécula.

Existe cierta ambigüedad en el cálculo de $\mathcal{P}(\mathbf{r})$ la cual surge de la interacción entre

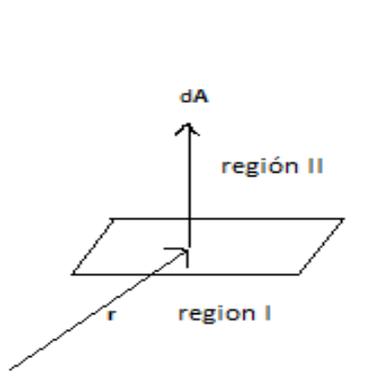


Figura 1.2: Elemento infinitesimal de área $d\mathbf{A}$ localizado en \mathbf{r}

moléculas y da lugar a la siguiente interrogante: ¿Cuál será la contribución y que moléculas son las que contribuyen a la fuerza en el punto \mathbf{r} ?, es necesario unificar un criterio para que de alguna manera la fuerza no local entre moléculas se reduzca a una fuerza local. Esta ambigüedad fue señalada en el trabajo de Irving-Kirkwood (IK) [21], donde se señala que la fuerza entre un par de moléculas actúa a través de $d\mathbf{A}$ si la línea que une sus centros [22] intersecta $d\mathbf{A}$, lo cual es posible sólo si una partícula se encuentra en el interior del elemento de área y otra en el exterior. Un ejemplo de esta convención propuesta por IK se muestra en la figura 1.3.

Irving y Kirkwood dan una definición del tensor $\mathcal{P}^U(\mathbf{r})$ iniciando de una derivación mecánica estadística de las ecuaciones de la hidrodinámica y haciendo una selección únicamente de las moléculas que contribuyen a la fuerza local. Aunque no existe una forma única de definir $\mathcal{P}^U(\mathbf{r})$ este criterio ha sido aceptado y en muchos casos se ha comprobado que el promedio de equilibrio conduce a un gran acuerdo entre las diversas maneras de obtener el tensor de presiones. Lo cual fue señalado por Irving y Kirkwood [21] de la siguiente manera: "*Esta definición de la fuerza actuando a través de $d\mathbf{A}$ es muy arbitraria y con otra definición podríamos obtener otra expresión diferente para el tensor de esfuerzos local. Pero todas las definiciones deben tener en común que el esfuerzo entre un par de moléculas esté concentrado cerca de la línea de sus centros. Cuando se promedie sobre un dominio grande comparado con el intervalo de la fuerza intermolecular, estas diferencias se eliminarán y la ambigüedad restante en el tensor de esfuerzos macroscópicos será despreciable*".

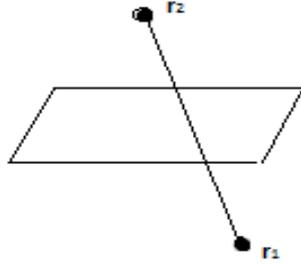


Figura 1.3: Moléculas localizadas en \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 las cuales representan dos posibles contribuciones a la fuerza según la convención de IK.

1.2 Anisotropía de un fluido

Cuando se estima la presión hidrostática $P = (P_{xx} + P_{yy} + P_{zz})/3$ de un fluido en una fase homogénea se sabe que las componentes de la diagonal de la matriz del tensor de presión P_{ii} son muy parecidas entre si. Por lo que al estimar la diferencia de las componentes normal y tangente de una área determinada de la caja de simulación cubica debemos encontrar por resultado un cero lo cual implica que hay isotropía en la presión. Sin embargo, cuando se repite este mismo ejercicio usando una caja paralelepípeda hallamos que la diferencia entre las partes normal y tangente de la presión es distinto de cero. A este resultado se le conoce como anisotropía de la presión.

Con la idea de dar mayores detalles de lo que representa la anisotropía de la presión consideremos un líquido en equilibrio con su vapor. La interfaz es una región física de anchura finita que suponemos plana y localizada normal al plano xy . Para sistemas con geometría plana el tensor de presiones depende únicamente de la distancia z de la pared. Además los componentes fuera de la diagonal de $\mathcal{P}(\mathbf{r})$ son cero en el equilibrio térmico y debido a la geometría del sistema fuera de la interfase se cumple que $P_{xx} = P_{yy} = P_{zz} = P$ y además $P_{xy} = P_{yz} = P_{zx} = 0$ lo cual se resume diciendo que \mathcal{P} es un tensor diagonal que podemos representar como:

$$\mathcal{P}(z) = (\mathbf{e}_x\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y\mathbf{e}_y)P_T(z) + \mathbf{e}_z\mathbf{e}_zP_N(z) \quad (1.18)$$

donde $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$ y \mathbf{e}_z son vectores ortogonales unitarios, P_T es la presión tangencial y P_N es la componente normal de $\mathcal{P}(z)$ y están dadas por:

$$\begin{aligned} P_{zz}(z) &= P_N(z) \\ P_{xx}(z) &= P_{yy}(z) = P_T(z) \end{aligned} \quad (1.19)$$

1.3 Viscosidad de corte

La viscosidad [23] se debe a una transferencia de impulso o cantidad de movimiento de puntos en donde la velocidad es grande a otros puntos donde la velocidad es pequeña.

En el fluido se presentan procesos de rozamiento interno únicamente en el caso en que las distintas moléculas del fluido se mueven con velocidades diferentes, de modo que exista un movimiento relativo entre las distintas partes del fluido.

La viscosidad es el parámetro del fluido que controla el transporte de la cantidad de movimiento a nivel molecular, determinando la relación entre los esfuerzos tangenciales y la velocidad con que se produce la deformación del fluido. En el caso de un fluido una tensión cortante origina una deformación que va aumentando con el tiempo. La velocidad de deformación depende del esfuerzo de corte aplicado y es constante para un determinado valor de la tensión de corte cuya magnitud depende de manera intrínseca del tipo de fluido. Un aspecto molecular que es muy importante tener en cuenta es que cuando las moléculas que conforman el fluido se encuentran en movimiento se establece un movimiento relativo y las moléculas más rápidas arrastran a las contiguas y estas a su vez frenan a las moléculas por las cuales son arrastradas, es decir, hay un intercambio de cantidad de movimiento a nivel molecular. En conclusión, la viscosidad de corte denotada por η , es una medida de los esfuerzos cortantes inducidos por un gradiente de velocidad. Como se muestra en la figura 1.4 existen diversas maneras de calcular la viscosidad de corte, sin embargo, en este

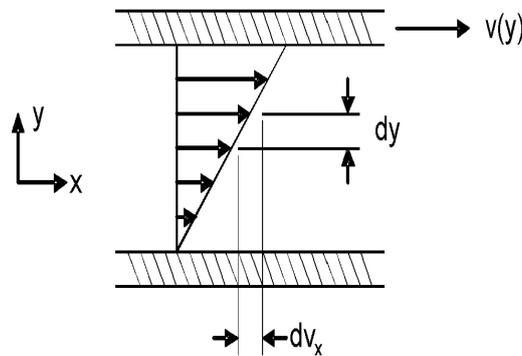


Figura 1.4: *Viscosidad de corte inducida por un gradiente de velocidad, donde cada flecha en y representa una lámina capa del fluido.*

trabajo se utiliza la ecuación de Green-Kubo para el cálculo de la viscosidad, la cual está basada en la integración de la función de correlación del tensor de presiones, su forma analítica es la siguiente:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P_{\alpha\beta}(0) P_{\alpha\beta}(t) \rangle dt \quad (1.20)$$

donde V denota el volumen del sistema, T la temperatura, $\langle \dots \rangle$ los promedios de ensamble y $P_{\alpha\beta}$ las componentes del tensor de presiones, las cuales están dadas por:

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_{i=1}^N m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N (\mathbf{r}_{ij})_\alpha (\mathbf{f}_{ij})_\beta \right) \quad (1.21)$$

donde N representa el número de moléculas que componen al sistema.

Capítulo 2

Propiedades termodinámicas en interfaces

Como se mencionó en el capítulo anterior, además de los sistemas homogéneos también es posible tener sistemas heterogéneos compuestos por más de una fase como por ejemplo un líquido en equilibrio con su vapor. Cuando se tienen este tipo de sistemas, en la interfase entre ambas fases tienen lugar diferentes fenómenos, uno de ellos y muy importante es la tensión superficial. Para poder estudiar este tipo de sistemas es necesario tener claro bajo que condiciones termodinámicas podemos caracterizar cada fase del equilibrio líquido-vapor.

2.1 Tensión superficial

Se ha definido una fase como un sistema con propiedades intensivas constantes, ahora bien, podemos denominar interfase a la región de contacto entre dos fases A y B , como se muestra en la figura 2.1, en esta región interfacial las propiedades varían desde las propiedades características de la fase A hasta las propiedades características de la fase B . Sin embargo, en 1878 Gibbs desarrolló un modelo en el cual propone que la interfase es una superficie con volumen nulo, en el modelo de Gibbs las fases se separan por una superficie de espesor nulo. La localización de la superficie es en principio arbitraria, pero generalmente es conveniente situarla en el interior de la región interfacial.

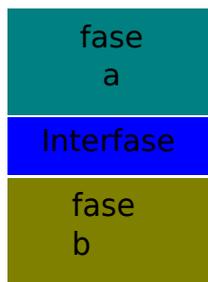


Figura 2.1: *Contacto entre dos fases A y B, región interfacial.*

Uno de los fenómenos que es posible observar en la interfase líquido-vapor es la *tensión superficial*, este fenómeno es producido por una descompensación de fuerzas en la superficie de la fase líquida, ver figura 2.2. En el seno del líquido una molécula experimenta fuerzas en todas direcciones y de igual magnitud debido a que se encuentra rodeada por moléculas que componen el resto del líquido, por lo que se puede decir que en el seno de la fase líquida existe un equilibrio de fuerzas. A las fuerzas que mantienen unidas a moléculas de la misma especie se les denomina *fuerzas de cohesión*. El origen de la tensión superficial proviene de las fuerzas de cohesión que las moléculas en la interfase experimentan hacia el seno del líquido y que tienden a minimizar el área de su superficie en la interfase líquido-vapor, las moléculas experimentan una fuerza neta hacia el interior debido a que en el vapor las moléculas tienden a estar más separadas entre sí y las fuerzas con las que son atraídas las moléculas en la interfase son más débiles. Podemos definir la tensión superficial como el fenómeno por el cual la superficie de un líquido tiende a comportarse como si fuera una delgada película elástica. Es la energía necesaria para crear una nueva área superficial, trasladando las moléculas del seno del líquido a la superficie del mismo. Mientras mayor sea la tensión superficial mayor será la energía necesaria para transportar moléculas del interior del líquido a la superficie.

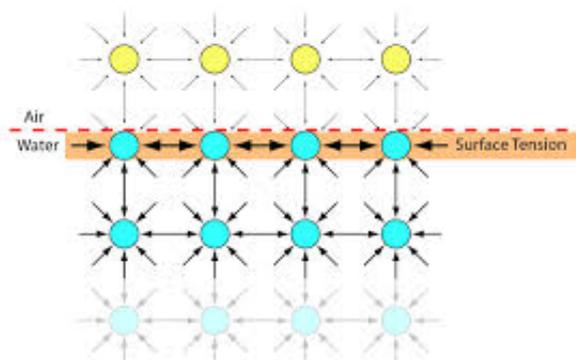


Figura 2.2: *Descompensación de fuerzas causantes de la tensión superficial.*

En el caso del equilibrio líquido-vapor la densidad del sistema no es homogénea a lo largo de la dirección perpendicular a la interfase, esta falta de uniformidad es la responsable de la tensión superficial.

Desde el punto de vista microscópico la tensión superficial se define en términos de los perfiles de presión normal y tangencial a la interfase mediante la relación:

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_0^{L_z} [\langle P_N(z) \rangle - \langle P_T(z) \rangle] dz \quad (2.1)$$

donde $\langle \dots \rangle$ denota promedio temporal, y el factor $\frac{1}{2}$ toma en cuenta que tenemos dos interfaces en la simulación. De manera alternativa podemos utilizar la definición de valor promedio y calcular la tensión superficial como:

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left[\overline{P_{zz}} - \frac{1}{2} (\overline{P_{xx}} + \overline{P_{yy}}) \right] \quad (2.2)$$

La ecuación (2.2) es la que se utiliza durante la simulación para realizar el cálculo de la tensión superficial.

2.2 Densidades ortobáricas y curva de coexistencia líquido-vapor

Una propiedad importante en la caracterización microscópica del equilibrio líquido-vapor de un fluido, es el perfil de densidad de partículas a lo largo de la dirección perpendicular a la interfase que elegimos como z . El perfil de densidad local $\rho(z)$ proporciona información microscópica acerca de la manera en que las partículas se colocan espacialmente tanto en las regiones homogéneas como en la interfase. Es decir, se construye un histograma del número de partículas al dividir la longitud mas larga de la caja de simulación en subcel-das pequeñas de ancho Δz y calculando el número promedio de partículas $\langle N(z) \rangle$ en el elemento de volumen ΔV de acuerdo a la siguiente relación

$$\rho(z) = \frac{\langle N(z) \rangle}{\Delta V} = \frac{\langle N(z) \rangle}{L_x L_y \Delta z} \quad (2.3)$$

En el equilibrio líquido-vapor un perfil de densidad típico muestra una región de alta densidad, la cual corresponde al líquido, y otra región de baja densidad que corresponde al vapor, como se muestra en la figura 2.3.

Cuando existe equilibrio dinámico entre fases la temperatura, presión y potencial químico de cada especie tienen el mismo valor en las regiones homogéneas.

Una vez que la simulación concluye, las densidades de coexistencia se obtienen ajustando el perfil de densidad promedio $\langle \rho(z) \rangle$ a una función tangente hiperbólica que proviene de la teoría de Van der Waals [24].

$$\rho(z) = \frac{1}{2} (\rho_l + \rho_v) - \frac{1}{2} (\rho_l - \rho_v) \tanh \left[\frac{2(z - z_0)}{\delta} \right] \quad (2.4)$$

ρ_l y ρ_v son las densidades promedio del líquido y del vapor respectivamente, z_0 es la posición que localiza a la superficie divisora de Gibbs y δ es el ancho de la interfase.

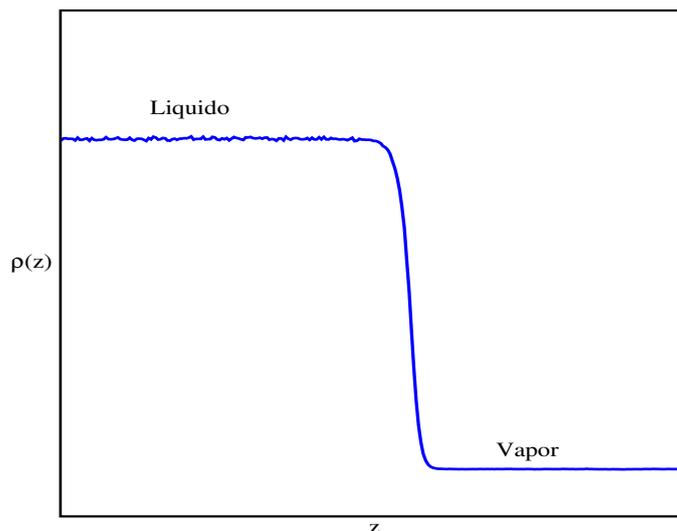


Figura 2.3: Perfil de densidad a lo largo de la dirección z .

Curva de coexistencia líquido-vapor

Una herramienta de suma utilidad en la comprensión del comportamiento de un fluido es su diagrama de fases. El cual brinda información acerca de los cambios de fase del sistema y los estados termodinámicos en los cuales suceden. Existen diferentes componentes en un diagrama de fases que sin duda son de suma importancia, algunos de ellos son el *punto crítico*, *punto triple* y *las densidades ortobáricas*. Estos elementos se muestran de manera gráfica en la figura 2.4. El punto crítico muestra los parámetros de temperatura y densidad a los cuales no existe distinción alguna entre una fase líquida y una fase de vapor.

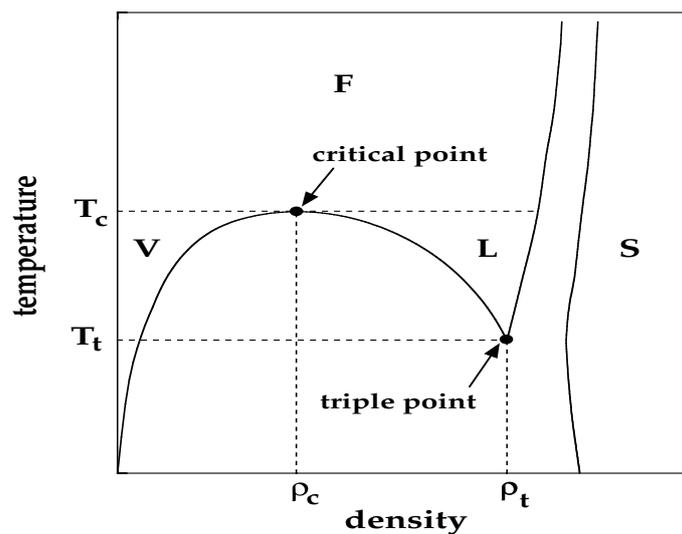


Figura 2.4: Diagrama de fases ρ vs T .

Capítulo 3

Metodología de simulación

Es posible estudiar un sistema físico mediante métodos experimentales o de simulación numérica, sin embargo, en ambos casos es necesario tener en cuenta modelos teóricos que nos ayuden a describir los fenómenos que tienen lugar durante el experimento. En los métodos de simulación por computadora es posible tratar un sistema clásico¹ mediante la metodología de *Dinámica Molecular (DM)* o *Monte Carlo (MC)* [25–30]. La primera es de carácter determinista debido a que se basa en la solución de las ecuaciones de movimiento del sistema estudiado, la fuerza con la que interactúan las moléculas que constituyen el sistema se vuelve muy importante y los promedios de las propiedades estudiadas son resultados de promedios temporales. Por otra parte la metodología de MC es de carácter probabilístico puesto que las posiciones de las moléculas son totalmente aleatorias, para este caso la energía juega un papel fundamental durante la simulación y los promedios realizados son promedios estadísticos. Al utilizar alguna de estas dos metodologías se deben obtener los mismos valores para una propiedad dada, el fundamento a esto se encuentra en la *hipótesis ergódica* [27]. Utilizando la metodología de DM es posible calcular propiedades estáticas y dinámicas como la viscosidad de corte, la difusión y la conductividad térmica. En el método de DM es posible calcular propiedades estáticas y dinámicas también. Es por esta razón que en el presente trabajo se utiliza DM en un *ensamble canónico (NVT)*.

Para entender a lo que nos referimos con ensamble canónico partamos de la idea de que la materia esta compuesta por átomos y estos a su vez forman moléculas, en el caso de un fluido estas moléculas se encuentran en movimiento, de manera que las moléculas a un tiempo t tienen posiciones (q) y momentos (p), a este conjunto de posiciones y momentos se les llama *microestado*, es decir, es una de las posibles configuraciones que puede tener el sistema, un microestado se encuentra representado en un espacio $6N$ dimensional de coordenadas y momentos denominado *espacio fase*. Durante la evolución temporal de un sistema se tienen múltiples configuraciones lo que da lugar a un conjunto de microestados al cual se le denomina *ensamble*. En mecánica estadística se tienen diferentes ensambles, los mas utilizados son: *microcanónico(NVE)*, *canónico(NVT)*, *gran canónico(μVT)*. En un ensamble canónico los grados de libertad que se mantienen constantes son el número de moléculas N , el volumen V y la temperatura T .

¹Sistema donde no se consideran efectos cuánticos

3.1 Modelo de interacción

Como habíamos mencionado las moléculas en la naturaleza se encuentran interactuando continuamente debido a que entre ellas existen fuerzas intermoleculares. En la naturaleza se consideran cuatro tipos de fuerzas [15,31] las cuales se mencionan a continuación:

- *Nuclear fuerte*: estas fuerzas son las encargadas de mantener unidos a los protones y neutrones en el núcleo de los átomos, cabe destacar que este tipo de fuerzas es de muy corto alcance.
- *Nuclear débil*: este tipo de fuerzas tienen un origen electromagnético y son semejantes a las fuerzas de corto alcance, cuando las dimensiones moleculares son de aproximadamente $5 \times 10^{-1} nm$ esta fuerza ya no contribuye a las fuerzas intermoleculares.
- *Gravitacional*: es de muy largo alcance y puede contribuir a la interacción intermolecular, sin embargo, se demostró para dos átomos de argón separados a una distancia de $0.4 nm$, que la energía potencial gravitacional es de aproximadamente $7 \times 10^{-52} J$ la cual es treinta ordenes de magnitud mas pequeña que las fuerzas intermoleculares.
- *Electromagnética*: el origen de estas fuerzas se encuentra en partículas cargadas como electrones y protones.

Ahora bien, asumiendo que las fuerzas intermoleculares tienen un origen electromagnético, cabe destacar que las fuerzas intermoleculares son *atractivas* a distancias grandes y *repulsivas* a distancias pequeñas. La causa por la cual la fuerza es repulsiva a distancias pequeñas se encuentra sustentada en el principio de exclusión de Pauli [32]. En 1925 Wolfgang Pauli descubrió el principio fundamental que rige las configuraciones electrónicas de los átomos que tienen mas de un electrón, este principio establece que no pueden existir en el átomo dos electrones en el mismo estado cuántico, cada electrón en el átomo debe tener una serie diferente de números cuánticos (n, l, m, s) . Por otra parte, el componente atractivo de las fuerzas intemoleculares puede tener tres posibles contribuciones [12,15,33] dependiendo de la naturaleza de las moléculas que interactúan, estas contribuciones son: *electrostáticas*, *de inducción* y *de dispersión*, las cuales se describen brevemente a continuación.

Contribución electrostática: dadas dos cargas eléctricas puntuales situadas en el vacío a una distancia r , entre estas cargas existe una fuerza la cual esta descrita mediante la ley de Coulomb, de la misma manera existe entre ellas un potencial de interacción el cual está descrito por:

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.1)$$

donde ϵ_0 es la constante dieléctrica en el vacío, sin embargo, para sistemas diferentes del vacío podemos introducir la constante dieléctrica del medio. Algunas moléculas poseen momentos dipolares permanentes debido a la distribución de carga eléctrica en ella de tal manera que surge un componente a la energía de interacción para dos moléculas debida a sus momentos dipolares. La energía electrostática entre dos dipolos es una función

de su orientación relativa, sin embargo, hay moléculas que no cuentan con un momento dipolar, pero si cuentan con un momento cuadrupolar el cual contribuye de igual manera a la energía de interacción. La contribución electrostática generalmente suele ser de largo alcance, aunque no siempre esta presente en todas las interacciones entre moléculas. Se dice que una fuerza es de largo alcance cuando a distancias grandes sigue existiendo interacción entre las moléculas.

Energía de inducción: la energía de inducción se da entre una molécula con un momento dipolar permanente y una molécula que puede ser polarizable. Tomando en cuenta que una molécula no polar no cuenta con un momento dipolar permanente, sin embargo, si es sometida a un campo eléctrico \mathbf{E} los electrones en las moléculas se desplazan de sus posiciones habituales y aparece un momento dipolar inducido, cuando el campo eléctrico no es muy intenso el momento dipolar inducido (μ^i) es proporcional a la intensidad del campo eléctrico. Este momento dipolar inducido esta dado por:

$$\mu^i = \alpha E \quad (3.2)$$

donde la constante de proporcionalidad α es la polarizabilidad e indica la facilidad con la que se desplazan los electrones de una molécula bajo la acción de un campo eléctrico. Para moléculas asimétricas, α no es constante, se vuelve función de la orientación de la molécula con relación a la dirección del campo.

Cuando una molécula no polar i esta situada en un campo eléctrico originado por la presencia de una molécula polar j , la fuerza ejercida por el dipolo permanente de la molécula j y el dipolo inducido es siempre atractiva. Debye calculó por primera vez ésta energía potencial media. La contribución de la energía de inducción calculada por Debye es:

$$U_{ij} = \frac{\alpha_i \mu_j^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (3.3)$$

Energía de dispersión: esta contribución se presenta principalmente cuando se tienen moléculas no polares y fue identificada por primera vez por Fritz W. London. Los electrones en un átomo o molécula en su estado base se encuentran en continuo movimiento y aunque el momento dipolar promedio de un sistema con simetría esférica es cero, en cualquier instante puede ocurrir un momento dipolar instantáneo. Este dipolo temporal puede inducir mas dipolos instantáneos en sus átomos o moléculas vecinas y el efecto neto puede ser atractivo. La causa por la cual pueden atraerse moléculas no polares es debido a que existen fluctuaciones en la distribución de la nube electrónica de las moléculas, lo que ocasiona que en un instante de tiempo se genere un dipolo instantáneo, el cual genera un campo eléctrico que a su vez induce un momento dipolar en las moléculas que se encuentran a su alrededor. Cabe destacar que esta contribución es la única que siempre esta presente en las interacciones entre moléculas.

Paul K. L. Drude dio una descripción de este efecto y su teoría sugiere que la contribución de la dispersión puede ser escrita de la siguiente manera [33]

$$U_{disp} = - \left(\frac{D_6}{r^6} + \frac{D_8}{r^8} + \frac{D_{10}}{r^{10}} + \dots \right) \quad (3.4)$$

donde el primer término (D_6) es identificado como el dipolo instantáneo inducido, los términos de orden superior son causados por cuadrupolos, octupolos instantáneos, etc. Tanto en las metodologías de DM y MC, la elección del modelo de interacción es de suma importancia debido a que los resultados obtenidos dependerán de la fidelidad con la que

el modelo de potencial represente las interacciones del sistema real, es decir, mientras mas detalles de las interacciones contenga el modelo de potencial mejores serán los resultados obtenidos de la simulación. No obstante, en algunas ocasiones los potenciales que contienen mayor información sobre las interacciones son funciones de energía potencial que presentan mayor complejidad y en su mayoría aumenta el número de parámetros de los cuales dependen, consecuentemente aumenta el tiempo de cómputo en el cálculo de las propiedades termofísicas, es por ello que en su lugar se utilizan modelos de potenciales efectivos los cuales representan con cierta aproximación a los potenciales reales. Generalmente cuando se utilizan modelos de potenciales efectivos, solo se toma en cuenta la interacción por pares de moléculas, sin embargo, cuando el sistema estudiado es muy denso es necesario incluir las interacciones por ternas. Se ha mostrado que la contribución por pares es la que contiene la mayor parte de la interacción. Es deseable que un modelo de potencial de interacción pueda ser aplicable a una gran cantidad de sustancias y de la misma manera éste pueda reproducir con gran exactitud una gran cantidad de propiedades termodinámicas. Como hemos mencionado antes un potencial intermolecular esta compuesto por una parte atractiva y una parte repulsiva las cuales ejemplificamos de manera gráfica en la figura 3.1.

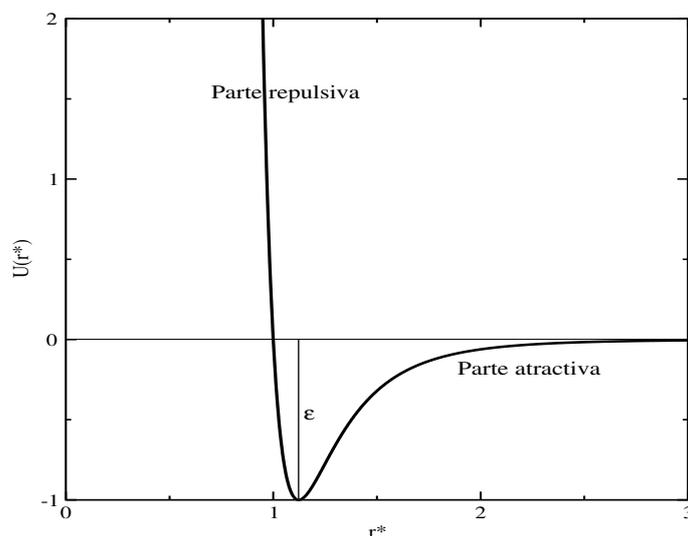


Figura 3.1: *Potencial intermolecular de Lennard-Jones*

La figura anterior representa el potencial de Lennard-Jones cuyo modelo matemático está descrito por:

$$U_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r^*} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r^*} \right)^6 \right] \quad (3.5)$$

donde ϵ representa la profundidad del pozo de potencial, σ el tamaño molecular que en la gráfica es el lugar donde el potencial de interacción se hace cero. Partiendo de una distancia muy grande y hasta el mínimo del potencial se considera la parte atractiva del potencial de interacción denominada también como *alcance*, de la distancia del mínimo del potencial hacia el origen se ubica la parte repulsiva del potencial de interacción. A la parte repulsiva también se le denomina *suavidad* y en este caso nos referiremos a ella como el grado de repulsión entre moléculas. El potencial de Lennard-Jones es uno de los

potenciales intermoleculares mas usados y que únicamente toma en cuenta las interacciones por pares.

Potencial de Morse

P. M. Morse obtuvo una solución exacta de la ecuación de Schödinger representando los movimientos del núcleo en una molécula diatomica asumiendo que la forma de la energía potencial es de la forma requerida por London, quien obtuvo una forma para la energía, la cual debería satisfacer los siguientes requerimientos [34]

1. Tiende a un valor asintótico, cuando $r \rightarrow \infty$
2. Solo debe tener un mínimo en el punto $r = r_0$
3. $U(r) \rightarrow \infty$ cuando $r = 0$

Como resultado de estas consideraciones se propone una solución con una forma simple de la energía potencial entre dos núcleos en donde la disociación es posible. Esta función de energía potencial corresponde a la función de Morse [35,36].

En el presente trabajo se utiliza como modelo de interacción el potencial de Morse mas un término repulsivo extra, éste modelo de potencial toma en cuenta la interacción por pares de moléculas y hace posible modificar el grado de repulsión en la interacción entre moléculas. Su forma analítica está representada por la siguiente función:

$$U(r^*) = \epsilon\eta \left(\frac{1}{r^*} \right)^{np} + 4 [e^{-2\beta_r(r^*-1)} - e^{-\beta_a(r^*-1)}] \quad (3.6)$$

donde ϵ representa la profundidad del pozo de atracción, np es una ley de potencias que modifica el grado de repulsión, β_r es un parámetro de ajuste que permite cambiar el grado de repulsión entre moléculas, β_a es un parámetro de ajuste para modificar el alcance del potencial.

3.2 Dinámica Molecular

La metodología de DM sigue la evolución temporal de un sistema compuesto de N moléculas donde el sistema estudiado usualmente obedece las ecuaciones clásicas de movimiento. Esta metodología básicamente consiste en resolver de manera numérica las ecuaciones de movimiento para un sistema de N moléculas. La primera simulación de DM fue realizada por Alder y Wainwright [37,38] en 1957 y fue aplicada a un líquido molecular idealizado de esferas duras. Esta metodología hace posible estudiar sistemas que se encuentran en equilibrio y fuera de él. Para seguir la evolución temporal de un sistema es necesario conocer las posiciones y velocidades de todas las moléculas del sistema. Es por ello que se hace necesaria la solución de las ecuaciones de movimiento, las cuales pueden ser construidas a partir del formalismo de Lagrange, Hamilton o Newton.

Partiendo de las ecuaciones de Hamilton, consideramos un sistema con coordenadas (q_i) y momentos (p_i), estas ecuaciones están dadas por:

$$\dot{q}_i = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right) \quad \dot{p}_i = - \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) \quad (3.7)$$

donde el Hamiltoniano (\mathcal{H}) está dado por la suma de la energía cinética ($k(p)$) y potencial ($U(q)$) del sistema, y en donde la energía cinética nos da idea del movimiento de las moléculas en el sistema, mientras que la energía potencial describe como son las interacciones entre moléculas debido a la posición relativa entre ellas. Si consideramos un sistema con coordenadas cartesianas donde el potencial de interacción es conservativo, entonces las ecuaciones (3.7), pueden ser escritas de la siguiente manera:

$$m_i \dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{p}_i \quad (3.8)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (3.9)$$

donde m_i , p_i y F_i , son la masa, el momento y la fuerza de la molécula i respectivamente, \mathbf{r}_i es el vector de posición en coordenadas cartesianas. Obteniendo la derivada temporal de la ecuación (3.8) e igualando con la ecuación (3.9) obtenemos:

$$\mathbf{F}_i = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i \quad (3.10)$$

La ecuación anterior representa las ecuaciones de movimiento que se resuelven de manera simultanea para todas y cada una de las moléculas que constituyen el sistema de estudio. En una simulación de dinámica molecular lo mas costoso computacionalmente es la evaluación de las fuerzas, lo cual ocasiona que el número de moléculas incluidas en la simulación sea finito, generalmente entre cientos y miles.

Para la solución de las ecuaciones de movimiento es necesario el uso de algoritmos de integración de los cuales hablaremos mas a fondo en la siguiente sección.

3.3 Algoritmos de integración

Las ecuaciones de movimiento del sistema son resueltas paso a paso de la simulación. Los algoritmos de diferencias finitas utilizados en DM pueden ser clasificados como algoritmos *predictores* y algoritmos *predictores correctores*. [25]

Los algoritmos predictores correctores como su nombre lo dice, predicen nuevas coordenadas moleculares usando las coordenadas predichas para calcular el valor de una función y subsecuentemente utilizar este valor para corregir la predicción inicial, el algoritmo Gear es el algoritmo predictor corrector mas ampliamente usado en dinámica molecular. En los algoritmos predictores las coordenadas moleculares se obtienen a partir de cantidades ya conocidas de pasos previos o que son calculadas durante el paso de simulación, además, este tipo de algoritmos necesita de condiciones iniciales, el algoritmo de Verlet [39] y sus siguientes modificaciones como el algoritmo de Verlet de velocidades o el algoritmo de leap-frog son un ejemplo de estos algoritmos. En estos algoritmos las posiciones y velocidades de las moléculas son calculadas en un tiempo separado por intervalos de tiempo iguales (Δt), cabe destacar que es posible hacerlo a intervalos iguales siempre y cuando

se trabaje con potenciales continuos, ya que en el caso de potenciales discontinuos la evolución de las moléculas se lleva a cabo en intervalos de tiempo desiguales. En DM, es necesario contar con las velocidades y aceleraciones de las moléculas para poder moverlas a todas de manera simultánea a través de un periodo de tiempo Δt para llegar a un conjunto de nuevas posiciones.

Algoritmo de Verlet

Este algoritmo se introdujo en dinámica molecular por Verlet [39] en 1967 y utiliza las coordenadas de la molécula a dos tiempos de paso sucesivos para generar una nueva configuración a un tiempo posterior. Considera la posición de la molécula i a tres tiempos de paso ($t - \Delta t$, t , $t + \Delta t$), donde Δt puede ser asociado con el tiempo de paso de la simulación. Este algoritmo comienza con un desarrollo en series de Taylor de la posición alrededor de un intervalo de tiempo $\pm\Delta t$:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= r_i(t) + \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2}(\Delta t)^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3}(\Delta t)^3 + \dots \\ \mathbf{r}_i(t - \Delta t) &= r_i(t) - \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2}(\Delta t)^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3}(\Delta t)^3 + \dots \end{aligned} \quad (3.11)$$

Si consideramos que las aproximaciones a partir de tercer orden contribuyen muy poco y que además carecen de significado físico, entonces podemos truncar las ecuaciones anteriores para que se conviertan en:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2}(\Delta t)^2 + 0(\Delta t^3) \quad (3.12)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = r_i(t) - \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2}(\Delta t)^2 + 0(\Delta t^3) \quad (3.13)$$

sumando las dos ecuaciones anteriores obtenemos la siguiente expresión

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2}(\Delta t)^2 \quad (3.14)$$

la cual representa el algoritmo de Verlet para la posición, el cual nos da la posición de la molécula a un tiempo de paso posterior tomando en cuenta la posición a un tiempo t y a un tiempo $t - \Delta t$, la segunda derivada de la posición con respecto al tiempo representa la aceleración de la molécula i . Recordando la relación entre la aceleración y la fuerza, ecuación (3.10), podemos reescribir la ecuación anterior como:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i}{m}(\Delta t)^2 \quad (3.15)$$

Como se observa en la ecuación (3.15), es posible obtener las posiciones sin calcular las velocidades de las moléculas, sin embargo, se hace necesario el cálculo de las velocidades para obtener propiedades del sistema que dependen de manera directa del cálculo de éstas. Para obtener el cálculo de las velocidades se realiza el promedio de estas a un tiempo anterior y un tiempo posterior.

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.16)$$

Las ecuaciones (3.15) y (3.16) constituyen el algoritmo de Verlet. Sin embargo, este algoritmo no es el único, también es posible encontrar en la literatura algunos otros algoritmos como por ejemplo el algoritmo de Verlet de velocidades o el algoritmo de Leap-Frog, ambos son resultado de modificaciones al algoritmo de Verlet.

Algoritmo de Leap-Frog

En 1970 Hockney propuso el esquema de Leap-Frog, el cual hace uso de la velocidad a intervalos de medio tiempo. A diferencia del método original de Verlet, la posición posterior es determinada por la posición en el tiempo t y la velocidad a medio intervalo de tiempo posterior. La velocidad a medio intervalo de tiempo posterior es determinada por la aceleración en el tiempo t y la velocidad a medio intervalo de tiempo previo. La velocidad en el tiempo t es determinada mediante el promedio de las velocidades a medio intervalo de tiempo anterior y posterior. En seguida se muestra la forma analítica del algoritmo.

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \\ \mathbf{v} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) &= \mathbf{v} \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \Delta t \mathbf{a}(t) \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{v} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) + \mathbf{v} \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right)}{2} \quad (3.18)$$

El algoritmo de Leap-Frog sigue un esquema general como el algoritmo de Verlet pero el cálculo de las velocidades es ahora una parte integral del algoritmo. El cálculo de las aceleraciones es utilizado para determinar las velocidades a medio tiempo de paso. Las velocidades a medio tiempo de paso se utilizan para actualizar las posiciones atómicas y las velocidades en el tiempo t . En el algoritmo de Leap-Frog los valores que deben ser almacenados a cada tiempo de paso son los valores correspondientes a las posiciones en el tiempo t y las velocidades a medio intervalo de tiempo previo. Estos valores son actualizados siguiendo cada cambio en las coordenadas.

Una ventaja del algoritmo de Leap-Frog a diferencia del algoritmo de Verlet es que la imprecisión numérica se reduce porque este usa diferencias entre cantidades muy pequeñas.

3.4 Condiciones iniciales

Debido a que al resolver las ecuaciones de movimiento utilizando un algoritmo predictor como lo es algoritmo de Verlet se hace necesario contar con condiciones iniciales para el sistema simulado. En este caso es necesario asignar valores iniciales a las posiciones y a las velocidades como se describe a continuación.

Posiciones iniciales

La configuración para las posiciones iniciales generalmente se hace a partir de un arreglo cristalino. Una manera simple de hacer esto es dado un sistema con densidad ρ , asignando posiciones aleatorias a un número N de moléculas dentro de un volumen N/ρ . Sin embargo, para sistemas que son muy densos esta manera de asignar posiciones representaría un gran problema debido a que las moléculas podrían quedar muy próximas entre sí, incluso podrían llegar a traslaparse, lo que ocasionaría que la energía de interacción fuera extremadamente grande dificultando con ello la integración de las ecuaciones de movimiento. Es por esta razón que para solucionar este problema es posible situar a los átomos en una red cristalina, donde los átomos están bien ordenados y con distancias bien específicas (*parámetro de red a*). En este trabajo se utiliza una de las estructuras cristalinas más simples [40], la red cubica centrada en las caras (fcc) que se muestra en la figura 3.2.

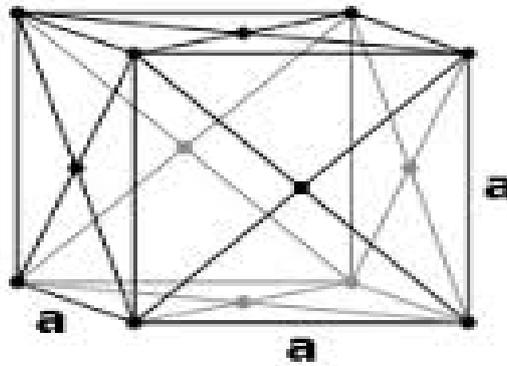


Figura 3.2: Red cúbica centrada en las caras.

Velocidades iniciales

Una vez que cada molécula del sistema cuenta ya con una posición asignada es necesario también asignarle una velocidad, estas velocidades generalmente se asignan de manera aleatoria siempre y cuando estén al rededor de cierto intervalo determinado por el principio de equipartición de la energía, estas velocidades pueden ser distribuidas de manera uniforme o mediante una distribución gaussiana. Si la distribución de velocidades se hace de manera uniforme quiere decir que todas las velocidades dentro de cierto intervalo tienen la misma probabilidad de ser asignadas, sin embargo, si la distribución es gaussiana, las velocidades son asignadas al rededor de una velocidad fija, siendo las velocidades más próximas a esta velocidad las que tienen mayor probabilidad de ser asignadas.

El principio de equipartición de la energía nos dice que cada grado de libertad del sistema contribuye con $(1/2)k_B T$ a la energía cinética promedio del sistema. De esta manera si consideramos que se tienen tres grados de libertad, tenemos:

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (3.19)$$

consideremos que la energía cinética es debida al movimiento de las moléculas y calculando la energía cinética promedio obtenemos:

$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \quad (3.20)$$

Igualando las ecuaciones (3.19) y (3.20)

$$\frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \quad (3.21)$$

Si realizamos la siguiente aproximación $\langle v^2 \rangle = \langle v \rangle^2$ podemos obtener el valor de la velocidad alrededor de la cual se distribuyen las velocidades iniciales:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (3.22)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y m es la masa de la molécula.

3.5 Termostato

Al realizar una simulación de dinámica molecular en un ensamble canónico es necesario mantener constantes ciertos parámetros del sistema que se está simulando, en el caso del ensamble canónico deben permanecer constantes cantidades como el número de moléculas, el volumen y la temperatura. Para mantener el número de moléculas constante utilizamos las condiciones de frontera periódicas. Sin embargo, mantener constante la temperatura es un tanto complicado, como sabemos la temperatura esta directamente relacionada con las velocidades de las moléculas de modo que cuando las velocidades de las moléculas varían también lo hará la temperatura. La manera de mantener constante la temperatura en una simulación de DM es haciendo uso de termostatos [41] o reescalando las velocidades, lo cual representa la manera mas sencilla de mantener la temperatura constante, en la literatura se encuentran diferentes tipos de termostatos, como lo son el termostato de Berendsen o el termostato de Nosé-Hoover de los cuales hablaremos a continuación.

Escalamiento de velocidades

Si la temperatura a un tiempo t es $T(t)$, las velocidades son multiplicadas por un factor λ , entonces el cambio de temperatura puede ser calculado como:

$$\begin{aligned} \Delta T &= T(t) - T_0 \\ \Delta T &= \frac{m (v\lambda)^2}{Nk_B} - \frac{m (v)^2}{Nk_B} \\ \lambda &= \sqrt{\frac{T(t)}{T_0}} \end{aligned} \quad (3.23)$$

Una forma de controlar las velocidades y por ende la temperatura, es multiplicarlas por un factor de escalamiento (λ) a cada tiempo de paso. De esta manera no existen grandes fluctuaciones en la temperatura la cual es representada en un ensamble canónico.

Termostato de Berendsen

Para mantener la temperatura del sistema, este se acopla a un reservorio térmico con una temperatura fija T_0 . Las velocidades son escaladas cada tiempo de paso. La tasa de cambio en las temperaturas es proporcional a la diferencia en la temperatura

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau}(T_0 - T(t)) \quad (3.24)$$

donde τ es un parámetro de acoplamiento y determina que tan fuertemente están acoplados el sistema y el reservorio térmico. El cambio en la temperatura en los tiempos de paso sucesivos es:

$$\Delta T = \frac{\delta t}{\tau}(T_0 - T(t)) \quad (3.25)$$

entonces el factor de escalamiento para las velocidades es:

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T(t - \frac{\delta t}{2})} - 1 \right) \quad (3.26)$$

En la práctica τ es usado como un parámetro de ajuste de la fuerza de acoplamiento. En el límite cuando $\tau \rightarrow \infty$ el termostato de Berendsen está inactivo y la corrida es muestreada en un ensamble microcanónico. Por otra parte para valores muy pequeños de τ pueden ocurrir fluctuaciones irreales muy bajas en la temperatura. Si τ es escogido con un valor similar al tiempo de paso δt , el termostato de Berendsen se transforma solo en el escalado de velocidades.

El ensamble generado cuando se utiliza un termostato de Berendsen no es un ensamble canónico.

Termostato de Nosé-Hoover

La idea de este método es considerar un baño térmico como una parte esencial del sistema, mediante la adición de una nueva variable \tilde{s} y una variable Q asociada con una masa. Debido a esto, también es conocido como método del sistema extendido [42, 43].

Este método en comparación con el termostato de Berendsen si puede generar una distribución canónica pero únicamente bajo condiciones muy específicas. Las ecuaciones de Nosé-Hoover utilizadas para generar un ensamble canónico en dinámica molecular son las siguientes:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{F}_i - \frac{P_\eta}{Q} \mathbf{p}_i \\ \dot{\eta} &= \frac{P_\eta}{Q} \\ p_\eta &= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - dNk_bT \end{aligned} \quad (3.27)$$

donde \mathbf{p}_i , m_i y \mathbf{F}_i , son el momento, la masa y la fuerza sobre la i -ésima molécula respectivamente. El espacio fase esta complementado por variables extendidas, dadas por η , p_η y Q , las cuales representan la posición, el momento y la masa del termostato respectivamente, d es la dimensionalidad del sistema, N el número total de moléculas, k_b la constante de Boltzmann y T es la temperatura externa aplicada al sistema. Las dos primeras ecuaciones son las encargadas de actualizar las posiciones y los momentos de las moléculas, mientras que las últimas dos ecuaciones se encargan de actualizar las posiciones y el momento debidas al termostato.

Una de las principales funciones del termostato es controlar las fluctuaciones en la energía cinética de tal manera que obtengan un promedio acorde con el valor canónico, lo cual se logra a través de las fluctuaciones del momento del termostato usando la última ecuación. En las ecuaciones anteriores se observa que los momentos de las moléculas están dados en términos de los momentos del termostato, en consecuencia, es el termostato el que controla las fluctuaciones en la energía cinética.

3.6 Condiciones de frontera periódicas y método de mínima imagen

En el caso de un sistema macroscópico, un pequeño número de moléculas se encuentran en contacto con las paredes de dicho sistema, si estamos en un sistema en fase líquida encontramos del orden de $N = 10^{23}$ moléculas, de las cuales $N^{2/3}$ se encuentra en las cercanías de las paredes. Sin embargo, en DM debido a las limitaciones computacionales, no es posible incluir un gran número de moléculas por lo cual el número de éstas que se encuentra en contacto con las paredes representa una gran cantidad de las moléculas utilizadas en la simulación. Tomando en cuenta que las condiciones en la frontera son muy distintas a las condiciones en el interior del líquido, lo más adecuado sería entonces eliminar las paredes, lo cual se logra utilizando *condiciones de frontera periódicas* como se muestra en la figura 3.3.

Esta condición consiste en hacer un número infinito de réplicas (*celdas imagen*) de la celda principal o primitiva en las tres direcciones, con el fin de simular un sistema infinito y de esta manera poder desaparecer los efectos de superficie o los efectos que serían causados por las paredes del contenedor. Estas celdas imagen tienen la característica de que todas y cada una de las moléculas contenidas en ellas se mueven de manera idéntica a la molécula de la cual son imagen, lo cual ocasiona que si una molécula sale por alguna cara de la celda entra de manera inmediata por la cara opuesta.

Al introducir las condiciones de frontera periódicas nos enfrentamos al problema de que ya contamos con un sistema infinito y como ya sabemos el corazón de dinámica molecular es la solución de las ecuaciones de movimiento para todas y cada una de las moléculas, sin embargo, al contar con un sistema infinito se vuelve prácticamente imposible evaluar la fuerza que cada molécula experimenta debido a cada una de las demás moléculas existentes. En el caso de potenciales intermoleculares de corto alcance es posible tratar este problema introduciendo la convención de mínima imagen.

La convención de mínima imagen consiste en centrar una celda imagen de las mismas dimensiones que la celda principal en cada una de las N moléculas que conforman el sistema, de tal manera que solo se tome en cuenta la interacción con las $N - 1$ moléculas

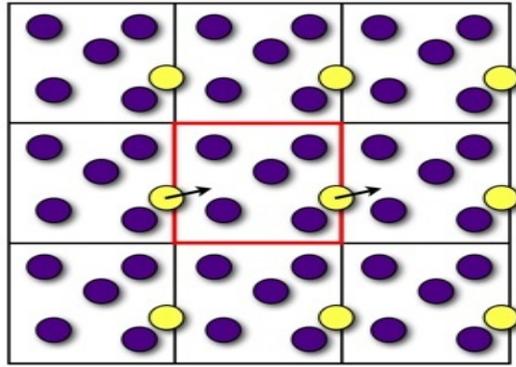


Figura 3.3: *Condiciones de frontera periodicas*

restantes.

3.7 Radio de Corte

En el caso de potenciales de interacción de corto alcance es posible reducir drásticamente el número de interacciones a evaluar, esto se logra imponiendo una distancia de corte del potencial, r_c , llamada radio de corte, de modo que mas allá de esta distancia de corte el potencial se considera nulo. El uso de esta distancia de corte reduce drásticamente el número de interacciones a evaluar.

Capítulo 4

Resultados

En este trabajo se emplearon dos casos en el potencial de interacción, en un primer caso se utiliza únicamente el potencial de Morse, en un segundo caso se emplea como modelo de interacción el potencial de Morse mas un término repulsivo (Morse + RT) extra tomando $np = 70$ y $np = 80$. Para los dos casos considerados se hizo variar el alcance del potencial mediante el parámetro β_a . En la siguiente figura se muestran de manera gráfica los casos considerados.

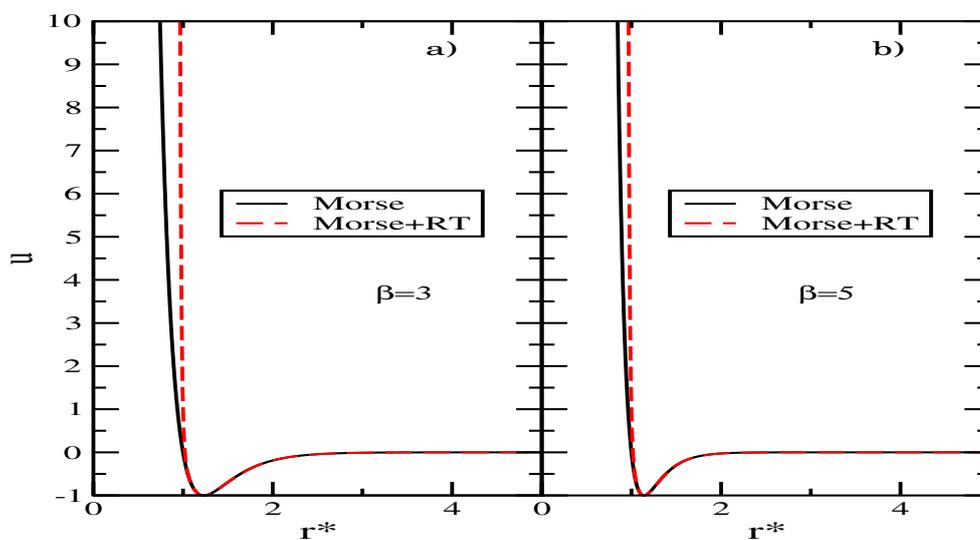


Figura 4.1: *Potencial de Morse con distintos alcances y diferentes grados de repulsión.*
 a) $\beta_r = \beta_a = \beta = 3$, b) $\beta_r = \beta_a = \beta = 5$.

En el presente trabajo se estudiaron sistemas en fase líquida, así como sistemas en el equilibrio líquido-vapor, por lo que fue necesario construir las curvas de coexistencia de los sistemas estudiados. Las cuales se presentan mas adelante. La figura 4.2 muestra la curva de coexistencia líquido-vapor cuando $\beta = 3$, el punto dentro de la curva de coexistencia representa el estado termodinámico en el que se desarrollaron las simulaciones para la coexistencia líquido-vapor ($T^* = 0.85, \rho^* = 0.3$), el triángulo azul representa el estado termodinámico del líquido empleado ($T^* = 1.0, \rho^* = 0.85$).

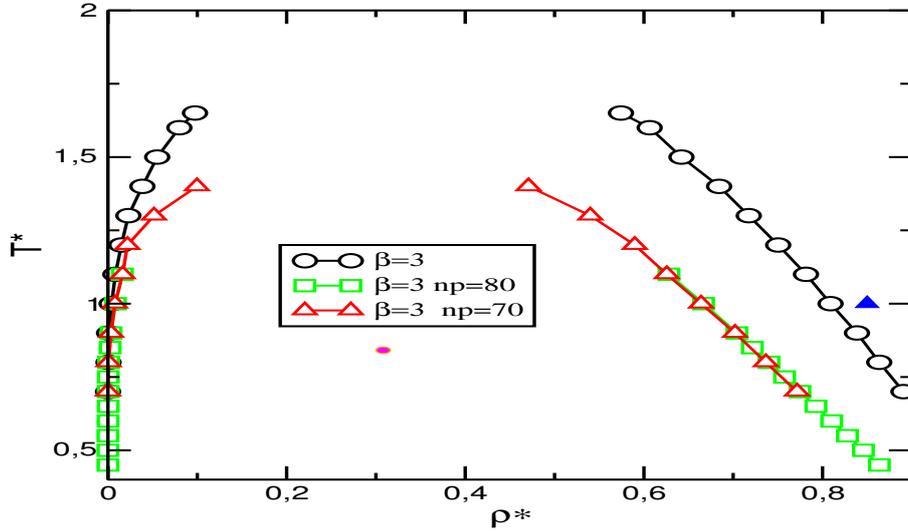


Figura 4.2: Curva de coexistencia líq-vap. $\beta = 3$

La figura 4.3 muestra la curva de coexistencia líquido-vapor cuando $\beta = 5$, el punto dentro de la curva de coexistencia representa el estado termodinámico en el que se desarrollaron las simulaciones para la coexistencia líquido-vapor ($T^* = 0.75, \rho^* = 0.3$), el triángulo azul representa el estado termodinámico del líquido empleado ($T^* = 0.85, \rho^* = 0.85$).

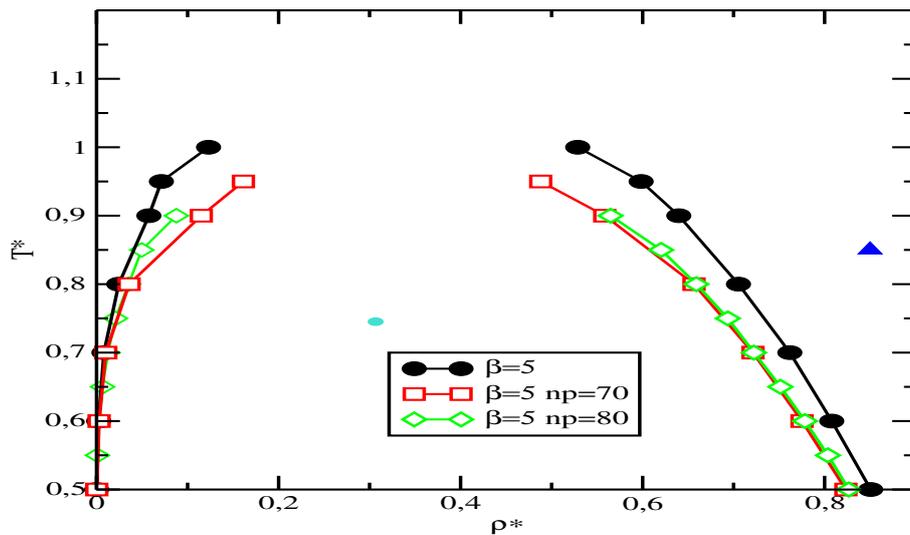


Figura 4.3: Curva de coexistencia líq-vap. $\beta = 5$

4.1 Propiedades de bulto

La viscosidad de corte se calculó utilizando la relación de Green-Kubo. Se muestra el efecto del término repulsivo cuando el alcance del potencial es relativamente largo. La figura 4.4a muestra la viscosidad de corte calculada para una celda cúbica. Cuando no es incluido el término repulsivo extra en la simulación no existen grandes diferencias en el cálculo utilizando cajas de simulación grandes o pequeñas. Lo cual indica que los efectos de tamaño finito no son relevantes para esta propiedad dinámica. Por otra parte, cuando es incluido el término repulsivo extra en la simulación, considerando los casos $np = 70$ y $np = 80$, una ligera oscilación es observada en la viscosidad de corte para cajas pequeñas, $L_x < 5\sigma$. Aunado a esto, el valor numérico de esta propiedad aumenta, para el caso de cajas pequeñas el número de moléculas disminuye, por lo cual estos valores de la viscosidad no son representativos. Es posible notar que fluctuaciones mas grandes están relacionadas con moléculas más repulsivas utilizando una caja cúbica en la simulación. La figura 4.4b muestra el caso equivalente para una celda de simulación paralelepípeda, y como resultado se encuentra una situación equivalente a la tratada anteriormente. La viscosidad de corte presenta una ligera oscilación, la cual inicia en $L_x < 7\sigma$ y este comportamiento es más notorio en $L_x = 4.5\sigma$. La amplitud de estas oscilaciones es más larga conforme se aumenta el grado de repulsión. El tamaño de la caja no es una condición determinante para obtener buenos resultados para cajas de simulación con dimensión mayor a $L_x = 5\sigma$. En la figura 4.4c se muestra una comparación directa entre los resultados de una celda cúbica y una celda paralelepípeda, básicamente no existen grandes diferencias para los resultados obtenidos. De lo anterior se pueden notar dos hechos: el primero de ellos es que la autodifusión para moléculas suaves es mas grande en comparación con resultados obtenidos con moléculas más duras. El segundo ya ha sido mencionado anteriormente, conforme más repulsivo es el potencial de interacción mayor es el valor estimado de la viscosidad de corte. Basados en la información anterior, las moléculas experimentan una menor movilidad cuando se incrementa el grado de repulsión entre moléculas. Estos resultados están acorde con la relación de Stokes-Einstein para fluidos simples.

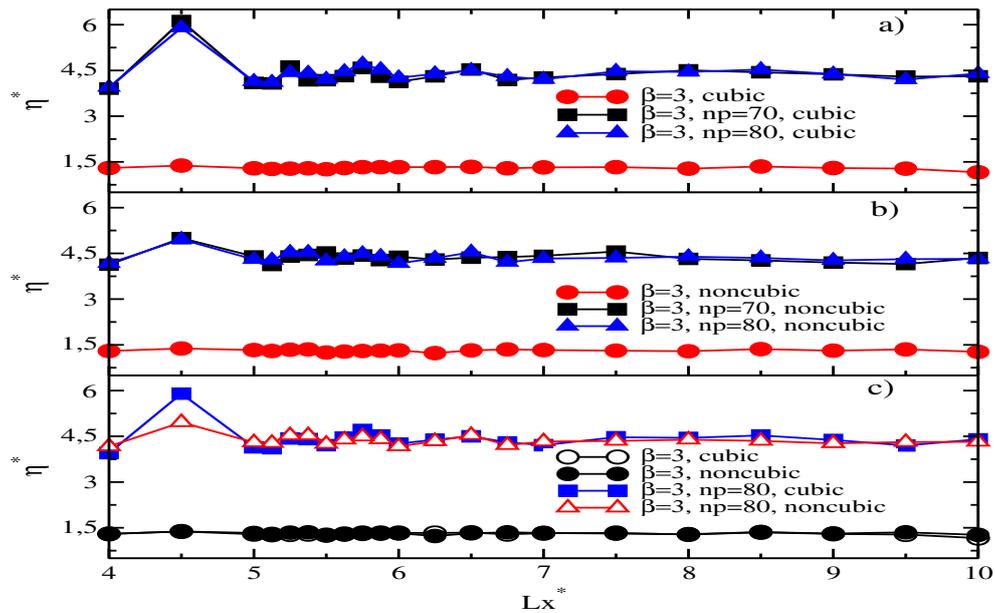


Figura 4.4: Viscosidad de corte como función de Lx^* . Alcance fijo de $\beta = 3$, diferentes grados de repulsión. a) Muestra el caso de una celda cúbica. b) Muestra el caso de una celda paralelepípeda. c) Se hace una comparación entre potenciales con grado de repulsión menor y mayor, con celdas de simulación cúbicas y paralelepípedas.

La viscosidad de corte para distintos grados de repulsión se estimó fijando un alcance de $\beta = 5$. Se incorporó el término repulsivo extra utilizando los siguientes valores: $np = 70$ y $np = 80$. La figura 4.5a muestra la viscosidad de corte estimada utilizando una celda cúbica, aquí se puede notar que la viscosidad de corte disminuye drásticamente con cajas de simulación muy pequeñas y potenciales mas repulsivos. Los resultados para cajas de simulación no cúbicas se graficaron en la figura 4.5b, en este caso, la viscosidad de corte muestra oscilaciones cuando son utilizadas pequeñas cajas de simulación, incluso existe también una oscilación menos remarcada cuando el término repulsivo extra no es considerado. La figura 4.5c muestra una comparación directa entre cajas de simulación cúbicas y no cúbicas. La tendencia entre las curvas es muy similar, sin embargo, para tamaños pequeños de la caja las curvas tienden a separarse una de otra. La viscosidad de corte es afectada por la suavidad, así como por los efectos de tamaño finito los cuales empiezan a ser observados en cajas de simulación menores a $Lx = 6\sigma$. Conforme el ancho de la celda de simulación decrece, las oscilaciones incrementan y la amplitud de esta oscilación es mas grande para interacciones mas repulsiva.

La dispersión observada para este caso es mayor que en el caso previo cuando $\beta = 3$. Lo que indica que el intervalo atractivo del potencial también afecta la viscosidad de corte, es decir, esta propiedad dinámica es sensible al uso de potenciales de corto alcance.

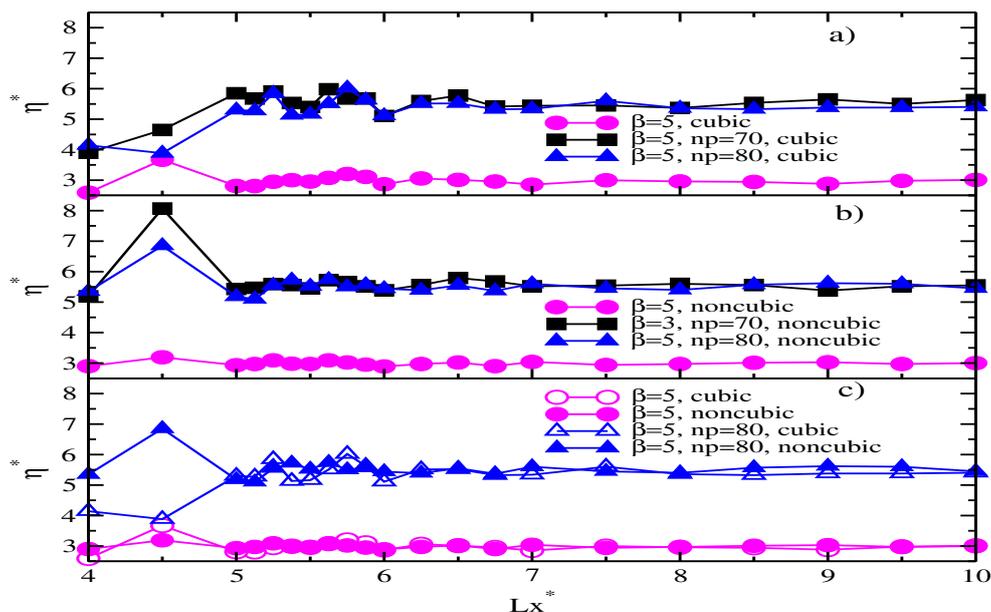


Figura 4.5: Viscosidad de corte como función de Lx^* . Alcance $\beta = 5$ con tres diferentes grados de repulsión. a) Celda cúbica b) Celda paralelepípeda. c) Comparación entre ambas celdas usadas.

Por otra parte se desarrollaron simulaciones moleculares en un ensamble canónico para el bulto. En la figura 4.6 se muestra la anisotropía en la presión para diferentes grados de repulsión y un alcance fijo de $\beta = 3$, esta propiedad fue calculada para una celda paralelepípeda. Observando el comportamiento oscilatorio, se puede notar que los ETF toman lugar en el cálculo de esta propiedad. Básicamente los componentes de la presión normal y tangencial son iguales el uno del otro, por lo cual la diferencia entre ellos es cero en el caso de un fluido homogéneo. Sin embargo, el tamaño finito y la forma de la caja de simulación afectan dicha diferencia entre los componentes de la presión, por lo cual, también es observado un comportamiento oscilatorio. Este efecto es más importante para moléculas que interactúan con potenciales mas repulsivos, entre menos repulsivo sea el potencial de interacción mas disminuye la amplitud en las oscilaciones. La figura 4.6b muestra la anisotropía en la presión para moléculas que interactúan con un potencial de alcance $\beta = 5$ en cajas de simulación paralelepípedas. Para cajas grandes de simulación se observa un resultado equivalente al del caso previo. Sin embargo, en el caso de cajas pequeñas, aun tiene lugar el comportamiento oscilatorio en la anisotropía. Aparentemente el intervalo atractivo del potencial no tiene mucha influencia en esta propiedad para cajas grandes de simulación. No hay diferencias significativas entre los resultados obtenidos de un potencial de largo alcance, $\beta = 3$ y uno de corto alcance, $\beta = 5$. Lo anterior ocurre pues el sistema es homogéneo en donde el largo alcance no es relevante como en el caso de un sistema no homogéneo. Las fluctuaciones aún están presentes para $\beta = 5$ y estas son mayores cuando la repulsión entre moléculas es mayor. Para $\beta = 3$ la curva tiende a bajar para moléculas mas suaves, en el caso de moléculas más repulsivas la oscilación se sigue observando.

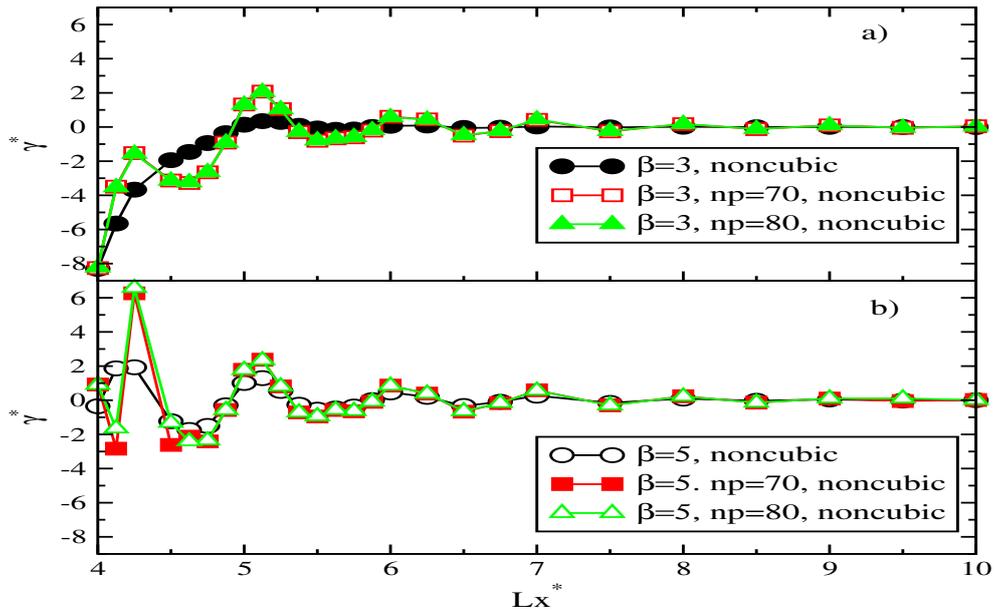


Figura 4.6: Anisotropía en la presión como función de Lx^* , el grado de repulsión se varía para un alcance fijo. a) Se utiliza un alcance relativamente grande, $\beta = 3$. b) Alcance relativamente pequeño, $\beta = 5$.

En la figura 4.7a se muestra una comparación directa entre las curvas de la anisotropía en la presión para cajas de simulación cúbicas y no cúbicas y distintos alcances, $\beta = 3$ y $\beta = 5$. En esta figura, el comportamiento oscilatorio en la anisotropía en la presión para cajas pequeñas y la amplitud de las oscilaciones es mucho mayor para moléculas que actúan con potenciales mas repulsivos. La figura 4.7b muestra la anisotropía en la presión para un alcance fijo, $\beta = 3$, y diferentes grados de repulsión. En el caso de una celda cúbica esta propiedad es cero, pero para cajas no cúbicas la anisotropía en la presión está presente y el comportamiento oscilatorio es mayor para interacciones mas repulsivas.

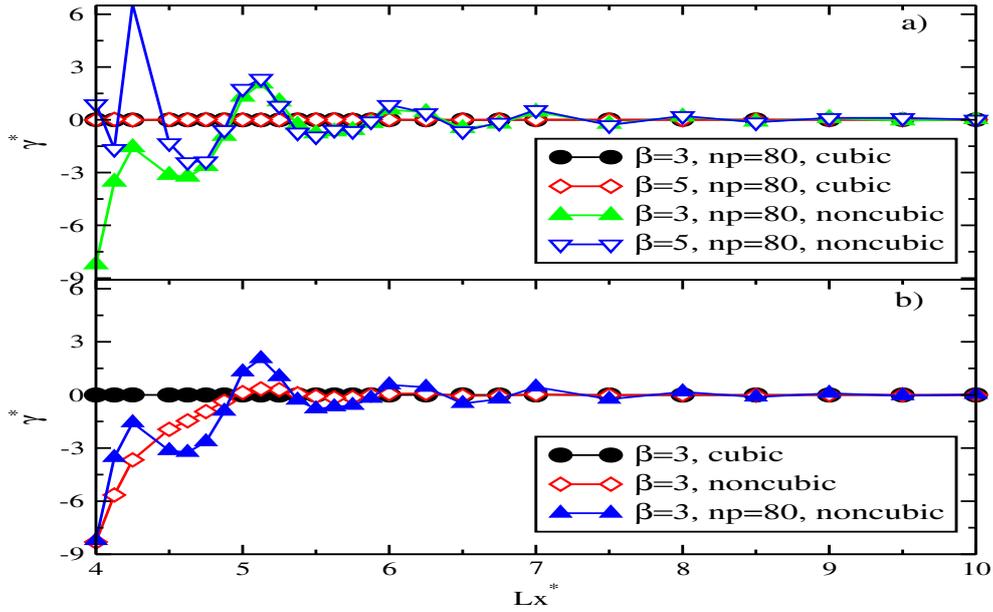


Figura 4.7: Anisotropía en la presión en función de Lx^* . Comparación de los resultados obtenidos con potenciales de corto y largo alcance.

4.2 Propiedades termodinámicas en el equilibrio líquido-vapor.

La figura 4.8 muestra las densidades del líquido-vapor para diferentes suavidades del potencial de interacción contra la dimensión L_x , el área de la interfase es $A = L_x \times L_y$. Como podemos ver, las densidades de equilibrio no sufren cambios significativos aunque el área de la interfase disminuya. Los alcances usados son $\beta = 3$ y $\beta = 5$, para tres diferentes valores de la repulsión. Además, las densidades del vapor obtenidas para diferentes suavidades no muestran diferencias relevantes cuando son comparadas entre ellas, escogiendo el alcance $\beta = 3$ y un caso similar se obtiene con un potencial de corto alcance cuando $\beta = 5$. Por otra parte, se encuentran algunas diferencias para las densidades del líquido cuando estas son comparadas, estas diferencias son derivadas de los distintos grados de repulsión. Estas diferencias son más grandes cuando se emplea un potencial de interacción con un alcance mayor como se muestra en la fig. 4.8a, el valor numérico para las densidades relacionadas con potenciales más repulsivos es menor que el valor de las densidades relacionadas con potenciales más suaves. Estos resultados indican que no existen cambios relevantes, las densidades concernientes dan lugar a la interfase aún cuando sean usadas cajas de simulación con áreas interfaciales pequeñas.

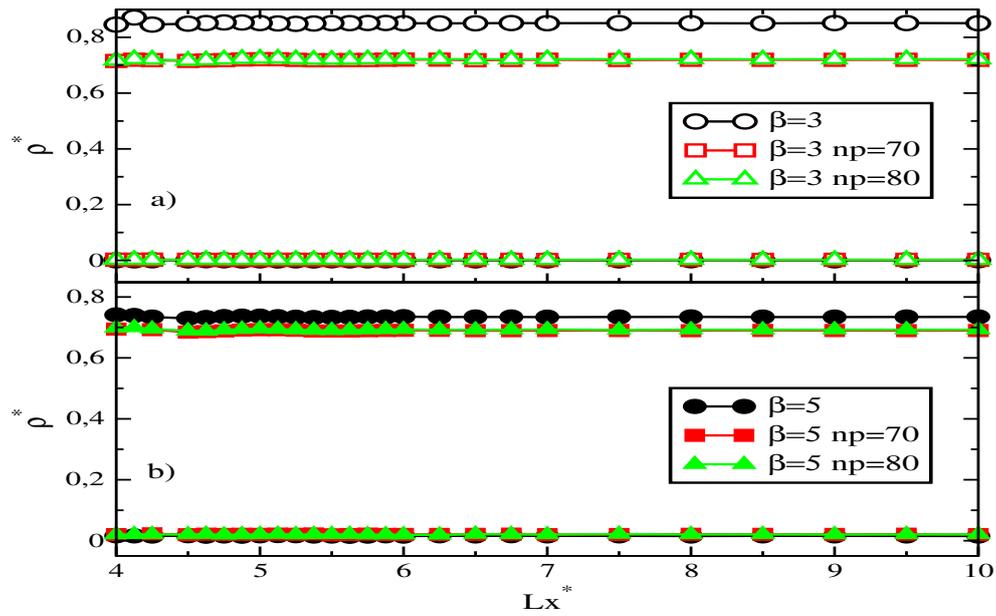


Figura 4.8: Densidades de equilibrio líquido-vapor como función de Lx^* . a) Para un alcance de $\beta = 3$ y tres diferentes grados de repulsión. Para un alcance de $\beta = 5$ y distintos grados de repulsión.

La figura 4.9 muestra la tensión superficial como función de la dimensión L_x^* . El comportamiento oscilatorio en la tensión superficial es analizado para tres distintos grados de repulsión. En la figura 4.9a las curvas para la tensión superficial son comparadas para un potencial de alcance $\beta = 3$, como resultado, la amplitud de las oscilaciones es ligeramente mayor para fluidos que interactúan mediante potenciales más repulsivos. La figura 4.9b para un potencial de alcance relativamente corto las oscilaciones son menos notables.

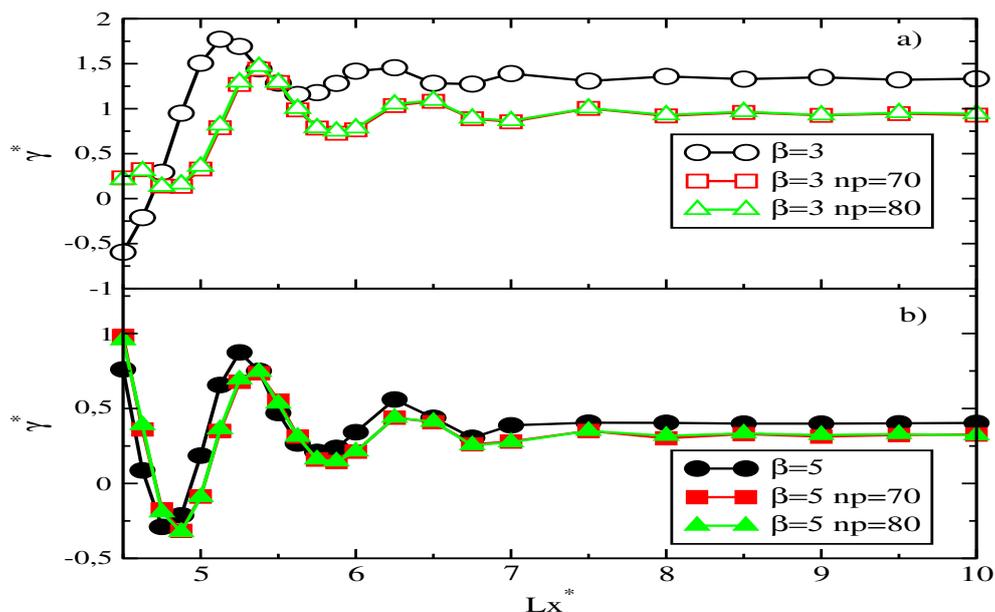


Figura 4.9: Tensión superficial como función de Lx^* para distintos grados de repulsión y alcance fijo. a) Para un alcance relativamente grande, $\beta = 3$. b) Alcance relativamente pequeño $\beta = 5$

En la figura 4.10 se muestra el comportamiento oscilatorio de la tensión superficial, ahora variando el alcance del potencial de interacción y fijando el grado de repulsión. a) En el caso de moléculas suaves el comportamiento oscilatorio de la tensión superficial para potenciales de largo alcance es mayor comparado con los resultados obtenidos de potenciales de corto alcance. b) Muestra un caso similar donde se usó una repulsión con el término repulsivo extra $np = 70$. c) Para una repulsión de $np = 80$.

Después de comparar los resultados, fijando la repulsión de la interacción, podemos mencionar que la amplitud de la oscilación es ligeramente mayor para un potencial de interacción de largo alcance. Así mismo, tanto la suavidad como el alcance del potencial de interacción afectan el comportamiento oscilatorio de la tensión superficial, sin embargo, la variación del alcance atractivo es más relevante que la variación de la suavidad.

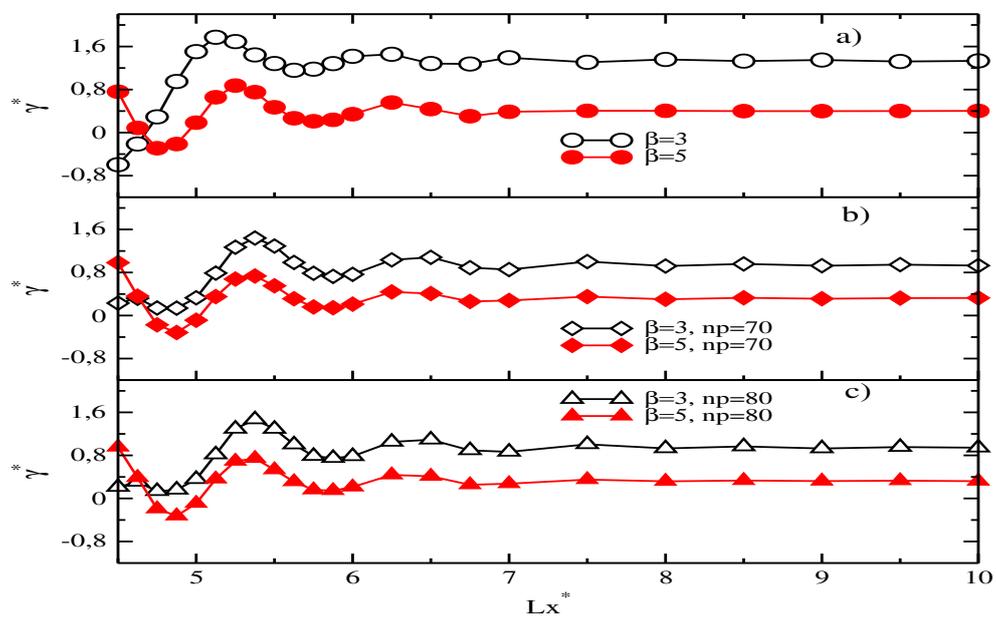


Figura 4.10: Tensión superficial como función de Lx^* . Comparación de la tensión superficial obtenida con distintos grados de repulsión y diferentes alcances.

Conclusiones

En un sistema homogéneo se estimó la anisotropía en la presión. Esta propiedad muestra oscilaciones con una amplitud pequeña para fluidos cuyas moléculas interactúan mediante un potencial poco repulsivo y se presenta una situación opuesta para moléculas más repulsivas. Estos resultados están acorde con otros resultados reportados anteriormente, donde la suavidad y el alcance fueron variados simultáneamente. Por otra parte, cuando el alcance del potencial fué variado y la repulsión se mantuvo fija, el alcance no mostró ninguna influencia significativa en esta propiedad. Por otra parte la viscosidad de corte es mayor conforme aumenta la repulsión en la interacción, es decir, el valor numérico de esta propiedad disminuye cuando aumenta la suavidad. Básicamente esta propiedad dinámica no sufre cambios significativos cuando es variado el ancho del paralelepípedo. Sin embargo, se observa una ligera oscilación para cajas de simulación pequeñas.

Las densidades del líquido-vapor no muestran una variación significativa para valores pequeños de L_x^* . Este resultado indica que no es necesario simular sistemas grandes para obtener resultados confiables de las densidades ortobáricas. Lo anterior indica que los efectos de tamaño finito no afectan las densidades de equilibrio líquido-vapor.

La tensión superficial muestra un comportamiento oscilatorio cuando es variada el área interfacial, la amplitud de estas oscilaciones es menor para moléculas menos repulsivas en comparación con moléculas cuya repulsión es mayor. Por otra parte, podemos mencionar que el comportamiento oscilatorio en la tensión superficial es mayor para potenciales de largo alcance manteniendo fijo el grado de repulsión entre moléculas. Se puede concluir que en el caso de la tensión superficial, tanto la suavidad como el alcance del potencial contribuyen a las oscilaciones que esta propiedad presenta para áreas interfaciales pequeñas.

Apéndice

En algunas simulaciones de DM se introduce un conjunto de unidades sin dimensiones o reducidas y todas las cantidades físicas se expresan en términos de estas unidades. Una razón por la cual se utilizan estas unidades es que permite trabajar con valores numéricos que no son demasiado distantes de la unidad, en lugar de trabajar con valores extremadamente pequeños que normalmente están asociados con la escala atómica. Otra ventaja de las unidades adimensionales es que las ecuaciones de movimiento se simplifican debido a que algunos de los parámetros que definen el modelo se contraen cuando se incluyen estas unidades. Otra razón por la cual se utilizan estas unidades esta relacionada con la noción de escalamiento, un solo modelo puede describir todo un conjunto de problemas y una vez que las propiedades se han medido en unidades reducidas, estas se pueden escalar a las unidades físicas apropiadas para cada problema de interés.

Generalmente los parámetros escogidos para adimensionalizar son m , ϵ y σ , que son unidades de masa, energía y longitud. Algunas cantidades en unidades reducidas se muestran a continuación:

Densidad:

$$\rho^* = \rho\sigma^3 \quad (1)$$

Temperatura:

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon} \quad (2)$$

Energía:

$$E^* = \frac{E}{\epsilon} \quad (3)$$

Presión:

$$P^* = \frac{P\sigma^3}{\epsilon} \quad (4)$$

Fuerza:

$$F^* = \frac{F\sigma}{\epsilon} \quad (5)$$

Tensión superficial:

$$\gamma^* = \frac{\gamma\sigma^2}{\epsilon} \quad (6)$$

Bibliografía

- [1] J. Lebowitz and J. Percus, “Thermodynamic properties of small systems,” *Physical Review*, vol. 124, no. 6, p. 1673, **1961**.
- [2] M. González-Melchor, P. Orea, J. López-Lemus, F. Bresme, and J. Alejandro, “Stress anisotropy induced by periodic boundary conditions,” *The Journal of chemical physics*, vol. 122, no. 9, p. 094503, **2005**.
- [3] P. Orea, J. López-Lemus, and J. Alejandro, “Oscillatory surface tension due to finite-size effects,” *The Journal of chemical physics*, vol. 123, no. 11, p. 114702, **2005**.
- [4] F. Biscay, A. Ghoufi, F. Goujon, V. Lachet, and P. Malfreyt, “Calculation of the surface tension from monte carlo simulations: Does the model impact on the finite-size effects?,” *The Journal of chemical physics*, vol. 130, no. 18, p. 184710, **2009**.
- [5] J. Janeček, “Effect of the interfacial area on the equilibrium properties of lennard-jones fluid,” *The Journal of chemical physics*, vol. 131, no. 12, p. 124513, **2009**.
- [6] J. Alejandro, F. Bresme, M. González-Melchor, and F. del Río, “Effect of softness of the potential on the stress anisotropy in liquids,” *The Journal of chemical physics*, vol. 126, no. 22, p. 224511, **2007**.
- [7] D. M. Heyes and J. G. Powles, “Thermodynamic, mechanical and transport properties of fluids with steeply repulsive potentials,” *Molecular Physics*, vol. 95, no. 2, pp. 259–267, **1998**.
- [8] J. G. Powles and D. M. Heyes, “Viscoelastic behaviour of fluids with steeply repulsive potentials,” *Molecular Physics*, vol. 98, no. 14, pp. 917–927, **2000**.
- [9] D. M. Heyes and J. G. Powles, “Thermal conductivity of fluids with steeply repulsive potentials,” *Molecular Physics*, vol. 99, no. 13, pp. 1077–1089, **2001**.
- [10] L. G.-C. Scherer, *Introducción a la Termodinámica Clásica*. Trillas, **1995**.
- [11] H. S. W. Greiner, L. Neise, *Thermodynamics and statistical Mechanics*. Springer, **1997**.
- [12] E. G. d. A. J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*. Prentice Hall, Tercera Edición, **2000**.
- [13] E. M. L. L. D. Landau, *Física estadística*. Reverté, **1975**.

- [14] H. Goldstein, *Classical Mechanics*. Addison Wesley Publishing Co., second ed., **1980**.
- [15] E. B. S. W. A. W. G. C. Maitland, M. Rigby, *Intermolecular forces: Their Origin and Determination*. Clarendon Press, Oxford, **1981**.
- [16] J. B. M. S. T. Thornton, *Classical Dynamics of particles and systems*. Thomson, fifth ed., **2003**.
- [17] I. R. M. J. P. Hansen, *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, second ed., **2005**.
- [18] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*. University Science Books, **2000**.
- [19] D. Legrand, "Tensor de esfuerzos," tech. rep., Departamento de Geofísica, Universidad de Chile, **2012**.
- [20] M. W. Zemansky and R. D. Dittman, *Calor y Termodinámica*. Mc. Graw-Hill, Sexta Edición, **1996**.
- [21] J. Irving and J. G. Kirkwood, "The statistical mechanical theory of transport processes. iv. the equations of hydrodynamics," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 18, no. 6, pp. 817–829, **1950**.
- [22] F. Varnik, J. Baschnagel, and K. Binder, "Molecular dynamics results on the pressure tensor of polymer films," *J. Chem. Phys.*, vol. 113, p. 4444, **2000**.
- [23] E. M. L. L. D. Landau, *Mecánica de fluidos*. Reverté, **1991**.
- [24] B. Widom and B. W. J. S. Rowlinson, *Molecular Theory of Capillarity*. Dover, New York, **2002**.
- [25] R. J. Sadus, *Molecular Simulation of Fluids: Theory, Algorithms and Object Orientation*. Elsevier, **2002**.
- [26] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of liquids*. Clarendon Press, Oxford, **1990**.
- [27] D. F. . B. Smith, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, second ed., **2002**.
- [28] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, second ed., **2004**.
- [29] T. Pang, *An Introduction to Computational Physics*. Cambridge University Press, second ed., **2006**.
- [30] J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. John Wiley & Sons, Inc., **1997**.
- [31] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, second ed., **1991**.
- [32] A. Beiser, *Conceptos de física moderna*. Mc. Graw Hill, Segunda edición, **1993**.
- [33] A. Hinchliffe, *Molecular Modelling for Beginners*. John Wiley & Sons Ltd, second ed., **2008**.

-
- [34] P. M. Morse and E. C. G. Stueckelberg, "Diatomic molecules according to the wave mechanics i: Electronic levels of the hydrogen molecular ion," *Physical Review*, vol. 33, no. 6, p. 932, **1929**.
- [35] P. M. Morse, "Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels," *Physical Review*, vol. 34, no. 1, p. 57, **1929**.
- [36] L. Cheng and J. Yang, "Modified morse potential for unification of the pair interactions," *The Journal of chemical physics*, vol. 127, no. 12, p. 124104, **2007**.
- [37] B. J. Alder and T. Wainwright, "Studies in molecular dynamics. i. general method," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 31, no. 2, pp. 459–466, **1959**.
- [38] M. P. Allen, *Introduction to Molecular Dynamics Simulation*. Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins, Lecture Notes, **2004**.
- [39] L. Verlet, "Computer" experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules," *Physical review*, vol. 159, no. 1, p. 98, **1967**.
- [40] C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*. Reverté S. A., Tercera edición, **1995**.
- [41] P. H. Hünenberger, "Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations," in *Advanced Computer Simulation*, pp. 105–149, Springer, **2005**.
- [42] S. Nosé, "A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble," *Molecular physics*, vol. 52, no. 2, pp. 255–268, **1984**.
- [43] W. G. Hoover, "Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions," *Physical Review A*, vol. 31, no. 3, p. 1695, **1985**.