

Tópicos en termodinámica de procesos irreversibles y sistemas complejos

Lorena Romero Salazar
(Coordinadora)



Notabilis
Scientia

ISBN UAEM 978-607-422-980-6
ISBN EÓN 978-607-8559-56-5

Tópicos en termodinámica de procesos irreversibles y sistemas complejos



Dr. en Ed. Alfredo Barrera Baca
Rector

Dr. en C.I. Amb. Carlos Eduardo Barrera Díaz
Secretario de Investigación y Estudios Avanzados

Dr. José Guadalupe Anaya Ortega
Director de la Facultad de Ciencias

Mtra. en Admón. Susana García Hernández
*Directora de Difusión y Promoción de la Investigación
y los Estudios Avanzados*

L.L.L. Patricia Vega Villavicencio
Jefa del Departamento de Producción y Difusión Editorial

Tópicos en termodinámica de procesos irreversibles y sistemas complejos

LORENA ROMERO SALAZAR
COORDINADORA



Tópicos en termodinámica de procesos irreversibles y sistemas complejos

Imagen de portada: Levi J. Bastida Ramírez, *Imágenes de microscopía de un biomaterial: seda de araña*

Primera edición: noviembre de 2018

ISBN UAEM 978-607-422-980-6

ISBN EÓN 978-607-8559-56-5

© Universidad Autónoma del Estado de México
Instituto Literario núm. 100 ote.
C.P. 50000, Toluca, México
www.uaemex.mx

© Ediciones y Gráficos Eón, S.A. de C.V.
Av. México-Coyoacán, núm. 421
Col. Xoco, Deleg. Benito Juárez
México, Ciudad de México, C.P. 03330
Tels.: 56 04 12 04, 56 88 91 12
administracion@edicioneleon.com.mx
www.edicioneleon.com.mx

La presente investigación fue sometida a dictamen en el sistema de pares ciegos externos, con dos resultados positivos.

Proyecto realizado con financiamiento de la Secretaría de Educación Pública-Subsecretaría de Educación Superior-Dirección General de Educación Superior Universitaria. Número del convenio con la SEP: 2017-15-001-017.

El contenido de esta publicación es responsabilidad de los autores.

En cumplimiento del Reglamento de Acceso Abierto de la Universidad Autónoma del Estado de México, la versión electrónica de esta obra se pone a disposición del público en el repositorio de la UAEM <http://ri.uaemex.mx> para su uso en línea con fines académicos y no de lucro, por lo que se prohíbe la reproducción parcial o total, directa o indirecta del contenido de esta presentación sin contar previamente con la autorización expresa y por escrito de los editores, en términos de lo así previsto por la Ley Federal del Derecho de Autor y, en su caso, por los tratados internacionales aplicables.

ÍNDICE

Presentación	9
Introducción	11
1. Termodinámica mesoscópica fuera de equilibrio. Coloides anisótropos	15
<i>Lorena Romero Salazar</i>	
<i>Jorge Mulia Rodríguez</i>	
<i>Elizabeth Ruiz Baltazar</i>	
<i>Miguel Mayorga Rojas</i>	
2. Caracterización óptica de sistemas coloidales	35
<i>Catalina Haro Pérez</i>	
<i>Delfino Reyes Contreras</i>	
<i>Miguel Mayorga Rojas</i>	
3. Nanotermodinámica y nanotermómetros	57
<i>Luis Enrique Díaz Sánchez</i>	
<i>Miguel Mayorga Rojas</i>	
<i>Lorena Romero Salazar</i>	
4. Termodinámica molecular de fluidos	73
<i>Benjamín Ibarra Tandi</i>	
<i>Alicia Lucrecia Lira Campos</i>	
<i>Jorge López Lemus</i>	
5. Interacciones moleculares en sistemas biológicos	127
<i>Roberto López Rendón</i>	
<i>Felipe de Jesús Rodríguez Romero</i>	

PRESENTACIÓN

El Cuerpo Académico Consolidado Física Estadística (CAFE) ha desarrollado y publicado diversas aportaciones en el área de sistemas fuera de equilibrio y en equilibrio. A raíz de su integración dominaron los avances con metodologías teóricas, numéricas y en simulación. Aunque en años recientes se han planeado, desarrollado y fortalecido áreas experimentales, en este primer libro consideramos prudente expresar los resultados realizados en el contexto de temáticas específicas, de ahí el título del libro *Tópicos en procesos irreversibles y sistemas complejos*. Desarrollos que a corto, mediano y largo plazo tienen impacto en áreas prioritarias y de interés nacional e internacional. Ahora es efectivamente posible miniaturizar todo tipo de sistemas (por ejemplo: mecánicos, fluidos, electromecánicos o térmicos) en tamaños submicrométricos. En esta materia a escala micrométrica aún hay diferencias distinguibles en la física macroscópica ordinaria: su descripción depende de la posibilidad de modelar en el espacio real o en el espacio de probabilidades al sistema, sus componentes y las interacciones entre éstos y los solventes. Si adicionalmente se desea modelar sistemas biológicos, se presentan retos adicionales, algunos de los cuales se muestran en esta selección de capítulos. En las situaciones donde las dimensiones del contenedor y de las macromoléculas del sistema son del mismo orden de magnitud, la descripción macroscópica deberá ser modificada o incluso abandonada. Este es el caso del flujo de gas en microcanales, cuyas condiciones de frontera incluyen una expresión para el recorrido libre medio del gas, una cantidad que está lógicamente ausente de los sistemas de ecuaciones gobernados por la termodinámica ordinaria. Es el caso también para moléculas grandes (tales como el ADN o proteínas con peso molecular alto), las cuales a menudo son estudiadas no sólo en forma colectiva sino como un ensamble de configuraciones determinado por los átomos que le conforman (posiciones y orientaciones), ensamble que puede analizarse de modo estadístico.

Los dispositivos micro y nanofabricados han traído cambios revolucionarios en nuestra habilidad de manipular el volumen diminuto del fluido, o macro y nanopartículas contenidas en el mismo. Éstas han llevado a incontables aplicaciones para separaciones y análisis químicos o partículas, caracterización biológica, sensores, células de captura y recuento. El análisis químico y biológico típicamente concierne a moléculas y biopartículas con dimensiones pequeñas. Por ello la naturaleza de las herramientas usadas en la manipulación de estos objetos es de escala similar. Asimismo, en décadas recientes los desarrollos en micro y nanofabricación en recientes décadas ha traído herramientas de ingeniería a escala que ensamblan con facilidad estos objetos. Uno de los objetos de estudio que revisten interés tanto por su escala como por sus aplicaciones son los coloides. Su importancia se comprueba a través de sus usos en un espectro amplio, desde la industria manufacturera a la de energía; también de ellos dependen los desarrollos en investigaciones biomédicas, y su uso en actividades cotidianas como cocinar y limpiar está fuera de discusión.

Más libros de texto abordan el tema de microfluidez, y algunas revistas se dedican por completo a éste, y el número de productos de consumo que usan microfluidez va en aumento. Estas descripciones son una parte de los procesos irreversibles y sistemas complejos que ya pasaron de ser un campo emergente a uno de frontera, y en él quedan todavía muchas incógnitas por resolver.

Se consideró prudente incorporar temáticas relacionadas con la escala nano y microscópica. En este sentido se ha integrado un recorrido desde aplicaciones de frontera como lo son la termodinámica para sistemas pequeños o coloides anisótropos, los hidrogeles y la nanotermodinámica; esto incluye el estudio de los potenciales intermoleculares como fundamento para modelar y simular fluidos moleculares y biomoléculas. El eje de descripción es la termodinámica en su versión clásica e irreversible, fundamentada con conceptos y metodologías de la física estadística. El modelar las interacciones es de relevancia en todos los capítulos, sin embargo, hemos elegido desglosar en los dos últimos fundamentos analíticos y técnicas computacionales que permiten incorporar la naturaleza microscópica de estas interacciones, cuya guía se presenta en las simulaciones computacionales para describir desde fluidos moleculares simples hasta complejos, como lo son las biomoléculas, recuperando transiciones de fase y comportamientos interfaciales como la tensión superficial, la presión, entre otros.

Enfatizamos en aplicaciones y descripciones de utilidad tanto al lector especialista como al que incursiona por primera vez en tópicos de procesos irreversibles y sistemas complejos. Los apartados de este manuscrito se han desarrollado con la intención de poder utilizarlos en cursos avanzados de licenciatura y posgrado, no sólo para el área de física estadística sino para áreas afines como la biología, biotecnología, la ingeniería química, entre otros.

INTRODUCCIÓN

En años recientes, se han realizado progresos considerables en el campo de la miniaturización. Ahora es efectivamente posible miniaturizar todo tipo de sistemas (por ejemplo, mecánicos, fluidos, electromecánicos o térmicos) en tamaños submicrométricos [1-6].

En la física a escala micrométrica aún hay diferencias distinguibles en comparación con la física macroscópica ordinaria. Existen algunas situaciones significativas en microsistemas donde la descripción macroscópica debería ser modificada, o incluso simplemente abandonada. Este es el caso del flujo de gas en microcanales, cuyas condiciones de frontera incluyen una expresión para el recorrido libre medio del gas, una cantidad que es lógicamente ausente de los sistemas de ecuaciones gobernados por la termodinámica ordinaria. Es el caso también para moléculas grandes, como el ADN o proteínas con peso molecular alto, las cuales a menudo son tratadas como ensambles, configuraciones espaciales y orientacionales presentadas como sistemas pequeños o microsistemas [5 y 6].

La termodinámica clásica aborda sistemas con un gran número de partículas para que sus hipótesis sean válidas en las variables extensivas e intensivas. Cuando se trata del régimen fuera de equilibrio, es necesario validar que se pueda aplicar la hipótesis del continuo, como es el caso de suspensiones coloidales. En este sentido, denominamos como *nanotermodinámica* a la termodinámica aplicada a sistemas pequeños, pero debido a las interacciones con sus alrededores siguen tratándose como sistemas continuos; por ejemplo, el caso de una suspensión coloidal que por acción del disolvente aún obedecen el régimen continuo y en los cuales una descripción local es aplicable [7-11]. Para el régimen fuera de equilibrio hay diversas metodologías de la llamada Termodinámica moderna formulada en el siglo XX por Lars Onsager, Theophile De Donder, Ilya Prigogine, entre otros [12 y 13]. Sin embargo, a finales del siglo pasado Mazur *et al.* [14]

desarrollaron una generalización elegante y sistemática conocida como la Termodinámica mesoscópica basada en fundamentos de entropía y de potenciales químicos generalizados [14-16].

En el capítulo “Termodinámica mesoscópica fuera de equilibrio. Coloides anisótropos”, describiremos una aplicación específica de la termodinámica mesoscópica con especial énfasis en la recuperación de la descripción de Onsager en términos de la energía libre de Helmholtz para coloides anisótropos. En el capítulo “Caracterización óptica de sistemas colidales”, se extiende la descripción para hidrogeles con resultados teóricos y experimentales acerca de su descripción en presencia de gradientes de temperatura. En el capítulo “Nanotermodinámica y nanotermómetros”, abordaremos una aplicación innovadora: el caso de la definición de nanotermodinámica y los nanotermómetros.

En la Termodinámica estadística una incógnita requiere incorporarse para caracterizar al sistema es el campo de fuerzas o los potenciales de interacción, los cuales son desarrollados desde la teoría de fluidos simples y complejos. Estas interacciones incluso han llevado a modelar la llamada “agua biológica” dentro del proceso de hidratación de biomoléculas [17-19]. Aunque la escala de descripción es diferente entre fluidos simples y suspensiones coloidales, las interacciones se reducen en ambos casos a interacciones atractivas y repulsivas, las cuales pueden construirse para predecir el comportamiento observado experimentalmente, mediante simulaciones computacionales y soluciones numéricas [17]. Por ello, el capítulo cuatro es dedicado a la Termodinámica de fluidos moleculares; en tanto, el último aborda el caso del modelado de biomoléculas, sistemas de interés en diferentes áreas de la ciencia con aplicaciones relevantes para la biofísica, medicina, biotecnología, ingeniería química, veterinaria, entre otros.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Tabeling, P. *Introduction to Microfluidics*. EUA: Oxford University Press; 2005.
- Nam-Trung, y N.y S.T. Wereley. *Fundamentals and Applications of Microfluidics*. 2da ed., EUA: Artech House Inc; 2006.
- [2] Kirby, B.J. *Micro and Nanoscale Fluid Mechanics. Transport in Microfluidic Devices*. EUA: Cambridge University Press; 2010.
- [3] De Gennes, P.G., Brochard-Wyart y D. Quéré. *Capillarity and Wetting Phenomena. Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. EUA: Springer; 2004.
- [4] Sangtae, K. y K. Seppo. *Microhydrodynamics. Principles and Selected Applications*. EUA: Dover Publications Inc; 2005.
- [5] Sattler, K.D. *Handbook of Nanophysics. Principles and Methods*. EUA: CRC Press Taylor & Francis Group; 2011.

-
- [6] Berg, J.C. *An Introduction to Interfaces & Colloids. The Bridge to Nanoscience*. EUA: World Scientific; 2010.
- [7] Hunter, R.J. *Foundations of Colloid Science*. 2da ed. EUA: Oxford University Press; 2001.
- [8] Cosgrove, T. *Colloid Science. Principles, Methods and Applications*. 2da. ed. EUA: Wiley; 2010.
- [9] Ross, S. e I.D. Morrison. *Colloidal Systems and Interfaces*. EUA: John Wiley & Sons; 1988.
- [10] Hamley, I.W. *Introduction to Soft Matter. Polymers, Colloids, Amphiphiles and Liquid Crystals*. EUA: John Wiley & Sons Ltd; 2000.
- [11] Kondepudi, D. *Introduction to Modern Thermodynamics*. EUA: John Wiley & Sons Ltd; 2008.
- [12] Criado Sancho, M. y J. Casas Vázquez. *Termodinámica química y de los procesos irreversibles*. España: Addison-Wesley Iberoamericana; 1988.
- [13] Rubi, J.M. y P. Mazur. "Simultaneous Brownian motion of N particles in a temperature gradient". *Physica A*. Vol. 250; 1998; 253.
- [14] Kjelstrup, S., D.Bedeaux y E. Johannessen. *Elements of Irreversible Thermodynamics for Engineers*. 2da. ed. Tapir Academic Press; 2006.
- [15] Mayorga, M., L. Romero Salazar y J.M. Rubi. "Stochastic model for the dynamics of interacting Brownian particles". *Physica A*, Vol. 307; 2002; 297-314.
- [16] Mulia Rodríguez, J. Procesos irreversibles de una suspensión coloidal de partículas asimétricas interactuantes. Tesis doctoral, Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM). Toluca, México; 2009.
- [17] Mayorga, M., D. Osorio González, L. Romero Salazar, I. Santamaría Hólek y J.M. Rubi. "Precursors of long-range order and local disorder in colloids". *Physica A*, Vol. 388; 2009; 1973-1977.
- [18] Maréchal Y. *The Hydrogen Bond and the Water Molecule. The Physics and chemistry, aqueous and bio media*. Elsevier; 2007.
- [19] Zewail, A.H. *Physical Biology. From Atoms to Medicine*. London: Imperial College Press; 2008.

CAPÍTULO 1

TERMODINÁMICA MESOSCÓPICA FUERA DE EQUILIBRIO. COLOIDES ANISÓTROPAS

Lorena Romero Salazar

Jorge Mulia Rodríguez

Elizabeth Ruiz Baltazar

Miguel Mayorga Rojas

INTRODUCCIÓN

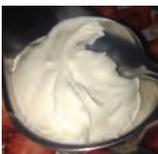
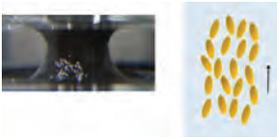
En el presente capítulo se describen al lector dos temáticas de interés del Cuerpo Académico Consolidado Física Estadística (CAFE): en primer lugar, la metodología denominada “termodinámica mesoscópica fuera de equilibrio”; y, en segundo, su aplicación específica al caso de suspensiones coloidales. Por ello consideramos pertinente hacer una breve descripción acerca de las suspensiones coloidales; luego continuaremos con la fundamentación de la termodinámica mesoscópica fuera de equilibrio. Se comentarán aplicaciones en las que ya se han publicado resultados por parte del grupo de investigación y se incluirá la descripción para coloides anisótropos interactuantes; estos últimos corresponden a resultados de una tesis de licenciatura y una doctoral.

Históricamente el término *coloide* fue acuñado por el físico británico Thomas Graham en 1861, deriva de la raíz griega *kolla* que significa “adhesivo”. La característica como adhesivo surgió para enfatizar un atributo de sustancias químicas y en términos generales se adaptó para el caso de mezclas de partículas sólidas microscópicas suspendidas en fluidos [1]. No obstante, en la actualidad la Unión Internacional de Química Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) establece una caracterización como moléculas, partículas poliméricas dispersas en un medio que, al menos en una de sus direcciones geométricas, debe tener una dimensión entre 1nm y 1000 nm. También se aplica para el caso de sistemas con discontinuidades del mismo orden [2]. Esta última condición permite su aplicación al caso de partículas no sólo sólidas sino líquidas, como el caso de gotas o partículas complejas como micelas. La diferencia en escalas de dimensión de las moléculas de un solvente de angstroms ($0.0000000001\text{m} = 10^{-10}\text{m}$) y el de las partículas suspendidas del orden de micras ($0.000001\text{m} = 10^{-6}\text{m}$) es de cuatro

órdenes de magnitud. Esta diferencia se corresponde con la diferencia entre el tamaño de una canica ($1\text{cm} = 10^{-2}\text{m}$) y las dimensiones del Estadio Azteca ($\sim 100\text{m} = 10^2\text{m}$). Los cuatro órdenes de magnitud facilitan el analizar, modificar e innovar en estos sistemas con técnicas experimentales, teóricas o de simulación [3].

Las aplicaciones son múltiples y vigentes no sólo en el ámbito tecnológico sino en la vida diaria [3]. Para insistir en la cercanía de los coloides con nuestro quehacer cotidiano hemos integrado la siguiente tabla, la cual muestra la diversidad de coloides acorde con las fases físicas involucradas.

Tabla 1.1
Ejemplos de coloides según la fase dispersa o continua que los componen*

<i>Fase continua o medio de dispersión (solvente)</i>	<i>Fase dispersa (soluto)</i>		
	<i>Gas</i>	<i>Líquido</i>	<i>Sólido</i>
Gas	No aplica, porque todos los gases son solubles entre sí. 	Aerosoles líquidos: nubes, niebla, neblina, cosméticos, fertilizantes en aerosol. 	Aerosoles sólidos: humo, polvo suspendido, fármacos. 
Líquido	Espumas: crema batida, espuma de afeitar. 	Emulsiones: mayonesa, leche, crema. 	Sol, gel, suspensión: pinturas, gelatina, pasta de dientes, ferrofluidos, cristales líquidos. 
Sólido	Espuma sólida: lava, piedra pómez, caucho. 	Emulsión sólida: jaleas, queso, mantequilla, helado, asfalto. 	Sol sólido: aleaciones, piedras preciosas coloreadas, ónix. 

* Las fotografías presentadas en esta tabla son propiedad de los autores.

Esta diversidad nos impulsa a entender el comportamiento fisicoquímico y la estructura de los coloides como una cuestión de interés científico y tecnológico. En todos los ámbitos (alimentario, ambiental, farmacéutico, industrial, materiales avanzados, por mencionar algunos). En la literatura hay múltiples textos que refieren a técnicas teóricas, experimentales y computaciones para el estudio de coloides e incluso revistas especializadas en cuyo título se incluye la denominación *Colloids* [4]. En particular las aportaciones del CAFE han permitido fundamentar la descripción de coloides simétricos interactuantes en presencia de campos externos como campos eléctricos [5] y gradientes de temperatura [6]; posteriormente el caso de coloides con interacciones [7], al modificar parámetros de la interacción de los coloides mostró precursores de vitrificación y cristalización de las suspensiones coloidales [8]; coloides magnéticos con interacciones modulables [9], y más recientemente coloides anisótropos [10 y 11]. Todos estos antecedentes han sido teóricos y a partir de 2011 se planearon, desarrollaron y actualmente están en marcha actividades experimentales con suspensiones coloidales (aceites naturales, pastas de cementos, pastillas de cemento, pinturas base aceite, pinturas base agua, entre otros) en los laboratorios de Nanotermodinámica y Sistemas Complejos, así como en el de Reología, Microfluides y Nanofluidos de la Facultad de Ciencias de Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM), sin embargo, dichos resultados experimentales serán parte de un futuro manuscrito. No obstante, en el segundo capítulo de este mismo libro se describen resultados que fueron realizados en laboratorios externos con colaboradores de la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco (UAM-A) y del Cinvestav.

METODOLOGÍA DE LA TERMODINÁMICA MESOSCÓPICA FUERA DE EQUILIBRIO

Los análisis teóricos pueden realizarse a diferentes escalas de descripción, microscópico en términos de las interacciones entre partículas coloidales y el solvente; entre partículas coloidales con y sin la presencia de fuerzas externas. Estas descripciones se realizan en términos de funciones de distribución de probabilidad y conducen a simulaciones o soluciones numéricas; los detalles se describen más adelante. En el régimen macroscópico se trata de una escala hidrodinámica que permite proyectar la descripción hacia el cálculo de fenómenos de transporte como coeficiente de difusión, conductividad térmica o magnetización con la finalidad de comparar con datos experimentales o plantear nuevos experimentos. Ambos niveles de descripción son relevantes para entender los cambios que podría experimentar una suspensión coloidal, su estabilidad o su transporte bajo condiciones termodinámicas específicas [12-15].

La Termodinámica Mesoscópica de Procesos Irreversibles (MNET, por sus siglas en inglés Mesoscopic Non Equilibrium Thermodynamics) [16-18], es una herramienta potente para describir sistemas fuera de equilibrio y con aplicaciones multidisciplinarias [18]. Al partir de una descripción estadística del sistema y sus componentes, se necesita establecer las variables relevantes en el espacio fase de probabilidades. Entre las más comunes están las coordenadas generalizadas de posición y momento lineal. Sin embargo, puede generalizarse al caso de movimientos angulares para los cuales requiere una o más coordenadas de orientación y los momentos angulares correspondientes. Para la descripción del sistema en el espacio hidrodinámico es necesario realizar una transformación de las funciones de distribución al campo de variables hidrodinámicas. Es debido a lo anterior que la NEMT utiliza nomenclatura propia de la física estadística y la termodinámica clásica, pero la extrapola al caso en que las variables del sistema incluyan dependencia espacial y temporal [16,19].

La NEMT describe sistemas fuera de equilibrio y se basa en el Postulado de Entropía de Gibbs,

$$S = -k \int P^{(N)}(\Gamma, t) \left(\ln \frac{P^{(N)}(\Gamma, t)}{P_{eq}^{(N)}(\Gamma, t)} \right) d\Gamma + S_{eq} \quad (1.1)$$

donde $P^{(N)}$ es la función de distribución de las N partículas que componen al sistema, está definida en el espacio fase Γ y, por tratarse de un sistema fuera de equilibrio, depende del tiempo.

Se define una funcional de entropía generalizada, la ecuación de balance de entropía y su flujo correspondiente. La irreversibilidad del sistema ante procesos termodinámicos se cuantifica a través de la producción de entropía,

$$\sigma_s = -k \int J(\Gamma, t) \frac{\partial}{\partial \Gamma} \left(\ln \frac{P^{(N)}(\Gamma, t)}{P_{eq}^{(N)}(\Gamma, t)} \right) d\Gamma \quad (1.2)$$

donde el flujo $J(\Gamma, t)$ es el flujo de una corriente de la función de probabilidad de las N partículas del sistema en el espacio fase de coordenadas mesoscópicas. La NEMT supone que la evolución de la funcional de entropía puede reescribirse en los términos siguientes:

$$\delta S = -k \int \mu(\Gamma, t) \delta P^{(N)}(\Gamma, t) d\Gamma \quad (1.3)$$

Conceptualmente esto equivale a modelar cualquier proceso irreversible como si fuese difusivo en el espacio fase de variables generalizadas. La NEMT ha sido exitosamente aplicada a una gran variedad de sistemas como suspensiones coloidales, reacciones químicas, sistemas biológicos, procesos industriales [20]. Pero para propósitos de este capítulo se destaca que en sus inicios se aplicó al caso de coloides con simetría esférica sin interacciones [19], y también se les agregó la presencia de un gradiente de temperatura [20]. Posteriormente, en 2002, se extendió el modelo al caso de coloides interactuantes [6].

Asimismo enfatizamos que la funcional de entropía utilizada en ese momento fue una funcional con dos contribuciones principales: la primera corresponde a las contribuciones que sólo dependen de las funciones de distribución (f.d.) individuales por partícula y la segunda, que incluye las correlaciones

$$S = -k \int f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t) \ln \left(\frac{f^{(1)}(\mathbf{x}_1, t)}{f_{eq}^{(1)}(\mathbf{x}_1)} \right) d\mathbf{x}_1 - k \int f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) \ln \left(\frac{g^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)}{g_{eq}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)} \right) d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_1 - S_{eq} \quad (1.4)$$

con $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \mathbf{u}_i)$, las coordenadas de posición y velocidad del espacio fase. Para expresar la contribución local de esta funcional $S(\mathbf{r}_1, t)$ se omite la integración sobre \mathbf{r}_1 .

Esta forma funcional para la entropía fue reportada por el grupo como válida para el caso de gases densos [20]. En ese artículo se demostró que con las correlaciones por pares se podrían modelar fluidos densos, mezclas y suspensiones. Además, se obtuvo congruencia al comparar con resultados experimentales de metales líquidos [21]. La evidencia apoyó la propuesta de utilizar la expresión en la construcción de la descripción de coloides interactuantes, descripción reportada en 2002 [6].

Cabe señalar que la motivación de estudiar coloides con simetría esférica condujo a resultados susceptibles de comparar con coloides esféricos como iones, micelas, incluso gotas de DNA. Los resultados así obtenidos se compararon con ejemplos de electroforesis y termoforesis [5-8, 22].

Cuando se incorporaron los efectos de interacciones no esféricas, se modeló el caso de dipolos magnéticos con interacciones modulables, apareciendo en ese caso lo que se denominó una difusión orientacional [9]. Con la solución numérica de las ecuaciones correspondientes se comparó la curva de magnetización de datos experimentales para el caso de partículas coloidales magnéticas de diámetro 7.8nm [25].

COLOIDES ANISÓTROPOS

En esta sección se muestran las premisas que permiten modelar el caso de coloides anisótropos con interacciones. Se parte del postulado de Gibbs: en el espacio fase representa las coordenadas en espacio fase $(\mathbf{x}^N, \mathbf{v}^N, \boldsymbol{\Omega}^N, \boldsymbol{\omega}^N)$, es decir, el conjunto de vectores, coordenadas de posición \mathbf{x} y velocidad lineal \mathbf{v} , considerando que éste cuenta con un vector director se representa como $\boldsymbol{\Omega}$ y la velocidad angular como $\boldsymbol{\omega}$.

Figura 1.1

Siguiendo la metodología enunciada al final de la sección anterior, se construyó la ecuación de evolución de la función de distribución de N partículas,

$$\begin{aligned} \frac{\partial P^{(N)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \mathbf{u}_i \cdot \frac{\partial P^{(N)}}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\omega}_i \cdot \frac{\partial P^{(N)}}{\partial \boldsymbol{\Omega}_i} - m^{-1} \sum_{i,j=1}^N \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial P^{(N)}}{\partial \mathbf{u}_i} - m^{-1} \sum_{i < j} \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \boldsymbol{\Omega}_i} \cdot \frac{\partial P^{(N)}}{\partial \boldsymbol{\omega}_i} \\ = - \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_i} \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{u}_i}^{(N)} - \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\omega}_i} \cdot \mathbf{J}_{\boldsymbol{\omega}_i}^{(N)} - \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{r}_i}^{(N)} - \sum_{i=1}^2 \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\Omega}_i} \cdot \mathbf{J}_{\boldsymbol{\Omega}_i}^{(N)} \end{aligned} \quad (1.5)$$

donde los flujos generalizados se obtienen de la producción de entropía en el espacio fase y al pasar a una descripción reducida

$$P^{(s)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_s, t) = \frac{N!}{(N-s)!} \int^{N-s} P^{(N)} d\mathbf{x}_{s+1} \dots d\mathbf{x}_N \quad (1.6)$$

se obtienen las ecuaciones de balance para las f.d. de una y dos partículas, respectivamente.

$$\begin{aligned} \frac{\partial P^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{u}_1 \cdot \frac{\partial P^{(1)}}{\partial \mathbf{r}_1} + \boldsymbol{\omega}_1 \cdot \frac{\partial P^{(1)}}{\partial \boldsymbol{\Omega}_1} - m^{-1} \int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \mathbf{u}_1} d\mathbf{x}_2 - m^{-1} \int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \boldsymbol{\Omega}_1} \cdot \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \boldsymbol{\omega}_1} d\mathbf{x}_2 \\ = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_1} \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{u}_1}^{(1)} - \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\omega}_1} \cdot \mathbf{J}_{\boldsymbol{\omega}_1}^{(1)} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{r}_1}^{(1)} - \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\Omega}_1} \cdot \mathbf{J}_{\boldsymbol{\Omega}_1}^{(1)} \end{aligned} \quad (1.7)$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial P^{(2)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^2 \mathbf{u}_i \cdot \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{i=1}^2 \boldsymbol{\omega}_i \cdot \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \boldsymbol{\omega}_i} - m^{-1} \sum_{i,j=1}^2 \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \mathbf{u}_i} - m^{-1} \sum_{i,j=1}^2 \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \boldsymbol{\Omega}_i} \cdot \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \boldsymbol{\omega}_i} \\
 & = - \sum_{i=1}^2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_i} \cdot J_{\mathbf{u}_i}^{(2)} - \sum_{i=1}^2 \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\omega}_i} \cdot J_{\boldsymbol{\omega}_i}^{(2)} - \sum_{i=1}^2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot J_{\mathbf{r}_i}^{(2)} - \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\Omega}_i} \cdot J_{\boldsymbol{\Omega}_i}^{(2)} \quad (1.8)
 \end{aligned}$$

Al acoplarlas con la evolución de la funcional de entropía, estas ecuaciones son transformadas en ecuaciones tipo Fokker-Planck:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial P^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{u}_1 \cdot \frac{\partial P^{(1)}}{\partial \mathbf{r}_1} + \boldsymbol{\omega}_1 \cdot \frac{\partial P^{(1)}}{\partial \boldsymbol{\omega}_1} - m^{-1} \int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \mathbf{u}_1} d\mathbf{x}_2 - m^{-1} \int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \boldsymbol{\Omega}_1} \cdot \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \boldsymbol{\omega}_1} d\mathbf{x}_2 \\
 & = \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_1} \cdot \beta_{11}^u \left[\mathbf{u}_1 P^{(1)} + \frac{kT}{m} \frac{\partial P^{(1)}}{\partial \mathbf{u}_1} \right] + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\omega}_1} \cdot \sum_{i,j=1}^2 \sum_{\alpha} \beta_{ij}^{\omega} \left[\frac{P^{(2)} \boldsymbol{\omega}_i I_{\alpha\alpha}}{m} + \frac{kT}{m} \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \boldsymbol{\omega}_i} \right] \quad (1.9)
 \end{aligned}$$

$$- \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{1}{T} \sum_{j=1}^2 L_{r_i r_j} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} kT \ln \frac{P^{(1)}(\boldsymbol{\Gamma}, t)}{P_{e,i}^{(1)}(\boldsymbol{\Gamma})} - \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\Omega}_1} \cdot \frac{1}{T} \sum_{j=1}^2 L_{\boldsymbol{\Omega}_i \boldsymbol{\Omega}_j} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\Omega}_i} kT \ln \frac{P^{(2)}(\boldsymbol{\Gamma}, t)}{P_{e,i}^{(2)}(\boldsymbol{\Gamma})}$$

y

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial P^{(2)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^2 \mathbf{u}_i \cdot \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{i=1}^2 \boldsymbol{\omega}_i \cdot \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \boldsymbol{\omega}_i} - m^{-1} \sum_{i,j=1}^2 \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \mathbf{u}_i} - m^{-1} \sum_{i,j=1}^2 \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \boldsymbol{\Omega}_i} \cdot \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \boldsymbol{\omega}_i} \\
 & = \sum_{i=1}^2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_i} \cdot \sum_{i,j=1}^2 \beta_{ij}^u \left[\mathbf{u}_i P^{(1)} + \frac{kT}{m} \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \mathbf{u}_2} \right] + \sum_{i=1}^2 \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\omega}_i} \cdot \sum_{i,j=1}^2 \sum_{\alpha} \beta_{ij}^{\omega} \left[\frac{P^{(2)} \boldsymbol{\omega}_i I_{\alpha\alpha}}{m} + \frac{kT}{m} \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \boldsymbol{\omega}_i} \right] \\
 & - \sum_{i=1}^2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{1}{T} \sum_{j=1}^2 L_{r_i r_j} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} kT \ln \frac{P^{(2)}(\boldsymbol{\Gamma}, t)}{P_{e,i}^{(2)}(\boldsymbol{\Gamma})} - \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\Omega}_1} \cdot \frac{1}{T} \sum_{j=1}^2 L_{\boldsymbol{\Omega}_i \boldsymbol{\Omega}_j} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\Omega}_i} kT \ln \frac{P^{(2)}(\boldsymbol{\Gamma}, t)}{P_{e,i}^{(2)}(\boldsymbol{\Gamma})} \quad (1.10)
 \end{aligned}$$

En el caso de que el sistema se someta a fuerzas externas, si esta fuerza se representa como derivable de un potencial entonces tendremos un término aditivo en el potencial total, es decir $\phi_r = \phi_{int} + \phi_{ext}$. Se ha obtenido las ecuaciones tipo Fokker-Planck [11] quedando como sigue:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial P^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{u}_1 \cdot \frac{\partial P^{(1)}}{\partial \mathbf{r}_1} + \boldsymbol{\omega}_1 \cdot \frac{\partial P^{(1)}}{\partial \boldsymbol{\omega}_1} - m^{-1} \int \frac{\partial \phi_{12}^{int}}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \mathbf{u}_1} d\mathbf{x}_2 - m^{-1} \int \frac{\partial \phi_{1w}^{ext}}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \mathbf{u}_1} d\mathbf{x}_2 \\
 & - m^{-1} \int \frac{\partial \phi_{12}^{int}}{\partial \boldsymbol{\Omega}_1} \cdot \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \boldsymbol{\omega}_1} d\mathbf{x}_2 - m^{-1} \int \frac{\partial \phi_{1w}^{ext}}{\partial \boldsymbol{\Omega}_1} \cdot \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \boldsymbol{\omega}_1} d\mathbf{x}_2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_1} \cdot \beta_{11}^{\mathbf{u}} \left[\mathbf{u}_1 P^{(1)} + \frac{kT}{m} \frac{\partial P^{(1)}}{\partial \mathbf{u}_1} \right] + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\omega}_1} \cdot \sum_{i,j=1}^2 \sum_{\alpha} \beta_{ij}^{\boldsymbol{\omega}} \left[\frac{P^{(2)} \boldsymbol{\omega}_i l_{\alpha\alpha}}{m} + \frac{kT}{m} \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \boldsymbol{\omega}_i} \right] \\
&- \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{1}{T} \sum_{j=1} L_{r_i r_j} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} kT \ln \frac{P^{(1)}(\boldsymbol{\Gamma}, t)}{P_{e,i}^{(1)}(\boldsymbol{\Gamma})} - \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\Omega}_1} \cdot \frac{1}{T} \sum_{j=1}^2 L_{\boldsymbol{\Omega}_i \boldsymbol{\Omega}_j} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\Omega}_i} kT \ln \frac{P^{(2)}(\boldsymbol{\Gamma}, t)}{P_{e,i}^{(2)}(\boldsymbol{\Gamma})}
\end{aligned} \tag{1.11}$$

En esta ecuación se han omitido las dependencias para evitar hacer engorrosa la expresión, sin embargo, el acoplamiento entre partículas aparece en términos de las correlaciones a través de la f.d. de dos partículas. La matriz β representa la fricción con el solvente y se destaca el carácter matricial, derivado de la anisotropía de las partículas. La figura 1.2 representa cómo una misma separación del centro de masas de pares de partículas coloidales no asegura que la orientación de las partículas sea idéntica y, por lo tanto, las orientaciones determinan diferencias en el estado microscópico del sistema.

Figura 1.2
Representación de configuraciones entre dos pares de partículas con la misma separación de sus centros de masa, pero dos orientaciones diferentes



A partir de las ecuaciones (1.9) y (1.10) se puede valorar la densidad de la cantidad de movimiento lineal y angular, esto al proyectar al espacio hidrodinámico cuando se utilizan las siguientes definiciones:

$$\frac{\rho \mathbf{v}}{m} = \int \mathbf{u}_1 P^{(1)} d\mathbf{u}_1 d\boldsymbol{\omega}_1 d\boldsymbol{\Omega}_1 \tag{1.11a}$$

$$\frac{\rho \boldsymbol{\omega}}{m} = \int \boldsymbol{\omega}_1 P^{(1)} d\mathbf{u}_1 d\boldsymbol{\omega}_1 d\boldsymbol{\Omega}_1 \tag{1.12}$$

La aplicación de estas fórmulas conduce a las ecuaciones de balance de cantidad de movimiento lineal y angular, equivalentes a la descripción de la dinámica del sistema.

La comparación con resultados experimentales es una perspectiva a corto plazo, y requiere la sustitución de potenciales de interacción definidos. Para el caso

de cristales líquidos, otros autores han modelado interacciones con potenciales tipo Berne [26]. En el capítulo “Termodinámica molecular de fluidos” se abunda en diferentes modelos de potencial para líquidos, así como las soluciones numéricas y de simulación que permiten identificar el comportamiento en equilibrio de coeficientes de transporte [27].

A partir de la funcional de entropía de la suspensión coloidal, es posible derivar otros potenciales termodinámicos y en particular sus expresiones en el límite del equilibrio, las cuales conservan la dependencia en espacio y en orientaciones, aunque no cuentan ya con dependencia temporal. Esto se desarrolla en la siguiente sección.

Se obtiene una descripción estocástica de la energía libre de Onsager F_e para un sistema coloidal de partículas brownianas anisótropas a través de la funcional de entropía de dos partículas. Esta ecuación cinética permite obtener en el límite de esferas duras la funcional de energía libre reportada por Onsager.

Las generalidades de la teoría son la construcción de una funcional de entropía descrita en el espacio fase más apropiado para el sistema. Siendo las partículas coloidales anisótropas, se requiere incluir los grados de libertad rotacionales a través de parámetro de orientación y de la velocidad angular.

DESCRIPCIÓN ESTOCÁSTICA DE LA FUNCIONAL DE ENERGÍA LIBRE DE ONSAGER

Al derivar mesoscópicamente la energía libre F_e de un fluido constituido por coloides interactuantes asimétricos, sin campo externo, F_e tiene la misma forma de la energía libre de Helmholtz F de un sistema inhomogéneo y anisótropo de partículas no esféricas reportada por McGrother *et al.* [28], y corresponde a una generalización de la funcional de energía libre de Onsager.

La funcional de entropía y la energía libre para un sistema coloidal de partículas brownianas anisótropas e interactuantes a escala mesoscópica ha incursionado en nuevos resultados experimentales, simulaciones por computadora e investigaciones teóricas para sistemas coloidales concentrados o líquidos poliméricos, cuya tendencia consiste en formar mesofases; son evidencias reales de la variedad de aplicaciones de estas teorías y los diferentes conceptos de física estadística de procesos irreversibles. Las mezclas coloidales con geometrías no esféricas son abundantes y útiles tanto en la industria como en las diferentes pinturas, adhesivos, lubricantes y en otro tipo de materiales, así como en la preparación de alimentos, medicamentos y en diferentes dominios biológicos donde muchos organismos vivos se comportan como suspensiones coloidales con partículas de geometría no esféricas y pueden modelarse como rodillos, esferocilindros o elipsoides.

El propósito de estudiar este tipo de sistemas se debe principalmente a que son una buena aproximación de moléculas reales, tales como moléculas orgánicas, polímeros, bacterias o virus. Ejemplo de este tipo de moléculas son las de un cristal líquido, pues se pueden representar por barras rígidas con longitudes que van desde los 20\AA a 30\AA y con un ancho de 4 a 5\AA . Las bacterias también tienden a formar cristales líquidos y algunas de ellas poseen una estructura rígida en forma elongada de 3000\AA y 300\AA de un ancho. En el caso de los polímeros pueden modelarse como moléculas asimétricas que tienen forma de rodillos en donde algunos tienen longitudes a lo largo de 300\AA y 20\AA de ancho [28].

Retomando los cálculos de la sección anterior y complementándolos con los principios básicos de la termodinámica, se construye la siguiente expresión diferencial de la primera y segunda ley:

$$T\delta S = \delta U - p\delta V - \mu\delta N \quad (1.13)$$

Para un sistema a volumen constante ($\delta V = 0$), la expresión (1.13) se reduce a lo siguiente:

$$T\delta S = \delta U - \mu\delta N \quad (1.14)$$

En donde μ representa el potencial químico por unidad de masa de las partículas asimétricas coloidales e interactuantes con dependencia en orientaciones y posiciones. En δU se tienen dos contribuciones: la primera es debido a la energía cinética traslacional y rotacional, y la segunda contribución es debido a la energía potencial. Su forma general es la siguiente:

$$\begin{aligned} \delta U = \delta U_k + \delta U_\phi &= \int \left[\frac{u^2}{2} + \frac{I_{\alpha\alpha}\omega^2}{2} \right] \delta P_{e,i}^{(1)} \delta \Gamma_{1e,i} + \frac{Nm}{2T} \int \phi \delta P_{e,i}^{(2)} d\Gamma_{2e,i} \\ &= \int \left[\frac{p_1^2}{2} + \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{J_{1\alpha}^2}{2I_{\alpha\alpha}} \right] \delta P_{e,i}^{(1)} \delta \Gamma_{1e,i} + \frac{N}{2} \int \phi \delta P_{e,i}^{(2)} d\Gamma_{2e,i} \end{aligned} \quad (1.15)$$

ω es la velocidad angular, μ es la velocidad lineal, $I_{\alpha\alpha}$ es el tensor de inercia de los componentes cartesianos $\alpha = x, y, z$ (cuando $I_{xx}, I_{yy} = 1$ se tiene una molécula lineal y z coincide con el eje molecular, cuando $I_{xx} \neq I_{yy} \neq I_{zz}$ se tiene una molécula no lineal y cuando $I_{xx} = I_{yy} = I_{zz}$ se tiene una molécula simétrica), el término $\phi = \phi^{ff}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})$ representa el potencial de interacción efectivo; por simplicidad se ha utilizado la siguiente notación en la función de probabilidad del sistema inhomogéneo y en equilibrio local de una y dos partículas siguientes:

$$P_{e,i}^{(1)}(\mathbf{u}_1, \boldsymbol{\omega}_1, \mathbf{r}_1, \boldsymbol{\Omega}_1) \quad \text{y} \quad P_{e,i}^{(2)}(\mathbf{u}_1, \boldsymbol{\omega}_1, \mathbf{r}_1, \boldsymbol{\Omega}_1; \mathbf{u}_2, \boldsymbol{\omega}_2, \mathbf{r}_2, \boldsymbol{\Omega}_2)$$

Las diferenciales en el espacio fase representan la integración que permite obtener una función global. Es decir, $d\Gamma_{1\ e,i} = du_1 d\omega, dr_1 d\Omega_1$ y $d\Gamma_{2\ e,i} = du_1 du_2 d\omega_1 d\omega_2 dr_1 dr_2 d\Omega_1 d\Omega_2$.

Para el término en función del potencial químico μ de la expresión (1.14), se toma la expresión relacionada con la función de Massieu como sigue:

$$-\mu dN = Nm \int \theta(\Gamma, t) \delta P^{(N)} d\Gamma \quad (1.16)$$

$$\theta = \frac{k}{Nm} \ln \frac{P^{(N)}(\Gamma, t)}{P_{e,i}(\Gamma)} + \frac{1}{NT(\mathbf{r}, \Omega)} \mu_{Be,i}$$

$P^{(N)}(\Gamma, t)$ representa la densidad de probabilidad de estado fuera de equilibrio. Se utiliza la definición para el potencial químico total $\mu_{Be,i}(\mathbf{r}, \Omega) = \mu_{e,i}^{id} + \mu_{e,i}^{ext}$ en donde

$$\mu_{e,i}^{id} = \frac{kT}{m} \ln P_{e,i}^{(1)} + \frac{u^2}{2} + \frac{l\omega^2}{2} \quad (1.17)$$

$$\mu_{e,i}^{ext} = \frac{kT}{m} \ln g_{e,i}^{(2)} + \phi$$

$g^{(2)}(u^2, \omega^2, r^2, \Omega^2)$ es la función de correlación dinámica. Por otro lado, para δS de la expresión (1.13) se reescribe como:

$$\delta S = \int \frac{\delta \rho U}{T} d\Gamma - \frac{Nm}{T} \int \mu^{(1)} \delta P^{(1)} d\Gamma_1 - \frac{N(N-1)}{2T} \int \mu^{(2)} \delta P^{(2)} d\Gamma_2 \quad (1.18)$$

$$\int \frac{\delta \rho U}{T} d\Gamma - \frac{Nm kT}{T m} \int \delta P^{(1)} \ln \frac{P^{(1)}}{P_{eq}} d\Gamma_1 - \frac{N(N-1)}{2T} \int \delta P^{(2)} \ln \left(\frac{g^{(2)}}{g_{eq}^{(2)}} \right) d\Gamma_2$$

$$- \frac{Nm}{T} \int \mu_{e,i}^{id}(\mathbf{r}, \Omega, t) \delta P^{(1)} d\Gamma_1 - \frac{Nm}{T} \int \mu_{e,i}^{id}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \Omega_1, \Omega_2, t) \delta P^{(2)} d\Gamma_2 \quad (1.19)$$

$P_{eq}^{(1)}$ y $P_{eq}^{(2)}$ son la densidad de probabilidad de estado y la función de correlación en equilibrio inhomogéneo, mismas que mantienen las dependencias \mathbf{r} y Ω de la forma siguiente:

$$P_{eq}^{(1)} = \exp \left(\mu_{e,i}^{id} - \frac{u^2}{2} - \frac{l\omega^2}{2} \right) \frac{m}{kT} \quad (1.20)$$

$$= \exp \left(\mu_{e,i}^{ext} - \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \Omega_1, \Omega_2) \right) \frac{m}{kT}$$

En equilibrio local (caso inhomogéneo) la entropía S (ecuación (1.19)) toma la siguiente forma:

$$S = \int \frac{\rho U}{T} d\Gamma - \frac{Nm}{T} \int \mu_{e,i}^{id} P_{e,i}^{(1)} d\Gamma_{1eq} - \frac{Nm}{T} \int \mu_{e,i}^{ex} P_{e,i}^{(2)} d\Gamma_{2e,i} \quad (1.21)$$

Sustituyendo (1.17) en (1.21) se deriva la funcional en una forma integral:

$$S = \int \frac{\rho U}{T} d\Gamma - \frac{Nm}{T} \int \left[\frac{kT}{m} \ln P_{e,i}^{(1)} + \frac{u^2}{2} + \frac{I\omega^2}{2} \right] P_{e,i}^{(1)} d\Gamma_{1eq} + \quad (1.22)$$

$$- \frac{Nm}{T} \int \left[\frac{kT}{m} \ln g_{e,i}^{(2)} + \phi \right] P_{e,i}^{(2)} d\Gamma_{2e,i}$$

Por lo tanto:

$$\delta S = \int \frac{\delta \rho U}{T} d\Gamma - Nk \int \delta P_{e,i}^{(1)} \ln P_{e,i}^{(1)} d\Gamma_{1eq} - Nk \int \delta P_{e,i}^{(2)} \ln g_{e,i}^{(2)} d\Gamma_{2eq} + \quad (1.23)$$

$$- \frac{Nm}{T} \int \left[\frac{u^2}{2} + \frac{I\omega^2}{2} \right] \delta P_{e,i}^{(2)} d\Gamma_{1eq} - \frac{Nm}{2T} \phi \delta P_{e,i}^{(2)} d\Gamma_{2e,i}$$

Al utilizar la expresión (1.15) en la ecuación (1.23) encontramos la siguiente relación para la funcional de entropía S :

$$S = -Nk \int P_{e,i}^{(1)} \ln P_{e,i}^{(1)} d\Gamma_{1eq} - Nk \int P_{e,i}^{(2)} \ln g_{e,i}^{(2)} d\Gamma_{2e,i} \quad (1.24a)$$

$$\delta S = -Nk \int \delta P_{e,i}^{(1)} \ln P_{e,i}^{(1)} d\Gamma_{1eq} - Nk \int \delta P_{e,i}^{(2)} \ln g_{e,i}^{(2)} d\Gamma_{2e,i} \quad (1.24b)$$

Las ecuaciones (1.24a) y (1.24b) pueden emplearse para construir la *Energía Libre de Helmholtz*. Para ello se utiliza la relación termodinámica usual entre la entropía S , energía interna U y la energía libre de Helmholtz F . Se parte de la siguiente transformación termodinámica de Helmholtz:

$$F = U - TS \quad (1.25)$$

y la respectiva forma diferencial

$$\delta F = \delta U - T\delta S \quad (1.26)$$

Al utilizar (1.15) y (1.24) se encuentra lo siguiente:

$$\begin{aligned} \delta F = \int \left[\frac{u^2}{2} + \frac{I\omega^2}{2} \right] \delta P_{e,i}^{(1)} d\Gamma_{1e,i} + \frac{Nm}{T} \int \phi \delta P_{e,i}^{(2)} d\Gamma_{2e,i} \\ + TNk \left[\int \delta P_{e,i}^{(1)} \ln P_{e,i}^{(1)} d\Gamma_{1e,i} + \int \delta P_{e,i}^{(2)} \ln g_{e,i}^{(1)} d\Gamma_{2e,i} \right] \end{aligned} \quad (1.27)$$

$$NkT \int \delta P_{e,i}^{(1)} \ln P_{e,i}^{(1)} d\Gamma_{1e,i} + NkT \int \delta P_{e,i}^{(2)} \ln g_{e,i}^{(1)} d\Gamma_{2e,i} + \frac{Nm}{T} \int \phi \delta P_{e,i}^{(2)} d\Gamma_{2e,i}$$

A través de la relación termodinámica de Helmholtz $F = U - TS$ y las expresiones:

$$\begin{aligned} U = U_k + U_\phi \\ = \int \left[\frac{p_1^2}{2m} + \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{J_{1\alpha}^2}{2I_{1\alpha}} \right] P_{e,i}^{(1)} d\Gamma_{1e,i} + \frac{N}{2} \int \phi P_{e,i}^{(2)} d\Gamma_{2e,i} \end{aligned} \quad (1.28)$$

$$S = -k \int P_{e,i}^{(1)} \ln P_{e,i}^{(1)} d\Gamma_{1e,i} - k \int P_{e,i}^{(2)} \ln g_{e,i}^{(2)} d\Gamma_{2e,i} \pm \frac{1}{2\rho} \int (g^{(2)} - 1) P_{e,i}^{(2)} d\Gamma_{2e,i}$$

se determina la relación de Onsager. Para llegar a esta expresión se encuentra la funcional de energía con 5 contribuciones, a saber:

$$F_2 = \frac{N}{2} \int \phi P_{e,i}^{(2)} d\Gamma_{2e,i} \quad (1.29a)$$

$$F_2 = \frac{N}{2} \int \phi P_{e,i}^{(2)} d\Gamma_{2e,i} \quad (1.29b)$$

$$F_3 = kT \int P_{e,i}^{(1)} \ln P_{e,i}^{(1)} d\Gamma_{1e,i} \quad (1.29c)$$

$$F_4 = kT \int P_{e,i}^{(2)} \ln g_{e,i}^{(2)} d\Gamma_{2e,i} \quad (1.29d)$$

$$F_5 = \pm \frac{1}{2\rho} \int \{g_{e,i}^{(2)} - 1\} P_{e,i}^{(2)} d\Gamma_{2e,i} \quad (1.29e)$$

Se desglosa a continuación la integración de la primera contribución, como sigue:

$$F_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{p_1^2}{2m} + \sum_{\alpha} \frac{J_{1\alpha}^2}{2I_{\alpha\alpha}} \right\} P^{(1)}(\mathbf{p}_1) P^{(1)}(J_1) d\mathbf{p}_1 dJ_1 \quad (1.30)$$

$$F_1 = \int d\mathbf{r}_1 dJ_1 \left\{ \frac{p_1^2}{2m} + \sum_{\alpha} \frac{J_{1\alpha}^2}{2I_{\alpha\alpha}} \right\} P_{e,i}^{(1)} d\Gamma_{1e,i}$$

En esta expresión $P_{e,i}^{(1)}$ es la función de distribución de una partícula, la cual está representada por el producto de probabilidades en el espacio de configuraciones y orientaciones:

$$P_{e,i}^{(1)} = P^{(1)}(\mathbf{p}_1) P^{(1)}(J_1) = \frac{N e^{-\beta H_1}}{Z_1}$$

$$H_1 = \frac{p_1^2}{2m} + \sum_{\alpha} \frac{J_{1\alpha}^2}{2I_{\alpha\alpha}} \quad (1.31)$$

$$Z_1 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \left[\frac{p_1^2}{2m} + \sum_{\alpha} \frac{J_{1\alpha}^2}{2I_{\alpha\alpha}} \right]} d\mathbf{p}_1 dJ_1 d\mathbf{r}_1 d\Omega_1$$

Al evaluar la integral Z_1 en el espacio de momentos aplicando la función gamma [30] para las integrales de exponenciales cuadráticas:

$$Z_1 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \left(\frac{p_1^2}{2m} + \sum_{\alpha} \frac{J_{1\alpha}^2}{2I_{\alpha\alpha}} \right)} d\mathbf{p}_1 dJ_1 d\mathbf{r}_1 d\Omega_1 = V \Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} d\mathbf{p}_1 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \sum_{\alpha} \frac{J_{1\alpha}^2}{2I_{\alpha\alpha}}} dJ_1 \quad (1.32)$$

con

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha' p^2} dp = \left(\frac{\pi}{\alpha'} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \alpha' = \frac{\beta}{2m} \quad (1.33)$$

entonces

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \left(\frac{p_1^2}{2m} \right)} d\mathbf{p}_1 = \left(\frac{\pi}{\alpha'} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\pi}{\alpha'} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\pi}{\alpha'} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\pi}{\alpha'} \right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.34)$$

Ahora, con un procedimiento similar se determina la integral:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \sum_{\alpha} \frac{J_{1\alpha}^2}{2I_{\alpha\alpha}}} dJ_1$$

que se reduce como sigue:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \Sigma \alpha \frac{J_{1\alpha}^2}{2I_{\alpha\alpha}}} d\mathbf{J}_{1\alpha} = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \Sigma \alpha \frac{J_{1\alpha}^2}{2I_{\alpha\alpha}}} dJ_{1x} \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \Sigma \alpha \frac{J_{1\alpha}^2}{2I_{\alpha\alpha}}} dJ_{1y} \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \Sigma \alpha \frac{J_{1\alpha}^2}{2I_{\alpha\alpha}}} dJ_{1z} \right) \quad (1.35)$$

Entonces

$$Z_1 = V \Omega \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} \prod_{\alpha=x,y,z} \left(\frac{\pi}{b_{\alpha}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.36)$$

Donde se ha reducido la expresión utilizando los siguientes parámetros:

$$\alpha' = \frac{\beta}{2m} \quad b_{\alpha} = \frac{\beta}{2I_{\alpha\alpha}} \quad (1.37)$$

De esta manera, el producto de probabilidades en el espacio de coordenadas espaciales y de orientación reescribe la relación correspondiente con respecto a las funciones de distribución $P^{(1)}(\mathbf{p}_1) P^{(1)}(\mathbf{J}_1)$ de la forma:

$$\begin{aligned} P^{(1)}(\mathbf{p}_1) P^{(1)}(\mathbf{J}_1) &= \frac{N e^{-\beta H_1}}{Z_1} = \frac{p}{\Omega} \frac{e^{-\beta \left\{ \frac{p_1^2}{2m} + \Sigma \alpha \frac{J_{1\alpha}^2}{2I_{\alpha\alpha}} \right\}}}{\left(\frac{\pi}{\alpha'} \right)^{\frac{3}{2}} \prod_{\alpha=x,y,z} \left(\frac{\pi}{b_{\alpha}} \right)^{\frac{1}{2}}} = \\ &= \frac{p}{\Omega} \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \left[\prod_{\alpha=x,y,z} \left(\frac{\beta}{2\pi I_{\alpha\alpha}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] e^{-\frac{\beta p_1^2}{2m}} e^{-\beta \Sigma \alpha \frac{J_{1\alpha}^2}{2I_{\alpha\alpha}}} \end{aligned}$$

Renombrando

$$\Lambda_t = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

y

$$\Lambda_r = \prod_{\alpha=x,y,z} \left(\frac{\beta}{2\pi I_{\alpha\alpha}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\Rightarrow \lambda = \Lambda_t^3 \Lambda_r$$

Por lo tanto

$$P^{(1)}(\mathbf{p}_1)P^{(1)}(\mathbf{J}_1) = \frac{p\lambda}{\Omega} e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} e^{-\beta \Sigma_\alpha \frac{J_{1\alpha}^2}{2I_{\alpha\alpha}}} = \frac{p\lambda}{\Omega} e^{-\alpha' p_1^2} e^{-\Sigma_\alpha b_\alpha J_{1\alpha}^2} \quad (1.38)$$

Queda entonces la primera integral F_1 como sigue:

$$F_1 = N\lambda \prod_\alpha \left(\frac{\pi}{b_\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{p_1^2}{2m} e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} d\mathbf{p}_1 \right] + N\lambda \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_\alpha \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_{1\alpha}^2}{2I_{\alpha\alpha}} e^{-\beta \Sigma_\alpha \frac{J_{1\alpha}^2}{2I_{\alpha\alpha}}} dJ_{1\alpha} \right] \quad (1.39)$$

Una vez resolviendo para $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{p_1^2}{2m} e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} d\mathbf{p}_1$ y $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_{1\alpha}^2}{2I_{\alpha\alpha}} e^{-\beta \Sigma_\alpha \frac{J_{1\alpha}^2}{2I_{\alpha\alpha}}} dJ_{1\alpha}$ se simplifica aún más la expresión:

$$F_1 = 3NkT\lambda \prod_\alpha \left(\frac{2\pi I_{\alpha\alpha}}{\beta}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \quad (1.40)$$

Donde se considera la longitud de onda d'Broglie, es decir, $\lambda = (\beta/2\pi n)^{3/2} \prod (\beta/2\pi I_\alpha)^{1/2}$ entonces, la primera contribución quedará reducida a:

$$F_1 = 3NkT \quad (1.41)$$

Ahora vamos a determinar la integral F_3 . Si se continúa con desarrollos algebraicos y de cálculo se resuelven las integrales para F_2 , F_3 y F_4 , quedando tres expresiones simplificadas:

$$F_2 = \frac{N}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(r_{12}, \Omega_{12}) P^{(1)}(\mathbf{r}_1, \boldsymbol{\Omega}_1) P^{(1)}(\mathbf{r}_2, \boldsymbol{\Omega}_2) g P^{(1)}(r_{12}, \Omega_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\boldsymbol{\Omega}_1 d\boldsymbol{\Omega}_2 \quad (1.42)$$

$$F_3 = NkT \left[\ln \left(\frac{\rho\lambda}{\Omega}\right) - 3 \right] \quad (1.43)$$

$$F_4 = -N \int_{-\infty}^{\infty} \phi(r_{12}, \Omega_{12}) P^{(1)}(\mathbf{r}_1, \boldsymbol{\Omega}_1) P^{(1)}(\mathbf{r}_2, \boldsymbol{\Omega}_2) g(r_{12}, \Omega_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\boldsymbol{\Omega}_1 d\boldsymbol{\Omega}_2 \quad (1.44)$$

La suma de las cuatro contribuciones, es decir, F_1 , F_2 , F_3 y F_4 nos remite a la energía libre de Helmholtz para los coloides anisótropos interactuantes:

$$\begin{aligned}
 F &= F_1 + F_2 + F_3 + F_4 \\
 &= 3NkT + NkT \left[\ln \left(\frac{\rho\lambda}{\Omega} \right) - 3 \right] \\
 &\quad + \frac{N}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(r_{12}, \Omega_{12}) P^{(1)}(\mathbf{r}_1, \boldsymbol{\Omega}_1) P^{(1)}(\mathbf{r}_2, \boldsymbol{\Omega}_2) g(r_{12}, \Omega_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\boldsymbol{\Omega}_1 d\boldsymbol{\Omega}_2 \\
 &\quad - N \int_{-\infty}^{\infty} \phi(r_{12}, \Omega_{12}) P^{(1)}(\mathbf{r}_1, \boldsymbol{\Omega}_1) P^{(1)}(\mathbf{r}_2, \boldsymbol{\Omega}_2) g(r_{12}, \Omega_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\boldsymbol{\Omega}_1 d\boldsymbol{\Omega}_2
 \end{aligned}$$

Cuando en esta última expresión introducimos la expresión para las fluctuaciones $\pm \frac{1}{2} \rho \int (g^2 - 1) \rho_{e,i}^2 d\Gamma_{2e,i}$, se recupera la relación de Onsager [31].

$$\begin{aligned}
 F &= \ln \left(\frac{\rho\lambda}{\Omega} \right) - \frac{N}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(r_{12}, \Omega_{12}) P^{(1)}(\mathbf{r}_1, \boldsymbol{\Omega}_1) P^{(1)}(\mathbf{r}_2, \boldsymbol{\Omega}_2) g(r_{12}, \Omega_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\boldsymbol{\Omega}_1 d\boldsymbol{\Omega}_2 \\
 &\quad \pm \frac{1}{2} \rho \int (g^{(2)} - 1) P_{e,i}^{(2)} d\Gamma_{2e,i}
 \end{aligned}$$

Con ello demostramos la consistencia de la descripción basada en una metodología mucho más simple y susceptible de generalizarse.

Con esto concluimos este primer capítulo dedicado a una temática abordada por el CAFE, desde el inicio de su estructuración, sobre termodinámica fuera de equilibrio. Se realizó una síntesis de las aportaciones del CAFE, incluyendo las referencias para un lector que desee abundar en los aspectos metodológicos. Se muestran ejemplos de los coloides para ubicar con mayor precisión el objeto de estudio. Expresando las ecuaciones de evolución para el caso fuera de equilibrio y la construcción completa del potencial termodinámico de energía libre de Helmholtz de dicho sistema. Potencial que en el límite del equilibrio recupera la expresión derivada por el Premio Nobel Lars Onsager, reportado en [31].

Cabe señalar que la incorporación de potenciales que modelen interacciones, no sólo repulsivas sino atractivas, permitirán comparar con suspensiones no diluidas de coloides anisótropos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Daoud M, Williams CE en *Soft matter physics*. Alemania: Springer-Verlag; 1999; p. 336.
- [2] <http://goldbook.iupac.org> en *Compendium of chemical terminology (Gold book)*, McNaught AD y Wilkinson A (coords.), actualizaciones Jenkins A. Oxford: Blackwell Scientific Publications; 2006.
- [3] Cosgrove T en *Colloid Science*. “Principals, methods and applications”. 2a. ed. Reino Unido; John Wiley & Sons; 2010; p. 397.
- Kirby, BJ en *Micro-and nanscale fluids mechanics*. 2a ed. Nueva York: Cambridge University Press; 2011; p. 534 en Hamley IW. “Introduction to Soft Matter. Synthetic and Biological Self-Assembling Materials”. 2a. ed. Reino Unido: John Wiley and Sons; 2007; p. 337.
- Labeed FH, Fatoyinbo HO (coords.) en *Microfluidics in detection science*. “Lab-on-a-chip”. Reino Unido: Royal Society of Chemistry; 2005; p. 292.
- [4] *Colloids and Interface Sciences A*: “Physicochemical and engineering aspects” *Colloids and Interface Sciences B*: “Biointerfaces”.
- [5] Hernández Flores O, Mayorga M. *The effect of direct interactions in steady state electrophoresis and thermophoresis of colloids*. J. Phys. Cond. Matt. Vol. 16; 2004; p. S2071.
- [6] Mayorga M, Romero Salazar L, Rubi JM. *Stochastic model for the dynamics of interacting Brownian particles*. Physica A; Vol. 307; 2002; pp. 297-314.
- [7] Mayorga M, Domínguez B, Romero Salazar L. *Non-equilibrium Brownian motion of droplets under a temperatura gradient*. Mol. Phys. Vol. 100; 2002; pp. 3155-3159.
- [8] Mayorga M, Osorio González D, Romero Salazar L, Santamaría-Holek I, Rubi J M. *Precursors of long-range order and local disorder in colloids*. Physica A. 388; 2009; pp.1973-1977.
- [9] Bustos V, Mayorga, MJ. *Non-equilib thermodynamics of magnetic colloids with tunable dipolar interactions*. Vol. 35; 2010; pp. 35-50.
- [10] Mulia Rodríguez J en *Procesos irreversibles de una suspensión coloidal de partículas asimétricas interactuantes*. Tesis de doctorado en Ciencias, Facultad de Ciencias, UAEM; 2010.
- [11] Ruiz Baltazar E en *Efecto de confinamiento en la descripción de coloides anisotrópicos*. Tesis de licenciatura en Física, Facultad de Ciencias, UAEM; 2014.

- [12] Berg JC en *An Introduction to interfaces & colloids*. “The bridge to nanoscience, World Scientific”; 2010; p. 785.
- [13] Hunter RJ en *Foundations of colloid science*. 2da. ed. Reino Unido: Oxford University Press; 2001; p. 806.
- [14] Ross S, Morrison ID en *Colloidal systems and interfaces*. John Wiley & Sons; 1988; p. 422.
- [15] Hamley IW en *Introduction to Soft Matter*. “Polymers, Colloids, Amphiphiles and Liquid Crystals”. John Wiley & Sons Ltd; 2000; p. 342.
- [16] Rubi JM en *Mesoscopic thermodynamics*. Physica Scripta. Vol.151; 2012; p. 14027.
- [17] Kondepudi D en *Introduction to modern thermodynamics*. John Wiley & Sons Ltd: Reino Unido; 2008; p. 500.
- [18] Kjelstrup S, Bedeaux D, Johannessen E en *Elements of irreversible thermodynamics for engineers*. 2da ed. Tapir Academic Press; 2006; p. 123.
- [19] Rubi JM, Mazur P. *Simultaneous Brownian motion of N particles in a temperature gradient*. Physica A. Vol. 250; 1998; pp. 253-264.
- [20] Reguera D, Rubi JM, Vilar JM. *The mesoscopic dynamics of thermodynamics systems*. J. Chem. Phys. B. Vol. 109; 2005; pp. 21502-21515.
- [21].Pérez Madrid A, Rubi JM, Mazur P. *Brownian motion in the presence of a temperature gradient*. Physica A. Vol. 212; 1994; pp.231-238.
- [22] Mayorga M. *Materia coloidal con interacciones modulables*. Bol. de la Soc. Mex. de Fís. Vol. 23; 2009; pp. 139-142.
- [23] Romero Salazar L, Mayorga M. *Entropy functionals for dense fluids, mixtures and suspensions*. Intl. J. Mod. Phys. C. Vol. 9; 1998; p. 1293.
- [24] Osorio González D, Mayorga M, Orozco J, Romero Salazar L. *Entropy and thermalization of particles in liquids*. J. Chem. Phys. Vol. 118; 2003; p. 6989.
- [25] Claesson EM, Philipse AP. *Monodisperse magnetizable composite silica spheres with tunable dipolar interactions*. Langmuir. Vol. 21; 2005; pp. 9412-9419.
- [26] Gay JG, Berne BJ en *Modification of the overlap potential to mimic a linear site-site potential*. Journal of Chemical Physics. Vol. 74, issue 6; 1981; pp. 3316-3319.
- [27] López Lemus J, Ibarra Tandi B, Lira Campos A. *Termodinámica molecular de fluidos*, capítulo IV, en esta misma obra.
- [28] Ediger MD, Angell CA, Nagel SR. *Supercooled liquids and glasses*. J.Chem. Phys. Vol. 100; 1996; pp. 13200-13212.

- [29] Bonn D, Kegel WK. *Stokes-Einstein relations and the fluctuation-dissipation theorem in a supercooled colloidal fluid*. J. Chem Phys. Vol. 118; 2003; p. 2001.
Dhont JKG en *An introduction to dynamics of colloids*. Elsevier: Amsterdam; 1996.
- [30] Arfken GB, Weber H en *Mathematical methods for physicist*. Reino Unido: Elsevier; 2005.
- [31] Gray GW, Spiess H, Vill, V en *Physical properties of liquid crystals*. Wiley-VCH; 1999.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE SISTEMAS COLOIDALES

Catalina Haro Pérez
Delfino Reyes Contreras
Miguel Mayorga Rojas

INTRODUCCIÓN

La caracterización de los sistemas coloidales es un tema de gran importancia en ciencia básica y se considera como investigación de vanguardia, debido a las numerosas aplicaciones que poseen en la industria, en la biología, etc. Por citar algunos ejemplos, podemos encontrar dispersiones coloidales con interés biológico (sangre y dispersiones de proteínas), con interés medioambiental (partículas dispersadas en agua contaminada o en la atmósfera) o con interés industrial (pinturas, pegamentos), entre otros. Por este motivo, el entendimiento del comportamiento de estos sistemas es relevante, en particular, la caracterización de sus propiedades estructurales y dinámicas, en equilibrio y durante su evolución hacia éste [1 y 2].

Debido al tamaño mesoscópico de las partículas coloidales, de unos nanómetros a varias micras y, por lo tanto, de las escalas espaciales y temporales involucradas, el implemento de técnicas experimentales para su estudio ha sido desde siempre un reto desde el punto de vista experimental. Una de las técnicas experimentales más utilizadas en el análisis de sistemas coloidales es la dispersión de luz láser [3 y 4].

Las dispersiones coloidales son sistemas-modelo muy útiles para el estudio de las propiedades estructurales de la materia [5 y 6], así mismo, provee información sobre las características fundamentales de las transiciones de fase líquido-cristal y líquido-vidrio, pues las partículas coloidales pueden ser consideradas como “átomos gigantes” [7]. El estudio y entendimiento de las transiciones de fase de sistemas coloidales es muy útil en la descripción de la cristalización de proteínas globulares, cristalización de ADN, entre otros [6]. El entendimiento de dichos procesos requiere del conocimiento y la comprensión física de la dinámica y el comportamiento estructural que lleva a la conformación de dichas fases [8 y 9].

Entender el comportamiento de las partículas dispersas durante el proceso de nucleación puede ser útil en la generación de nuevos materiales, como el caso de cristales fotónicos coloidales, en los cuales es importante el arreglo estructural de sus partículas, el cual depende, esencialmente, de la interacción atractiva o repulsiva existente entre ellas [10 y 11] o en la formación de hidrogeles coloidales [12]. Las interacciones entre las partículas coloidales pueden ser moduladas experimentalmente al cambiar las propiedades superficiales de las partículas, esto es, al modificar la carga superficial de las mismas, lo cual puede hacerse fácilmente por métodos químicos [13-15]. De igual forma, puede controlarse vía el disolvente al variar la fuerza iónica, lo cual implica modificar la concentración de iones existentes en el disolvente. Desde el punto de vista teórico y computacional, esto implica modificar el potencial de interacción en el sistema correspondiente [16].

En el presente capítulo se hace una revisión breve sobre el estudio de las propiedades estructurales de un sistema coloidal. La sección “Propiedades estructurales de sistemas coloidales” trata sobre el estudio de las propiedades estructurales de sistemas coloidales, introduciendo el concepto de función de distribución radial y factor de estructura estático. La sección “Dispersión de luz” está dedicada a la descripción del fenómeno de dispersión de luz láser, particularmente por sistemas coloidales, haciendo énfasis en su utilidad para determinar experimentalmente las propiedades estructurales de dichos sistemas. Por último, en la sección “Cristalización de dispersiones coloidales base PNIPAM” se da un ejemplo del proceso de cristalización al utilizar como sistema coloidal una dispersión acuosa de nanogeles termosensibles formados con Poli-N-Isopropilacrilamida (PNIPAM).

PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE SISTEMAS COLOIDALES

Las propiedades estructurales de un sistema, es decir, la forma en que las partículas componentes están acomodadas espacialmente una con respecto a la otra, son de gran importancia para la caracterización de su fase. En el estado gaseoso, por ejemplo, la distancia promedio de separación entre las partículas constituyentes es muy grande comparada con el diámetro de las mismas y están en constante movimiento. Cuando el sistema gaseoso transita de su fase gaseosa a la líquida o sólida, la distancia de separación y su dinámica cambiarán por completo. En la fase líquida estarán juntas, aunque con libertad de desplazarse, dando lugar a fluctuaciones locales en la densidad del sistema. En la fase sólida, las partículas quedan atrapadas en ciertas posiciones, por lo que el sistema mantiene una estructura bien definida: cristal si mantienen un arreglo periódico o vidrio si la periodicidad se ve frustrada. Un parámetro importante en la estructuración de un sistema en cualquiera de sus fases, es el potencial de interacción existente entre

las partículas componentes. El potencial de interacción determinará las propiedades estructurales del sistema y, por lo tanto, sus propiedades termodinámicas [1, 2, 15, 16].

De particular interés es el estudio de las propiedades estructurales de sistemas coloidales, debido a que, en virtud de las propiedades fisicoquímicas, tanto de las partículas coloidales, como del fluido molecular en el cual se encuentran dispersas, el sistema coloidal puede estructurarse en un arreglo cristalino o vítreo. Los parámetros de mayor importancia en el estudio de la estructura de un sistema coloidal y, por tanto, el comportamiento de fase, son la densidad de partículas y el potencial de interacción entre ellas. En general, éste último puede estar completamente relacionado con la densidad de partículas y encierra las características de éstas (suaves, duras, con coraza o centro rígido, entre otros) [1-16].

Una magnitud de enorme interés en el estudio de las propiedades estructurales de un sistema, es la conocida función de distribución radial a pares $g(r)$. La función $g(r)$ describe la estructura microscópica de un sistema físico en el espacio real. Si se considera un fluido isótropo y homogéneo, la probabilidad $P^{(1)}(\vec{r})$ de encontrar una partícula en una determinada posición \vec{r} con respecto a otra, asumida como el origen del sistema de referencia, coincide con la densidad de partículas del sistema [17 y 18].

$$P^{(1)}(\vec{r}) = \rho = \frac{N}{V} \quad (2.1)$$

Es decir, la probabilidad de encontrar una partícula en una posición \vec{r} relativa a otra en una posición \vec{r}' con la misma probabilidad y asumiendo que las partículas en \vec{r} y \vec{r}' no interactúan a través de algún potencial de interacción o un campo externo, dependerá únicamente del módulo de la diferencia de sus vectores de posición, esto es [17-19],

$$P^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = P^{(2)}(|\vec{r}' - \vec{r}|) \quad (2.2)$$

el superíndice 2 indica que el análisis implica la existencia necesaria de dos partículas en el sistema. En el estudio clásico de fluidos una magnitud de enorme importancia es la función de distribución radial, definida como

$$g(|\vec{r}, \vec{r}'|) = \frac{P^2(|\vec{r}, \vec{r}'|)}{\rho^2} \quad (2.3)$$

donde $\rho g(r)$ representa la densidad de partículas a una distancia de otra partícula tomada como referencia. La definición mecanoestadística de $g(r)$ en el caso de un sistema homogéneo se escribe como [19],

$$g(r) = \frac{1}{\rho^2} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{V} \delta(\vec{r} - \vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle \quad (2.4)$$

donde δ describe las fluctuaciones en las posiciones de las partículas i y j con respecto a aquella que se ha tomado como el origen del sistema de referencia, con posición \vec{r} . Los símbolos $\langle \dots \rangle$ hacen referencia al hecho de que el valor de la función $g(r)$ es estrictamente un promedio sobre las posiciones de las partículas [17, 19].

La función de distribución está relacionada con la energía libre de Helmholtz a través de la expresión,

$$g(r) = e^{-\beta w(r)} \quad (2.5)$$

donde $\beta = (kT)^{-1}$, con k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta, $w(r)$ es el trabajo reversible para el proceso de llevar una partícula desde el infinito a una distancia r de la partícula de referencia. Es evidente en la termodinámica que $w(r) = w(r; \beta, \rho)$ y, debido a que el proceso es reversible a N , V y T , el cambio en $w(r)$ es esencialmente el cambio en la energía libre de Helmholtz [13, 19].

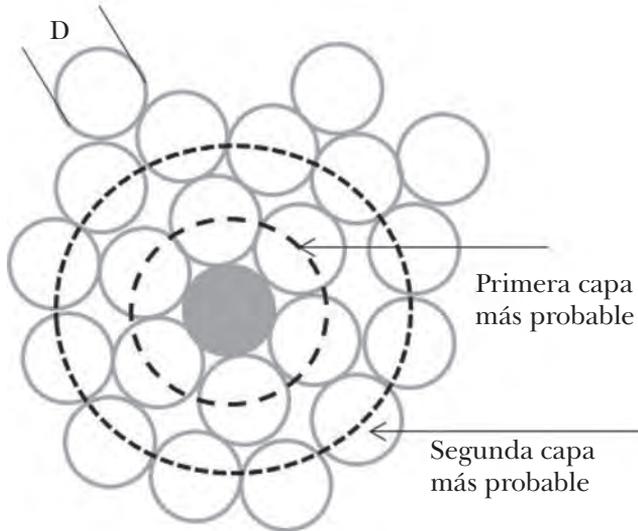
La función $g(r)$ está relacionada con las propiedades termodinámicas del sistema mediante el potencial de interacción, para ello se define un potencial de fuerza media como $w(r) = u(r) + \Delta w(r)$, donde $u(r)$ es el potencial a pares [19]. Es en el límite cuando $\rho \rightarrow 0$, $\Delta w(r) \rightarrow 0$, y, por lo tanto, la función $g(r)$ estará determinada únicamente por el potencial de interacción interpartícula, es decir,

$$g(r) = e^{-\beta u(r)} \quad (2.6)$$

Esta última expresión relaciona a la función de distribución radial con una función exponencial cuyo comportamiento es modulado por el potencial de interacción [12, 15, 16]. De dicho potencial, pueden inferirse completamente todas las propiedades termodinámicas del sistema. Cabe mencionar que la función $g(r)$ es muy útil en el análisis de una dispersión coloidal, debido a que las partículas coloidales pueden asumirse como átomos dispersos en un baño térmico (fluido molecular). Si el sistema coloidal está muy diluido puede hacer las veces de un sistema gaseoso por lo que, al aumentar la fracción de volumen de las partículas coloidales, éstas pueden estructurarse para conformar una fase fluida y, según sea el caso, ésta puede evolucionar hacia un arreglo típico de un cristal o un vidrio.

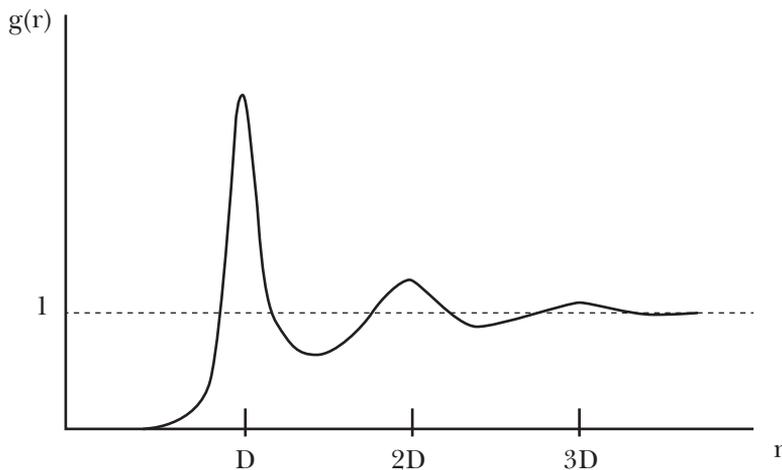
De igual forma que en el caso de átomos, la estructura final de las partículas coloidales en el líquido contenedor estará completamente relacionada con el potencial de interacción existente entre ellas [14-16].

Figura 2.1
Estructura microscópica de un fluido simple



La figura 2.1 muestra esquemáticamente la distribución espacial de las partículas en un fluido coloidal simple en un plano, donde D representa el diámetro de las partículas. El círculo gris representa la partícula en el origen del sistema de referencia. La probabilidad de encontrar partículas a una distancia dada de la partícula de referencia disminuye conforme aumenta la distancia, pues existen capas donde esta probabilidad aumenta y otras donde no hay partículas, en las cuales ésta disminuye. Para un fluido simple formado por esferas duras, las distancias donde la probabilidad aumenta se encuentran a distancias que son múltiplos del diámetro de la partícula. La función $g(r)$ presenta un comportamiento sinusoidal amortiguado, tal como se observa en la figura 2.2. En un fluido coloidal cargado, éste hecho no se cumple y las distancias o capas más probables para encontrar partículas están relacionadas completamente con la concentración de partículas coloidales y el potencial de interacción [19].

Figura 2.2
Esquema de $g(r)$ para un fluido simple



Experimentalmente mediante dispersión de luz láser no se tiene acceso a $g(r)$, sino a otra función mecanicaestadística del sistema que posee la misma información física sobre sus propiedades estructurales, pero en el espacio recíproco, conocido como espacio de vectores de onda o espacio de Fourier [16 y 17]. A esta función se le conoce como factor de estructura estático $S(q)$, donde q es el vector de dispersión.

El factor de estructura es una función de correlación que da información sobre la distribución espacial de las partículas en un sistema fluido. De acuerdo con la mecánica estadística, $S(q)$ se escribe como,

$$S(q) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle \quad (2.7)$$

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N \langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle$$

donde \vec{r}_i y \vec{r}_j son los vectores de posición de las partículas i y j , respectivamente, y \vec{q} el vector de onda [17].

Al obtener un promedio sobre todas las posibles configuraciones, se encuentra que el factor de estructura está relacionado con la función de distribución radial mencionada, mediante la siguiente expresión:

$$S(q) = 1 + \rho \int e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} (g(r) - 1) d^3r$$

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty (g(r) - 1) r^2 \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dr \quad (2.8)$$

Esta magnitud es de enorme importancia debido a que puede determinarse experimentalmente a través de dispersión de luz. Este fenómeno se describe en la siguiente sección. Por lo tanto, a través del conocimiento de $S(q)$ se puede calcular $g(r)$ y, por consiguiente, ha de inferirse el potencial de interacción $u(r)$. Las propiedades termodinámicas se inferen con las expresiones siguientes [16 y 17]:

$$S(q = 0) = \rho k T X_T \quad (2.9)$$

Donde X_T es la compresibilidad isotérmica, relacionada con la energía libre de Helmholtz F y el volumen V a través de

$$X_T = \left(V \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)^{-1} \quad (2.10)$$

A partir de las ecuaciones 9 y 10 y los potenciales termodinámicos clásicos se pueden obtener parámetros termodinámicos como la energía, la temperatura y la presión, entre otros [18].

DISPERSIÓN DE LUZ

La dispersión de luz visible es una de las principales técnicas experimentales utilizadas para estudiar las propiedades configuracionales y dinámicas de sistemas coloidales, dado que el tamaño de las partículas coloidales, así como las distancias entre partículas vecinas, son del orden de las longitudes de onda correspondientes al espectro visible. En este apartado se explicará cómo mediante dispersión de luz es posible acceder experimentalmente a los factores de estructura estáticos y dinámicos del sistema. Estas magnitudes proporcionan información sobre las propiedades estadísticas de los coloides, como son las propiedades termodinámicas o los fenómenos difusivos. La dispersión de luz es una herramienta tan útil

porque la intensidad dispersada por una suspensión es directamente proporcional a un determinado componente de Fourier: la densidad microscópica. Es decir, existe una relación directa entre la luz dispersada por un sistema coloidal y las fluctuaciones de densidad que en él tienen lugar [16 y 17].

En la teoría clásica de dispersión de luz, un campo electromagnético incidente ejerce una fuerza sobre las cargas localizadas en el volumen de dispersión. La fuerza ejercida sobre las cargas les imprime una cierta aceleración y, como es sabido en la teoría electromagnética, una carga acelerada radia luz (emite fotones de luz) en todas direcciones. Cuando la luz visible incide sobre un medio, los átomos en una subregión del volumen iluminado –pequeño en comparación con el cubo de la longitud de onda incidente–, ven exactamente el mismo campo incidente, por lo que, si se consideran varias subregiones de igual tamaño en el mismo volumen, el campo eléctrico elásticamente dispersado es la superposición de los campos dispersados por cada uno de ellos. Si las subregiones tienen la misma constante dieléctrica –es decir, son ópticamente iguales–, se observará dispersión de luz sólo en la dirección en que ésta avance. Esto se debe a que la luz dispersada por cada subregión es la misma, con la salvedad de una diferencia de fase asociada a la posición relativa de cada subregión. Cada una de éstas puede estar asociada con otra subregión cuyo campo disperso es idéntico en amplitud, pero opuesto en fase, de modo que éste se cancela. Sin embargo, si las subregiones tienen constantes dieléctricas distintas, las amplitudes del campo dispersado también lo son; por ello, no habrá campos que se cancelen y la luz será dispersada en todas direcciones. Esto último permite establecer que la dispersión de luz por el medio es el resultado de las fluctuaciones locales de la constante dieléctrica del sistema. Se sabe que las moléculas están constantemente trasladándose, rotando y vibrando, por lo cual la constante dieléctrica instantánea de una subregión fluctuará, dando lugar, como ya se mencionó, al fenómeno de dispersión [17, 20].

Para describir el proceso de dispersión de luz por un medio, se recurre a un esquema como el mostrado en la figura 3. El laser emite luz monocromática de una cierta longitud de onda que incidirá sobre el medio dispersor en cuestión; debido a ello, puede considerarse que el campo eléctrico incidente es una onda plana de la forma

$$\vec{E}_i = \vec{n}_i E_0 \exp(\vec{q}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (2.11)$$

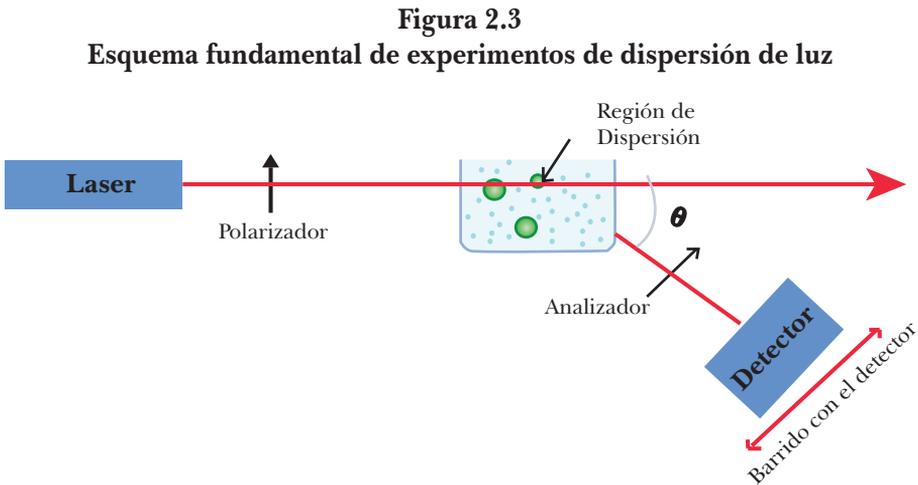
donde \vec{n}_i es el vector unitario en la dirección del campo incidente, E_0 la amplitud del campo incidente, \vec{q}_i es el vector de onda incidente y ω_i es la frecuencia angular. Este análisis se hace al considerar un medio no conductor, no magnético y no

absorbente con constante dieléctrica $\epsilon_0 = n^2$, donde n es el índice de refracción del medio [16 y 17].

La onda electromagnética dispersada por el medio tendrá un vector de onda dispersado \vec{q}_d . Este proceso se expresa en términos del vector de dispersión $\vec{q} = \vec{q}_i - \vec{q}_d$:

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda_i} \text{sen} \frac{\theta}{2} \quad (2.12)$$

Donde n es el índice de refracción del medio, λ_i la longitud de onda incidente y θ es el ángulo formado por el vector de onda incidente y el dispersado (figura 2.3).



Si al resolver las ecuaciones de Maxwell suponemos despreciables los eventos de dispersión múltiple, se obtiene que las propiedades de las partículas y las posiciones relativas entre ellas hayan sido las que determinan el proceso de dispersión [17, 20]. La resolución de este problema tan complejo se ve enormemente simplificado si se considera que tanto las partículas como el medio son materiales dieléctricos lineales con permeabilidad magnética igual a la del vacío y que la interacción luz-materia es elástica. Además, el medio se supone con permitividad constante, es decir, homogéneo, por lo que la intensidad dispersada se debe exclusivamente a la presencia de partículas. Otra de las aproximaciones aplicables en caso de partículas pequeñas (diámetro menor que la inversa del vector de onda) o con un índice de refracción muy parecido al del medio es la de Rayleigh-Gans-Debye (RGD). En la teoría de estos autores el campo total dis-

persado por una partícula es la suma coherente de los campos dispersados por elementos unitarios de volumen en los que se divide la partícula. O, de manera equivalente, que el cambio de fase que sufre la onda incidente dentro de una partícula O es despreciable. Estos requisitos se cumplen cuando se satisface la siguiente condición [16 y 17]:

$$\frac{2\pi a}{\lambda} |m-1| \ll 1 \quad (2.13)$$

m representa el cociente entre el índice de refracción de la partícula y el del medio y a es el radio de la partícula.

Bajo estos supuestos la intensidad dispersada por un conjunto de N partículas quedaría así [16 y 17]:

$$I(q) = I_0 \frac{q_i^4}{(4\pi r)^2} (\vec{n}_i \cdot \vec{n}_d)^2 \sum_{i,j=1}^N B_i(\vec{q}) B_j^*(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_j)} \quad (2.14)$$

Donde \vec{n}_i y \vec{n}_d son los vectores unitarios en la dirección de polarización de la luz incidente y detectada, respectivamente; $B_i(\vec{q})$ son las amplitudes de dispersión de la partícula i , las cuales están relacionadas con el factor de forma $P(q)$ de las partículas. Según esta expresión se podría deducir que la intensidad es independiente del tiempo. En realidad no ocurre así, sino que el campo dispersado es una magnitud variable con el tiempo, pues las partículas coloidales se encuentran sometidas a un movimiento browniano. Lo que ha sucedido es que, a la hora de resolver las ecuaciones de la teoría electromagnética, se partió de una configuración fija de partículas.

Dispersión de luz estática

Si queremos acceder a la información estructural del sistema, es decir, cómo están organizadas espacialmente las partículas, debemos determinar el factor de estructura estático $S(q)$, el cual describe la distribución promedio de las partículas del sistema. Por lo tanto, no nos interesa conocer la evolución temporal de la intensidad dispersada, sino su valor promedio $I(\vec{q}) = \langle I(\vec{q}, t) \rangle$. En el caso de sistemas ergódicos, el promedio temporal es análogo al promedio espacial sobre el ensamble en un instante determinado. Al realizar dicho promedio y considerar que todas las partículas son idénticas entre sí, $\vec{B}_i(\vec{q}) = \vec{B}_j(\vec{q})$ la intensidad dispersada sería igual a [16 y 17]:

$$I(q) = I_i \frac{q_i^4}{(4\pi r)^2} (\bar{n}_i \cdot \bar{n}_d)^2 V_p^2 (m^2 - 1)^2 \rho P(q) S(q) \quad (2.15)$$

Donde V_p es el volumen de la partícula, $P(q)$ es el factor de forma de la partícula y $S(q)$ es el factor de estructura estático. Como se puede apreciar, la intensidad dispersada posee una dependencia angular debido a, por un lado, efectos de interferencias entre los campos dispersados por distintos elementos de volumen de una misma partícula, $P(q)$, y por otro, debido a interferencias entre los campos dispersados por partículas distintas, las cuales dependen de la posición relativa de las partículas en la disolución $S(q)$. Experimentalmente para determinar $S(q)$, se requiere medir además de la intensidad dispersada por nuestro sistema de interés, $I(q)$, la intensidad dispersada por un sistema de referencia, $I_0(q)$, que se obtiene preparando otra dispersión, pero mucho más diluida para que su factor de estructura estático sea igual a la unidad. De esta manera tenemos que [16 y 17]:

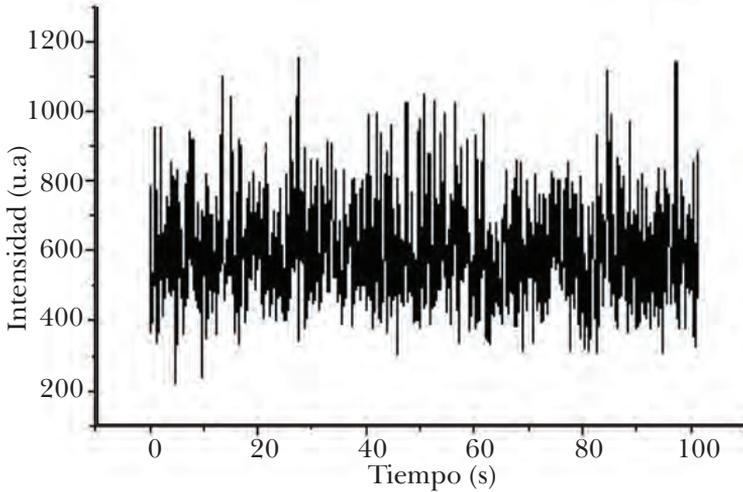
$$\left. \begin{aligned} I(q) &= K \rho P(q) S(q) \\ I_0(q) &= K \rho_0 P(q) \end{aligned} \right\} S(q) = \frac{\rho_0 I(q)}{\rho I_0(q)} \quad (2.16)$$

Donde k es una constante y ρ y ρ_0 son la densidad numérica de partículas de la dispersión estructurada y la dispersión diluida respectivamente [16 y 17].

Dispersión de luz dinámica

Si por el contrario, lo que nos interesa analizar es la dinámica del sistema coloidal, enfocaremos nuestro estudio en las fluctuaciones de la intensidad dispersada, técnica conocida como *dispersión de luz dinámica*. El movimiento browniano de las partículas coloidales en el seno del fluido ocasiona cambios en la configuración espacial de las partículas y, por consiguiente, fluctuaciones en la intensidad dispersada. En la figura 2.4 se muestra la intensidad dispersada por un sistema formado por partículas de microgel donde se pueden apreciar dichas fluctuaciones [16 y 17].

Figura 2.4
Gráfica típica de la intensidad de un haz laser dispersado, registrada en el detector de un arreglo experimental



La función que describe las fluctuaciones de la intensidad dispersada $I(\vec{q}, t)$ es la función de autocorrelación de la intensidad, que se define como:

$$G_I(\vec{q}, t) = \left\langle I(\vec{q}, \tau) I(\vec{q}, \tau + t) \right\rangle \equiv \frac{1}{T} \int_0^T d\tau I(\vec{q}, \tau) I(\vec{q}, \tau + t) \quad (2.17)$$

Esta función de correlación normalizada, $G_I(\vec{q}, t)$ está relacionada con la función de correlación del campo eléctrico dispersado $G_E(\vec{q}, t)$, mediante la relación de Siegert en el caso de sistemas ergódicos [17].

$$G_I(\vec{q}, t) = 1 + |G_E(\vec{q}, t)|^2 \quad (2.18)$$

A la función de correlación normalizada del campo eléctrico dispersado también se le conoce como *factor de estructura dinámico* y es de enorme importancia si se quiere caracterizar la dinámica de un sistema, pues su comportamiento temporal contiene toda la información sobre la dinámica de las partículas en el sistema. Por ejemplo, en el caso de un sistema diluido donde las partículas se difunden libremente, la función de correlación del campo eléctrico dispersado obedece a un decaimiento exponencial [17],

$$G_E(q, t) = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.19)$$

cuyo tiempo de relajación τ viene dado por [17, 19]

$$\tau = \frac{1}{D_0 q^2} \quad (2.20)$$

donde D_0 es el coeficiente de difusión libre de las partículas, que viene determinado por la relación de Stokes-Einstein [16, 17, 19]:

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (2.21)$$

Aquí η es la viscosidad, T la temperatura del fluido, R el radio de la partícula y k es la constante de Boltzmann. Al analizar de esta manera el factor de estructura dinámico podemos obtener información sobre el tamaño de las partículas. Si, por el contrario, el sistema no es diluido y las partículas no difunden libremente, el coeficiente de difusión se denomina *efectivo*, D_{ef} , y éste se puede obtener suponiendo la misma dependencia exponencial a tiempos cortos de la función de correlación, pero ahora el tiempo de relajación viene dado por [17]

$$\tau(q) = \frac{1}{q^2 D_{ef}(q)} = \frac{S(q)}{q^2 D_0 H(q)} \quad (2.22)$$

D_0 es el coeficiente de difusión libre de Stokes-Einstein, $H(q)$ se conoce como la función hidrodinámica y contiene el efecto de las interacciones hidrodinámicas ocasionadas por el acoplamiento entre el movimiento de las partículas a través del fluido dispersor, y $S(q)$ incluye el efecto de las interacciones directas entre las partículas. Como podemos observar, si el sistema está muy diluido, de forma que las interacciones hidrodinámicas sean despreciables $H(q) = 1$ y el sistema se encuentra totalmente desordenado $S(q) = 1$, entonces se recupera la expresión 2.20. Es preciso decir que la ecuación 2.21 teóricamente se utiliza para calcular el coeficiente de difusión de una sola partícula suspendida en un fluido, es decir, libre de interacciones con alguna otra partícula. Experimentalmente esta aproximación es válida para el caso de una dispersión de partículas coloidales muy diluida, donde se pueden despreciar todo tipo de interacciones.

Lo expuesto en esta sección resalta la importancia del fenómeno de dispersión de luz y cómo su entendimiento e incorporación experimental permite obtener diversas propiedades de una dispersión coloidal.

CRISTALIZACIÓN DE DISPERSIONES COLOIDALES BASE PNIPAM

Para ilustrar una de las numerosas aplicaciones de la técnica de dispersión de luz láser, en este apartado mostraremos resultados sobre el proceso de cristalización en suspensiones coloidales formadas por partículas de microgel. El proceso de cristalización fue caracterizado mediante el análisis de la evolución temporal del factor de estructura estático medido por dispersión de luz. Antes de la presentación de los resultados, en la siguiente sección se describirá el sistema experimental, así como el dispositivo experimental utilizado.

Descripción experimental

El sistema coloidal empleado para realizar los experimentos consiste, como ya se mencionó anteriormente, en una dispersión de partículas de microgel termosensibles suspendidas en agua. Las partículas de microgel están constituidas por una estructura polimérica entrecruzada que se puede expandir al absorber grandes cantidades de disolvente, o colapsar reduciendo abruptamente su volumen al expulsar la gran cantidad de disolvente que posee en su interior. Esta transición volumétrica ocurre al variar la temperatura, pues las interacciones entre el polímero y el disolvente dependen de este parámetro. A temperaturas por debajo del promedio crítico, el polímero es hidrófilo y las partículas se encuentran expandidas. Por el contrario, por encima de esta temperatura el agua deja de ser un buen solvente y las cadenas de polímero colapsan entre sí expulsando el agua que hay en el interior.

En este estudio, las partículas de microgel utilizadas están formadas por Poli-(N)-isopropilacrilamida (PNIPAM) debido a que su temperatura de transición es con facilidad accesible, experimentalmente, en torno a los 32 °C. Las partículas son sintetizadas por el método de polimerización en medio disperso en presencia de tensioactivo (dodecilsulfato sódico) y atmósfera inerte de nitrógeno. Para que la dispersión sea estable a temperaturas superiores a la temperatura crítica, las partículas se estabilizan electrostáticamente con grupos de sulfato por usar persulfato de potasio como iniciador de la reacción. La elasticidad de las partículas se controla con la cantidad de entrecruzante utilizada en la síntesis que, en nuestro caso, es bisacrilamida de metileno. Tras la síntesis, se dializa la muestra y posteriormente se centrifuga con el fin de retirar el tensioactivo y el monómero que no hubiese polimerizado. Una vez eliminadas las especies sobrantes, el sistema se diluye con agua ultrapura hasta la concentración deseada y es desionizado en celdas de cuarzo bien selladas. A la concentración de estudio, nuestro sistema experimenta una transición de líquido a cristal variando la temperatura localizada

en torno a los 35°C. Por encima de esta temperatura la muestra se halla en estado líquido; a temperaturas menores el sistema cristaliza, lo cual se puede apreciar a simple vista porque éste presenta iridiscencia. Para asegurar que en los procesos de cristalización analizados siempre partimos del mismo estado inicial, la muestra se calienta hasta 45°C y posteriormente se realiza el templado a las distintas temperaturas de estudio (20°, 25° y 30°C). Con el fin de caracterizar la evolución del proceso de cristalización se miden los factores de estructura estáticos a distintos tiempos tras el templado, hasta que el sistema alcanza su estado cristalino final de equilibrio.

El dispersor de luz empleado en las mediciones es el 3D-DLS (*3D LS Instruments AG, Friburg, Switzerland*) que debe su nombre a las siglas en inglés 3-Dimensional Dynamic Light Scattering. Este dispositivo trabaja como un aparato convencional de dispersión de luz, pero permite medir sistemas más concentrados, pues puede suprimir la contribución de la dispersión múltiple de la señal detectada. Para ello utiliza un esquema de correlación cruzada donde se realizan dos experimentos simultáneamente sobre el mismo volumen de dispersión que posee el mismo vector [21]. El dispositivo opera con una fuente de luz láser de He-Ne, la cual emite en una longitud de onda de 632.8 nm. La temperatura de la muestra se controla mediante un termostato conectado al baño donde se aloja la celda de dispersión. La señal dispersada por la muestra es detectada con fotodiodos de avalancha (APD) y la señal de salida es dirigida a un correlador digital multitaú (FLEX). Un correlador digital es un dispositivo electrónico capaz de procesar los pulsos entrantes en tiempo real y construir la función de correlación cruzada de la intensidad, para que finalmente tengamos acceso tanto a los promedios temporales de la intensidad dispersada como al factor de estructura dinámico. Las medidas del factor de estructura se realizaron de 20° a 150°C.

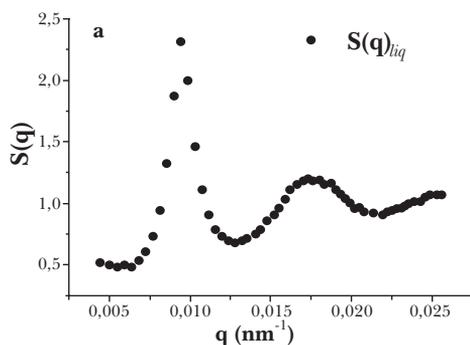
Resultados experimentales y su interpretación

En la figura 2.5 se presentan dos factores de estructura medidos mediante dispersión de luz láser de una dispersión de nanogeles de PNIPAM a dos distintas temperaturas: a 36 °C, fig. 2.5a) donde el sistema se encuentra en la fase fluida; y a 20 °C, fig. 2.5b) donde la muestra presenta un comportamiento cristalino. El factor de estructura de un líquido posee un máximo principal cuya altura es inferior a 2.8, cumpliendo con el criterio de Hansen-Verlet [21] y oscilaciones sucesivas amortiguadas hasta decaer a uno para vectores de dispersión mayores. En el caso de un cristal, como ocurre en la fig. 5 b), en lugar de un máximo principal, el factor de estructura presenta distintos máximos relacionados con los distintos planos de la red cristalina correspondiente a la muestra. Claramente estos dos

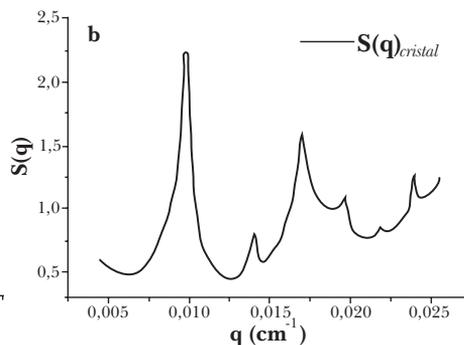
factores de estructura ilustran cómo variando la temperatura podemos transitar entre el estado líquido y el cristalino. Como se verá más adelante, el $S(q)$ de la figura 5b corresponde a un arreglo cristalino cúbico centrado en el cuerpo (BCC).

Figura 2.5

a) Factor de estructura de la dispersión coloidal Pnipam a 36°C en la fase fluida



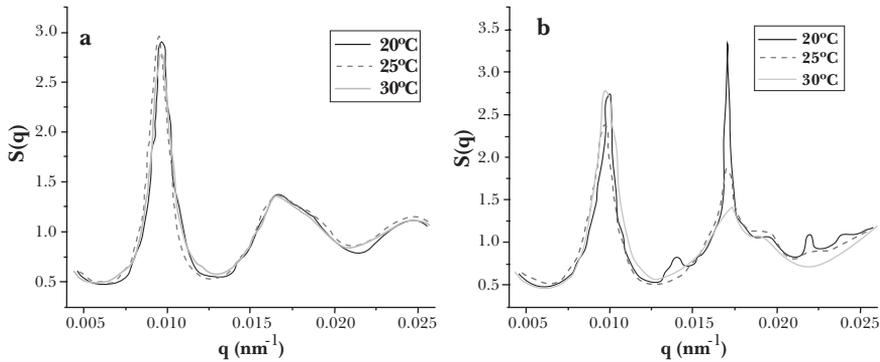
b) $S(q)$ del sistema coloidal a 20°C, correspondiente a la fase cristalina



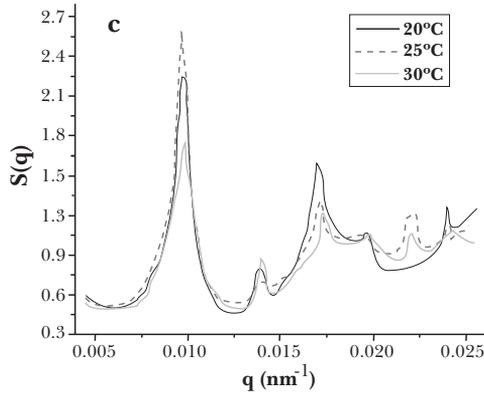
En la figura 2.6 se presenta la evolución temporal del factor de estructura medido a distintas temperaturas, de donde –como se verá al final de esta sección– es posible hacer un análisis de la cinética de cristalización de la dispersión coloidal. La figura 2.6a muestra el primer factor de estructura medido justo después de llevar el sistema de 45° a 20°C, 25° y 30°C respectivamente, de acuerdo con lo descrito en la sección experimental. Cabe mencionar que la duración de cada medida del factor de estructura está entre 90 y 120 minutos, dependiendo de la rapidez con la que evoluciona el sistema.

Figura 2.6

- a) $S(q)$ correspondiente al estado inicial de la dispersión coloidal de Pnipam a 20, 25 y 30 °C.
- b) $S(q)$ medido a un tiempo intermedio durante el proceso de cristalización donde se observa el desdoblamiento del segundo pico.



- c) $S(q)$ del sistema coloidal una vez alcanzado el estado final cristalino de equilibrio, donde el sistema presenta un arreglo BCC (red cúbica centrada en el cuerpo, de acuerdo con los índices de Miller identificados)



Para todas las temperaturas, el estado inicial es muy parecido y todos ellos se caracterizan por la aparición de un hombro en el segundo pico aproximadamente para un vector de dispersión $q = 0.01837 \text{ nm}^{-1}$. En la literatura, la posición del hombro se asocia con el tamaño del precursor de un cristal o vidrio: si éste aparece a la derecha, se asocia con un precursor de la fase cristalina; si es a la izquierda, éste será un vidrio [15, 23, 26, 26]. En nuestro caso, el hombro aparece a la derecha del segundo pico principal de $S(q)$, indicando que el sistema evolucionará hacia una estructura cristalina, como comprobaremos más adelante.

A tiempos intermedios (durante el proceso de cristalización), todos los factores de estructura medidos a distintas temperaturas presentan un desdoblamiento del segundo pico, en dos picos bien definidos, como se puede observar en la fig. 2.6b. Cabe destacar que el tiempo transcurrido desde el templado de la muestra hasta la aparición del desdoblamiento es distinto para cada temperatura, lo cual es un indicio de que la cinética de cristalización del sistema coloidal es función de la temperatura del sistema. Esto se puede explicar en virtud del gradiente de temperatura (fuerza motriz para generar los núcleos de cristales) que existe entre la temperatura inicial (40°C) y las temperaturas a las cuales se induce el proceso de cristalización. Para 20°C, el tiempo es de aproximadamente 300 minutos, siendo 600 minutos y 1,400 minutos para 25°C y 30°C, respectivamente. La aparición del tercer pico, al desdoblarse el segundo, implica la aparición de nuevas distancias características en el sistema, asociadas a la creación de nuevos planos cristalinos. Esto se confirmará más adelante.

Para finalizar, en la figura 2.6c se muestran los factores de estructura medidos para las tres temperaturas una vez que el sistema ha alcanzado el equilibrio, es decir, cuando ya no se detectan cambios apreciables entre una medida del factor de estructura y la siguiente. El tiempo necesario para alcanzar dicho estado final depende de la temperatura, y es de 1,100 minutos, 1,500 minutos y 8,500 minutos para 20°, 25° y 30°C, respectivamente. En esta figura podemos observar que los factores de estructura medidos a las distintas temperaturas presentan los mismos picos a los mismos vectores de dispersión, lo cual indica que, para todas las temperaturas analizadas, el sistema siempre evoluciona hacia la misma estructura cristalina, aunque requiere de distintos tiempos para alcanzarla. En esta figura se han incluido los correspondientes índices de Miller de un arreglo cúbico centrado en el cuerpo (BCC) [21-26].

Una característica fundamental de un sistema coloidal es el hecho de que sus partículas experimentan movimiento browniano en virtud de la interacción aleatoria de éstas con las moléculas del solvente. Si se aumenta la fracción de volumen de las partículas coloidales, su dinámica browniana se ve alterada por efecto de las fuerzas hidrodinámicas transmitidas por el medio y las interacciones directas entre partículas [16]. En el sistema coloidal referido en este trabajo la fracción de volumen es dependiente de la temperatura del sistema, debido a que las nanopartículas de hidrogel base-PNIPAM aumentan en aproximadamente 30% su volumen al ir de 45°C a 20°C. Tal comportamiento disminuye la distancia de separación entre las superficies de las partículas.

Al realizar la analogía entre los cristales coloidales y los cristales atómicos o moleculares, podríamos considerar a las partículas de microgel como átomos gigantes y realizar el análisis cristalográfico típico que nos permite identificar

los picos de Bragg en función del arreglo característico del cristal [22 y 23]. Si se analizan las posiciones relativas de los máximos que aparecen en nuestros factores de estructura experimentales encontramos que la estructura cristalina se corresponde con una red cúbica centrada en el cuerpo (BCC). El parámetro de red del cristal, es decir, la distancia promedio entre las partículas en cada vértice del cubo es de μm . Experimentalmente, los radios promedios medidos de las partículas r_p , $r_{20} = 147 \text{ nm}$ a 20°C , $r_{25} = 143.3 \text{ nm}$ a 25°C , $r_{30} = 143 \text{ nm}$ a 30°C y $r_{25} = 72.5 \text{ nm}$ a 45°C .

Una vez analizadas las estructuras de equilibrio pasamos al estudio de la cinética de cristalización. La cristalización de los distintos sistemas se realizó determinando la evolución temporal del grado de cristalinidad de la muestra $X(t)$ que nos proporciona la fracción de fase cristalina presente en el sistema. Este parámetro, $X(t)$, se puede estimar a partir del análisis del pico principal del factor de estructura. Para obtener la cristalinidad se asume que el factor de estructura medido en cada experimento $S(q, t)$, es la suma del factor de estructura de la fase cristalina $S_c(q, t)$ más la contribución propia del fluido, tomándose esta última como el factor de estructura al tiempo cero [24-27], $S(q, t=0)$, es decir, $S(q, t) = S_c(q, t) + S(q, t=0)$, de donde,

$$S_c(q, t) = S(q, t) - S(q, t = 0) \quad (2.23)$$

La cristalinidad del sistema es la integral en el intervalo de vectores de onda correspondientes al primer pico Δq , es decir:

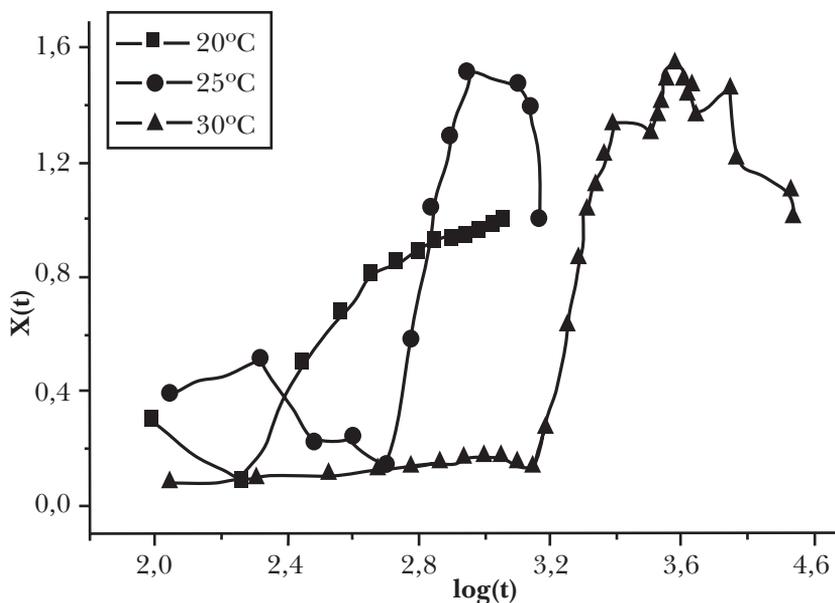
$$X(t) = C \int_{\Delta q} S_c(q, t) dq \quad (2.24)$$

Donde C es una constante de normalización, cuyo valor se obtiene al asumir que al tiempo máximo de medición la cristalinidad alcanza su valor máximo $X(t = t_f) = 1$ [26 y 27].

Al determinar de esta manera el grado de cristalinidad, se obtienen los resultados que se muestran en la figura 2.7. En todos los casos pueden identificarse tres estados en la evolución del cristal. Un estado inicial con una duración específica para cada temperatura, donde $X(t)$ fluctúa alrededor de un cierto valor, un segundo estado donde $X(t)$ experimenta un crecimiento abrupto y un tercer estado donde la cristalinidad fluctúa alrededor de sus valores máximos. Podemos identificar al primer estado como un estado de inducción, con tiempos de inducción t_{ind} , diferentes para cada temperatura, a saber, $t_{ind20} = 180 \text{ min}$, $t_{ind25} = 500 \text{ min}$ y $t_{ind30} = 1400 \text{ min}$. El segundo estado, asociado al estado de crecimiento del cristal, también le corresponden tiempos característicos de crecimiento t_{rec} :

el tiempo necesario que le toma al cristal para alcanzar su máximo antes de empezar a fluctuar. De la figura 2.7, $t_{crec20} = 250$ min, $t_{crec25} = 400$ min y $t_{crec30} = 1000$ min. Por último, el estado de madurez o de equilibrio del cristal, al que también se le puede asociar un tiempo característico o de madurez t_{mad} , que de acuerdo con nuestro experimento será de $t_{mad20} = 750$ min, $t_{mad25} = 500$ min y $t_{mad30} = 6000$ min. Nótese que el tiempo de madurez del sistema a 25 °C debe ser mayor si el sistema se analiza durante más tiempo, conforme a las condiciones experimentales del presente trabajo. Los estados de la evolución del cristal identificados a partir de las estimaciones están de acuerdo con aquellos reportados en la literatura [26 y 27].

Figura 2.7
Comportamiento de la cristalinidad del sistema coloidal PNIPAM como función del tiempo (t expresado en minutos) a las distintas temperaturas estudiadas



En el capítulo se ha descrito brevemente la técnica de dispersión de luz utilizada comúnmente para caracterizar las propiedades estáticas y dinámicas de sistemas coloidales. En particular, se ha mostrado su utilidad para caracterizar el

proceso de cristalización de una dispersión de microgeles de PNIPAM a partir de la evolución temporal del factor de estructura del sistema.

Se espera que el lector encuentre útil la información aquí descrita y si es de su interés, revise con más detalle la bibliografía especializada señalada.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Van de Ven TGM en *Colloidal hydrodynamics*. Academic Press 1989.
- [2] Frenkel D en *Soft and fragile matter; nonequilibrium dynamics, metastability and flow*. Institute of Phys. Pub. 2000;113.
- [3] Pusey PN, van Megen W. *Measurement of the short-time self-mobility of particles in concentrated suspension*. "Evidence for many-particle hydrodynamic interactions. J. Physique". 1983; 44, 285.
- [4] Pusey PN, van Megen W. *Study of particle motion in concentrated dispersions by tracer diffusion*. Nature 1987; 320, 340.
- [5] Vekilov PG. *Dense liquid precursor for the nucleation of ordered solid phases from solution*. Cryst. Growth Des. 2004; 4, 671.
- [6] Lutsko JF, Nicolis G. *Theoretical evidence for a dense fluid precursor to crystallization*. Phys. Rev. Lett. 2006; 96, 046102.
- [7] Pusey PN, van Megen W. *Dynamic light-scattering study of the glass transition in a colloidal suspension*. Phys. Rev. A. 1991; 43, 5429.
- [8] Filobelo LF, Galkin O, Vekilov,PG. *Spinodal for the solution-to-crystal phase transformation*. J. Chem. Phys. 2005; 123, 014904.
- [9] Pan W, Kolomeisky AB, Vekilov PG. *Nucleation of ordered solid phases of proteins via a disordered high-density state: phenomenological approach*. J. Chem. Phys. 2005; 122, 174905.
- [10] Kegel WK, van Blaaderen AL. *Direct observation of dynamical heterogeneities in colloidal hard-sphere suspensions*. Science 2000; 287, 290.
- [11] Gao J, Hu Z. *Optical properties of N-isopropylacrylamide microgel spheres in water*. Langmuir. 2002; 18, 1360.
- [12] Wu J, Huang G, Hu Z. *Interparticle potential and the phase behavior of temperature-sensitive microgel dispersions*. "Macromolecules". 2003; 36, 440.
- [13] Ben Naim A en *Hydrophobic Interactions*. Springer. 1980.
- [14] Frenkel D. *Colloidal crystals: Plenty of room at the top*. Nature Mater. 5, 2006; 85.
- [15] Mayorga, M, Osorio González D, Romero Salazar L, Santamaría Hólek I, Rubi JM. *Precursors of long-range order and local disorder in colloids*. Physica A. 1973.
- [16] Haro Pérez Catalina E. *Tesis doctoral*, Universidad de Granada; 2005.

- [17] Berne BJ, Pecora R. *Dynamic light scattering whit applications to chemistry, biology al physics*. Dover Publications Inc. 1976.
- [18] Evans DJ, Morris GP. *Statistical mechanics of nonequilibrium liquids*. Academic Press. 1990.
- [19] Chandler D. *Introduction to modern statistical mechanics*. Oxford University Press. 1987.
- [20] Jackson JD. *Classical electrodynamics*. John Wiley and Sons Inc., New York: 3a. ed. 1999.
- [21] Urban C, Schurtenberger P. *Characterization of turbid colloidal suspensions using light scattering techniques combined with cross-correlation methods*. J. Colloid Interface Sci. 207; 1998, 150.
- [22] Heymann A, Stipp A, Sinn C, Palberg T. *Observation of oriented close-packed lattice planes in polycrystalline hard-sphere solids*. J. Colloid Interface Sci. 207; 1998, 119.
- [23] Hellweg T, Dewhurst CD, Brükner E, Kratz K, Eimer W. *Colloidal crystals made of poly(N-isopropylacrylamide) microgel particles*. Colloid. Polym. Sci. 278; 2000, 972.
- [24] Harland JL, van Megen W. *Crystallization kinetics of suspensions of hard colloidal spheres*. Phys. Rev. E 55; 1997, 3054.
- [25] Van Megen W, Underwood SM. *Tracer diffusion in concentrated colloidal dispersions*. II. "Non-Gaussian effects". J. Chem. Phys. 88; 1988, 7841.
- [26] Tang S, Hu Z, Cheng Z, Wu J. *Crystallization kinetics of thermosensitive colloids probed by transmission spectroscopy*. Langmuir 20; 2004, 8858.
- [27] Lacopini S, Palberg T, Schöpe HJ. *Crystallization kinetics of polydisperse hard-sphere-like microgel colloids: Ripening dominated crystal growth above melting*. J. Chem. Phys. 130; 2009, 084502.

CAPÍTULO 3

NANOTERMODINÁMICA Y NANOTERMÓMETROS

Luis Enrique Díaz Sánchez

Miguel Mayorga Rojas

Lorena Romero Salazar

INTRODUCCIÓN

La comunidad científica concuerda con el hecho de que el hombre evolucionó de manera acelerada y mejoró su calidad de vida cuando descubrió y controló el fuego, lo cual tuvo como consecuencia un cambio en su dieta, modificando con ello la razón entre el consumo de oxígeno y la masa corporal –índice metabólico–. Este fenómeno bioenergético se reflejó en una mayor vascularización cerebral con un aumento en la masa encefálica, y fue un aspecto clave para el desarrollo de la civilización humana dentro de un esquema evolutivo [1]. Adicionalmente, a medida que el ser humano lograba entender cómo controlar la combustión química, diseñó viviendas con mayor confort térmico que modificaron su nomadismo, y cada vez le era menos necesario desplazarse hacia regiones más cálidas en distintas épocas del año, tanto para conseguir alimento como para sobrevivir a las bajas temperaturas. No tardaron mucho en descubrir que era posible aprovechar ese tipo de energía para su beneficio personal de otras maneras. Es fácil deducir que desde esa época comenzaron los esfuerzos formales por entender de mejor manera los fenómenos relacionados con la transferencia de calor y todo lo relacionado al área de la física que hoy llamamos de manera general “termodinámica”. En esa época fue posible darse cuenta que la combustión transformaba los árboles en cenizas y ocasionaba los cambios físicos y químicos en la materia. En otras palabras, desde la prehistoria el ser humano ha descubierto con gran fascinación la importancia de utilizar y manipular objetos y materiales a diferentes temperaturas.

El desconocimiento sobre el origen del fuego ocasionaba que se le atribuyera éste a dioses mitológicos, o se le tratara como algo sagrado. Claro está, antes de avanzar formalmente en el entendimiento de este y otros fenómenos naturales,

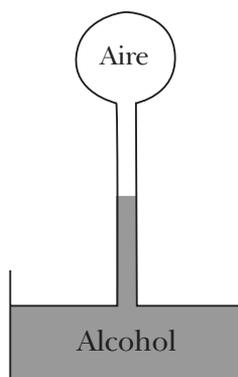
había que preocuparse primero por desarrollar el lenguaje y la comunicación escrita, pues estas herramientas permiten preservar y transferir conocimiento que se va generando al paso de los años. Por lo anterior, no fue sino hasta muchos siglos después cuando se comenzó a documentar y entender, de manera formal, los avances científicos que se iban generando con el paso del tiempo. Uno de los más grandes exponentes de quien se tenga registro quizá sea Tales de Mileto (630-545 a. C.), a quien se le conoce como el iniciador de la indagación racional sobre el universo. Después de él, es hasta el siglo XVII cuando se inicia una nueva época célebre de la ciencia con grandes científicos de la historia como Kepler, Galileo o Newton por mencionar sólo algunos. No es sino a partir del siglo XX cuando el desarrollo científico en todas las ramas de la ciencia ha tenido un crecimiento espectacular con el entendimiento de muchos fenómenos naturales desde el punto de vista incluso atómico y molecular.

Justamente, fue alrededor del siglo XV cuando se comienza a acuñar la palabra temperatura y se comienza a documentar, entender y caracterizar este y otros fenómenos. Hasta antes de esto, en la época de la Grecia antigua, sólo se tenía el concepto de frío o caliente con respecto a la temperatura del ser humano. El gran inconveniente de decidir si un objeto está frío o caliente, a partir de una simple observación personal, es que cada persona tiene una percepción sensorial diferente. Por ello existen individuos que en pleno verano deben cubrirse más que otras y personas que en pleno invierno no necesitan cubrirse demasiado. La necesidad de tener una unidad de medida de la temperatura, independiente del individuo que la esté tomando, es la razón principal por la cual se hizo necesaria la invención del instrumento conocido hoy en día como “termómetro”. Una de las primeras y más importantes aplicaciones de este instrumento, incluso hasta ahora, fue en el área de medicina donde se ha utilizado para medir la temperatura corporal.

De acuerdo con los registros históricos, Galileo Galilei fue el primer científico en inventar el “termoscopio” (ver figura 1) que es un dispositivo consistente en un tubo abierto e invertido, lleno de alcohol, con una bola de vidrio llena de aire en la parte superior. La parte abierta del tubo estaba metida en el alcohol y cuando el aire que se encontraba dentro de la bola de vidrio se expandía, éste empujaba el alcohol hacia abajo. A este instrumento se le llamó “termoscopio” porque hasta ese momento no contaba con una graduación. El termoscopio permite realizar mediciones cualitativas, pero no cuantitativas de la temperatura. Sólo hay una diferencia entre un *termoscopio* y un *termómetro*: el primero no cuenta con una escala de medición y el segundo sí la tiene. Por fortuna, fue en esta misma época cuando, de acuerdo con los historiadores, el físico-médico Galeno fue el primero en introducir la idea de “grados de calor y frío” [2]. Se tiene documentado que

Galeno tomó el punto más alto de su escala como aquel al cual hierve el agua y el punto más bajo como el punto en el cual el agua se convierte en hielo. Finalmente, el punto neutro lo consideró como el punto que se obtiene al mezclar cantidades iguales de hielo y agua hirviendo.

Figura 3.1
Termoscopio de Galileo que al absorber calor del ambiente provoca que el aire en su interior se expanda, con lo cual cambia el nivel de alcohol en la columna



Como el lector podrá darse cuenta, en el párrafo anterior se ha introducido el término *dilatación del aire*. Es justamente esta propiedad de dilatación o expansión que tienen gases, líquidos y sólidos lo que permitió el desarrollo de termómetros nuevos y mejorados. Por ejemplo, como ya se mencionó, el *termoscopio* inventado por Galileo aprovechaba la expansión del aire debido a un incremento de la temperatura para empujar la columna de alcohol que daba lugar a la medición de la temperatura. Sin embargo, este termómetro tiene un funcionamiento limitado debido a que el aire es fácilmente compresible, pues si uno calienta el alcohol, éste podrá empujar muy fácilmente el aire hacia arriba de la columna; esto daría lugar a mediciones incorrectas. Se intentó sustituir el alcohol por agua, sin embargo, también se tenía el inconveniente de que el agua se congela por debajo de la temperatura que hoy conocemos como $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y, además, la dilatación que ésta tiene no es uniforme. A lo largo de la historia, y para cuestiones prácticas, se han buscado materiales que en el intervalo de temperaturas del medio ambiente tengan una dilatación lineal y, además, no se congelen ni se evaporen. Uno de los líquidos que más éxito tuvo para la construcción de termómetros caseros fue el mercurio.

Hoy en día, en pleno inicio del siglo XXI, aún es posible encontrar este tipo de termómetros en casi cualquier farmacia.

Hasta este momento hemos intentado dar una visión general de cómo ha evolucionado tanto el concepto de temperatura como de los instrumentos para medirla. Sin embargo, toda nuestra explicación la hemos basado en términos de dilatación (expansión) o contracción de materiales y nada hemos dicho aún sobre el origen físico de la temperatura que ocasiona esta dilatación. Pues bien, para el caso de un gas (como puede ser el aire), éste lo podemos imaginar como si estuviera compuesto por un número muy grande de moléculas, las cuales se encuentran en un movimiento aleatorio constante. Debido a que estas partículas pueden viajar a gran velocidad y, a lo largo de la trayectoria en la que se mueven, estas pueden chocar unas con otras, así como con las paredes del contenedor donde se encuentran. De esta manera, podemos imaginar que conforme el gas se calienta las moléculas del mismo comienzan a moverse cada vez más rápido y esto a su vez ocasiona un choque más frecuente. Este incremento en el número de colisiones entre partículas origina que el gas incremente el volumen donde se encuentra contenido, pues el gas se dilata. Un efecto similar ocurre en los sólidos. Primero imaginemos uno de los casos más sencillos: un sólido está formado por átomos dispuestos en las aristas de un cubo simple. Cuando la temperatura del sólido se incrementa, ésta ocasiona que los átomos comiencen a vibrar cada vez con más intensidad, de manera tal que la distancia promedio entre ellos comienza a aumentar. El incremento en la distancia interatómica origina nuevamente el efecto de dilatación o de incremento de volumen. Con la explicación anterior queda entendido el origen físico de la temperatura y la implicación que ésta tiene en el efecto de la dilatación de los diferentes materiales.

Ahora bien, después de dar un panorama general de lo que ha sido la evolución del concepto de temperatura, y del cómo se ha usado la dilatación de distintos materiales para medirla, nos enfocaremos directamente en el problema que nos interesa en este capítulo: entender lo que se conoce hoy en día como *nanotermodinámica o termodinámica de sistemas pequeños*. También daremos una visión general de los avances y teorías necesarias para el desarrollo de un nanotermómetro. Una posibilidad, de muchas existentes hoy en día, es sacar provecho de las propiedades ópticas que presentan las partículas metálicas de tamaño nanométrico y es justamente en esta dirección en la cual estaremos enfocados durante las próximas secciones. Antes de dejar de lado tanto la explicación fenomenológica, así como la parte histórica del desarrollo de los termómetros convencionales, es necesario aclarar que se ha omitido mucha información histórica, así como teorías y nombres de investigadores cuya labor ha sido pilar de la ciencia moderna en esta área [3].

NANOTERMÓMETROS

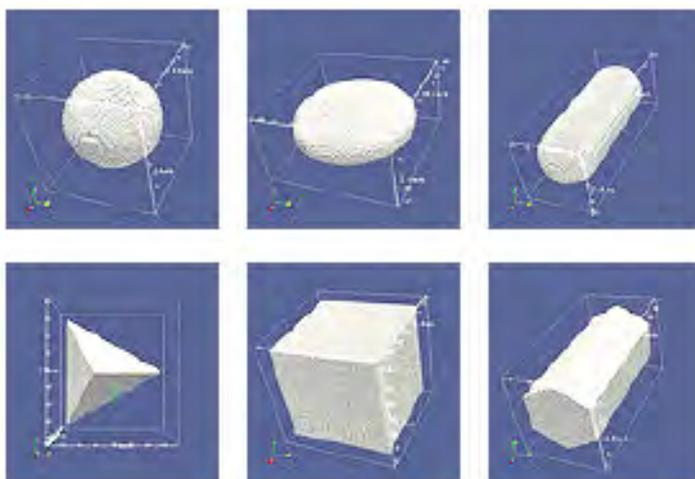
Actualmente existen problemas científicos de frontera en los que se hace necesaria la medición de temperatura de manera mucho más exacta en intervalos de temperatura extremos, y además, que sean altamente sensibles a los más mínimos cambios de temperatura. Algunos ejemplos de estos problemas existentes son la descripción y aplicación de nanofluidos, el diseño de chips para computadoras y servomotores, termoelectricidad o tratamientos hipertérmicos contra el cáncer, por mencionar sólo algunos. Además de esto, el desarrollo en áreas que se han dado a conocer como nanociencia y nanotecnología hacen necesario el desarrollo de termómetros con escalas nanométricas, donde no es posible usar los métodos convencionales como los mencionados con anterioridad. Por ejemplo, para el desarrollo de dibujos de circuitos integrados en nanolitografía son necesarios perfiles de flujo termodinámico de alta resolución para mejorar la estabilidad [4]. Algunas soluciones posibles para este problema consisten en hacer uso de las propiedades electrónicas e incluso de las termo-ópticas de los materiales. El problema general radica en el hecho de que, en esta escala de tamaños del orden de unos cuantos nanómetros ($<400\text{nm}$), las propiedades físicas, químicas y térmicas se ven alteradas de manera drástica, comparadas con las del bulto, y aún no se tienen del todo claras y entendidas. En la sección anterior se mencionó que es posible hacer uso de la presión para medir de manera cuantitativa el valor de la temperatura. Haciendo una analogía, en esta sección sentaremos las bases para usar las propiedades ópticas como herramienta para este tipo de mediciones de cambio de temperatura.

Los avances científicos y tecnológicos en el área de nanociencia o nanotecnología han permitido desarrollar, controlar y comenzar a entender sistemas con tamaños del orden de nanómetros. En este rango de tamaños los sistemas exhiben propiedades atractivas y novedosas, entre las cuales destacan las magnéticas, eléctricas y ópticas que suelen ser distintas a las que normalmente ocurren en bulto. Debido a la manifestación de propiedades físicas, químicas y topológicas que resultan inesperadas, se hace necesario estudiar desde un punto de vista teórico y experimental a estos sistemas. Dentro de estas propiedades, las ópticas y en particular fotónicas de nanopartículas metálicas, también conocidas como *puntos cuánticos*, juegan un papel importante en ramas como la medicina y las energías sostenibles. Con respecto a las energías sostenibles, mejor conocidas hoy en día como *energías verdes*, y de manera más específica en el área de celdas solares de última generación, se hace uso de nanopartículas metálicas depositadas sobre superficies semiconductoras con la intención de mejorar su eficiencia para convertir energía solar en energía eléctrica [5 y 6]. En el área de medicina, como lo

es la creación de nuevos bionanomateriales, se hace necesario estudiar y entender materiales que puedan detectar de manera eficiente ciertas patologías y sus posibles tratamientos. También se busca desarrollar un nanotermómetro capaz de medir cambios de temperatura en las células donde éste haya sido implantado. Otra de las tantas aplicaciones posibles es hacer uso de puntos cuánticos que tengan propiedades como marcadores fluorescentes, de tal manera que puedan ser útiles para procesar bioimágenes [7].

El estudio de puntos cuánticos es de gran importancia en sistemas biológicos; en particular, las que son altamente sensibles a la luz. Sin embargo, también se sabe que muchos de ellos son partículas tóxicas y no es posible usarlos para aplicaciones biológicas *in vivo*. Una manera de superar este problema es encapsular estos puntos cuánticos en partículas de hidrogel inerte al cuerpo humano. Una vez encapsulados es posible modificar las propiedades ópticas de estos sistemas, ya sea variando el tamaño de los puntos cuánticos embebidos, o también variando la concentración del número de nanopartículas; esto conlleva a un cambio intrínseco en la separación entre nanopartículas. Como ya se mencionó al inicio de esta sección, a esta escala de tamaños comienza a ser importante la geometría de las partículas [8 y 9], pues las partículas esféricas dispersan las ondas electromagnéticas de forma diferente a las cúbicas, octaedrales, truncadas, etc., como las mostradas en la figura 3.2.

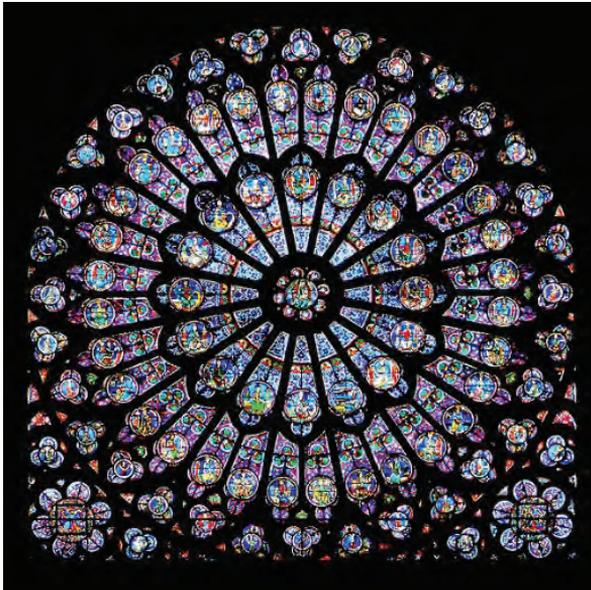
Figura 3.2
Dispersión de las ondas electromagnéticas en nanopartículas
en función de la geometría



La pregunta en este momento es: ¿cómo es posible construir un nanotermómetro? Pues bien, la respuesta no es simple de responder, pero por supuesto esto dependerá del tipo de aplicación que le quiera uno dar. Además de esto, como ya se mencionó, el material que se usará para construir el termómetro debe de tener propiedades tales que sufran cambios, tangibles y medibles, al modificar su temperatura. Por ejemplo, otro de los problemas es construir un termómetro que sea capaz de medir la temperatura de manera local en una célula individual. Como el lector podrá darse cuenta, el problema radica en desarrollar un dispositivo que sea capaz de albergarse dentro de la célula, pero que a su vez sea biocompatible con el medio en el cual se encuentra alojado [4].

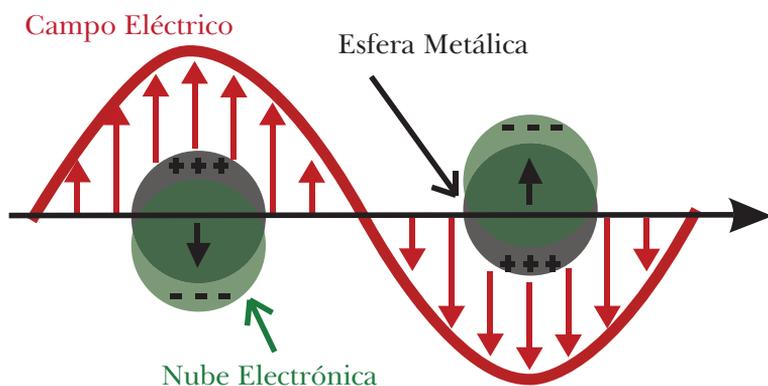
Recientemente se han usado los llamados *plasmones de superficie* para poder cambiar o alterar el color de distintos materiales. Hacer esto es posible, pues si se controla el tamaño y la forma de los *puntos cuánticos* que se usan, es posible determinar el tipo de plasmones de superficie que pueden acoplarse y propagarse a lo largo de éstos. Uno de los ejemplos más representativos de este efecto se puede observar en los vitrales de la iglesia de Notre-Dame de París (ver figura 3.3). Para poder obtener los colores brillantes como los de este vitral, sólo es necesario modificar el tamaño de los puntos cuánticos que se están utilizando.

Figura 3.3
Vitrales de la iglesia de Notre-Dame de París



En este caso, los llamados *plasmones de superficie* son los principales responsables de los incrementos en la dispersión de luz. Los plasmones confinados en la superficie de los puntos cuánticos tienen una interacción fuerte con la luz que se les hace incidir. El resultado de esta interacción es lo que se conoce como *polaritón*: se trata de una cuasipartícula, resultado de un acoplamiento fuerte entre ondas electromagnéticas (como lo es la luz) y una excitación eléctrica o una excitación dipolar magnética. En otras palabras, los *plasmones de superficie* son oscilaciones rápidas de la densidad electrónica en un material conductor como lo puede ser un sistema metálico o un plasma. Una representación esquemática de este efecto se muestra en la figura 3.4.

Figura 3.4
Visualización de la variación del campo eléctrico que describen los plasmones de superficie para nanopartículas



Con respecto a las técnicas para sintetizar nanopartículas utilizadas por los grupos experimentales, la técnica de ablación laser de sólidos en medios líquidos se ha empleado para obtener nanopartículas de oro y plata. Sin embargo, para el caso de nanopartículas semiconductoras en líquidos, el número de trabajos reportados es mucho menor. La importancia de estudiar este tipo de sistemas se debe a que la banda de emisión de fluorescencia depende del tamaño y forma de los puntos cuánticos. Al controlar los dos parámetros anteriores, es posible obtener la banda de luminiscencia a una longitud de onda específica para aplicaciones en bioimagenología. A manera de ejemplo particular, para sintetizar los

puntos cuánticos se hace uso de un láser pulsado de Nd-YAG con emisión en 532 nm. Normalmente el material sometido a la ablación está en forma de discos de una pulgada de diámetro por 0.125 pulgadas de espesor, sumergidos en líquidos como agua, alcohol o acetona, y para la caracterización de los puntos cuánticos se utilizan las técnicas de espectroscopia UV-Vis [10] y fotoluminiscencia [11].

La teoría de Mie nos proporciona una solución exacta de las ecuaciones de Maxwell para la absorción y dispersión producida por partículas esféricas; sin embargo, para partículas no esféricas dicha solución no es directa y sólo se conoce para algunos casos. La síntesis de partículas con formas regulares o irregulares ha llevado a la propuesta de diversos métodos de aproximación para atacar el problema de dispersión, tales como los métodos de separación de variables, métodos perturbativos, métodos integrales como el de matriz T, y métodos discretos como el de aproximación de dipolo discreto (DDA, por sus siglas en inglés) [12].

La aproximación de dipolo discreto es un método muy poderoso para calcular absorción y dispersión de objetivos, con geometrías incluso complejas, aún con tamaños menores o comparables a la longitud de onda de la radiación incidente. Lo que se usa normalmente para estudiar algún tipo de partículas aisladas son ondas electromagnéticas dispersadas. Para llevar a cabo este tipo de estudios es necesario resolver las ecuaciones de Maxwell para así modelar la absorción y la dispersión. Además de lo anterior, cuando se ilumina la muestra con una onda electromagnética plana, la DDA puede extenderse a sistemas periódicos y en principio infinitos [13].

Finalmente, cabe mencionar que ya existen ejemplos de lo que se podría considerar como los primeros nanotermómetros capaces de medir o mapear la temperatura dentro de una célula. Algunos de ellos están hechos usando proteínas verdes fluorescentes [14] y algunos otros hacen uso de puntos cuánticos para obtener imágenes térmicas fluorescentes [15]. En estos últimos ejemplos de nanotermómetros, se aprovechan las propiedades ópticas que tienen los puntos cuánticos con tamaños del orden de 4nm de diámetro. Las propiedades que uno busca medir son tanto la absorbancia como la intensidad.

TRANSFERENCIA DE CALOR ENTRE NANOPARTÍCULAS

Como es posible fabricar termómetros a escala nanométrica y pueden servir para medir la temperatura incluso dentro de las células, daremos una breve explicación de cómo se da el proceso de transferencia de calor entre diferentes nanopartículas. Esto nos permitirá entender cómo es posible que las propiedades ópticas se vean alteradas bajo cambios pequeños de gradiente de temperatura.

Entender y explicar cómo sucede el intercambio de calor entre sólidos, líquidos y gases a nivel macroscópico es algo que puede aplicarse hoy en día para casi cualquier sistema. Sin embargo, las teorías y aproximaciones usadas en estos sistemas macroscópicos dejan de tener validez para tamaños de unos cuantos nanómetros. Por ello, al estudiar el intercambio de calor entre nanopartículas ya no podemos hacer uso de los términos y conceptos usados en termodinámica clásica. Por este motivo, es necesario entender el tipo de interacciones físicas y químicas involucradas tanto en la transferencia de calor, como en la conductancia térmica, entre partículas de tamaño nanométrico. De igual manera, uno debe hacer uso, e incluso desarrollar, bases matemáticas para la descripción del tipo de interacciones presentes en el problema a tratar. El estudiar y entender la transferencia de calor entre partículas de tamaño nanométrico ha adquirido particular importancia debido a que cada vez se requieren mediciones de laboratorio más precisas. Lo que haremos a lo largo de esta sección es sentar las bases para explicar la transferencia de calor entre nanopartículas a través de su radiación electromagnética.

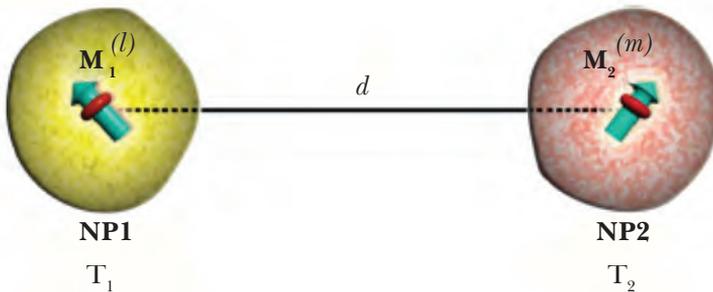
Como ya se mencionó en el párrafo anterior, uno de los principales requisitos para investigar la *transferencia (o flujo) de calor*, así como la *conductancia térmica* entre dos cuerpos de tamaño nanométrico, es el tener claro el tipo de interacción responsable de dicha transferencia. Éstas pueden ser tanto para partículas aisladas, como para las que se observan al acercar una punta de algún microscopio electrónico a la superficie de una muestra. Este tipo de interacciones cobran especial importancia cuando se quieren realizar aplicaciones en nanolitografía o en el calentamiento local al momento de almacenar información. También es necesario tomar en cuenta el hecho de que en este tamaño, del orden de nanómetros, existen interacciones muy sensibles a la distancia de separación entre partículas. Por ejemplo, cuando las nanopartículas se encuentran a una distancia comparable o cercana a unos cuantos diámetros del tamaño de las partículas, se dice que el sistema está en el dominio de campo cercano en el cual el intercambio de energía está dominado por interacciones tipo Coulomb [16]. Cuando las partículas se encuentran a una distancia del orden de micras se usa un modelo basado en las interacciones tipo Coulomb entre dipolos fluctuantes [17]. De igual manera, es importante considerar los tiempos de relajación entre partículas, pues la transferencia de calor justo antes, y al momento de hacer contacto, juega un papel importante. Para intentar describir estos fenómenos se hace uso de aproximaciones tales como el teorema de *fluctuación-disipación* [18], modelos basados en *interacciones dipolares* [19] o de una teoría de termodinámica mesoscópica fuera de equilibrio.

Como ya se había mencionado, aún se desconoce cómo es que se da la transferencia de energía entre dos cuerpos separados a una distancia del orden de nanómetros. La radiación de cuerpo cercano es una de las contribuciones que pueden ser importantes en la transferencia de calor. La transferencia de energía tipo dipolo-dipolo, también conocida como *transferencia de energía tipo Förster* [19], es otro de los mecanismos dominantes de la transferencia de calor en este tipo de sistemas. Algunos grupos de investigación hacen uso precisamente de las aproximaciones mencionadas anteriormente para explicar la transferencia de calor; de tal manera introducen una conductancia térmica que puede ser relacionada con la fluctuación de flujo térmico al usar el teorema fluctuación-disipación.

El grupo de trabajo de A. Pérez-Madrid ha descrito la transferencia de calor a partir del teorema de fluctuación-disipación y de una expansión multipolar [17].

La figura 3.5 muestra una representación esquemática de la interacción entre dos nanopartículas (NP1 y NP2) con temperaturas T_1 y T_2 , de manera respectiva. Cada nanopartícula se puede modelar por medio de momentos multipolares separadas con una distancia d .

Figura 3.5
Momentos multipolares M_1 y M_2 asociados a la interacción entre dos nanopartículas (NP1 y NP2) que se encuentran a temperaturas T_1 y T_2 (tomado de ref. [21])



Otro formalismo usado para describir el intercambio de calor entre dos nanopartículas interactuantes más allá del teorema de fluctuación-disipación está basado en el uso de la termodinámica mesoscópica fuera de equilibrio [17]. Por

medio de este formalismo se puede presentar una expresión para el flujo de calor radioactivo, así como una expresión para la conducción de calor que depende de la transformada de Fourier de manera jerárquica con respecto a tiempos de relajación.

Desde el punto de vista de este formalismo, el flujo de energía se define como:

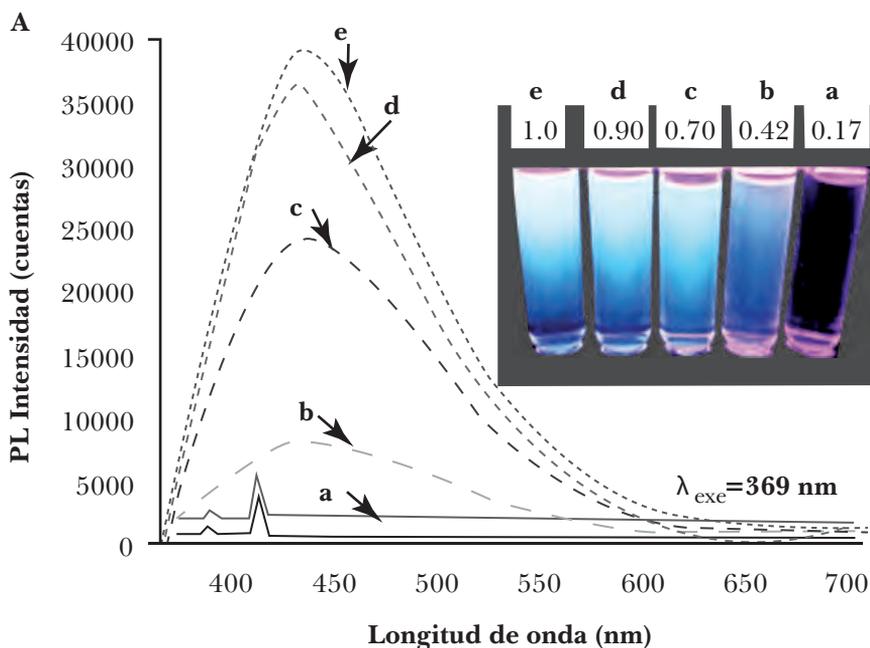
$$Q(\omega) = \frac{\hbar}{\tau^*(\omega)} [\Theta(\omega, T_1) - \Theta(\omega, T_2)] \quad (3.1)$$

En la cual se ha definido la frecuencia $\omega = \Delta/\hbar$, donde Δ representa el gap entre los niveles energéticos, $\Theta(\omega, T) = \omega N(\hbar\omega, T)$ es la energía promedio de un oscilador armónico y $N(\omega, T) = 1/(\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)$ es la distribución de Planck. De esta manera se puede escribir la conductancia de calor en términos de la temperatura de estados estacionarios de energía.

Los dos formalismos presentados en esta sección dan una idea general de la dirección en la cual se ha desplazado el desarrollo de una teoría que trata de explicar cómo ocurre la transferencia de energía entre dos nanopartículas. Por supuesto, los dos ejemplos aquí mostrados no son los únicos existentes hasta el momento [14-17]. La idea general de esta sección, y de este capítulo en general, fue la de dar una introducción tanto a las tecnologías como teorías físicas usadas con la finalidad de diseñar un termómetro del tamaño de unos cuantos nanómetros, así como mostrar que también se está trabajando teóricamente con la intención de describir las interacciones responsables de la transferencia de calor, cuya influencia se da de manera directa en las propiedades ópticas de estos sistemas. La gran ventaja es que estas propiedades ópticas se pueden medir de manera externa al poner atención al tipo de color que se obtiene como resultado de excitar estas nanopartículas.

Es importante mencionar que en el Laboratorio de Nanofluidos y Microfluididad de la Facultad de Ciencias en colaboración con el Laboratorio de Biofotónica de la Facultad de Medicina y el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM) se está trabajando en el desarrollo de un nanotermómetro donde se usan puntos cuánticos inmersos en hidrogeles, también de tamaño nanométrico. La idea de encapsular a las nanopartículas dentro de hidrogeles tiene como objetivo evitar posibles problemas derivados de las interacciones químicas con el medio circundante, esto en alguna célula u órgano; los primeros avances en este tema han llevado a sintetizar nanopartículas de carbono con la técnica de ablación láser en medios líquidos, de tal manera que mediciones de fotoluminiscencia se pueden asociar a la temperatura en nanoescala.

Figura 3.6
Espectro de fotoluminiscencia para soluciones de nanopartículas (NP) de carbono para diferentes pulsos láser, información necesaria para inferir la temperatura de equilibrio de las NP con el solvente de soporte (tomada de ref. [23])



REFERENCIAS

- [1] Rius de Riepen M, Castro Acuña M, Wachalowsky R en *Calor y Movimiento*. Fondo de Cultura Económica; 1996. Zotin AI, Lamprecht I. "Aspects of bioenergetics and civilization". Vol. 180; 1989; pp. 207-214.
- [2] Middleton WE en *The History of the Thermometer and Its Uses in Meteorology*. The Johns Hopkins Press; 1966.
- [3] Chang H en *Inventing temperature, measurements and scientific progress*. Oxford: University Press; 2004.

- [4] Lee J, Kotov NA en *Thermometer design at the nanoscale*. Vol. 2, issue 6, Nano Today; 2007; pp. 1-48.
- [5] Yurkin MA, Hoekstra AG en *The discrete dipole approximation: An overview and recent developments*. Vol. 106, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. 2007; p. 558.
- [6] Suljo L, Phillip C, David BI en *Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy*. Vol. 10, Nature Materials; 2011; p. 911.
- [7] Brett WG, Cai T, Hu Z, Kim M, Neogi A en *Light scattering induced giant red-shift in photoluminescence from CdTe quantum dots encapsulated in polyacrylamide gel nanospheres*. Vol. 2, Applied Physics Express; 2009; p. 075001.
- [8] Blanc N, Díaz Sánchez LE, Ramos AY, et. al. en *Element-specific quantitative determination of the local atomic order in CoPt alloy nanoparticles: Experiment and theory*, (2013) Physical Review B. Vol. 87; 2012; p.155412.
- [9] Kelly KL, Coronado E, Zhao LL, Schatz GC en *The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, Shape, and dielectric environment*. Vol. 107, Journal Physical Chemistry B. 2003; p. 668.
- [10] Skoog, DA, West DM, Holler F, Crouch S en *Fundamentals of analytical chemistry*. 8a ed. 2003, by Douglas A. Skoog.
- [11] White AM, Porteous P, Hilsom C en *Applications of photoluminescence excitation spectroscopy to the study of indium gallium phosphide alloys*. Vol. 3, J. Phys. D: Appl. Phys. 1970; p. 1322.
- [12] González Ronquillo AL en *Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas*. Tesis doctoral, Instituto de Física, UNAM; 2008.
- [13] Draine BT, Flatau PJ en *Discrete dipole approximation for scattering calculations*. Vol. 11, J. Opt. Soc. Am. A; 1994; p. 1491.
- [14] Donner JS, Thompson SA, Kreuzer MP, Baffou G, Quidant R en *Mapping intracellular temperature using green fluorescent protein*. Vol. 12, Issue 4, Nano Letters; 2012; pp. 2107-2111.
- [15] Martínez Maestro L, Martín Rodríguez E, Sanz Rodríguez F, Iglesias de la Cruz MC, Juarranz A, Naccache R, Vetrone F, Jaque D, Capobianco JA, García Solé J en *CdSe Quantum Dots for Two-Photon Fluorescence Thermal Imaging*. Vol. 10, issue 12, Nano Letters; 2010; pp. 5109-5115.
- [16] Domingues G, Volz S, Joulain K, Jean-Jacques G en *Heat Transfer between Two Nanoparticles Through near Field Interaction*. Vol. 94, Physical Review Letters; 2005; p. 085901.

-
- [17] Pérez Madrid A, Rubí JM, Lapas LC en *Heat transfer between nanoparticles: Thermal conductance for near-field interactions*. Vol. 77, Physical Review B; 2008; p. 155417.
- [18] Joulain K, Mulet JP, Marquier F, Carminati R, Greffet JJ en *Surface electromagnetic waves thermally excited: Radiative heat transfer, coherence properties and Casimir forces revisited in the near field*, Surface Science Reports 57 (3); 2005; pp. 59-112
- [19] Förster Th en *Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz*. Vol. 6, Annalen der Physik; 1948; p. 55.
- [20] Volokitin AI, Persson BNJ en *Radiative heat transfer between nanostructures*. Vol. 63, Physical Review B; 2001; p. 205404.
- [21] Pérez Madrid A, Claheiros Lapas L, Rubí JM en *Heat exchange between two interacting nanoparticles beyond the fluctuation-dissipation regime*. Vol. 103, Physical Review B; 2009; p. 048301.
- [22] Pierre Olivier C, Laroche M, Volz S, Jean-Jacques G en *Near-field induction heating of metallic nanoparticles due to infrared magnetic dipole contribution*. Vol. 77, Physical Review B; 2008; p. 125402.
- [23] Reyes Contreras D, Camacho López M, Camacho López MA, Camacho López S, Rodríguez Beltrán RI, Mayorga Rojas M en *Influence of the per pulse laser fluence on the optical properties of carbon nanoparticles synthesized by laser ablation of solids in liquids*. Vol. 74, Optics & Laser Technology; 2015; pp. 48-52.

CAPÍTULO 4

TERMODINÁMICA MOLECULAR DE FLUIDOS

Benjamín Ibarra Tandi
Alicia Lucrecia Lira Campos
Jorge López Lemus

INTRODUCCIÓN

El buen entendimiento de propiedades termodinámicas desde el punto de vista macroscópico, a partir de información microscópica, es un trabajo ampliamente discutido y desarrollado en el campo de la física a través de la física estadística y ha conseguido tanto éxito que actualmente encontramos en la literatura trabajos en donde se extienden estas ideas a sistemas complejos tales como geles, coloides, polímeros, proteínas, incluso en economía, por mencionar algunos.

La información relevante, desde la perspectiva microscópica para poder entender el comportamiento de las propiedades macroscópicas termodinámicas, se encuentra contenida en el potencial de interacción molecular entre las moléculas del fluido.

La idea básica es reproducir de manera *efectiva* dichas propiedades termodinámicas a partir de las interacciones entre las moléculas presentes en el sistema. Una interacción *efectiva* puede, con mayor o menor precisión dependiendo de la flexibilidad del modelo a usar, relacionar el número de parámetros libres en el modelo con el tipo de sustancia bajo estudio.

Actualmente existe una gran variedad de información acerca de dichas interacciones, algunas de las cuales son construidas incluso a partir de cálculos de mecánica cuántica. Estos modelos suelen ser complicados y dependen en general de muchos parámetros [1-3], otros son relativamente simples y dependen de pocos. De los más conocidos podemos citar los potenciales de pozo cuadrado o el conocido potencial de Lennard-Jones [4 y 5], así como el potencial de Gay-Berne, el cual depende de las orientaciones de las moléculas [6].

Estos modelos no pretenden describir con detalle las interacciones moleculares, pero sí reproducir de manera efectiva y con cierto grado de aproximación las propiedades termodinámicas de un fluido. De este modo resulta de gran importancia contar con buenas funciones de potencial cuya forma analítica sea lo más sencilla posible, que dependan de pocos parámetros moleculares, que éstos tengan significado físico y que el intervalo de validez de las interacciones sea lo más amplio posible.

DE LO MICROSCÓPICO A LO MACROSCÓPICO

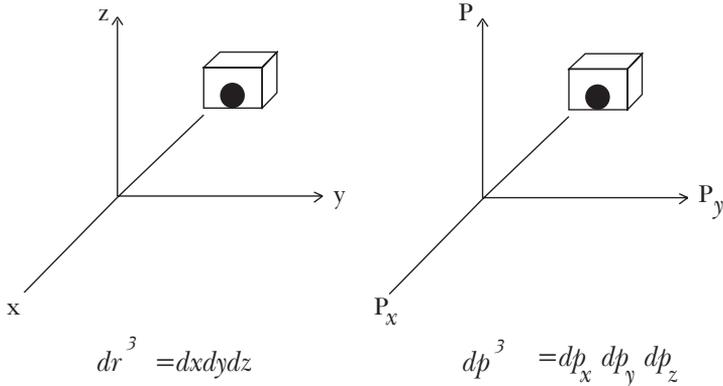
Es sabido que en la naturaleza podemos distinguir dos fases estables de la materia: la *fase sólida* en donde las moléculas se sitúan en posiciones fijas y la *fase fluida* en donde las moléculas tienen cierta libertad de movimiento y además podemos distinguir las fases del gas y del líquido, diferenciándose éstas por una propiedad macroscópica llamada *densidad*, la cual microscópicamente mide el número de moléculas por unidad de volumen presentes en un sistema dado. De este modo, tener pocas moléculas por unidad de volumen nos lleva a hablar de la fase gaseosa, mientras que tener muchas moléculas por unidad de volumen nos lleva a distinguir la fase líquida.

Si consideramos un fluido restringido a un volumen fijo, desde el punto de vista macroscópico podemos medir ciertos atributos termodinámicos tales como la presión y la temperatura, por ejemplo, y si asumimos que el fluido está ya en equilibrio termodinámico, entonces estos atributos macroscópicos no cambiarán con el tiempo. Por otra parte y desde el punto de vista microscópico, el fluido está constituido por moléculas que por simplicidad podemos considerar ahora como esféricas, lo cual en la realidad no necesariamente es así. Si el fluido es estudiado clásicamente, las moléculas que lo constituyen tienen cada una de ellas una posición y una cantidad de movimiento bien definidas.

De esta manera podemos determinar para alguna molécula del fluido, a un tiempo dado, su vector de posición r y su vector de cantidad de movimiento o momento p en espacios tridimensionales separados: uno espacial y otro de momentos, respectivamente.

Como puede observarse en la figura 4.1, el punto que representa a la molécula del fluido ocupa un volumen dr^3 y dp^3 en el sistema de referencia espacial y de momentos.

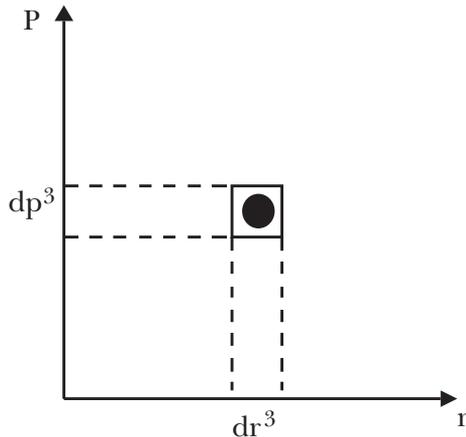
Figura 4.1
Sistema de referencia espacial y de momentos



Una manera de representar estos marcos de referencia de manera compacta, es lo que Huang [7] en su libro de mecánica estadística llama el espacio μ .

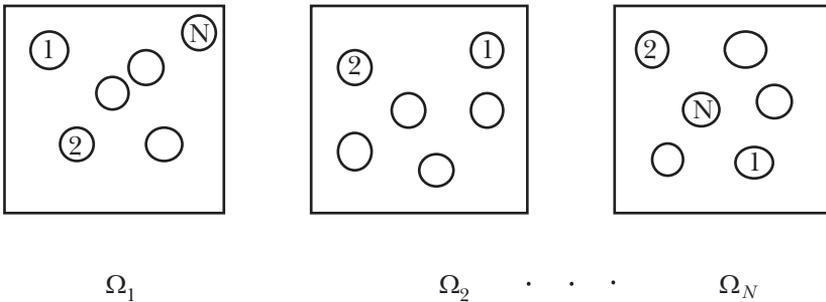
En la figura 4.2, las proyecciones dr^3 y dp^3 representan el volumen 3-dimensional de los marcos de referencia espaciales y de momentos, respectivamente, de modo que el espacio μ representa un marco de referencia 6-dimensional para una molécula del fluido: tres dimensiones espaciales y tres dimensiones de momentos.

Figura 4.2
Las proyecciones dr^3 y dp^3 representan el volumen 3-dimensional de los marcos de referencia espaciales y de momentos, respectivamente



Sin embargo, en el fluido no tenemos una sola molécula, en realidad tenemos del orden de 10^{24} moléculas por mol, por simplicidad, en lo siguiente consideraremos que tenemos N moléculas presentes en el fluido. Ahora bien, al estar el fluido en equilibrio no significa que las posiciones sean fijas como en un sólido. Las moléculas siguen moviéndose de manera aleatoria aún cuando el equilibrio haya sido alcanzado. Pensemos, por ejemplo, que podemos distinguir las moléculas de nuestro fluido, y que de alguna manera tomamos instantáneas del mismo a diferentes tiempos, lo cual nos llevará a tener diferentes configuraciones moleculares del fluido como se muestra en la figura 4.3.

Figura 4.3
Posibles microestados compatibles con algún macroestado de equilibrio



$\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N$, definen lo que en física estadística se conoce como *microestados compatibles* con algún macroestado de equilibrio y representan posibles estados de equilibrio que puede alcanzar el fluido de estudio. Estos microestados se representan en un espacio extendido al que Huang llama μ , en donde un punto en dicho espacio, dp^{3N} y dq^{3N} , representa el volumen $3N$ dimensional de momentos y/o el volumen $3N$ dimensional de las coordenadas generalizadas, respectivamente. Este espacio se define como *espacio fase*.

En otras palabras, cada punto Ω en el espacio fase, representa un posible estado de equilibrio termodinámico de las N -moléculas presentes en el fluido, de ahí que éste sea un espacio $6N$ -dimensional: $3N$ para los momentos y $3N$ para las coordenadas generalizadas. El conjunto de microestados representados en el espacio fase es conocido como un *ensamble de Gibbs*. Cuando la densidad de microestados en el espacio fase es lo suficientemente grande, el ensamble de Gibbs genera una *hipersuperficie de energía*.

Ahora bien, la probabilidad con la que aparezcan ciertos microestados de equilibrio en el ensamble de Gibbs depende de dos factores: los grados de libertad que se elijan para hacer el estudio termodinámico y el hamiltoniano del sistema en donde está contenido el potencial molecular que gobierna las interacciones en el fluido.

Cuando los grados de libertad elegidos son N , V , E , número de moléculas, volumen y energía, se define lo que se conoce en física estadística como *ensamble microcanónico*, en este caso la hipersuperficie de energía que se genera es constante y los microestados aparecen con igual probabilidad. Si suponemos que dicho conjunto de microestados son mutuamente independientes puede mostrarse lo siguiente:

$$S(N, V, E) = k \ln \Omega(N, V, E) \quad (4.1)$$

donde S es la entropía termodinámica del sistema y k es la constante de Boltzmann.

Los grados de libertad N , V , T — número de moléculas, volumen y temperatura definen el *ensamble canónico*. Para este caso la energía ya no es constante y entonces los microestados generan una hipersuperficie de energía donde éstos ya no aparecen con igual probabilidad. Ahora haremos un promedio pesado de los posibles microestados a través de una función de peso ρ , que puede interpretarse como la densidad de probabilidad para que un cierto macroestado de equilibrio pueda ser alcanzado.

Se puede mostrar que los promedios de los microestados compatibles con el macroestado de equilibrio pesados a través de la densidad de probabilidad ρ , obedecen la siguiente relación:

$$S = \langle -k \ln \rho \rangle \quad (4.2)$$

Es en esta ecuación (4.2) donde encontramos el puente, en un primer nivel, entre la parte macroscópica termodinámica y la parte microscópica molecular.

Si construimos la densidad de probabilidad adecuada para el ensamble canónico ρ_c , puede mostrarse a través de la ecuación (4.2) y de las ecuaciones TS estudiadas en termodinámica que:

$$F(N, V, T) = -kT \ln Z_c(N, V, T) \quad (4.3)$$

donde F es la energía libre de Helmholtz y Z_c es lo que se conoce en la literatura como la función de partición canónica, la cual a su vez está dada por:

$$Z_c(N, V, T) = \frac{1}{h^{3N}} \int dq^{3N} dp^{3N} e^{-\beta H(q, p)} \quad (4.4)$$

donde $\beta = 1/kT$, h es la constante de Planck y $H(q, p)$ es el hamiltoniano del fluido en donde está contenida la energía potencial que gobierna las interacciones moleculares presentes en el fluido. De modo que la ecuación (4.3) representa una relación entre la parte macroscópica –lado derecho de la ecuación– y la parte microscópica –lado izquierdo de la ecuación–, cuando el ensamble es el NVT .

El término $e^{-\beta H(q, p)}$, que aparece en la ecuación (4.4), es conocido como el factor de Boltzmann, es una medida del peso estadístico con que hacemos los promedios de los microestados.

Cuando trabajamos en un *ensamble macrocanónico*, los grados de libertad son el potencial químico, el volumen y la temperatura (μ, V, T). Para este caso de nuevo se puede mostrar a través de (4.2) y construyendo la densidad de probabilidad adecuada ρ_{MC} , que:

$$\phi(\mu, V, T) = -kT \ln Z_{MC}(\mu, V, T) \quad (4.5)$$

donde ϕ representa al gran potencial y Z_{MC} es la función de partición macrocanónica, la cual está dada por:

$$Z_{MC}(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int dq^{3N} dp^{3N} e^{-\beta\{H(q, p) - \mu N\}} \quad (4.6)$$

donde N es el número de moléculas y μ es el potencial químico. Nótese que la sumatoria se extiende hasta infinito en el número de moléculas, pues el ensamble macrocanónico representa una sistema abierto en donde entran y salen moléculas del volumen V a una cierta temperatura T . Sin embargo, en el equilibrio, el número de moléculas oscila alrededor de un promedio.

Finalmente, para el *ensamble isotérmico-isobárico*, las variables termodinámicas que se mantienen fijas son el número de moléculas N , la presión P y la temperatura T . Para este caso la conexión entre la parte microscópica y la macroscópica está dada por:

$$G(N, P, T) = -kT \ln \Xi(N, P, T) \quad (4.7)$$

donde G es la energía libre de Gibbs y $\Xi(N, P, T)$ es la función de partición isotérmica–isobárica, la cual está dada a su vez por:

$$\Xi(N, P, T) = \frac{1}{h^{3N}} \int dq^{3N} dp^{3N} e^{-\beta\{H(p, q) - PV\}} \quad (4.8)$$

Es importante hacer varias anotaciones de lo discutido hasta ahora. Como puede observarse el factor de Boltzmann, en donde en el fondo está incluida la densidad de probabilidad, varía de ensamble a ensamble como debe ser, pues las condiciones bajo las cuales se hace el experimento son diferentes y, por tanto, la hipersuperficie generada en el espacio-fase correspondiente debe cambiar.

También es importante tener claro que los promedios pesados, de los cuales hemos hablado hasta ahora, son promedios estadísticos. Lo que hacemos es muestrear el espacio fase de los posibles microestados compatibles con el macroestado de equilibrio, sin embargo, también podemos considerar hacer promedios temporales, es decir, podemos estudiar la dinámica que obedece el microestado de equilibrio en el espacio-fase a través de las ecuaciones de Hamilton. Ambos promedios son perfectamente válidos y deben dar los mismos resultados cuando se calculen las propiedades termodinámicas. Esta aseveración fue introducida en 1871 por Boltzmann y está contenida en uno de los pilares de la física estadística conocido como la *hipótesis ergódica*: “Para un sistema termodinámico dado, los promedios estadísticos y temporales hechos sobre los microestados de equilibrio deben ser iguales si durante la evolución temporal la trayectoria en el espacio-fase que describe el microestado pasa a través de cada punto de la hipersuperficie de energía un número igual de veces”. El término h^{3N} que es incluido en las funciones de partición puede leerse físicamente como el volumen mínimo que puede ocupar un microestado en el espacio fase.

Como se observa, el puente entre la parte macroscópica y la parte microscópica en el cálculo de propiedades termodinámicas, se establece a través de las funciones de partición y es en estas últimas donde está contenida la energía potencial entre las moléculas del fluido. En la tabla 4.1 se muestra de modo resumido las conexiones de lo microscópico a lo macroscópico para los diferentes ensambles definidos en física estadística.

Vemos que para calcular las propiedades termodinámicas macroscópicas requerimos del potencial molecular como información fundamental. En la siguiente sección estudiaremos los fundamentos físicos y la determinación del potencial intermolecular.

Tabla 4.1
Ensambls, grados de libertad, funciones de partición y conexiones
microscópicas-macroscópicas

<i>Ensamble</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Función de partición</i>	<i>Conexión micro-macro</i>
Microcanónico	NVE	---	$S(N, V, E) = k \ln \Omega(N, V, E)$
Canónico	NVT	$\frac{1}{h^{3N}} \int dq^{3N} dp^{3N} e^{-\beta H(p, q)}$	$F(N, V, T) = -kT \ln Z_c(N, V, T)$
Gran Canónico Macrocanónico	μVT	$\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int dq^{3N} dp^{3N} e^{-\beta[H(p, q) - \mu N]}$	$\phi(\mu, V, T) = -kT \ln Z_{MC}(\mu, V, T)$
Isotérmico- Isobárico	NPT	$\frac{1}{h^{3N}} \int dq^{3N} dp^{3N} e^{-\beta[H(p, q) - PV]}$	$G(N, P, T) = kT \ln \Xi(N, P, T)$

EL POTENCIAL INTERMOLECULAR Y SU DETERMINACIÓN

Para entender el concepto de fuerzas moleculares debemos remontarnos al año de 1873 cuando J. D. van der Waals modificó la ecuación de estado para un gas ideal, $PV = NkT$, y tomó en cuenta tanto el efecto de las fuerzas atractivas como el volumen que ocupan las moléculas del gas. Van der Waals dedujo en su famosa tesis la ecuación de estado para un gas imperfecto, en la cual consideró que las moléculas no son simplemente partículas puntuales sino que tienen cierto volumen y además se atraen unas con otras. La ecuación de Van der Waals está dada por:

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - b) = NkT \quad (4.9)$$

donde P y \bar{V} son la presión y el volumen molar del gas respectivamente, T es la temperatura, k la constante de Boltzmann, N el número de moléculas en el gas. Los términos a y b son constantes llamadas “de Van der Waals”, las cuales por primera vez proveen información cuantitativa acerca de las fuerzas entre moléculas. La constante a está relacionada con las fuerzas de atracción entre las moléculas, y la constante b con su volumen efectivo. Cualitativamente la ecuación de Van der Waals considera estos efectos en la ecuación del gas ideal a través de las siguientes consideraciones:

- i. La ecuación del gas puede corregirse considerando que las moléculas tienen un diámetro finito, lo cual reduce el volumen por mol, \bar{V} , a un volumen molar “libre” más pequeño, $\bar{V}_{lib} = \bar{V} - b$, donde b depende del tamaño de las moléculas al ser justamente el factor de corrección para el volumen; y
- ii. La atracción entre las moléculas puede tomarse en cuenta reduciendo la presión del gas ideal, P_{id} , a una presión más pequeña, $P = P_{id} - \frac{a}{V^2}$, donde $\frac{a}{V^2}$ es un factor de corrección que toma en cuenta a las atracciones intermoleculares.

Cuando una molécula se halla cerca de otra, su comportamiento es influenciado por fuerzas de atracción y repulsión. Si no existieran las fuerzas atractivas, los gases no condensarían para formar líquidos y en ausencia de fuerzas repulsivas, la materia condensada no mostrará resistencia a comprimirse.

El concepto de mayor interés para representar la fuerza entre dos moléculas es el potencial intermolecular. Consideremos el caso más simple en el cual dos átomos, α y β , están constituidos por un núcleo cargado positivamente, que a su vez está rodeado por una nube de electrones esféricamente simétrica. Cuando los átomos están separados una distancia grande, infinita digamos, no existe interacción entre ellos, de manera que la energía total es simplemente la suma de las energías individuales de los átomos. Cuando los átomos están separados una distancia finita r , la interacción entre ellos provee de una contribución extra u a la energía total:

$$E_{tot} = E_{\alpha} + E_{\beta} + u \quad (4.10)$$

En el caso más simple, cuando las moléculas son esféricas, esta contribución extra a la energía depende únicamente de la separación entre los dos átomos, de manera que:

$$u(r) = E_{tot}(r) - E_{\alpha} - E_{\beta} = E_{tot}(r) - E_{tot}(\infty) \quad (4.11)$$

Por tanto, el potencial intermolecular por pares describe la diferencia de energías entre dos átomos separados una distancia r , respecto de cuando la separación es infinita. Esta energía es igual al trabajo hecho para traer a los dos átomos desde una separación infinita hasta una separación r , y está dada por:

$$u(r) = \int_r^{\infty} F(r) dr \quad (4.12)$$

o equivalentemente:

$$F(r) = -\frac{du}{dr} \quad (4.13)$$

donde $F(r)$ es la fuerza que actúa entre los dos átomos a una separación r . Por convención la fuerza es positiva cuando es repulsiva; negativa cuando es atractiva.

En el caso más general, cuando las moléculas carecen de simetría esférica la interacción molecular no sólo dependerá de la separación intermolecular entre ellas, sino de sus orientaciones relativas. Como se sabe, podemos clasificar a las fuerzas que actúan entre partículas en cuatro categorías: gravitacionales, electromagnéticas, fuerzas nucleares fuertes y fuerzas nucleares débiles.

Las fuerzas nucleares fuertes son las responsables de mantener a los neutrones y a los protones dentro del núcleo, y el intervalo en el cual son significativas es del orden de 10^{-4} nm. Por su parte, las fuerzas nucleares débiles son las responsables de la desintegración de tipo beta, en la cual un neutrón se convierte en un protón. Éstas se manifiestan a distancias del orden de 10^{-9} nm y su intensidad es 10^{-14} veces menor que la interacción nuclear fuerte, por ello este tipo de fuerza también es considerada de corto alcance y su contribución a las fuerzas intermoleculares es despreciable. Por el contrario, la fuerza gravitacional es de largo alcance y debería ser una fuente de atracción intermolecular. Sin embargo, se puede mostrar que la energía potencial gravitacional de dos átomos de argón a una separación de 0.4 nm es de aproximadamente $7 \times 10^{-52} J$, cuyo valor es treinta órdenes de magnitud más pequeño que las fuerzas intermoleculares. Así, las fuerzas moleculares deben tener un origen electromagnético.

Si aceptamos que las fuerzas intermoleculares tienen este origen, la fuente de la interacción es debida entonces a las partículas cargadas, electrones y protones, los cuales constituyen al átomo o molécula. Cualitativamente, el origen de las fuerzas repulsivas para el corto alcance es simple de explicar. Cuando las nubes electrónicas de dos moléculas se aproximan una con otra lo suficiente, la energía de traslape es separada en dos contribuciones: la electrostática y la de intercambio. La parte electrostática aparece al considerar la interacción de Coulomb entre cargas. Cuando las moléculas se aproximan una a otra lo suficiente, éstas se traslapan de manera que cuando ello ocurre la densidad de electrones se reduce debido a la repulsión interelectrónica en esta región, y entonces los núcleos cargados positivamente quedan desprotegidos y aparece la fuerza repulsiva entre los átomos.

La contribución de intercambio es de origen cuántico, y aparece debido a que los electrones deben obedecer el principio de exclusión de Pauli, cuando dos nubes electrónicas se traslapan, electrones con espines paralelos deben eludirse uno con otro, y para lograrlo distorsionan sus movimientos de manera que ellos migran a orbitales de energía mayores, dando como resultado la repulsión entre

las moléculas. Esta contribución generalmente es mayor que la energía electrostática, excepto para distancias muy cortas en donde la repulsión entre los núcleos usualmente dominará.

Las fuerzas atractivas de largo alcance tienen tres posibles contribuciones, dependiendo de la naturaleza de la interacción entre las moléculas: contribuciones electrostáticas, de inducción y de dispersión. De estas contribuciones sólo una está presente en todas las interacciones moleculares: la fuerza de dispersión de London.¹

Contribución electrostática. Las fuerzas debidas a cargas puntuales son las más fáciles de interpretar de todas las fuerzas electrostáticas y las más sencillas de describir. Si consideramos dos cargas eléctricamente puntuales de magnitudes q_i y q_j respectivamente, separadas entre sí por una distancia r en el vacío, la fuerza ejercida una sobre otra viene dada por la relación de Coulomb:

$$F = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (4.14)$$

La cual una vez que se integra para obtener el potencial intermolecular, adquiere la forma:

$$u_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4.15)$$

donde z_i y z_j son las cargas iónicas, $e = 1.60218 \times 10^{-19}C$ es la carga del electrón, y ϵ_0 es la permitividad dieléctrica en el vacío cuyo valor está dado por $\epsilon = 8.85419 \times 10^{-12} C^2 J^{-1} m^{-1}$.

Las fuerzas electrostáticas pueden aparecer incluso para partículas que no tienen una carga eléctrica neta. Por ejemplo, si consideramos una partícula con dos cargas de la misma magnitud y signo opuesto situadas a una distancia d entre sí, esta partícula tiene un *momento dipolar* permanente definido por:

$$\mu = ed \quad (4.16)$$

¹ Es importante remarcar que no todas las interacciones de dispersión son de London, ésta sólo es debida a la interacción dipolo-dipolo.

Las moléculas asimétricas poseen dipolos permanentes como consecuencia de la asimetría de la distribución de las cargas electrónicas en torno a los núcleos cargados positivamente. Las moléculas con simetría esférica, como el átomo de argón o la molécula de metano, tienen momento dipolar nulo. Si suponemos tener dos dipolos permanentes puntuales i y j , la energía potencial se obtiene considerando que las fuerzas de Coulomb entre las cuatro cargas dependen de la distancia entre los centros de los dipolos y de su orientación relativa. Para algún valor de la separación intermolecular, existirán orientaciones relativas de la molécula en donde la energía potencial es un máximo, $u_{ij, \max}$, o un mínimo, $u_{ij, \min}$. Algunas veces es útil usar funciones de potencial efectivo, simétricamente esféricas definidas por:

$$u_{ij} = \frac{\iint u_{ij} e^{-u_{ij}/kT} d\omega_i d\omega_j}{\iint e^{-u_{ij}/kT} d\omega_i d\omega_j} \quad (4.17)$$

donde $dw = \sin\theta \, d\theta \, d\phi$ y los ángulos θ y ϕ sirven para definir las orientaciones de la molécula respecto de algún sistema de referencia y de las moléculas mismas, de manera que si fijamos r_{ij} podemos promediar u_{ij} sobre todos los ángulos. En este proceso, el factor de peso de Boltzmann, $e^{-u_{ij}/kT}$, es incluido para tomar en cuenta el hecho de que estadísticamente todas las moléculas permanecen más tiempo en aquellas orientaciones para las cuales la energía es pequeña.

Para separaciones pequeñas o bajas temperaturas, en donde $u_{ij, \max} - u_{ij, \min} \gg kT$, las moléculas oscilan de manera que su orientación de mínima energía es tal que u_{ij} es casi igual a $u_{ij, \min}$. Para separaciones de mayor grado, en donde $u_{ij, \max} - u_{ij, \min} \ll kT$, el factor de peso de Boltzmann puede ser desarrollado en potencias de $1/kT$ y entonces obtenemos la expresión de Keesom [8]:

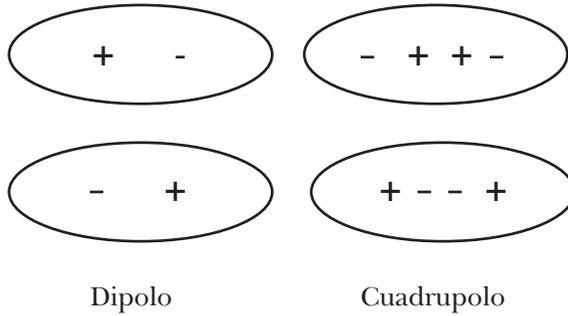
$$u_{ij} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 kT r^6} + \dots \quad (4.18)$$

que representa la expresión para el potencial molecular entre dos dipolos puntuales. Además de los momentos dipolares, las moléculas pueden tener momentos cuadrupolares debido a la concentración de carga eléctrica en cuatro puntos separados de la molécula.

La diferencia entre una molécula que tiene momento dipolar y otra que tiene momento cuadrupolar lineal se muestra en la figura 4.4.

Por ejemplo, el dióxido de carbono, una molécula lineal, no tiene momento dipolar, pero su momento cuadrupolar es lo bastante grande para hacer que sus

Figura 4.4
Momento dipolar y cuadrupolar (esquema)



propiedades termodinámicas sean distintas de las de otras moléculas no polares, de tamaño y peso molecular similar. En el caso más simple de una molécula lineal, el momento cuadrupolar Q se define como la suma de los segundos momentos de las cargas:

$$Q = \sum_i e_i d_i^2 \quad (4.19)$$

donde las cargas e están alineadas y situadas en puntos a distancia d de un origen arbitrario.

La energía potencial entre un dipolo y un cuadrupolo, o entre un cuadrupolo y otro cuadrupolo, es una función de la separación y los ángulos de orientación mutua. El potencial molecular medio se obtiene al promediar, en el sentido mencionado antes, sobre las orientaciones y asignar a cada una de ellas un peso correspondiente a su factor de Boltzmann [9]. Después de llevar a cabo dicho desarrollo en potencias de $1/kT$ se obtiene:

- i. Para la interacción dipolo i - cuadrupolo j , puntuales:

$$u_{ij} = -\frac{\mu_i^2 Q_j^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^8} + \dots \quad (4.20)$$

- ii. Para la interacción cuadrupolo i - cuadrupolo j , puntuales:

$$u_{ij} = -\frac{7}{40} \frac{Q_i^2 Q_j^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^{10}} + \dots \quad (4.21)$$

A distancias grandes los momentos cuadrupolares tiene un efecto en las propiedades termodinámicas menor a los momentos dipolares y el efecto de multipolos de orden superior suele ser despreciable, a distancias pequeñas ya no es válido este argumento pues los multipolos ya no son puntuales.

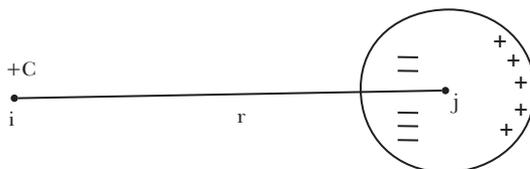
Contribuciones de inducción. Si consideramos la interacción entre una molécula con dipolo permanente y una molécula la cual es no polar, el campo eléctrico de la molécula polar distorsiona la distribución de carga electrónica de la no polar, produciendo en ésta un momento dipolar inducido. Este dipolo inducido entonces interactúa con el dipolo permanente para producir una fuerza atractiva. Para campos no muy intensos, el momento dipolar inducido $\vec{\mu}_i$ es proporcional a la intensidad del campo \vec{E} :

$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E} \quad (4.22)$$

donde el factor de proporcionalidad α es una propiedad fundamental de la sustancia denominada *polarizabilidad*.² Ésta indica la facilidad con que se desplazan los electrones de una molécula bajo un campo eléctrico y puede calcularse de varias maneras, fundamentalmente a partir de propiedades dieléctricas y de datos de índice de refracción.

Figura 4.5

Interacción de una carga i con el dipolo inducido de una molécula neutra j



Cuando una partícula cargada, positivamente, por ejemplo, interactúa con una molécula neutra, la partícula cargada i induce en la molécula neutra j un momento dipolar, como lo muestra la figura 4.5.

Si la polarizabilidad de la molécula j es α_j , el momento dipolar inducido en la molécula j está dado por $C_i \alpha_j / r^2$, y la energía de interacción entre la carga y el momento inducido es [10]:

² En general α es anisotrópica, es decir, depende de la orientación de la molécula, de manera que $\vec{\mu}_i$ y \vec{E} están en diferentes direcciones, y entonces aparece una torca sobre la molécula. Para átomos esféricos, α es isotrópico.

$$u_{ij} = -\frac{1}{2} \frac{C_i \alpha_j}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^4} \quad (4.23)$$

Análogamente, cuando una molécula no polar i está situada en el campo eléctrico originado por la presencia de una molécula polar próxima j , la fuerza ejercida entre el dipolo permanente y el dipolo inducido es siempre atractiva.

Debye calculó por primera vez esta energía potencial, la cual después de ser promediada sobre los ángulos, como ya se describió antes, está dada por [11]:

$$u_{ij} = -\frac{(\alpha_i \mu_j^2 + \alpha_j \mu_i^2)}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (4.24)$$

Un momento cuadrupolar permanente también puede originar un campo eléctrico. En este caso, la energía potencial de inducción entre un cuadrupolo j y una molécula no polar i es también atractiva y está dada por [11]:

$$u_{ij} = -\frac{3(\alpha_i Q_j^2 + \alpha_j Q_i^2)}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r^8} \quad (4.25)$$

Para moléculas con momento dipolar permanente, la energía potencial debida a la inducción suele ser pequeña comparada con la energía potencial causada por los dipolos permanentes. Análogamente, para moléculas con momento cuadrupolar permanente, la energía de inducción suele ser menor a las interacciones cuadrupolo-cuadrupolo.

Contribuciones de dispersión. El concepto de polaridad se conoce desde hace mucho tiempo, pero hasta aproximadamente 1930 no se había encontrado una explicación adecuada para las fuerzas que actúan entre moléculas no polares. Resultaba muy desconcertante, por ejemplo, que una molécula no polar como el argón presentase grandes desviaciones de las leyes de los gases ideales a presiones moderadas. London demostró que las moléculas denominadas no polares sólo eran, de hecho, no polares cuando se les examinaba durante un cierto periodo de tiempo, pues aunque este tipo de moléculas no poseen un momento dipolar permanente, sus electrones están en continuo movimiento, de manera que su densidad de electrones oscila continuamente en el tiempo y espacio; entonces en un instante dado la molécula producirá un dipolo eléctrico instantáneo, el cual ac-

tuará según lo haga la densidad de electrones. Este dipolo entonces inducirá otro dipolo instantáneo sobre una segunda molécula, y producirá de este modo una energía atractiva entre ellas llamada “energía de dispersión”. En otras palabras, la energía de dispersión es el resultado de la correlación entre las fluctuaciones de la densidad de electrones entre dos moléculas. En el caso de interacciones entre dos moléculas no polares, ésta es la única contribución a la energía de largo alcance.

London demostró, utilizando mecánica cuántica e introduciendo algunas hipótesis simplificadoras, que la energía potencial entre dos moléculas simples con simetría esférica, i y j , a distancias grandes puede expresarse como:

$$u_{ij} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \left(\frac{h\nu_{0i} h\nu_{0j}}{h\nu_{0i} + h\nu_{0j}} \right) \quad (4.26)$$

donde h es la constante de Planck y ν_0 es la frecuencia electrónica característica de una molécula en su estado fundamental.

Esta frecuencia está relacionada con la variación del índice de refracción n , y con la frecuencia de la luz ν según:

$$n - 1 = \frac{c}{\nu_0^2 - \nu^2} \quad (4.27)$$

donde c es una constante. A esta relación entre el índice de refracción y la frecuencia característica se debe la denominación de *fuerzas de dispersión*, dada a las fuerzas atractivas entre moléculas no polares.

Para una molécula i , el producto $h\nu_0$ es aproximadamente proporcional al primer potencial de ionización I_i . Por consiguiente podemos escribir la energía potencial entre dos moléculas simples, en el sentido mencionado antes, como:

$$u_{ij} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \left(\frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \right) \quad (4.28)$$

Si las moléculas i y j son de la misma especie, esta ecuación se simplifica a:

$$u_{ij} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_i^2 I_i}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (4.29)$$

Es importante hacer notar que en esta ecuación influyen más las polarizabilidades que los potenciales de ionización, pues para una molécula típica α es aproximadamente proporcional al número de electrones, mientras que I no cambia mucho de una molécula a otra. También resulta importante remarcar que la expresión de London no es válida para distancias pequeñas cuando las nubes de carga electrónica se traslapan y las fuerzas entre las moléculas son repulsivas en lugar de atractivas.

Las fuerzas repulsivas entre moléculas no polares no se conocen tan bien como las fuerzas atractivas a distancias grandes. Las consideraciones teóricas indican que el potencial repulsivo debe ser una función exponencial de la distancia intermolecular, pero es más conveniente representar el potencial repulsivo como una potencia inversa del tipo [12]:

$$u = \frac{A}{r^\eta} \quad (4.30)$$

donde A es una constante positiva y η es un número que suele adoptar valores comprendidos entre 8 y 16.

Para tener en cuenta las fuerzas tanto repulsivas como atractivas entre moléculas no polares, se suele suponer que la energía potencial total o potencial intermolecular es la suma de los dos potenciales por separado [13]:

$$u_{total} = u_{repulsiva} + u_{atractiva} = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \quad (4.31)$$

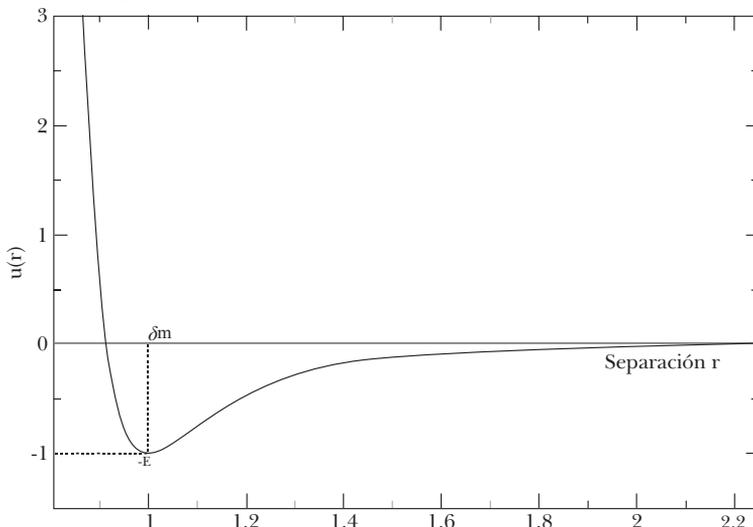
donde B se calcula separadamente para cada una de las contribuciones debidas a los efectos dipolares inducidos y de dispersión, y m al igual que n es una constante positiva tal que $n > m$. Como puede verse a través de este desarrollo e incluso desde el trabajo original de Van der Waals, la forma general de la energía potencial intermolecular para átomos simétricamente esféricos sugiere que debe existir una fuerza repulsiva a distancias cortas y una fuerza atractiva a distancias grandes. En términos de la energía potencial $u(r)$, este comportamiento corresponde a energías positivas a pequeñas separaciones y energías negativas a distancias grandes. Las dos regiones extremas se unen a través de una función que tiene un mínimo negativo, como se muestra en la figura 4.6.

Los parámetros que usualmente caracterizan al potencial molecular son la separación a la cual la energía potencial es cero σ , la separación a la cual la energía adquiere su valor mínimo δm , y la energía mínima $-\epsilon$, la cual es conocida también como *profundidad del potencial*.

EL PROBLEMA DE LA TERMODINÁMICA MOLECULAR DE FLUIDOS

Como ya hemos mencionado desde la introducción, uno de los principales problemas en la teoría de fluidos ha sido expresar de manera adecuada las propiedades termodinámicas a partir de información microscópica. Un camino para lograrlo

Figura 4.6
Energía potencial intermolecular binaria (esquema)



es usar el concepto de potenciales *efectivos*: construir un potencial intermolecular cuya forma analítica sea lo más simple posible y el cual reproduzca de manera efectiva una gran cantidad de propiedades termodinámicas para un conjunto grande de sustancias, es decir, tener un potencial molecular capaz de imitar al potencial real, el cual debe estar presente cuando medimos alguna propiedad de interés. La concordancia entre las predicciones del potencial efectivo y los datos experimentales constituyen evidencia de que la función analítica propuesta para la energía potencial molecular es la adecuada.

Si consideramos que la propiedad que interesa medir es la presión, por ejemplo, y que el potencial efectivo de interacción $u_{ef}(r)$ es capaz de reproducir P en algún estado termodinámico a cierta densidad ρ y cierta temperatura T , entonces dicha concordancia mencionada antes puede expresarse como:

$$P_{ef}(\rho, T, [u_{ef}(r)]) = P(\rho, T, [u^{(2)}, u^{(3)}]) \quad (4.32)$$

donde $u = [u^{(2)} + u^{(3)}, \dots]$ representa al potencial de interacción real, en el cual están presentes la fuerza entre dos, tres o más cuerpos y se exige que esta igualdad se cumpla sobre un conjunto de estados (ρ, T) .

El potencial efectivo provee una simplificación al problema original propuesto en donde está presente la interacción real. Primero, u_{ef} se considera como un potencial binario, el cual incorpora indirectamente los términos de muchos cuerpos $u^{(3)}, u^{(4)}, \dots$, que posiblemente estén presentes en el potencial real; y segundo, u_{ef} es considerado simétricamente esférico aun cuando la interacción real dependa de las orientaciones intermoleculares [14-16]. Se puede mostrar en general que el potencial efectivo depende del estado termodinámico (ρ, T) , incluso en ausencia de fuerzas debido a muchos cuerpos [17-20], y que éste también dependerá de la propiedad medida, es decir, existe un $u_{ef}(r)$ particular para cada propiedad termodinámica elegida.

Para gases diluidos la ecuación (4.32) se escribe en una forma más explícita; para densidades pequeñas, $P(\rho, T)$, admite una expansión virial la cual, cuando se trunca a primer orden, traduce la igualdad (4.32) a nivel de los segundos coeficientes viriales:

$$B_{ef}(T, [u_{ef}(r)]) = B(T, [u(r), \Omega]) \quad (4.33)$$

Cuando se conoce el lado derecho de esta ecuación, su solución para diferentes estados termodinámicos puede hallarse por medio de algún análisis de regresión, de manera que el potencial efectivo puede ser determinado.

Existen dos fuentes principales a través de las cuales podemos conocer el lado derecho de (4.32) o (4.33). La primera fuente proviene de cuando el sistema de interés se modela con funciones $u^{(2)}, u^{(3)}$, etc. conocidas. Si éste es el caso, la función $u_{ef}(r)$ se identifica en términos de los potenciales originales $u^{(2)}, u^{(3)}$, en principio obtenidos a partir de cálculos de mecánica cuántica y que usualmente involucran promedios de algunas de estas funciones junto con aproximaciones convenientes [14-16]. Una variante de esta aproximación es calcular las propiedades del sistema de interés a través de un conjunto de puntos termodinámicos utilizando simulaciones computacionales para calcular numéricamente $P = P_{num}$ o $B = B_{num}$. Una segunda fuente surge cuando el sistema de interés es una sustancia real y no todas las energías $u^{(2)}, u^{(3)}$, son conocidas con precisión. En tal caso $P = P_{exp}$ o $B = B_{exp}$ son determinadas experimentalmente sobre algunos estados seleccionados [21].

En este último caso, las ecuaciones (4.32) y (4.33) se resuelven al considerar el error experimental en el lado derecho de dichas ecuaciones. Para ello se minimiza la desviación cuadrática media $(P_{ef} - P_{exp})^2$ sobre los puntos termodinámicos

considerados. Una vez que las propiedades de interés se determinan a través de cualquiera de los caminos mencionados, las ecuaciones se resuelven iterativamente para $u_{ef}(r)$, obteniendo valores numéricos para los parámetros moleculares ε y δ . Este camino es ampliamente utilizado en termodinámica molecular para obtener potenciales efectivos. La mayoría de las propiedades termodinámicas usadas son datos PVT o propiedades de transporte a bajas densidades (específicamente el segundo coeficiente virial y los coeficientes de viscosidad a presión cero), datos de puntos críticos (P_c , ρ_c , T_c) y datos de equilibrio líquido-vapor (densidades ortobáricas, $\rho_\sigma - T$, y presiones de vapor, $\rho_\sigma - T$).

Se ha encontrado que si elegimos algún potencial efectivo parametrizado, $u_{ef}(r, \varepsilon, \delta)$ y un conjunto limitado de estados termodinámicos, la solución de $P_{ef}(\rho, T) - P(\rho, T)$ está lejos de ser única, pues la dispersión de los datos experimentales en general dará una combinación de ε y δ para un fluido efectivo estable tal que $P_{ef} - P_{exp}$ sea menor al error experimental [22]. Por tanto, el objetivo es encontrar un sistema efectivo simple que mapee el sistema de interés. La solución requerida para la ecuación (4.32) requiere que ε y δ sean constantes o mostrar pequeñas y suaves variaciones con ρ y T .

Algunos potenciales modelos que se usan como efectivos son los siguientes:

- **Esferas duras.** Imita la repulsión a cortas distancias mediante un escalón infinito situado a la separación σ . Es equivalente al potencial entre esferas rígidas impenetrables de diámetro σ :

$$u_{HS}(r; \sigma) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ 0 & \text{si } \sigma \leq r \end{cases} \quad (4.34)$$

- **Esferas repulsivas suaves.** Es un potencial repulsivo con una energía ε y distancia σ características, que decae como una potencia inversa de la separación entre las moléculas:

$$u_{RS}(r; \varepsilon, \sigma, n) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n, \quad n < 3 \quad (4.35)$$

Estos modelos carecen de fuerzas atractivas y no presentan coexistencia de fases líquido-vapor. Los siguientes modelos sí poseen tal coexistencia.

- **Potencial de pozo cuadrado (SW).** Consiste en una esfera dura cubierta por un escalón atractivo finito que llega hasta una distancia $\lambda\sigma$:

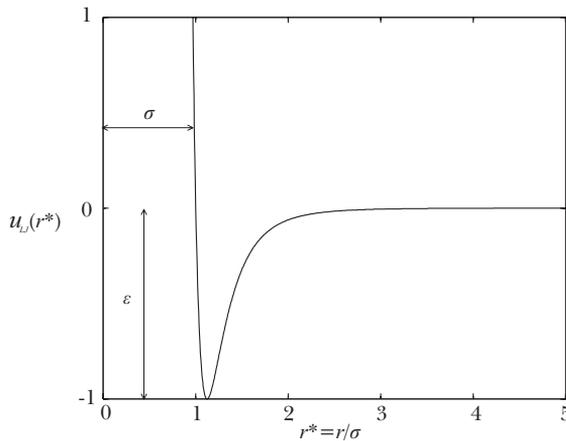
$$u_{SW}(r; \varepsilon, \sigma, \lambda) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ -\varepsilon & \text{si } \sigma \leq r < \lambda\sigma \\ 0 & \text{si } \lambda\sigma \leq r \end{cases} \quad (4.36)$$

- **Potencial de Born-Mayer** (*BM* o *Exp -6*). Es más realista que el pozo cuadrado, pues incluye una repulsión suave y la forma correcta de las fuerzas de dispersión de tipo dipolo-dipolo:

$$u_{BM}(r; A, B, C) = Ae^{-(r/B)} - \frac{C}{r^6} \quad (4.37)$$

- **Potencial de Lennard-Jones** (*LJ*). El más popular de los potenciales modelos realistas utiliza una potencia inversa de r para representar el término repulsivo que actúa a pequeñas distancias (el resultado del traslape de los orbitales electrónicos, obedeciendo al principio de exclusión de Pauli), también incluye las fuerzas de dispersión dipolo-dipolo. Este potencial fue propuesto en 1924 por John Lennard-Jones. Las fuerzas de dispersión o atractivas se describen electrostáticamente y pueden ser de tres formas distintas: de Keesom, debidas a la interacción entre dipolos permanentes; de Debye, que se deben a la inducción de un momento dipolar por uno permanente; y de London, que ocurre por

Figura 4.7
Potencial de Lennard-Jones: a distancias cortas el efecto repulsivo es dominante. A distancias grandes la atracción es importante respecto de la repulsión



inducción mutua de dipolos instantáneos. La consecuencia de esta lucha entre las fuerzas atractivas y repulsivas da lugar a estados de equilibrio que suelen estar descritos por las ecuaciones de estado, tales como la de Van der Waals [11]. El potencial de Lennard-Jones es comúnmente usado para modelar las fuerzas de Van der Waals [11] (ver figura 4.7). Este potencial se expresa como:

$$u_{LJ}(r; \varepsilon, \sigma) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4.38)$$

- **Potencial de Kihara** [11]. Es una modificación del potencial de Lennard-Jones que incorpora un nódulo duro impenetrable, de diámetro a . Esto se consigue reemplazando $\sigma \rightarrow \sigma - a$ y $r \rightarrow r - a$ en el potencial del (LJ), es decir:

$$u_{Kih}(r; \varepsilon, \sigma, a) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma - a}{r - a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma - a}{r - a} \right)^6 \right] \quad (4.39)$$

Es importante mencionar que aun cuando la forma del potencial efectivo sea la adecuada, para calcular propiedades termodinámicas en las fases densas se necesita conocer los potenciales de tres y más cuerpos, de los cuales se conoce poco. El término del que mayor información se dispone es el potencial ternario dipolo-dipolo-dipolo descrito por Axilrod, Teller y Muto (ATM) [23 y 24]:

$$u_{DDD}(r_{ij}, r_{jk}, r_{ki}) = \frac{C_9}{r_{ij}^3 r_{jk}^3 r_{ki}^3} (1 + 3 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k) \quad (4.40)$$

donde, si suponemos que las moléculas están dispuestas en una configuración triangular, r_{ij} son los lados y θ_i, θ_j y θ_k son los ángulos internos del triángulo, el coeficiente C_9 depende de las intensidades del oscilador dipolar.

- **Potencial de Morse**. Este potencial se escribe en términos de un parámetro de ajuste β , que permite modificar el ancho del pozo atractivo. El potencial original de Morse se escribe como:

$$U_M = D [e^{-2a(r-r')} - e^{-a(r-r')}] \quad (4.41)$$

donde r' es la distancia de equilibrio para la cual el potencial alcanza su valor mínimo $U_M = D$, siendo a el parámetro constante que modula el ancho del pozo atractivo. Si identificamos $r^* = r/\sigma$ con $\sigma = r' - \ln(2)$ y consideramos $\beta = ar' - \ln(2)$ en la ecuación (4.41) se puede derivar la expresión para la función de Morse en unidades reducidas:

$$U_M^* = 4 [e^{-2\beta(r^* - 1)} - e^{-\beta(r^* - 1)}] \quad (4.42)$$

Las capacidades predictivas de este potencial se han estudiado tanto en fluidos homogéneos como en no homogéneos [25 y 26]. Esta misma función ha sido ampliamente utilizada para varios propósitos, tales como los cúmulos de átomos (clusters) [27] y mecanismos de ablación láser [28]. Este potencial se ha utilizado también para estudiar el efecto del tamaño molecular sobre el punto de fusión en pequeñas partículas metálicas al utilizar cuatro parámetros de ajuste [29].

- **Potencial de Morse modificado.** En la función original de Morse se incluye un parámetro adicional de ajuste, el cual modifica la intensidad del pozo atractivo. También se agrega un factor $1/r$ que nos permite evitar la inestabilidad de los estados termodinámicos asociados al potencial [30-31]. Éste se ha empleado para simular fluidos metálicos alcalinos cerca del punto de fusión; también se ha utilizado para analizar el desorden local en coloides [32] donde esta función provee información relevante del inicio de la transición vítrea o cristalina, denotado por el segundo pico en la función de distribución radial. El potencial de Morse modificado se escribe como:

$$U_{MM}(r^*) = \frac{4}{\alpha r^*} [e^{-2\beta(r^* - 1)} - e^{-\beta(r^* - 1)}] \quad (4.43)$$

donde α y β son parámetros constantes. El primero ajusta la profundidad atractiva del pozo mientras que el segundo afina la intensidad de interacción atractiva [30].

- **Potencial de Stockmayer.** En 1941, Stockmayer [38] introdujo un modelo de potencial que describe la interacción entre partículas en un gas polar. Este potencial es una interacción isótropa independiente de las orientaciones de las partículas i y j , que dependen sólo de la distancia de separación entre ellas $|r_{ij}| = |r_i - r_j|$, más un dipolo permanente μ asociado a la partícula que describe las interacciones electrostáticas entre éstas. En este modelo cada término fue ajustado de modo tal que el potencial reproduzca de manera efectiva las propiedades termofísicas de un sistema real.

De este modo se propone un potencial que toma en cuenta la energía del mismo tipo, debida a las interacciones dipolo-dipolo. Las interacciones dipolo-dipolo inducido no son consideradas de forma explícita, aunque se puede argumentar que, al igual que las fuerzas de London, éstas son proporcionales

a la inversa de la sexta potencia de la distancia intermolecular. De hecho, están incluidas en el término atractivo de la ecuación de Lennard-Jones.

Para moléculas no polares, la energía potencial no sólo es función de la distancia intermolecular, sino también de la orientación relativa. El potencial de Stockmayer se escribe como:

$$U(r_{ij}) = \frac{\mu^2}{r_{ij}^3} F_{\theta}(\theta_1, \theta_2, \theta_3) \quad (4.44)$$

donde F_{θ} es una función conocida de los ángulos $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ que definen la orientación relativa respecto a la distancia de separación y los dipolos.

En este modelo se agrega un dipolo puntual permanente μ a las partículas para describir las interacciones electrostáticas entre ellas. Cada dipolo puntual da un potencial dipolar $U_{STK}(r_{ij})$ asociado a una posición r_{ij} :

$$U_{STK}(r_{ij}, \mu_i, \mu_j) = \frac{\mu_j}{r_{ij}^3} \left[\mu_i \cdot \mu_j - \frac{1}{r_{ij}^2} (\mu_i \cdot r_{ij})(\mu_j \cdot r_{ij}) \right] \quad (4.45)$$

SIMULACIÓN MOLECULAR

En los últimos 30 años, las computadoras han ocupado una posición fundamental en la generación de datos debido al aumento del poder de cálculo. Este desarrollo ha servido de apoyo para simular a nivel atómico y molecular gran cantidad de procesos físicos hasta el punto en que actualmente la simulación por computadora se constituye como un tercer modelo para hacer ciencia comparable con la teoría y el experimento. Este campo aún se encuentra en continuo crecimiento, proporcionando cada día una mejor infraestructura, nuevos y mejores algoritmos y sobre todo una mayor capacidad de cálculo. A medida que la capacidad de las computadoras crece, la resolución de ecuaciones en sistemas con muchas partículas se realiza recurriendo a métodos más complejos y con mayores niveles de precisión; de modo que nos acercan cada vez más al experimento, hasta el punto de poder obtener propiedades más complejas a las que antes sólo se podían obtener experimentalmente. Las simulaciones moleculares realizadas a través de computadoras, nos permiten también predecir propiedades dinámicas inaccesibles, por no decir difíciles o costosas, de forma experimental. Sin embargo, es necesario encontrar modelos moleculares, potenciales de interacción o campos de fuerza y procedimientos de cálculo que se ajusten a los sistemas reales [33 y 34]. Todo esto nos lleva a poder diseñar sustancias o moléculas que posean propiedades

específicas de utilidad en las aplicaciones prácticas, como por ejemplo, diseño de drogas y fármacos [35], vacunas, ingeniería de proteínas [36] o en ciencia de materiales [37].

La simulación molecular es un método mecánico-estadístico que proporciona resultados aproximados tanto para un fluido modelo como para un fluido real. En una simulación molecular se consideran unos cientos o miles de moléculas en un volumen determinado, que se mueven de acuerdo con una serie de reglas. Para determinar las propiedades termodinámicas de los fluidos, en mecánica estadística se han desarrollado dos tipos de métodos: las teorías del estado líquido y las técnicas de simulación. Dentro de los métodos de simulación se encuentran el de Monte Carlo (MC) y Dinámica Molecular (DM), principalmente. El problema matemático consiste en calcular las propiedades de equilibrio y/o las propiedades dinámicas con respecto a la distribución de Boltzmann. Es importante analizar la coexistencia de fase líquido-vapor para fluidos simples o complejos, pues está estrechamente relacionada con los sistemas reales. En la última década, varios estudios sobre la coexistencia de fases líquido-vapor se han llevado a cabo por medio de simulación molecular.

La técnica de simulación de DM es una herramienta de éxito para la estimación de propiedades termodinámicas en el bulto y en la interfase líquido-vapor, sobre todo cuando la interfaz está físicamente presente [38]. Su campo de aplicación va desde superficies catalíticas hasta sistemas biológicos como las proteínas. Esta técnica se usa para resolver problemas dentro de la mecánica clásica, en la cual se permite que átomos y moléculas interactúen en un lapso breve, permitiendo una visualización del movimiento de las partículas. Específicamente, el método de Monte Carlo [39 y 40] es un método ampliamente usado, basado en un camino aleatorio a través del espacio-fase al utilizar aceptaciones y rechazos para obtener un equilibrio y para realizar un muestreo de la distribución de Boltzmann.

Los cálculos *ab initio* (de primeros principios) se realizan aplicando la termodinámica estadística y la mecánica cuántica. Este método contempla tres etapas: primera, se realiza una aproximación a la estructura molecular; segunda, se hace una optimización para encontrar la geometría de energía mínima; por último se calculan las frecuencias de vibración, para determinar cómo se almacena la energía. En la primera etapa se puede hacer uso de distintas técnicas semiempíricas. En la segunda y en la tercera etapas se debe trabajar con el mismo modelo (método + conjunto base).

DINÁMICA MOLECULAR

Para iniciar una simulación son necesarios datos iniciales tales como la geometría del sistema, el potencial de interacción y algunas constantes que definan un ensamble, como por ejemplo el número de partículas, la temperatura, presión, potencial químico, entre otros. Al definir las condiciones termodinámicas a las que estará sujeto el sistema de interés se define el ensamble a usar: microcanónico, canónico, isotérmico-isobárico o gran canónico.

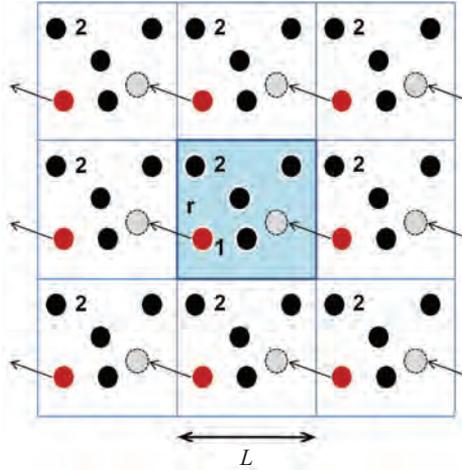
Después de realizar las simulaciones, los resultados obtenidos son: propiedades macroscópicas como las propiedades de transporte, y termodinámicas y microscópicas como la estructura del sistema junto con su dinámica (ver tabla 4.1).

Condiciones de frontera periódicas

En la naturaleza encontramos sistemas macroscópicos constituidos por muchos cuerpos; por ejemplo, de manera macroscópica podemos ver un balde lleno de agua y al mismo tiempo visualizar este mismo sistema a nivel atómico como un conjunto de moléculas. Sabemos que la molécula de agua está constituida por un átomo de oxígeno y dos átomos de hidrógeno. Un conjunto grande de moléculas de agua (del orden de 10^{23} moléculas) es lo que podemos ver a simple vista en el balde. Este tipo de sistemas, constituidos por muchos cuerpos, representan una gran dificultad para el desarrollo de una simulación por computadora, pues no es práctico simular un número tan grande de moléculas. Esto se refleja en un mayor tiempo de cómputo requerido.

La problemática expuesta en el párrafo anterior se soluciona incluyendo las llamadas Condiciones de Fronteras Periódicas (CFP), lo que consiste en simular un número pequeño de partículas colocadas en una caja de simulación principal y construir imágenes de esta caja alrededor de la misma en las tres direcciones. En la figura 4.8. podemos ver las CFP en dos dimensiones. La introducción de fronteras periódicas es equivalente a considerar un arreglo infinito de copias idénticas del sistema que llenan el espacio de simulación. En otras palabras, se simula un sistema infinito. Una consecuencia de esta periodicidad ha de simplificarse en

Figura 4.8
Condiciones de Frontera Periódicas



Nota: La partícula 1 se mueve hacia la izquierda y logra salir de la caja central de tal manera que vuelve a ingresar a ella del lado derecho. L es el largo de la celda central de la caja central de simulación.

un átomo que deja la región de simulación a través de una cara particular de la caja, e inmediatamente vuelve a entrar en la región a través de la cara opuesta.

El efecto de las fronteras periódicas debe ser considerado tanto en la integración de las ecuaciones del movimiento como en el cálculo de las interacciones. Después de cada paso de integración se examinan las coordenadas, y si se encuentra que una partícula se ha movido fuera de la región de simulación, sus coordenadas serán ajustadas para introducirla otra vez. Por ejemplo, si la coordenada x , debe estar entre $-\frac{L}{2}$ y $\frac{L}{2}$, donde L_x es el tamaño de la región en

la dirección x , se deben hacer las siguientes pruebas para comprobar que está adentro de la celda central de simulación: si $r_{xi} \geq L_x$, entonces reemplaza r_{xi} por $r_{xi} - L_x$, y si $r_{xi} \leq -L_x$, entonces se reemplaza por $r_{xi} + L_x$.

En tres dimensiones las CFP se escriben como:

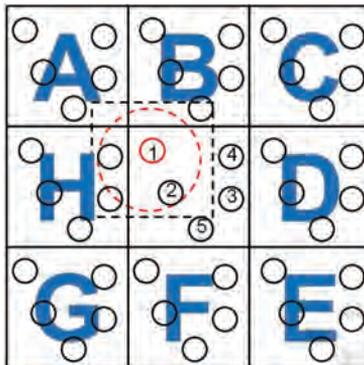
$$\begin{aligned}
 r_{xi} &= r_{xij} - L_x * dn \operatorname{int} \left(\frac{r_{xij}}{L_x} \right) \\
 r_{yij} &= r_{yij} - L_y * dn \operatorname{int} \left(\frac{r_{yij}}{L_y} \right)
 \end{aligned}
 \tag{4.46}$$

$$r_{zij} = r_{zij} - L_z * dn \operatorname{int} \left(\frac{r_{zij}}{L_z} \right)$$

Como ya se ha mencionado, L_x es el valor de uno de los lados de la caja principal de simulación, r_{xij} es la componente en x de la distancia de separación entre los átomos i y j , y $dn\operatorname{int}(x)$ es una función tipo escalón; esta última regresa el valor entero más cercano a x , convirtiendo el resultado en un número real. Por ejemplo, si $x = -0.3$, entonces $dn\operatorname{int}(x) = 0.0$, en cambio para $x = 0.7$ tenemos $dn\operatorname{int}(x) = 1.0$.

En la base de cualquiera de los dos métodos de simulación computacional (DM y MC), se encuentra el cálculo de la energía potencial de una configuración dada, y se entiende por configuración la disposición espacial de las partículas. Para calcular las contribuciones a la energía potencial considerando la interacción de pares, se debe incluir la interacción entre la i -ésima partícula con cada una de sus $N - 1$ vecinas. Sin embargo, debemos incluir, además, las interacciones entre la partícula i y las partículas j -ésimas que se encuentran en las cajas vecinas. Esto implica un número infinito de términos, que en la práctica es imposible calcular. Para una función de energía potencial la cual consiste de potenciales de corto alcance, podemos restringir esta suma haciendo una aproximación.

Figura 4.9
Convención de mínima imagen en dos dimensiones



Nota: La caja de simulación central contiene cinco partículas. El círculo descrito con línea discontinua representa el radio de corte.

Principio de mínima imagen

Considere una partícula i en el centro de una región, la cual tiene el mismo tamaño y forma de la caja central de simulación. La partícula interactúa con todas las otras $N - 1$ partículas cuyo centro se encuentra dentro de esta región; esto es, con la más cercana imagen periódica de las otras $N - 1$ partículas. Este procedimiento es llamado Convención de Mínima Imagen (CMI). En la figura 4.9 se denotan a las cajas duplicadas por las letras A, B, C , etc., y cuando una partícula se mueve a través de una frontera, su imagen, L_x (donde el subíndice indica en qué caja se halla ésta), se mueve a través de la frontera correspondiente, conservando de este modo la densidad de partículas en cada una de las cajas. No es necesario registrar las coordenadas de todas las imágenes en una simulación, sino sólo las de las partículas pertenecientes a la caja central del sistema. En dicha caja, en la figura 4.9, la partícula 1 en la celda central interactúa con la partícula 2, con $3H$, con $4H$ y con $5B$. Esta técnica, la cual es una consecuencia natural de las CFP, fue usada por primera vez por Metrópolis [38 y 39].

Al calcular la energía potencial del sistema bajo la CMI, se estará considerando la interacción de $N(N-1)$ pares de partículas y esto involucra demasiados términos y complicaciones en el cálculo; aún cuando se reduzcan a 1,000 partículas, el cálculo computacional sería excesivo. La siguiente aproximación puede mejorar significativamente esta situación. La contribución más grande a la energía potencial del sistema proviene de las partículas más cercanas a la partícula de interés, y para fuerzas de corto alcance, que generalmente no van más allá de quintos vecinos, se introduce un corte esférico en el potencial llamado “radio de corte” R_c [38], más allá del cual el potencial es nulo. De este modo, la suma ya no se realiza sobre los $N-1$ vecinos, sino que permanece restringida a los que están dentro de la esfera de influencia del potencial. Para saber cuáles partículas quedan a una distancia mayor que R_c , se debe examinar a cada paso de computación la distancia entre todos los pares de partículas. El círculo punteado en la figura 4.9 representa un ejemplo de radio de corte. En este caso sólo las partículas 2, $4H$ y $5B$ contribuyen al cálculo de la fuerza que actúa sobre la partícula 1, pues su centro se encuentra dentro del radio de corte de la misma. La introducción de un radio de corte esférico produciría una pequeña perturbación a la energía potencial del sistema, por ello, debemos de introducir un radio de corte lo suficientemente largo para asegurarnos de que el error sea mínimo.

En simulaciones con el potencial de Lennard-Jones, el radio esférico de corte se propone usualmente [38] de $R_c = 2.5\sigma$, que corresponde a 1.6% de la profundidad del pozo del potencial. El costo de aplicar un radio de corte esférico es que las propiedades termodinámicas del modelo del fluido no son exactamente

las mismas de un sistema con un potencial completo. Para compensar este error podemos usar una técnica de corrección de largo alcance [38].

Truncado de la interacción

Tradicionalmente cuando se realizan simulaciones moleculares por computadora se emplea un radio de corte moderadamente corto para que el tiempo de cómputo no sea demasiado grande. Esto nos indica que la función potencial no es considerada de manera completa; es decir, se trunca la interacción.

En la figura 4.10 se observa una comparación entre el potencial de Lennard-Jones completo y dos aproximaciones del mismo. En la parte izquierda de la

Figura 4.10
Comparación del potencial de Lennard-Jones completo, esféricamente truncado (ST) y esféricamente truncado y corrido (STS)

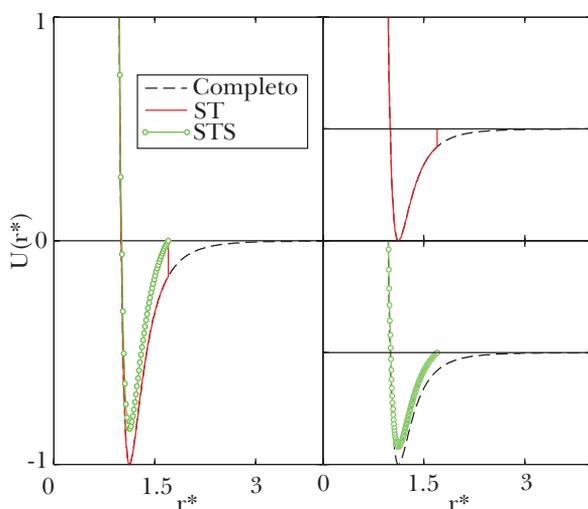


figura 4.10 se observan los tres potenciales: Completo, Esféricamente Truncado (Spherically Truncated, ST) y la aproximación Esféricamente Truncado y Corrido al Cero (Spherically Truncated and Shifted, STS) [41]. A la derecha de la misma figura 4.10, se muestra la comparación entre cada uno de los potenciales. Haceremos notar que al truncar el potencial en el radio de corte, tomamos en cuenta una aproximación del potencial completo. Al involucrar un radio de corte el tiempo de cómputo se reduce de forma significativa, pero también origina problemas con la precisión en los resultados numéricos. Por tanto, es conveniente usar un

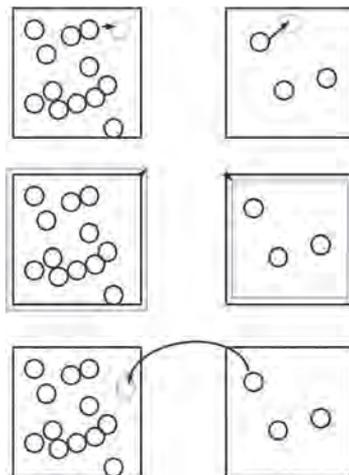
radio de corte no tan pequeño. Otra opción es la inclusión de las correcciones de largo alcance válidas o las correcciones de cola. Una opción más es el uso de la metodología de sumas de Ewald [42 y 43], que toma en cuenta el potencial de interacción de manera completa para así evitar el uso de correcciones de largo alcance. Dicha metodología estima una contribución de la energía en el espacio real involucrando un radio de corte relativamente corto y otra contribución adicional, la cual se estima en el espacio recíproco o de Fourier, al involucrar también un radio de corte.

ENSAMBLE GIBBS MONTE CARLO (*MONTE CARLO GIBBS-ENSAMBLE*, GEMC)

La técnica de Ensemble Gibbs Monte Carlo (en lo posterior se denominará simplemente como *Gibbs Ensemble Monte Carlo* (*GEMC*) fue desarrollada por A. Z. Panagiotopoulos y ésta permite simular directamente dos fases coexistiendo. Este tipo de simulaciones se ha usado extensamente para determinar las curvas de coexistencia líquido-vapor. La técnica es desarrollada en dos cajas de simulación en donde las fases se separan. La condición para la coexistencia de dos o más fases *I*, *II*, ..., etc., es que las presiones de todas las fases coexistentes sean iguales ($P_I = P_{II} = \dots = P$), así como las temperaturas ($T_I = T_{II} = \dots = T$) y los potenciales químicos de todas las especies ($\mu_i^I = \mu_i^{II} = \mu_i^I$).

Figura 4.11

Pasos Monte Carlo en el ensemble de Gibbs: desplazamiento de partículas, cambio en el volumen e intercambio de partículas



Para desarrollar los cálculos que serán presentados en la siguiente sección, se realizaron simulaciones GEMC, en donde el número de partículas, la temperatura y el volumen total –que es la suma del volumen de cada una de las cajas de simulación– permanecen constantes, es decir, el sistema total se simula a N , V y T constantes.

Las etapas (ver figura 4.11) en las cuales se desarrolla la simulación son tres:

- i. Desplazamiento de una partícula 1 al azar en una de las cajas de simulación (digamos en la fase de vapor), y otra partícula 2 en la otra caja (digamos la fase del líquido). La regla de aceptación para los desplazamientos de las partículas es la misma que se usa en una simulación convencional Monte Carlo- NVT [39].
- ii. Cambio en los volúmenes de las cajas de simulación $\pm \Delta V$ de manera que $V^A \rightarrow V^A + \Delta V$ y $V^B \rightarrow V^B - \Delta V$, de modo que el volumen total $V_A + V_B$ permanezca constante. Como en el caso de una simulación $MC-NPT$, las coordenadas de las partículas en cada caja deben ser reescaladas de manera que la regla de aceptación para el cambio pueda establecerse [40].
- iii. Inserción al azar de una partícula en alguna de las cajas de simulación sin traslaparse con las partículas de la caja en donde se está insertando. Análogamente a una simulación μVT se puede establecer una regla de aceptación independiente al traslape entre moléculas [40].

Por tanto, la simulación contempla tres intentos distintos para el movimiento: desplazamiento de partículas, redistribución de volumen e intercambio de partículas. La frecuencia típica considerada para este tipo de simulaciones está dada en la siguiente proporción: cambio en el volumen, desplazamiento de partículas e intercambio de partículas 1:100:1000 [40]. En la figura 4.11 mostramos esquemáticamente los pasos en una simulación Monte Carlo en el ensamble de Gibbs.

APLICACIONES

Segundo coeficiente virial en mezclas binarias de fluidos modelo

Una de las propiedades termofísicas que se usa comúnmente para poner a prueba potenciales de interacción es el segundo coeficiente virial, pues la relación entre la interacción molecular y éste es directa. Además, se sabe que los coeficientes viriales se miden experimentalmente a partir de datos PVT [44]. Desde la perspectiva de la termodinámica de mezclas, se sabe que tener un buen potencial de interacción en muchas ocasiones no es suficiente para tener una buena concordancia entre predicciones y datos experimentales reportados en la literatura.

De hecho, las reglas de combinación para los parámetros cruzados del potencial molecular en muchas ocasiones se vuelven de gran importancia cuando se desea tener una buena predicción.

Por otra parte y desde la perspectiva de una teoría de Van der Waals de un fluido, en esta sección también ponemos a prueba reglas de mezclado para los parámetros moleculares de un fluido puro e hipotético, capaz de reproducir adecuadamente las propiedades de una mezcla [45]. Las reglas de mezclado cobran relevancia cuando son utilizadas en ecuaciones de estado, desarrolladas a través de información microscópica y que, por tanto, dependen de los parámetros moleculares del potencial de interacción. De hecho, si la ecuación de estado es construida para un fluido puro y las reglas de mezclado son las adecuadas, éstas pueden ser utilizadas junto con la ecuación para predecir propiedades termodinámicas de mezclas.

Un camino para calcular las propiedades termodinámicas macroscópicas a partir de información microscópica, es a través de la ecuación de estado del virial [9]. En esta ecuación se representa al factor de compresión de un gas; como un desarrollo en series de la densidad:

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + B(T) \rho + C(T) \rho^2 + \dots \quad (4.47)$$

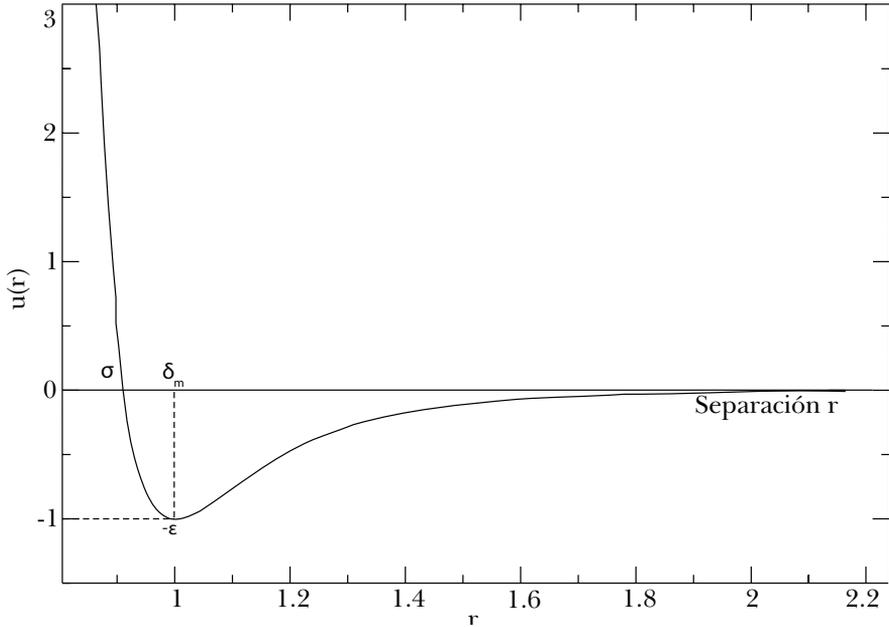
En esta expresión $\beta = 1/kT$, k es la constante de Boltzmann, $\rho = N/V$, representa a la densidad del gas y los coeficientes $B(T)$, $C(T)$, ..., etc., son llamados el segundo coeficiente virial, el tercero, etc. Como podemos observar, dichos coeficientes macroscópicamente sólo dependen de la temperatura y pueden interpretarse como una medida de la no idealidad de un gas; de hecho, si truncamos la serie a primer orden en la densidad, se recupera la ecuación de estado para un gas ideal.

Microscópicamente, en el segundo coeficiente virial se consideran las interacciones por pares entre las moléculas presentes en el gas, mientras que las interacciones por ternas son consideradas en el tercer coeficiente virial, y así sucesivamente.

La interacción molecular que usaremos para estudiar el efecto de las reglas de combinación y de mezclado a nivel de los segundos coeficientes viriales de una mezcla, es el conocido potencial biparamétrico de Lennard-Jones 12-6, el cual es representado por la siguiente función:

$$u_0(r, \sigma, \varepsilon) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4.48)$$

Figura 4.12
Perfil típico de un potencial molecular



donde σ es el tamaño molecular y ϵ es la energía de máxima atracción entre un par de moléculas. En la figura 4.12 se muestra la forma de la función potencial.

Geométricamente σ es el valor en donde el potencial molecular es cero, δ_m es la distancia al mínimo del potencial, y $-\epsilon$ es la profundidad del potencial.

Para el caso de una mezcla con fracciones molares x_a, x_b, \dots de especies a, b, \dots , el segundo coeficiente virial está dado por:

$$B_{mez} = \sum_{\alpha\gamma} x_\alpha x_\gamma B_{\alpha\gamma}(T) \quad (4.49)$$

La suma se hace sobre el número de componentes en la mezcla y cada $B_{\alpha\gamma}$ es el coeficiente virial de la interacción $\alpha + \gamma$ que se expresa a su vez por:

$$B_{\alpha\gamma}(T) = -2\pi \int_0^\infty r^2 [e^{-\beta u_{\alpha\gamma}(r)} - 1] dr \quad (4.50)$$

Como se puede observar en esta expresión, el potencial intermolecular depende del par de especies que interactúen: α - α , γ - γ ó α - γ , cuando la mezcla es binaria. Los parámetros moleculares de la interacción cruzada son reglas de combinación bien definidas y se representa por:

$$\sigma_{\alpha\gamma}^L = \frac{\sigma_\alpha + \sigma_\gamma}{2} \quad (4.51)$$

para el tamaño molecular, y

$$\varepsilon_{\alpha\gamma}^B = \sqrt{\varepsilon_\alpha \varepsilon_\gamma} \quad (4.52)$$

$$\varepsilon_{\alpha\gamma}^{FH} = \frac{2\varepsilon_\alpha \varepsilon_\gamma}{\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\gamma} \quad (4.53)$$

para la energía. Los parámetros $\sigma_{\alpha\gamma}^L$ y $\varepsilon_{\alpha\gamma}^B$ son conocidos en la literatura como las reglas de combinación de Lorentz–Berthelot (*L-B*), mientras que $\sigma_{\alpha\gamma}^L$ y $\varepsilon_{\alpha\gamma}^B$ conforman las reglas de combinación de Lorentz-Fender & Hasley (*L-FH*).

Por otra parte y desde la perspectiva de una teoría de Van der Waals de un fluido en donde uno supone la existencia de un fluido puro e hipotético capaz de reproducir de manera efectiva las propiedades termofísicas de una mezcla, podemos definir reglas de mezclado para los parámetros moleculares de la interacción entre las moléculas del fluido hipotético. Si suponemos que la interacción entre las moléculas del fluido de Van der Waals está gobernada por un potencial de Lennard-Jones 12-6, entonces se definen:

$$\sigma_x^3 = \sum_{\alpha\gamma} x_\alpha x_\gamma \sigma_{\alpha\gamma}^3 \quad (4.54)$$

que es la regla de mezclado para el diámetro molecular y

$$\varepsilon_x = \frac{1}{\sigma_x^3} \sum_{\alpha\gamma} x_\alpha x_\gamma \varepsilon_{\alpha\gamma} \sigma_{\alpha\gamma}^3 \quad (4.55)$$

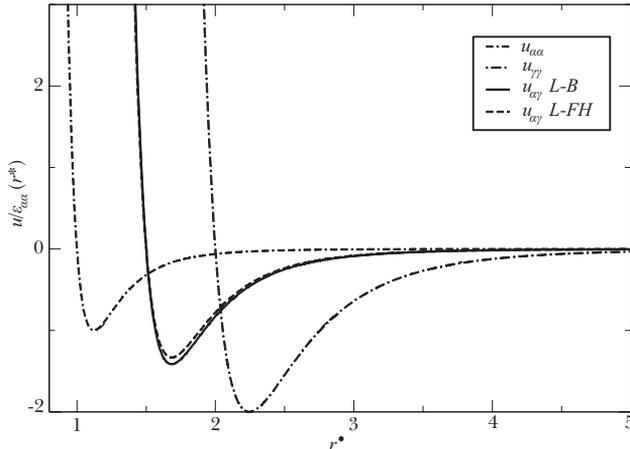
representa la profundidad del potencial.

Los resultados que presentamos en esta sección corresponden a una mezcla en donde la diferencia de tamaños y energías entre las especies puras, presentes en la mezcla binaria, es el doble una respecto de la otra, es decir, $\sigma_\alpha = 1.0$, $\sigma_\gamma = 2.0$ y $\varepsilon_\alpha = 1.0$, $\varepsilon_\gamma = 2.0$.

En la figura 4.13 mostramos los potenciales de interacción para las componentes puras y para la interacción cruzada cuando usamos las reglas de combinación de *L-B* y *L-FH*.

Como puede observarse en la figura 4.13, las diferencias entre las reglas de combinación son más notorias en los mínimos del potencial de interacción y éstas son aproximadamente 6%. Dichas diferencias son las responsables de la concordancia, buena o mala, que pudieran tener las predicciones para alguna propiedad

Figura 4.13
Potenciales moleculares para las componentes puras
y la interacción cruzada de la mezcla



termodinámica dada cuando sea comparada con datos experimentales. De hecho, en muchos trabajos de investigación la regla de combinación para ϵ se modifica a través de un parámetro extra, el cual puede ser ajustado de manera que las predicciones concuerden con los datos experimentales [46 y 47].

En la figura 4.14 mostramos la comparación entre la interacción cruzada en la mezcla y el fluido de Van der Waals para el caso equimolar en donde se magnifican las diferencias.

Las diferencias promedio entre ϵ_{01} de Berthelot y Fender y Hasley respecto de ϵ_x para el fluido de Van der Waals es de aproximadamente 16%, mientras que las diferencias entre los tamaños moleculares de la interacción cruzada y del fluido hipotético es de 5%. Estas diferencias se deben a que los tamaños moleculares y energías entre los parámetros en la mezcla son el doble unos respecto de otros. Además las reglas de combinación en las interacciones cruzadas no están pesadas por la concentración, mientras que en la regla de mezclado para el fluido de Van der Waals, sí lo están.

Existen trabajos de investigación en donde se ha mostrado que cuando la diferencia entre los parámetros moleculares de las especies puras en la mezcla es mayor al 50%, la teoría de Van der Waals de un fluido deja de predecir adecuadamente propiedades termodinámicas en la fase líquida [48]. Sin embargo, esta última aseveración es aún discutible, pues la predicción depende fuertemente de la propiedad termodinámica que se esté calculando y de la regla de combinación usada en la regla de mezclado.

Figura 4.14
Comparación entre los potenciales moleculares para la interacción cruzada
y para la interacción del fluido hipotético

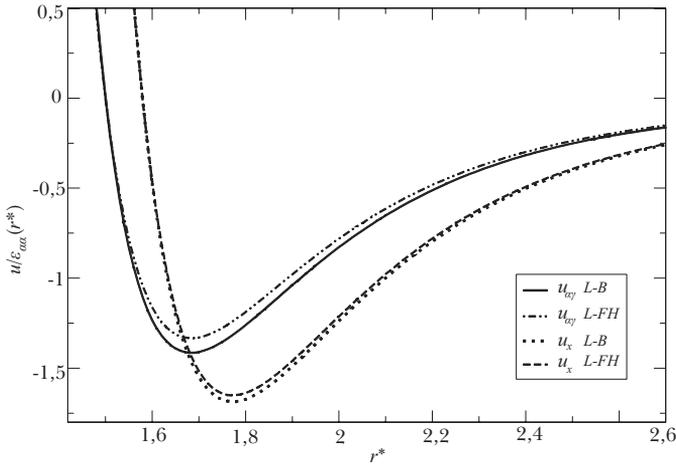
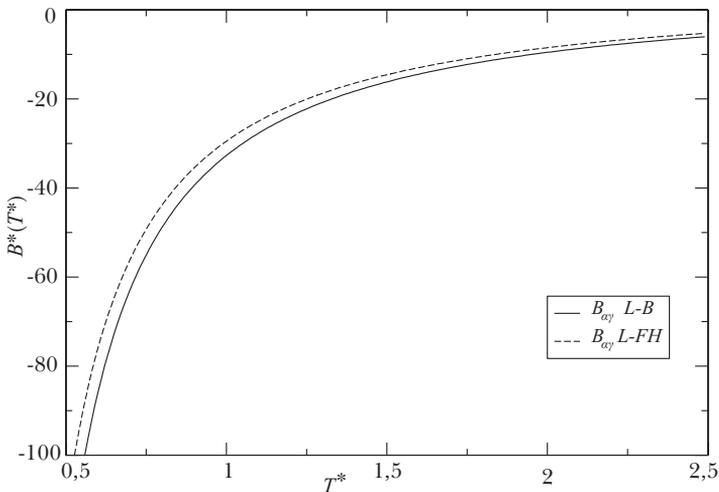


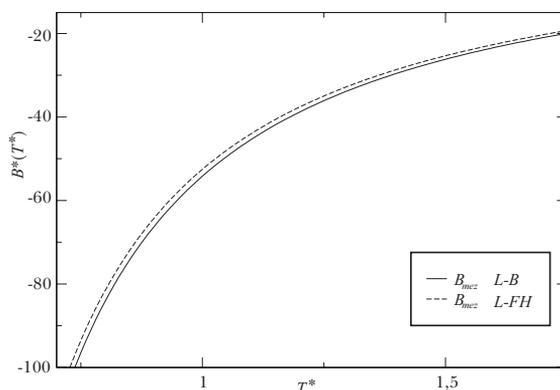
Figura 4.15
Comparación entre los segundos coeficientes viriales cruzados



En la figura 4.15 mostramos la predicción para el segundo coeficiente virial cruzado usando *L-B* y *L-FH*. Las diferencias a bajas temperaturas son de hasta el

6% y disminuyen para altas temperaturas, lo cual puede entenderse si se observa el comportamiento de las interacciones cruzadas. En los mínimos las diferencias son grandes, mientras que en la parte repulsiva las diferencias son muy pequeñas (ver figura 4.14).

Figura 4.16
Comparación entre los segundos coeficientes viriales de la mezcla



En la figura 4.16 mostramos la comparación entre los segundos coeficientes viriales de la mezcla usando *L-B* y *L-FH*. Las predicciones mostradas en la figura 4.16 corresponden a una mezcla equimolar que, como ya se ha dicho, es en donde se magnifican las diferencias.

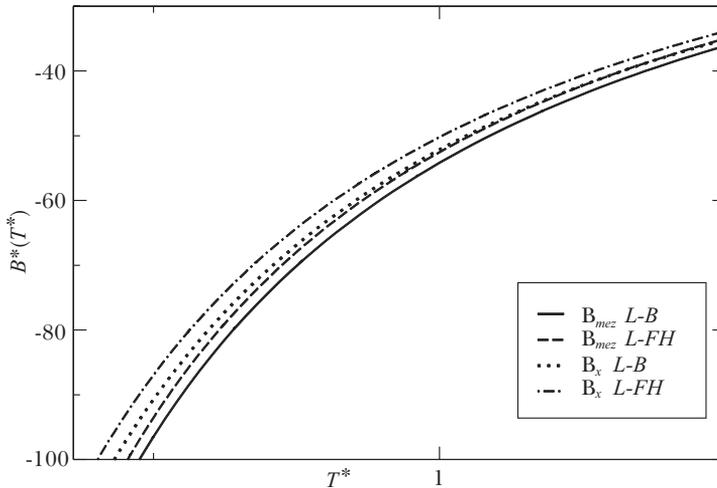
Como puede observarse, las diferencias en la mezcla son menores en comparación a los segundos coeficientes viriales cruzados. Ello se debe a que el coeficiente virial cruzado está pesado por los coeficientes viriales de las componentes puras a través de las concentraciones en la ecuación para B_{mez}^* .

Finalmente en la figura 4.17 mostramos la comparación entre el segundo coeficiente virial del fluido de Van der Waals y el correspondiente a la mezcla equimolar. En la misma figura vemos que B_x sobrestima B_{mez}^* a bajas temperaturas. Las diferencias promedio son de un 5% y disminuyen conforme aumenta la temperatura.

Fenómeno de adsorción física en mezclas: Dinámica Molecular (DM)

En esta sección presentamos resultados sobre el proceso de adsorción en la interfase líquido-vapor de una mezcla. Los cálculos fueron desarrollados utilizando simulaciones de Dinámica Molecular (DM) en el ensamble canónico.

Figura 4.17



Nota: la buena concordancia que existe entre B_{mez} utilizando la regla de combinación $L-B$ y B_{mez} utilizando la regla de combinación $L-FH$ a bajas temperaturas, encuentra su explicación a nivel del potencial de interacción, en donde las diferencias entre la interacción cruzada usando $L-B$ y $L-FH$ son de 6% en los mínimos del potencial, lo cual se refleja en el segundo coeficiente virial a bajas temperaturas. Por su parte, el segundo coeficiente virial del fluido de Van der Waals guarda una diferencia a bajas temperaturas de 4% cuando se usan las reglas de combinación de $L-FH$, mientras que cuando usamos $L-B$ las diferencias respecto de $B_{mez} LB$ son de 3%, aproximadamente. A altas temperaturas las diferencias entre B_{mez} y B_x son prácticamente indistinguibles independientemente de la regla de combinación usada.

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase, generalmente sólida. Por ello se considera como un fenómeno subsuperficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama “adsorbato” y la fase adsorbente se llama “adsorbente”. Por otro lado, la absorción es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase interpenetran casi uniformemente en los de otra, constituyéndose una “solución” con esta segunda fase. La adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals se llama por lo general “adsorción física” o “fisorción”. En estos casos, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre, sin ligaduras permanentes, y puede trasladarse dentro de la interfase. Este fenómeno de fisorción, en general, es un proceso reversible y se observa claramente a bajas temperaturas [49].

En algunos sistemas compuestos por mezclas de fluidos se observa el fenómeno de adsorción relativa, esto es, la “segregación” superficial de la especie con menor tensión superficial con respecto a la segunda especie, la cual presenta una mayor tensión superficial (como especie pura). Este fenómeno se presenta en la mezcla binaria formada por el argón y el kriptón [50], por mencionar un ejemplo. En los últimos años se han desarrollado métodos teóricos y de simulación por computadora para estimar de mejor manera las propiedades termodinámicas de mezclas de fluidos simples en la interfase líquido-vapor [50 y 51]. La mayoría de los trabajos realizados al respecto centran su atención en la obtención de los perfiles de densidad. Además, se han realizado esfuerzos por cuantificar la adsorción de una especie en la interfase líquido-vapor de la segunda especie de fluidos de Lennard-Jones [52], esto es debido a que en algunos sistemas compuestos por mezclas binarias se observa el fenómeno de adsorción relativa.

A fin de tener un mejor entendimiento del fenómeno físico ligado a la adsorción, es relevante contar con indicadores que nos muestren la tendencia del fenómeno al variar propiedades termodinámicas. Al respecto los sistemas más comunes en donde se observa este fenómeno es el compuesto por agua y tensoactivos, cuya función es la de bajar rápidamente la tensión superficial del agua con una concentración baja.

La figura 4.18 muestra esquemáticamente el fenómeno de adsorción física en la interfase líquido-vapor de una especie sobre la otra para el caso de una mezcla binaria.

Las partículas que constituyen los fluidos simples de interés interactúan mediante las fuerzas tipo Van der Waals, de manera que para desarrollar nuestros cálculos elegimos como ley de interacción entre las moléculas presentes en la mezcla fluida, al potencial de Morse. Dicho potencial se escribe como:

$$U(r_{ij}) = \varepsilon \left[1 - \exp\left(\frac{-\ln(2)}{\sqrt[6]{2} - 1} \left(\frac{r_{ij}}{\sigma} - \sqrt[6]{2}\right)\right) \right]^2 - \varepsilon \quad (4.56)$$

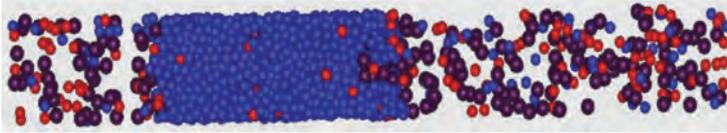
Donde σ y ε son el diámetro efectivo y la intensidad en la atracción entre partículas, respectivamente. La distancia de separación entre partículas es r_{ij} .

La adsorción relativa se estima mediante la definición siguiente:

$$\Gamma_B = \int_{-\infty}^{Z_A} (\rho^B(z) - \rho_{Liq}^B) dz + \int_{Z_A}^{\infty} (\rho^B(z) - \rho_{vap}^B) dz \quad (4.57)$$

donde Z_A es la posición donde se ubica la interfase de la especie A, también llamada la posición de la superficie divisora de Gibbs (*Gibbs dividing Surface*) de A [35],

Figura 4.18
Adsorción relativa de una especie sobre otra en la interfase líquido-vapor de una mezcla ternaria



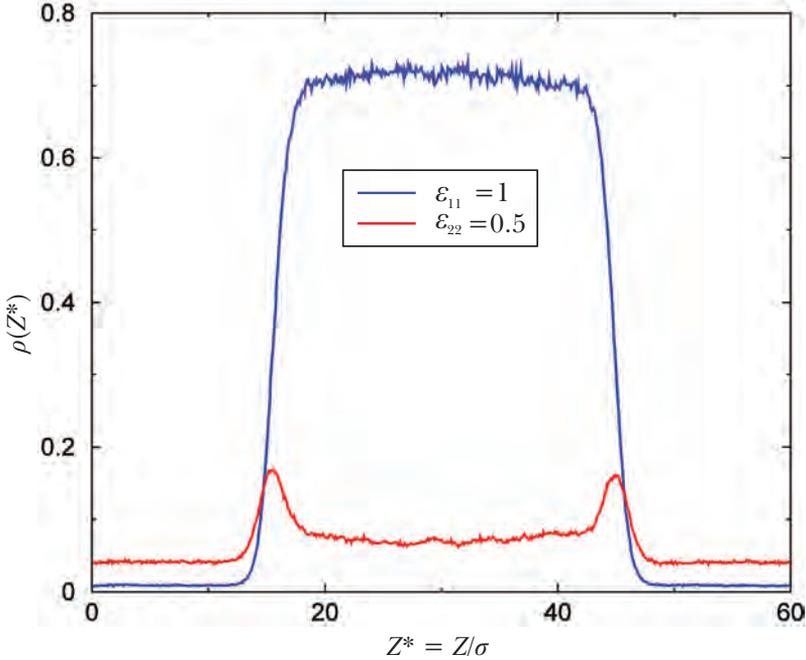
$\rho^B(z)$ es el perfil de densidad, ρ_{liq}^B y ρ_{vap}^B son los valores numéricos de las densidades en el líquido y en el vapor de la especie B, respectivamente.

Como ya se mencionó, para hacer nuestros cálculos sobre el fenómeno de adsorción relativa a un nivel molecular usamos la metodología de Dinámica Molecular. Desarrollamos simulaciones en un ensamble canónico con una caja de simulación en forma de paralelepípedo, la cual es formada al colocar en un arreglo Cúbico Centrado en las Caras (*Face Centered Cubic*, FCC por sus siglas en inglés), $N = 2500$ partículas con una densidad correspondiente a la fase líquida rodeadas por vacío. Después de ciertos pasos de integración se establece el equilibrio dinámico entre la fase líquida y la gaseosa (2×10^5 pasos para unificar la expresión). Para realizar los promedios estadísticos realizamos 1.8×10^6 pasos de integración adicionales. En la simulación usamos las condiciones de frontera periódicas y la convención de mínima imagen en las tres direcciones, usamos un radio de corte de 2.5σ y un tiempo de paso $\Delta t^* = 0.005 \sigma(m/\varepsilon)^{1/2}$ [38]. En todas nuestras simulaciones usamos variables adimensionales, para así evitar la conversión de unidades.

El número total de partículas se fija a 2,500 de tal manera que al cambiar la concentración de la especie menos atractiva, la especie más atractiva también se ve afectada en el número total de partículas. Este procedimiento nos permite, además de fijar el número de partículas totales, hallar el fenómeno de la adsorción relativa con pocas partículas. En la figura 4.19 se muestran los perfiles de la densidad para las dos especies, como función de la dimensión más grande de la caja z .

Se observa claramente la densidad asociada al líquido y la densidad asociada al vapor de la especie A, así mismo se observan las densidades correspondientes

Fig. 4.19
Perfiles de densidad de una mezcla binaria A y B
con diferentes intensidades de atracción



Nota: Los picos de la segunda especie denotan el fenómeno de la adsorción física.

a la especie B. Los picos de la segunda especie que pueden observarse también en la figura 4.19 son evidencia de que ésta es adsorbida en la interfase líquido-vapor de la primera; ello ocurre porque la primera especie es más favorable energéticamente, de manera que la especie menos atractiva se adsorbe. La figura 4.20 muestra la adsorción relativa calculada a través de (4.57) como función de la concentración en el líquido de la especie $\chi_{B, Liq}$ cuando se varía B.

La figura 4.21 muestra resultados de simulación para una mezcla ternaria en donde se varían tanto los tamaños como las energías de las especies. Como puede observarse, ahora no sólo tenemos adsorción relativa de la segunda especie sobre la primera, sino que además hay adsorción de la segunda sobre la tercera especie, es decir, tenemos adsorción en la adsorción. Nuevamente la especie menos atractiva es adsorbida por la más energética.

Figura 4.20
Adsorción relativa como función de la concentración
en el líquido de la especie $\chi_{B,Liq}$

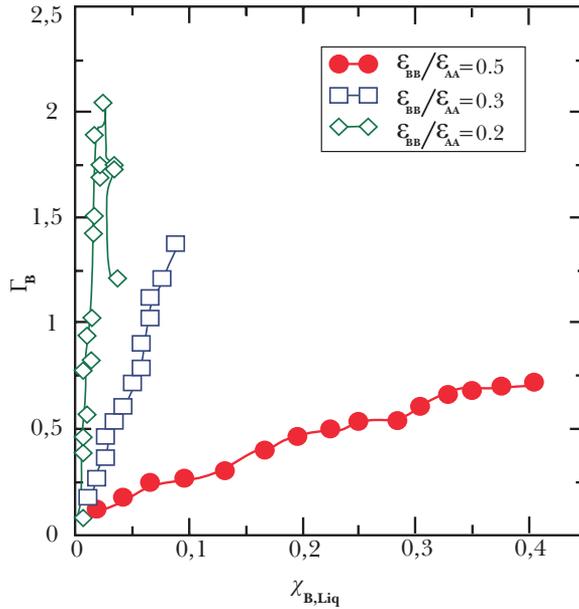
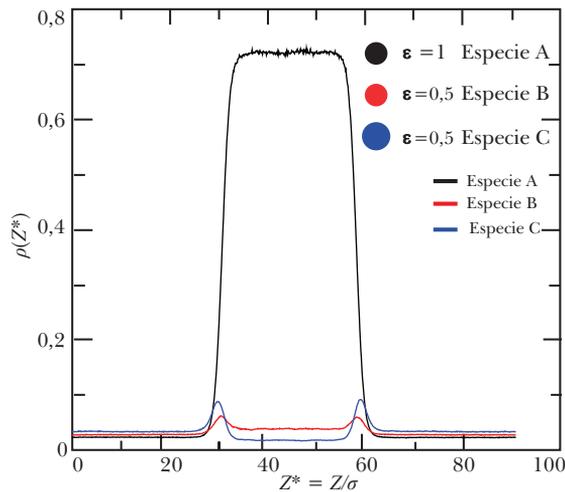


Figura 4.21
Perfil de densidad para una mezcla ternaria donde los tamaños moleculares
son diferentes y dos de las especies tienen el mismo valor para la energía



Diagramas de coexistencia líquido-vapor: Monte Carlo

En esta sección presentamos resultados de simulación molecular para la curva de coexistencia líquido-vapor en el diagrama de fases temperatura *vs.* densidad, para ello desarrollamos simulaciones moleculares del tipo Monte Carlo en el ensamble de Gibbs. La interacción molecular se modela a través de un potencial molecular tri-paramétrico llamado ANC, (*Approximate Non Conformal Theory*).

Tener buen conocimiento de los diagramas de fase para fluidos es de gran importancia no sólo en ciencia básica, también lo es en muchos campos de la ingeniería, desde la petroquímica hasta la farmacéutica, por mencionar algunos. Dependiendo del fluido que se trate y de las condiciones termodinámicas, obtener dichos diagramas de manera experimental puede resultar sumamente costoso. Una alternativa para poder determinar dichos equilibrios de fase es desarrollar simulaciones moleculares a través de métodos numéricos. De nuevo la información microscópica fundamental para el desarrollo de simulaciones numéricas está contenida en el potencial de interacción entre las moléculas presentes en el fluido.

En esta parte del capítulo hacemos uso de una familia de potenciales ANC, los cuales han mostrado ser interacciones efectivas para más de 90 sustancias y algunas de sus mezclas que van desde moléculas diatómicas hasta perfluoralcános [53 y 54]. También se ha observado una buena concordancia entre las interacciones ANC y potenciales de moléculas reales, los cuales se obtienen directamente del experimento.

Específicamente, la teoría ANC introduce una familia de potenciales moleculares no conformales. Estos modelos de potencial dependen de los parámetros de escala δ_m de tamaño y ε de energía, e introduce un nuevo parámetro de forma, s , llamado "suavidad", el cual toma en cuenta la forma del modelo de potencial en sus partes repulsiva y atractiva.

Las interacciones ANC son representadas por la siguiente función de potencial:

$$u_{ANC}(z, s) = \varepsilon \left[\left[\frac{1-a}{\xi(z, s) - a} \right]^{12} - 2 \left[\frac{1-a}{\xi(z, s) - a} \right]^6 \right] \quad (4.58)$$

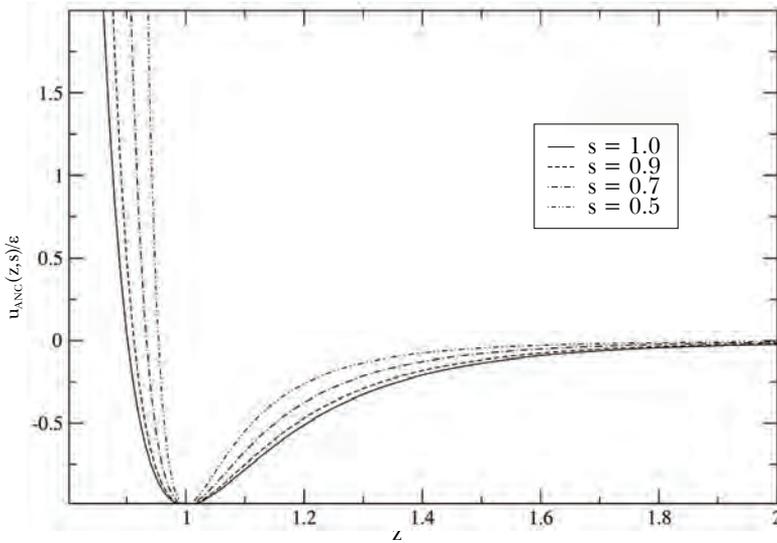
donde $z = r/\delta$, $a = 0.09574$ y $\xi^3(z, s) = 1 - \frac{1}{s} + \frac{z^3}{3}$.

Los potenciales $u_{ANC}(z, s)$ tienen un valor mínimo $-\varepsilon$ en $z=1$, el parámetro a fue elegido de manera que cuando $s=1$, $\xi=z$. Entonces el potencial ANC se reduce al conocido potencial de Kihara [11], el cual se considera como referencia en esta teoría.

La figura 4.22 muestra u_{ANC}/ϵ contra z para algunos valores de s .

La suavidad, como ya se mencionó, toma en cuenta la conformalidad o no conformalidad, según sea el caso, entre diferentes potenciales: dos interacciones

Figura 4.22
Familia de potenciales ANC para diferentes suavidades



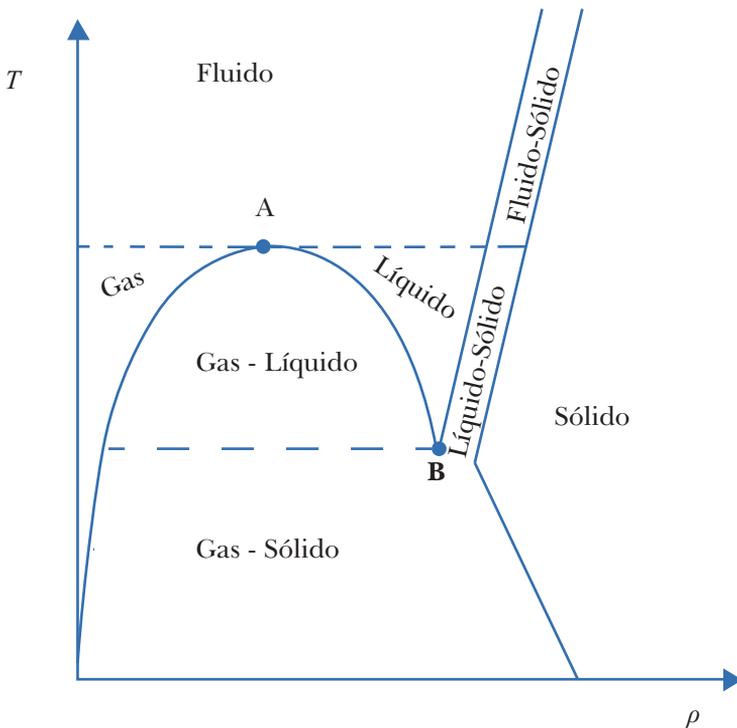
u y u' son conformales si ellas tienen la misma suavidad $s = s'$ y son no conformales cuando $s \neq s'$. Cuando la suavidad tiende a cero, u_{ANC} se hace cada vez más vertical (o duro) y entonces la función de potencial tiende al potencial de esferas duras. A su vez, para valores grandes de s , el potencial se hace suave; de hecho cuando $s = 1.13$ el potencial ANC es casi conformal con el potencial de Lennard-Jones 12-6.

Un diagrama de fases es una representación en el espacio termodinámico de las fronteras y las regiones de coexistencia entre diferentes estados de la materia; sin embargo, en termodinámica existen muchas variables termofísicas, lo cual hace de dicha representación un espacio multidimensional, aunque generalmente se trabaja con proyecciones bidimensionales. La figura 4.23 muestra un diagrama típico de fases temperatura vs. densidad para una sustancia simple.

En el diagrama de fases se pueden distinguir las fases gaseosa y líquida, las cuales son separadas por el punto A, conocido en la literatura como el punto crítico. A bajas temperaturas y densidades altas podemos situar la fase sólida. En la figura 4.23 también pueden distinguirse dos zonas de coexistencia: líquido-sólido, en donde situamos mesofases como los cristales líquidos, y la coexistencia

líquido-vapor, la región delimitada por la campana desde la fase del gas pasando por el punto crítico, hasta el punto B llamado “punto triple”, donde coexisten las tres fases simultáneamente: sólido, líquido y gas. La campana en el diagrama de fases es lo que se conoce en termodinámica como la curva de coexistencia líquido-vapor.

Figura 4.23
Diagrama de fases temperatura vs. densidad



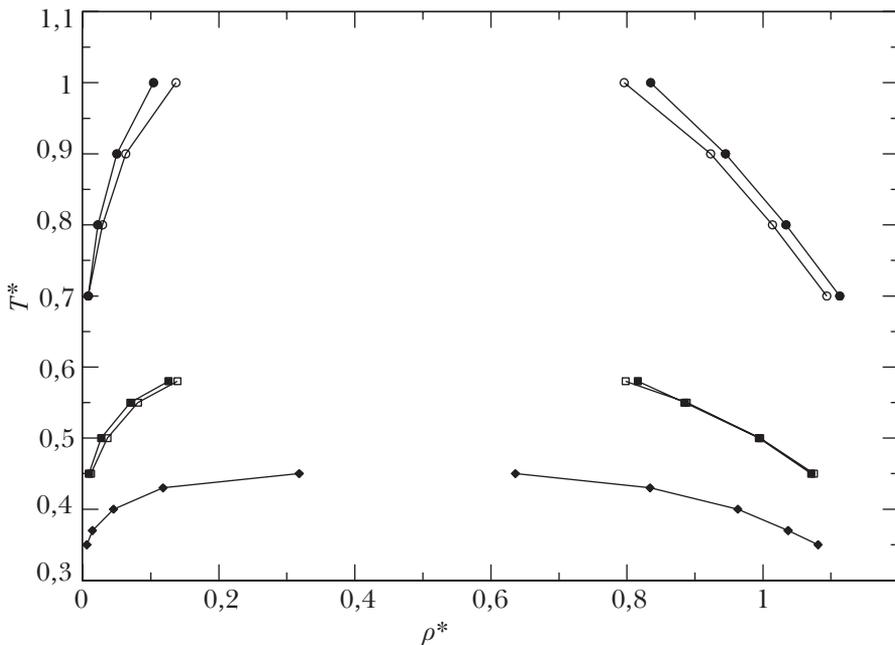
Para determinar dicha curva utilizamos la técnica de simulación GEMC: simulamos 2,000 partículas en diferentes estados termodinámicos dentro de la curva de coexistencia. Para todos estos estados consideramos $\delta = 1$ y $\varepsilon = 1$.

En la figura 4.24 mostramos los resultados calculados a partir de la simulación GEMC, los cuales son comparados a su vez con resultados de simulación de Dinámica Molecular reportados por del Río *et al.* [55], donde se usa el mismo

potencial. Las diferencias que aparecen son propias de la metodología empleada dentro de la simulación. Por supuesto, la hipótesis ergódica sigue siendo válida. Los promedios estadísticos GEMC deben ser iguales a los promedios temporales DM.

Figura 4.24

Comparación de las curvas de coexistencia calculados a partir de DM y GEMC (símbolos blancos y sólidos, respectivamente) para diferentes suavidades: $s = 1$ círculos, $s = 0.5$ cuadrados y $s = 0.3$ rombos



Tensión superficial de n-alcenos

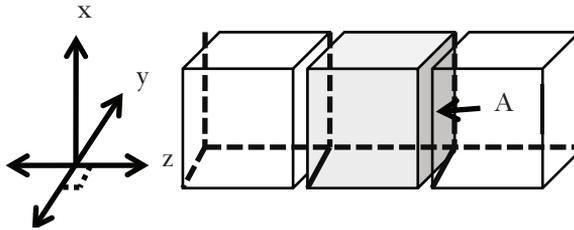
Otro ejemplo del alcance de las técnicas de simulación molecular, para un sistema real, son la familia de los n-alcenos. Éstos son parte de la mezcla que constituye al petróleo, y es posible estimar la tensión superficial de la interfase líquido-vapor. La definición mecánica de tensión superficial está escrita en términos de diferencias de los promedios de las componentes normal y tangencial de la presión, con respecto al área de la interfase A:

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left\{ \langle P_{zz} \rangle - \frac{1}{2} \langle P_{xx} + P_{yy} \rangle \right\} \quad (4.59)$$

donde las componentes P_{ii} son los elementos de la diagonal de la matriz de presión. L_z es la dimensión más larga de la caja de simulación, la cual es un paralelepípedo, como se muestra en la figura 4.25.

En la figura 4.25 se muestra la tensión superficial de algunos elementos de los n -alcanos que se estimaron mediante dinámica molecular al emplear el método de sumas de Ewald, a fin de calcular la interacción completa. De esta manera la

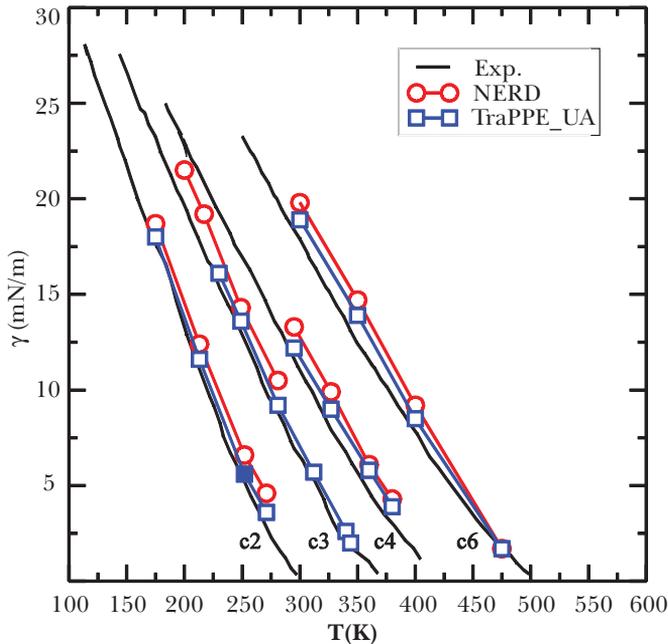
Figura 4.25 Caja de simulación, donde A es el área interfacial



diferencia respecto de los datos experimentales sólo se debe al modelo de las moléculas usado.

En resumen, en el presente capítulo se presentaron los fundamentos básicos de la física estadística como base microscópica en el cálculo de propiedades termodinámicas e interfaciales macroscópicas a través de simulaciones numéricas del tipo Monte Carlo y de Dinámica Molecular. Se hizo además una revisión de los principales modelos de interacción moleculares, los cuales a menudo son utilizados dentro del campo, dando una explicación física cualitativa sobre el origen mismo. Adicionalmente se definieron los elementos físicos y numéricos que permiten entender las metodologías numéricas de Monte Carlo y Dinámica Molecular. Finalmente se presentaron resultados derivados de estas metodologías tales como los diagramas de coexistencia líquido-vapor, perfiles de densidad y la tensión superficial para fluidos modelo.

Figura 4.26
Tensión superficial de n-alcanos: etano (c2), propano (c3),
butano (c4) y hexano (c6)



REFERENCIAS

- [1] Nasrabad AE, Laghaei R, Deiters UK, en *Prediction of the thermophysical properties of pure neon, pure argon, and the binary mixtures neon-argon and argon-krypton by Monte Carlo simulation using ab initio potentials*. Vol. 121, issue 13, Journal of Chemical Physics. 2004; pp 6423-6434.
- [2] Aziz RA, Slaman MJ en *The argon and krypton interatomic potentials revisited*. Vol. 58, issue 4, Molecular Physics. 1986; pp. 679-697.
- [3] Aziz RA, Slaman MJ en *The repulsive wall of the Ar-Ar interatomic potential reexamined*. Vol. 92, issue 2, Journal of Chemical Physics. 1990; pp. 1030-1035.
- [4] Temperley HNV, Trevena DH en *Liquids and their properties*. 1a ed. John Wiley & Sons; 1978.
- [5] Lennard-Jones JE, en *On the determination of molecular fields II from the equation of state of a gas*. Vol. 106, Proceedings of the Royal Society A, London. 1924; pp. 463-477.

- [6] Gay JG, Berne BJ, en *Modification of the overlap potential to mimic a linear site-site potential*. Vol. 74, issue 6, *Journal of Chemical Physics*. 1981; pp. 3316-3319.
- [7] Huang K. *Statistical Mechanics*. Wiley. 1987.
- [8] Keesom WH, en *Die berechnung der molekularen quadrupol-momente aus der zustandsgleichung*. Vol. 22, *Zeitschrift für Physik*. 1921; p. 129.
- [9] Hirschfelder JO, Curtiss CF, Bird RB, en *Molecular theory of gases and liquids*. New York: John Wiley & Sons; p. 103.
- [10] Maitland GC, Rigby M, Smith EB, Wakeham WA. *Intermolecular Forces*. Oxford: Clarendon Press; 1981.
- [11] Prausnitz JM, Lichtenthaler RN, Gómez de Azevedo E, en *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*. Madrid: Prentice Hall; 2000.
- [12] Amdur I, Harkness AL en *Scattering of High-Velocity Neutral Particles. II. Helium-Helium*. Vol. 22, issue 4, *Journal of Chemical Physics*. 1954; pp. 664-669.
- [13] Mie G. Vol. 11, *Annals of Physics*. 1903; p. 657.
- [14] Attard P en *Pair-hypernetted-chain closure for three-body potentials: Results for argon with the Axilrod-Teller triple-dipole potential*. Vol 45, issue 6, *Physical Review A*. 1992; pp. 3659-3669.
- [15] Anta JA, Lomba E, Lombardero M, en *Influence of three-body forces on the gas-liquid coexistence of simple fluids: The phase equilibrium of argon*. Vol. 55, issue 3, *Physical Review E*. 1997; pp. 2707-2712.
- [16] Van der Hoef MA, Madden PA, en *Three-body dispersion contributions to the thermodynamic properties and effective pair interactions in liquid argon*. Vol. 111, issue 4, *Journal of Chemical Physics*. 1999; pp. 1520-1526.
- [17] Rushbrooke GS, Silbert M, en *On triplet potentials in the theory of classical fluids*. Vol. 12, issue 6, *Molecular Physics*. 1967; pp. 505-511.
- [18] Rowlinson JS, en *The introduction of triplet potentials into the Percus-Yevick theory of fluids*. Vol. 12, issue 6, *Molecular Physics*. 1967; pp. 513-516.
- [19] Stillinger FH, Sakai H, Torquato S, en *Photodissociation of hydrogen iodide in the A-band region 273–288 nm*. Vol. 117, issue 20, *Journal of Chemical Physics*. 2002; pp. 9347-9352.
- [20] Louis A, en *Beware of density dependent pair potentials*. Vol. 14, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002; pp. 9187-9206.
- [21] Estrada-Alexanders AF, Trusler JM, en *The speed of sound and derived thermodynamics properties of ethane at temperatures between 220 K and 450 K and pressures up to 10.5 MPa*. Vol. 29, *Journal of Chemical Thermodynamics*. 1997; pp. 991-1015.

- [22] Gil Villegas A, del Río F, Vega C, en *Thermodynamics of fluids obtained by mapping the collision properties*. Vol. 53, issue 3, Physical Review E. 1996; pp. 2326-2336.
- [23] Axilrod BM, Teller E, en *Interaction of the van der waals type between three atoms*. Vol. 11, issue 6, Journal of Chemical Physics. 1943; pp. 299-300.
- [24] Muto Y, en *Force between nonpolar molecules*. Vol. 17. Japan: Proc. Phys.-Math Soc; 1943; p. 629.
- [25] Zhou Y, Karplus M, Ball KD, Berry RS, en *The distance fluctuations criterion for melting: Comparison of square-well and Morse potential models for clusters and homopolymers*. Vol. 116, issue 5, J. Chem. Phys. 2002; pp 2323-2329.
- [26] Galicia Pimentel UF, Osorio González D, López Lemus J, en *On the Morse potential in liquid phase and at liquid vapor interface*. Vol. 52, issue 5, Rev. Mex. Fís. 2006; pp 422-428.
- [27] Last I, Levy Y, Jortner J, en *Beyond the rayleigh instability limit for multicharged finit systems: from fission to Coulomb explotion*. Vol. 99, issue 14, PNAS. 2002; pp 9107-9112.
- [28] Xu X, Cheng C, Chowdhury IH, en *Molecular dynamics study of phase change mechanisms during femtosecond laser ablation*. Vol. 126, J. Heat Transfer. 2004; pp 727-734.
- [29] Milchev AI, Milchev AA, en *Wetting behavior of nanodroplets: The limits of Young 's rule validity*. Vol. 56, issue 5, Europhysics Let. 2001; pp 695-701.
- [30] Coloa F Juan, Osorio González D, Rosendo Francisco P, López Lemus J, en *Structural and dynamics properties of liquids alkali metals: Molecular dynamics*. Vol. 33, issue 14, Mol. Sim. 2007; pp 1167-1172.
- [31] Ruelle D, en *Statistical mechanics: Rigorous results*. London: World Scientific/Imperial College Press; 1999; p. 2941.
- [32] Mayorga M, Osorio González D, Romero Salazar L, Santamaría Hólek I, Rubi JM, en *Precursors of long-range order and local disorder in colloids*. Vol. 388, issue 10, Physica A. 2009; pp 1973-1977.
- [33] Martyna GJ, Tuckerman ME, Tobias DJ, Klein ML, en *Explicit reversible integrators for extended systems dynamics*. Vol. 87, issue 5, Molecular Physics. 1996; pp. 1117-1157.
- [34] Tuckerman ME, Martyna GJ, en *Understanding modern molecular dynamics: Techniques and applications*. Vol. 104, issue 2, Journal of Physical Chemistry B. 2000; pp.159-178.
- [35] Leach A, en *Molecular Modelling: Principles and Application*. 2a ed. Prentice Hall; 2001.

- [36] Sanbonmatsu KY, Joseph S, Tung CS, en *Simulating movement of tRNA into the ribosome during decoding*. Vol. 102, issue 44, Proceedings of the National Academy of Sciences. 2005; pp. 15854-15859.
- [37] Catlow CRA, Ackermann L, Bell RG, Cora F, Gay DH, Nygren MA, Pereira JC, Sastre G, Slater B, Sinclair PE, en *Computer modelling as a technique in solid state chemistry*. Vol. 106, issue 106, Faraday Discussions. 1997; pp. 1-40.
- [38] Allen MP, Tildesley DJ, en *Computer simulation of liquids*. Oxford: Clarendon Press; 1987.
- [39] Frenkel D, Smith B, en *Understanding molecular simulation*. London: Academic Press; 2002.
- [40] Heyes DM, en *The liquid state, applications of molecular simulations*. England: John Wiley & Sons; 1998.
- [41] Trokhymchuk A, Alexandre J, en *Computer simulations of liquid/vapor interface in Lennard-Jones fluids: Some questions and answers*. Vol. 111, issue 18, J. Chem. Phys. 1999; pp 8510-8523.
- [42] Ewald P, en *Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale*. Vol. 64, issue 4, Ann. Phys. 1921; pp 253-287.
- [43] Karasawa N, Goddard III WA, en *Acceleration of convergence for lattice sums*. Vol. 93, issue 21, J. Phys. Chem. 1989; pp 7320-7327.
- [44] Dymon JH, Marsh KN, Wilhoit RC, Wong KC, Landolt-Börnstein, en *Numerical data and functional relationships in science and technology*. New Series, Group IV: Physical Chemistry. 2002.
- [45] Leland TW, Rowlinson JS, Sathen GA, en *Statistical thermodynamics of mixtures of molecules of different sizes*. Vol. 64, Transactions of the Faraday Society. 1968; pp. 1447-1460.
- [46] Kong CL, en *On the determination of spinodal temperature by electron microscopy*. Vol. 59, issue 8, Journal of Chemical Physics. 1973; pp. 4246-4249.
- [47] Smith FT, en *Atomic distortion and the combining rule for repulsive potentials*. Vol. 5, issue 4, Physical Review A. 1972; pp. 1708-1713.
- [48] Shukla KP, Haile JM. *Mol. Phys.* 1987; pp. 62, 617.
- [49] Myers AL, en *Thermodynamics of adsorption. perteneciente a la publicación chemical Thermodynamics for Industry*. T. M. Letcher. 2004.
- [50] Telo Da Gama MM, Evans R, en *Theory of the liquid-vapour interface of a binary mixture of Lennard-Jones fluids*. Vol. 41, issue 5, Molecular Physics. 1980; pp. 1091-1112.
- [51] Lee DJ, Telo Da Gama MM, Gubbins KE, en *The vapour-liquid interface for a Lennard-Jones model of argon-krypton mixtures*. Vol. 53, issue 5, Molecular Physics. 1984; pp. 1113-1130.

- [52] López Lemus J, Alejandre J, en *Simulation of phase equilibria and interfacial properties of binary mixtures on the liquid-vapour interface using lattice sums*. Vol. 101, issue 6, Molecular Physics. 2003; pp. 743-751.
- [53] del Río F, Ibarra B, Mier y Terán, en *A model for viscosity coefficients of gases with potentials differing in form*. Vol 101, issue 19, Molecular Physics. 2003; pp. 2997-3007.
- [54] del Río F, Guzmán O, Ramos JE, Ibarra Tandi B, en *Effective intermolecular potentials in theoretical thermodynamics of pure substances and solutions*. Vol. 259, issue 1, Fluid Phase Equilibria. 2007; pp. 9-22.
- [55] del Río F, Díaz Herrera E, Ávalos E, en *Liquid-vapor equilibrium and surface tension of nonconformal molecular fluids*. Vol. 122, issue 3, J. Chem. Phys. 2005; pp 34504-34509.

CAPÍTULO 5

INTERACCIONES MOLECULARES EN SISTEMAS BIOLÓGICOS

Roberto López Rendón
Felipe de Jesús Rodríguez Romero

INTRODUCCIÓN

Las interacciones moleculares presentes en sistemas biológicos juegan un papel muy importante, pues son las responsables del comportamiento de varias de sus propiedades fisicoquímicas. Dentro de una molécula, estas interacciones mantienen unidos a los átomos mediante un conjunto de fuerzas conocidas como intramoleculares; éstas representan principalmente a los enlaces iónicos, enlaces metálicos y enlaces covalentes, mismas que se deben vencer para producir un cambio químico; por lo tanto, son las que determinan las propiedades químicas de las sustancias.

Sin embargo, existen otras fuerzas conocidas como fuerzas intermoleculares, las cuales se presentan entre átomos de distintas moléculas y hacen que éstos se atraigan o se repelen. Estas fuerzas son las responsables de que las sustancias presenten cambios termodinámicos, como por ejemplo estados de agregación, el punto de fusión y de ebullición, la solubilidad, la tensión superficial, la densidad, así como los cambios conformacionales en proteínas. Por lo general son fuerzas débiles; pero, al ser muy numerosas, su contribución es importante. Las fuerzas intermoleculares más conocidas en la literatura son fuerzas ion-ion, fuerzas ion-dipolo, fuerzas ion-dipolo inducido y fuerzas hidrofóbicas.

En este capítulo, mostramos las formas funcionales analíticas que nos permiten calcular las fuerzas que dan origen a las interacciones moleculares de sistemas biológicos bajo el contexto de los métodos de simulación molecular comúnmente usados, como por ejemplo, el de dinámica molecular. También se muestran los diferentes modelos moleculares usados para representar estas interacciones moleculares. Como es conocido, las moléculas resultan de la unión de átomos

individuales mediante enlaces covalentes. Estos enlaces pueden ser tan simples como la molécula de hidrógeno, en la que los dos átomos comparten los únicos dos electrones de la molécula, o tan extremadamente complejas como una proteína, en la que unas decenas de miles de átomos se unen entre sí por un número similar de enlaces covalentes.

Un enlace covalente está formado por el intercambio de electrones entre átomos, estos electrones se comparten en un orbital molecular común entre ambos. De aquí surgen enlaces simples, dobles o triples según la naturaleza de los átomos que se enlazan. Por ejemplo, los enlaces de tipo covalente son muy estables desde el punto de vista energético y se requiere elevadas cantidades de energía para romperlos. En el caso de enlaces donde participa un átomo de carbono, su energía de enlace se encuentra por lo general en el intervalo comprendido entre 350 y 400 kJ/mol. Las reacciones bioquímicas suponen la modificación, creación, ruptura o ambas cosas de enlaces covalentes; en esto consiste la transformación de una molécula en otra.

Sin embargo, los enlaces covalentes por sí solos no pueden explicar la complejidad de los sistemas biológicos, pues existen otro tipo de fuerzas entre moléculas y átomos, que no suponen compartir pares de electrones, y que reciben colectivamente el nombre de enlaces o, más propiamente (y por lo que se verá más adelante), interacciones no covalentes. Estas interacciones son responsables de la estructura final de macromoléculas, a partir de los procesos de autoorganización de estructuras macromoleculares y celulares y de todo lo que suponga movimiento y comunicación a nivel celular y subcelular. Su importancia, por ello, es fundamental para mantener todos los aspectos estructurales y funcionales de los seres vivos.

Las interacciones no covalentes son enlaces más débiles que los enlaces covalentes (su energía de enlace es típicamente de 10 a 100 veces menor), por lo que se pueden crear y romper con facilidad. Pero si bien individualmente son débiles, colectivamente pueden resultar tanto o más fuertes que un enlace covalente. Los cuatro grandes grupos de interacciones no covalentes son [1]:

- a) Interacciones electrostáticas;
- b) Fuerzas de Van der Waals;
- c) Puentes de hidrógeno; e
- d) Interacciones hidrófobas.

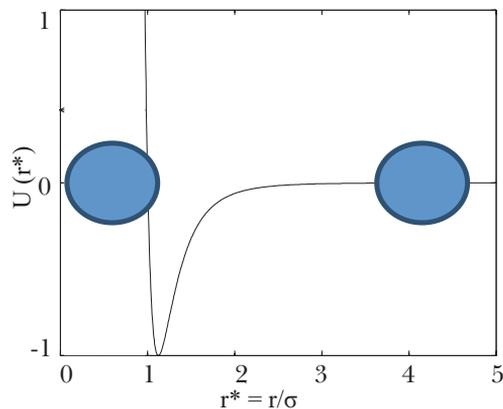
Las interacciones electrostáticas y las fuerzas de Van der Waals son de naturaleza puramente electrostática (atracción o repulsión de cargas eléctricas), aunque en las últimas participan moléculas neutras interaccionando con otras moléculas neutras o con iones.

El enlace de hidrógeno o puente de hidrógeno tiene también naturaleza electrostática, pero presenta simultáneamente un cierto carácter covalente. Por último, las interacciones hidrofóbicas dependen del elevado grado de desorden del agua (es decir, de su elevada entropía), y son características de aquellas moléculas que no pueden interaccionar fácilmente con el agua.

Para mostrar la idea principal sobre el sentido físico que representan las interacciones moleculares, vamos a considerar dos átomos neutros aislados. Si se acercan dos átomos inicialmente separados, y medimos las fuerzas establecidas entre ellos podemos medir estas fuerzas, las cuales son el origen de las interacciones moleculares.

Si al inicio los átomos están suficientemente alejados, no interaccionan entre ellos; ahora bien, al acercarse se atraen cada vez con mayor intensidad, debido a las fuerzas de London, pues esta atracción aumenta rápidamente al disminuir la distancia interatómica. Por otra parte, a distancias muy pequeñas los átomos experimentan una repulsión fuerte (es la repulsión de Van der Waals) debida a las nubes electrónicas, muy juntas y que se repelen fuertemente al tener carga negativa. Esta repulsión es inversamente proporcional a la duodécima potencia de la distancia interatómica, por lo que sólo es importante cuando esta distancia es muy pequeña. Del balance de las fuerzas anteriores, atracción y repulsión, se establece un equilibrio, el cual alcanzarían espontáneamente los

Figura 5.1
Representación esquemática de una interacción intermolecular
tipo Van der Waals



dos átomos en ausencia de influencias exteriores. La distancia a la que se disponen los dos átomos es la distancia de Van der Waals. Esta curva de potencial se conoce como potencial de Lennard-Jones y su comportamiento se visualiza en la figura 5.1

La distancia interatómica mínima a la que se pueden aproximar los átomos es igual a la suma de los radios de Van der Waals de cada átomo [2]. El radio de Van der Waals podemos imaginarlo como la frontera del átomo, suponiéndolo como una esfera rígida. Realmente se requiere mucha energía para que dos átomos se aproximen más que la suma de sus radios de Van der Waals, si no están enlazados covalentemente entre sí; por ello, los átomos se pueden considerar como esferas rígidas con bastante precisión. Para el caso de dos iones de distinta carga la situación es similar a la descrita anteriormente, aunque ahora la atracción entre ellos es mayor, pues podría establecerse un enlace iónico. El radio iónico no coincide con el radio de Van der Waals del átomo neutro; generalmente es mayor en el caso de los aniones y menor en el caso de los cationes.

Cuando dos átomos están unidos por un enlace covalente, o parcialmente covalente, como es el caso del puente de hidrógeno, las esferas que los representan se intersecan. Esto quiere decir simplemente que una de las características de los enlaces covalentes es que los átomos se disponen a una distancia inferior a la de la suma de sus radios de Van der Waals, debido a que comparten los electrones del orbital u orbitales moleculares. Estos últimos no se representan en la figura 5.1, por lo que se debe tener en cuenta que las imágenes resultantes son una simplificación de la estructura real de la molécula.

En las interacciones que se llevan a cabo entre iones, con carga eléctrica neta, pueden participar tanto grupos funcionales cargados (por ejemplo, grupos carboxilo o amino) como iones inorgánicos, y pueden ser tanto de atracción (si los iones tienen cargas opuestas) como de repulsión, si presentan igual carga. Ambos tipos de interacción son importantes en las biomoléculas, y por ello se tratan aquí como interacciones iónicas y no como enlaces iónicos exclusivamente. Estos enlaces se denominan a veces “puentes salinos”, aunque dicha denominación es antigua y poco precisa.

La fuerza de una interacción de tipo electrostático viene dada por la ley de Coulomb, pero el parámetro que aquí nos interesa es la energía necesaria para romper un enlace iónico (para separar dos grupos de distinta carga desde la distancia r hasta el infinito), o la energía necesaria para acercar dos grupos con igual carga hasta la distancia r . La forma general de expresar la energía electrostática se discute más adelante.

Al tener en cuenta lo anterior, queda claro que no se puede dar un valor preciso para la energía de este tipo de interacciones, pero en general se puede

admitir que presentan un valor de 10 a 70 kJ/mol, si se tiene este último valor en condiciones excepcionales.

Además de su importancia en la unión de restos cargados de aminoácidos en las proteínas, son fundamentales para la unión de iones inorgánicos a las biomoléculas.

A pesar de que la presencia de agua y otros iones apantalla las interacciones iónicas, éstas son las únicas que se transmiten a cierta distancia, aunque sea corta. Los restantes tipos de interacción no-covalente requieren prácticamente el contacto directo entre los grupos que interactúan. Además, la distribución de cargas en la superficie de las macromoléculas puede crear campos eléctricos de importancia para la orientación y acercamiento de otras moléculas sobre su superficie.

Varias moléculas eléctricamente neutras (esto es sin carga neta) poseen una distribución de cargas no homogénea. Esto se debe a que sus átomos conformantes tienen distinta electronegatividad, de tal forma que cuando se crea un enlace covalente, los dos electrones del enlace son atraídos con distinta fuerza por los átomos que los comparten. En resumen, el orbital molecular pierde su simetría, y la probabilidad de encontrar los electrones se hace mayor en las proximidades del átomo más electronegativo. Además, se sigue conservando la neutralidad eléctrica global, pero sobre el átomo más electronegativo hay un predominio de carga negativa, mientras que sobre el átomo menos electronegativo hay un predominio de carga positiva (formándose así un dipolo). La magnitud de ese dipolo viene definida por lo que se conoce como *momento dipolar*, y es el producto de la carga fraccional presente sobre cada átomo por la distancia que las separa. La unidad de momento dipolar es el Debye. La separación de cargas en un enlace covalente es tanto mayor cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividades entre los átomos que lo forman. Es decir, un enlace entre dos átomos de carbono (C), o entre un C y un hidrógeno (H) tiene una distribución prácticamente homogénea de los electrones, esto es, de la carga, mientras que un enlace C-O (donde O se refiere a un átomo de oxígeno) tiene la nube electrónica más desplazada hacia el oxígeno, al ser este elemento más electronegativo que el carbono. Así, en un enlace sencillo C-O el oxígeno tiene aproximadamente un 0.2 de carga negativa (y el C un 0.2 de carga positiva), mientras que en un enlace H-O la carga sobre cada átomo es del orden de 0.4; evidentemente, también en este caso el exceso de carga negativa corresponde al átomo de oxígeno. Se estima que una diferencia de electronegatividades del orden de 2 unidades supone una carga fraccional de 0.5, o sea, que el enlace tiene un 50% de carácter iónico.

Puede ocurrir que una molécula no tenga momento dipolar neto, aunque sus enlaces individualmente considerados sí lo posean; tal es el caso del dióxido de carbono (CO₂), en el que cada doble enlace C=O está polarizado, pero la

molécula, al ser totalmente lineal, no lo está ($O=C=O$). Por último, para moléculas con varios grupos cargados (aunque globalmente sean eléctricamente neutras) el momento dipolar es mucho mayor, como cabría esperar, que el de moléculas neutras sin carga.

Estos dipolos, aunque globalmente neutros, pueden interactuar igual que las moléculas con carga neta, aunque la energía de esa interacción será comparativamente menor, dado que la carga presente también lo es.

El enlace o “puente” de hidrógeno es un tipo de enlace muy particular, y aunque en algunos aspectos resulta similar a las interacciones de tipo dipolo-dipolo, tiene características especiales [3]. Es un tipo específico de interacción polar establecido entre dos átomos significativamente electronegativos, por lo general O (oxígeno) o N (nitrógeno), y un átomo de H, unido covalentemente a uno de los dos átomos electronegativos. En un enlace de hidrógeno debemos distinguir entre el átomo *donador* del hidrógeno (aquel al que está unido covalentemente el hidrógeno) y el *aceptor*, que es al átomo de O o N al cual se va a enlazar el hidrógeno.

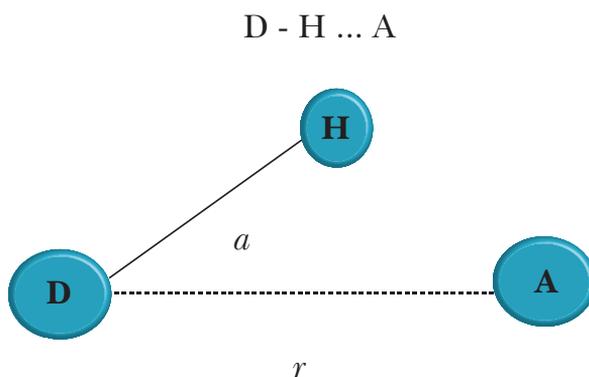
- **Donador:** un enlace O-H está muy polarizado por la elevada electronegatividad del oxígeno y porque el único protón del núcleo del hidrógeno atrae débilmente a los electrones del enlace. Así, se estima que la carga positiva sobre el hidrógeno es de 0.4 unidades. En el caso de que el átomo electronegativo sea nitrógeno la situación es similar, aunque dada la menor electronegatividad del nitrógeno la polarización del enlace va a ser algo menor. Los grupos O-H y el N-H van a actuar como donadores de hidrógeno en el enlace. A pesar de la similitud química, el grupo S-H es un mal donador, debido a la baja electronegatividad del átomo de azufre (S).
- **Aceptor:** el aceptor del hidrógeno va a ser un átomo electronegativo (otra vez oxígeno o nitrógeno), pero con una peculiaridad: el hidrógeno se va a unir a un orbital ocupado por dos electrones solitarios. Estos orbitales tienen una densidad de carga negativa alta, y por consiguiente se pueden unir a la carga positiva del hidrógeno. En resumen, un átomo de oxígeno puede actuar como aceptor de dos puentes de hidrógeno.

El nitrógeno tiene un electrón menos y por consiguiente presenta sólo un par de electrones solitarios, pero tiene tres electrones en orbitales que pueden participar en enlaces. Un átomo de nitrógeno puede actuar como aceptor de un solo puente de hidrógeno.

Por último, el carbono (con un electrón menos que el nitrógeno) no presenta pares de electrones solitarios y puede formar 4 enlaces que en la hibridación sp^3

se disponen en la forma tetraédrica bien conocida. El carbono no puede actuar como aceptor de puentes de hidrógeno, porque ni es suficientemente electronegativo ni tiene pares de electrones solitarios. En la figura 5.2 se muestra una representación esquemática de cómo se toman en cuenta los puentes de hidrógeno

Figura 5.2
Representación esquemática de la formación de puentes de hidrógeno en una biomolécula



Nota: A es el átomo aceptor, D es el átomo donador y H el átomo de hidrógeno. El ángulo α por lo general se toma de 30° en proteínas.

en una biomolécula. Otros aceptores de puentes de hidrógeno de importancia son los aniones monovalentes, principalmente el ion cloro (Cl^-).

Las propiedades de las interacciones moleculares que describen los puentes de hidrógeno presentan un cierto carácter covalente, es decir, podemos considerar que el enlace resulta en dos posibles estructuras que participan como donadoras oceptoras.

En condiciones óptimas esto supone un 10% de carácter covalente. Una consecuencia importante de esta resonancia es poder intercambiar los hidrógenos de una molécula con los hidrógenos del agua disolvente. Este fenómeno se aprecia con facilidad si la molécula se disuelve en agua pesada D_2O ; si los hidrógenos son accesibles al disolvente, se intercambian por deuterio. La distancia interatómica entre el hidrógeno y el aceptor es menor que la suma de sus radios de Van der Wa-

als (0,27 nm, aproximadamente para un par oxígeno-hidrógeno), aunque están más separados que si estuvieran unidos por un enlace covalente puro.

La energía del enlace de hidrógeno depende del ángulo de enlace; es máxima cuando los tres átomos (donador-hidrógeno-aceptor) están alineados y disminuye cuando se disponen en ángulo. Es un enlace muy direccional, aunque pequeñas variaciones de hasta 20° no tienen demasiada importancia. Por último, la energía de un enlace de hidrógeno depende de los aceptores y dadores. De mayor a menor energía de enlace tenemos las siguientes posibilidades.

En condiciones óptimas la energía de un enlace de hidrógeno puede alcanzar unos 23 kJ/mol (unas 15 veces más que la energía de las fuerzas de dispersión de London). La fuerza relativamente alta de estos enlaces y su direccionalidad le dan mayor importancia a la estructura de las macromoléculas. Un ejemplo bien conocido es el emparejamiento de bases en el ADN, el ácido desoxirribonucleico. Por ejemplo, en este par GC (Guanina-Citosina) perteneciente a un dodecámero, cuya estructura en disolución ha sido determinada por RMN, lo cual permite visualizar los átomos de hidrógeno.

- **Simulación de interacciones moleculares:** para estudiar las interacciones moleculares de forma *teórica*, se emplean los llamados métodos de simulación molecular [4]. Entre éstos se halla el método de Dinámica Molecular (DM) y constituye uno de los principales métodos utilizados en el estudio teórico de sistemas biológicos [5]. El uso de esta técnica nos proporciona información detallada sobre las fluctuaciones y cambios en la conformación molecular, permitiéndonos el estudio de procesos dinámicos tales como estabilidad de proteínas, reconocimiento molecular de biomoléculas, transporte de iones etc., que se utilizan habitualmente para investigar propiedades estructurales, termodinámicas, mecánicas y cinéticas de las moléculas químicas y biológicas. A continuación se darán detalles generales de cómo se pueden estimar las interacciones moleculares en sistemas biológicos bajo la perspectiva del método de DM.

El método de DM se basa en resolver numéricamente las ecuaciones clásicas de movimiento para un sistema de N partículas con masa m_i y posiciones r_i a un tiempo t a través de la segunda ley de Newton [6]:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5.1)$$

Donde \mathbf{F}_i son las fuerzas actuantes sobre cada partícula debido a un potencial de interacción por pares $U(r_{ij})$, esto es:

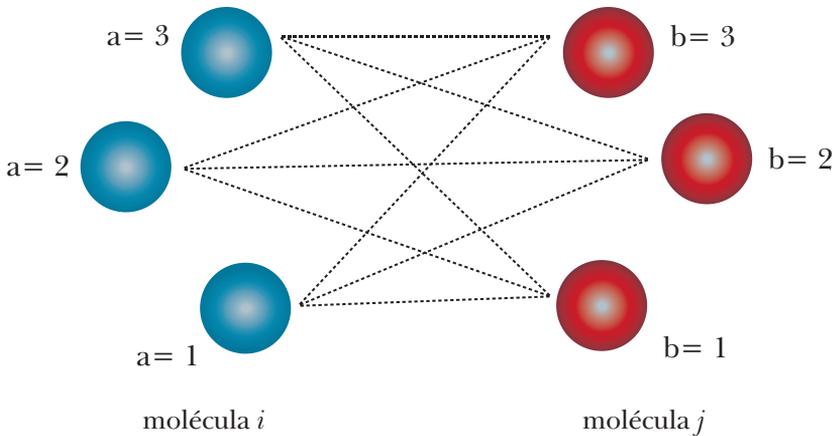
$$\mathbf{F}_i = - \sum_{i \neq j}^N \mathbf{f}_{ij} \tag{5.2}$$

Donde ahora \mathbf{f}_{ij} es la fuerza intermolecular entre las moléculas i y j , la cual se expresa como la suma de todas las fuerzas que actúan entre los átomos de estas dos moléculas, esto es:

$$\mathbf{f}_{ij} = \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} (\mathbf{f}_{iajb}) = \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} - \frac{\mathbf{r}_{iajb}}{r_{iajb}} \frac{dU(r_{iajb})}{dr_{iajb}} \tag{5.3}$$

Donde $r_{iajb} = | \mathbf{r}_{iajb} |$; $\mathbf{r}_{ia} - \mathbf{r}_{jb}$ es la distancia relativa entre los átomos a y b de las moléculas i y j , como se observa en la figura 5.3. De acuerdo con la ecuación (5.3), el corazón de una simulación con DM consiste en una descripción adecuada de las interacciones en términos de potenciales clásicos $U(r_{ij})$, estos potenciales son precisamente los que dan cuenta de las interacciones moleculares presentes en los sistemas biológicos. En la figura 5.3, las interacciones del modelo átomo-átomo

Figura 5.3
Representación esquemática sobre las interacciones moleculares que se presentan entre dos moléculas (i y j en este caso).



entre moléculas distintas, donde el átomo $a = 1$ de la molécula i interactúa con todos los átomos de la molécula j y así sucesivamente hasta lograr interacción completa entre todos los átomos en un sistema dado.

Existen diferentes modelos para tomar en cuenta las interacciones moleculares en sistemas biológicos, estas interacciones están representadas por determinadas funciones analíticas, las cuales darán cuenta de todas las fuerzas tanto intra como intermoleculares descritas anteriormente. A todo este conjunto de fuerzas se le conoce como un *campo de fuerzas*, el cual será el responsable de describir con la mayor exactitud posible cada una de las interacciones moleculares que se presentan en sistemas biológicos.

Un campo de fuerzas, por consiguiente, se caracteriza por un conjunto de ecuaciones que define cómo varía la energía potencial de la molécula con las posiciones de los átomos que la componen. Este campo de fuerzas requiere la utilización de parámetros como constantes de fuerzas, longitudes de enlace, etc. Los electrones no son tratados explícitamente en este tipo de métodos. Los efectos electrónicos se incluyen implícitamente a través de los parámetros. Este tipo de métodos es adecuado para estudiar fenómenos no reactivos, en especial en sistemas grandes, pues su costo computacional es menor que el de los métodos cuánticos. Un ejemplo típico es su aplicación al estudio de propiedades estructurales de proteínas.

La definición de un campo de fuerzas involucra elegir una forma funcional y un conjunto de parámetros. Los campos de fuerzas por lo general se parametrizan para reproducir propiedades estructurales. Parametrizar significa “determinar cada uno de los parámetros que aparecen en las funciones analíticas que representan a determinados grados de libertad”. A pesar de ser utilizados para predecir otras propiedades, como por ejemplo, energías relativas o propiedades espectroscópicas, no necesariamente estas propiedades no incluidas en la parametrización serán descritas correctamente. Un concepto muy común en los campos de fuerzas es el de *tipo de átomo*. En un cálculo cuántico este concepto sería inútil, pues basta con dar el número atómico, y el método de estructura electrónica tiene en cuenta automáticamente el entorno del átomo. En cambio, en los modelos sencillos, es preciso aclarar si se trata de un átomo de carbono unido a otros 4 grupos, a 3 grupos, un C de un grupo carboxílico, etc.

Algunos campos de fuerza muy populares para estudiar sistemas biológicos son el CHARMM [7], OPLS [8], GROMOS [9], AMBER [10], etc. Todos tienen una peculiaridad en común: describen las interacciones covalentes y no covalentes. Enseguida abordaremos algunos aspectos técnicos del campo de fuerzas CHARMM, comprendiendo cómo está formado este campo de fuerzas. Asimismo, tendremos los elementos básicos para entender cómo funcionan todos los demás campos de fuerzas clásicos.

El campo de fuerza de CHARMM va encaminado a la modelización de biomoléculas grandes tales como proteínas o polímeros. Su principal característica es

simplificar las funciones de potencial por necesidades computacionales, al tener que tratar con moléculas de gran tamaño.

La energía potencial para el campo de fuerza CHARMM está dado por dos contribuciones:

$$U_p(r) = U_{intra}(r, \theta, \phi) + U_{inter}(r) \quad (5.4)$$

Donde $U_{intra}(r, \theta, \phi)$ representa a todas las interacciones intramoleculares entre átomos de una misma molécula, mientras que $U_{inter}(r)$ es la energía intermolecular que por su parte representa la interacción entre moléculas distintas. El primer término del lado derecho de la ecuación (5.4) se expresa a su vez como una suma de varias contribuciones, a saber:

$$U_{intra}(r, \theta, \phi) = U_D(r_{ij}) + U_A(\theta_{ijk}) + U_{AD}(\phi_{ijkl}) \quad (5.5)$$

Donde $U_D(r_{ij})$ y $U_A(\theta_{ijk})$ representan la energía potencial debida a la distancia y los ángulos de enlace respectivamente. $U_{AD}(\phi_{ijkl})$ representa la energía potencial debida a la rotación del ángulo de diedro o de torsión.

Por otra parte, el segundo término del lado derecho de la ecuación (5.4), $U_{inter}(r)$, representa la energía intermolecular, la cual está representada a su vez por los potenciales de Lennard-Jones $U_{LJ}(r_{ij})$ y Coulomb $U_{Coulomb}(r_{ij})$ mediante la relación:

$$U_{inter}(r) = U_{LJ}(r_{ij}) + U_{Coulomb}(r_{ij}) \quad (5.6)$$

A continuación se da una breve descripción de cada uno de los términos del campo de fuerza CHARMM que se han mencionado.

POTENCIALES INTRAMOLECULARES

El potencial intramolecular se refiere a las contribuciones dentro de una molécula. Los grados de libertad considerados son la distancia de enlace, la cual se puede mantener fija; el ángulo de enlace que se forma entre tres átomos adyacentes modelados por una función de tipo armónico; y el ángulo de torsión que se forma entre cuatro átomos en los cuales uno de ellos, en la posición central, esta enlazado a los otros tres. A continuación describiremos como son cada una de estas contribuciones.

- **Distancias de enlace:** las distancias de enlace o enlaces covalentes, se pueden modelar mediante una función de tipo armónico:

$$U(r_{ij}) = \frac{k_r}{2}(r_{ij} - r_0)^2 \quad (5.7)$$

Donde r_{ij} es la distancia relativa entre los átomos i y j como se muestra en la figura 5.4, r_0 es su distancia de equilibrio y k_r la constante del enlace. Los parámetros r_0 y k_r pueden obtenerse por medio de técnicas experimentales o bien usando métodos mecánico-cuánticos.

- **Ángulos de enlace:** los ángulos de enlace están relacionados con la estructura de la molécula, los cuales a su vez se relacionan con la disposición de los pares de electrones. Estos ángulos de enlace no varían mucho del ángulo de equilibrio a temperatura ambiente. Para simularlos usamos un potencial armónico que dependa del ángulo formado por los enlaces en los átomos, como se muestra en la figura 5.4.

$$U(\theta_{ijk}) = \frac{k_\theta}{2}(\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (5.8)$$

Donde θ_{ijk} es el ángulo de enlace entre los átomos i , j y k ; θ_0 es el ángulo de equilibrio y k_θ es la constante de enlace, la cual se puede obtener experimentalmente o teóricamente.

- **Ángulos de torsión propios:** además de la vibración de las distancias y ángulos de enlace, las proteínas muestran un tercer tipo de grado de libertad conformacional llamado “ángulo de torsión”. Estos ángulos son incluidos con el propósito de conservar la geometría molecular en conformaciones pre-determinadas. La forma de este tipo de potencial $U(\theta_{ijkl})$ es una función periódica en el ángulo de torsión asociado a los cuatro átomos involucrados i, j, k, l , como se muestra en la figura 5.4. El potencial que describe este tipo de interacción esta dado por:

$$U(\varphi_{ijkl}) = \sum \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\varphi - \varphi_0)] \quad (5.9)$$

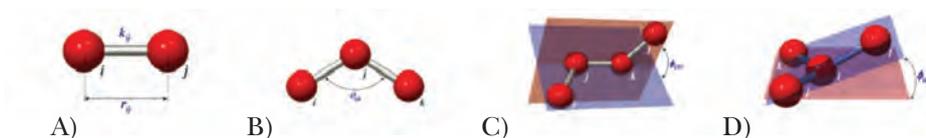
Donde n indica en número de mínimos que presenta la superficie de energía de 0° a 360° , V_n es la constante asociada a la barrera de rotación, φ es el ángulo de torsión relativo que conforman los dos planos formados por las partículas i ,

j, k en un caso y j, k, l en el otro caso (ver figura 5.4), ϕ_0 es el ángulo de torsión donde la energía potencial pasa a través de su valor mínimo.

- **Ángulos de torsión impropios:** este ángulo se refiere a la planaridad de un sistema de cuatro átomos en los cuales uno de ellos, en la posición central, está enlazado a los otros tres. Estos se modelan de forma análoga a los ángulos de enlace definidos anteriormente. Estos ángulos se incluyen con el fin de estabilizar una geometría dada evitando transiciones configuracionales.

Figura 5.4

Representación esquemática de los modelos moleculares más utilizados para estudiar las interacciones moleculares que se presentan entre dos moléculas



Estos ángulos se representan por una función de tipo armónico de la siguiente manera:

$$U(\phi_{ijkl}) = \frac{k_\phi}{2} (\phi_{ijkl} - \phi_0)^2 \quad (5.10)$$

Donde k_ϕ es la constante de enlace y ϕ_0 el ángulo de torsión de equilibrio, ϕ_0 representa en ángulo de torsión relativo que forman los átomos i, j, k, l respectivamente, como se observa en la figura 5.4.

Por último, la energía de no-uni6n o de enlaces no covalentes se aplica a los átomos distantes más de 3 enlaces covalentes, y usualmente se describe mediante un potencial electrostático sumado a uno de Lennard-Jones. El potencial más empleado consiste en asignar una carga parcial a cada tipo de átomo. Existen parametrizaciones más complejas [11], en las cuales se pueden ubicar cargas en sitios diferentes de los átomos, o bien, se pueden modelar las interacciones electrostáticas mediante dipolos puntuales en lugar de cargas. Este tipo de interacciones moleculares son descritos a continuación.

- **Potenciales intermoleculares:** como su nombre lo indica, los potenciales intermoleculares se refieren a la interacción entre átomos de diferentes moléculas. En este tipo de potenciales cada átomo de una molécula interacciona con los átomos de otra molécula con un potencial de dos contribuciones principal-

mente: una de corto alcance y otra de largo alcance, dadas por los potenciales de Lennard-Jones y Coulomb respectivamente. En la figura 5.5 se muestra una representación esquemática de la interacción de dos átomos a causa de estos potenciales.

- **Potencial de Lennard-Jones:** el potencial de Lennard-Jones (LJ) describe razonablemente bien las interacciones entre los átomos de líquidos y las interacciones de tipo Van der Waals entre átomos de moléculas diferentes. Para el caso de sistemas biológicos, la interacción $U_{LJ}(r_{iajb})$ entre el átomo a en la molécula i y el átomo b en la molécula j está dado por:

$$U_{LJ} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} U_{LJ}(r_{iajb}) \tag{5.11}$$

$$= \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} 4\epsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{iajb}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{iajb}} \right)^6 \right]$$

De este modo el término $\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{iajb}} \right)^{12}$ describe la repulsión y el término $-\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{iajb}} \right)^6$

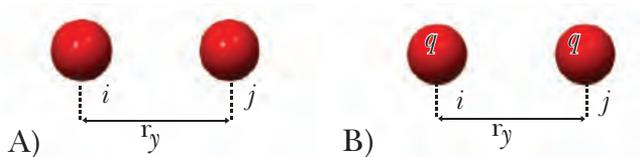
describe la atracción entre los átomos, σ_{ab} es una medida del diámetro de los átomos que interactúan y ϵ es un parámetro que representa la medida de la atracción entre los sitios en moléculas distintas, y r_{iajb} es la distancia entre sitio a en la molécula i y el sitio b en la molécula j .

- **Potencial de Coulomb:** las interacciones electrostáticas se producen por la diferente distribución de cargas en la molécula y pueden modelarse si se toman en cuenta las cargas puntuales atómicas, por un potencial de Coulomb:

$$U_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_{ia}q_{jb}}{r_{iajb}} \tag{5.12}$$

Figura 5.5

Representación esquemática de potenciales intermoleculares



Nota: a) de Lennard-Jones, y b) de Coulomb. La interacción intermolecular entre dos especies moleculares etiquetadas como moléculas i y j .

Siendo ϵ_0 la permitividad en el vacío y r_{iajb} la distancia relativa entre la carga q_{ia} del átomo a en la molécula i , y q_{ja} la carga del átomo b en la molécula j .

Las interacciones intermoleculares entre partículas se pueden apreciar en la figura 5.5.

La constante dieléctrica ϵ_0 depende del medio, y es un parámetro que indica el grado de apantallamiento sufrido por el campo eléctrico en medio del cual se encuentran las cargas. En el vacío vale 1, en hidrocarburos aproximadamente 2, mientras que en el agua (debido a su elevado momento dipolar), la carga se apantalla rápidamente; la constante dieléctrica tiene en este caso un valor de 78,5. Por consiguiente las interacciones electrostáticas son mucho menos intensas en un medio acuoso que en un medio no polar.

Por otra parte, la presencia de iones en disolución (habitual en el medio celular) contribuyen a que el apantallamiento del campo eléctrico sea muy eficiente. De hecho, se puede asumir que, en sistemas biológicos acuosos, las interacciones iónicas dejan de tener importancia a distancias superiores a 1 nm, más o menos. Distinta puede ser la situación en medios hidrofóbicos libres de cargas, como el interior hidrófobo de las membranas o el interior de las proteínas, en las cuales el efecto de las cargas eléctricas puede alcanzar distancias superiores, resultando en interacciones electrostáticas significativas entre cargas alejadas del orden de varios nm. Por otro lado, el efecto de apantallamiento debido al agua depende del número de moléculas de agua interpuestas entre las cargas a considerar, por lo que dos grupos cargados situados muy próximos en la superficie de una proteína podrían interactuar fuertemente a pesar de encontrarse (en teoría) en un medio líquido, si entre ellos no se hallan moléculas del disolvente.

A diferencia del potencial de Lennard-Jones, el de Coulomb es un potencial de largo alcance. Este tipo de interacciones coulombianas decaen lentamente con la distancia entre las partículas, alcanzando valores apreciables incluso en posiciones muy alejadas entre ellas. Para poder simular este tipo de interacciones, existe un método eficiente para el cálculo de interacciones electrostáticas en un sistema periódico infinito, cuya definición se da mediante condiciones periódicas, conocido como *sumas de Ewald*. El lector interesado en profundizar en esta metodología lo invitamos a consultar las referencias [12 y 13].

Es así como hemos descrito las principales interacciones moleculares que se presentan en sistemas biológicos, y cómo éstas se pueden cuantificar a través de modelos simples pero efectivos, basados en técnicas puramente numéricas como lo es el método de dinámica molecular.

REFERENCIAS

- [1] Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond*. 3a ed. Nueva York: Cornell University, Press, Ithica; 1960.
- [2] Bondi A. *Van der Waals Volumes and Radi*. J. Phys. Chem.; 1964; 68, 441.
- [3] Vinogradov SN, Linnell RH. *Hydrogen Bonding*. Nueva York: Van Nostrand Reinhold Co.; 1971.
- [4] Haile JM. *Molecular dynamics simulation: Elementary methods*. John Wiley and Sons, Inc; 1997.
- [5] Allen MP, Tildesley DJ. *Computer simulation of liquids*. Oxford: Oxford Science Publications; 1987.
- [6] Frenkel D, Smit B. *Understanding molecular simulations: From algorithms to applications*. Academic Press; 1996.
- [7] <http://www.charmm.org/>
- [8] Rizzo RC, Jorgensen WL. *OPLS All-Atom Model for Amines: Resolution of the Amine Hydration Problem*. J. Am. Chem. Soc.; 1999; 121, 4827
- [9] <http://www.gromacs.org/>
- [10] Amber de Kollman [Cornell WD, Cieplak P, Bayly CI, Gould IK, Merz Jr KM, Ferguson DM, Spellmeyer DC, Box T, Cadwell JW, Kollman PA. A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules en J. Am. Chem. Soc.; 1995; pp. 117, 5179; Weiner SJ, Kollman PA, Nguyen DT, Case DA. *An all atom force field for simulations of proteins and nucleic acids en J. Comput. Chem.*; 1986; pp. 7, 230; Weiner SJ, Kollman PA, Nguyen DT, Case DA, Singh UC, Ghio C, Alagona G, Profeta Jr S, Weiner P. *A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins en J. Am. Chem. Soc.*; 1984; pp.106, 765].
- [11] MacKerell AD Jr, Feig M, Brooks CL. 3rd, *Improved treatment of the protein backbone in empirical force fields*, J Am Chem Soc. 2004; pp. 126, 698-699.
- [12] Deserno M, Holm C. *How to mesh up Ewald sums. I*. "A theoretical and numerical comparison of various particle mesh routines J. Chem". Phys. 1998; pp. 109, 7678-7693.
- [13] Deserno M, Holm C. *How to mesh up Ewald sums. II*. "An accurate error estimate for the particle-particle-particle-mesh algorithm. J. Chem". Phys. 1998; pp. 109, 7694-7701.

Tópicos en termodinámica de procesos irreversibles y sistemas complejos, coordinado por Lorena Romero Salazar, se terminó de editar, en su versión electrónica, el 9 de noviembre de 2018, en Ediciones y Gráficos Eón, S.A. de C.V., Av. México-Coyoacán núm. 421, Col. Xoco, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, C.P. 03330. Tels.: 5604-1204 y 5688-9112, www.edicioneseon.com.mx. Coedición a cargo de Ediciones y Gráficos Eón y la Dirección de Difusión y Promoción de la Investigación y los Estudios Avanzados. Cuidado ortotipográfico: Piedad Liliana Rivera Cuevas e Iván Pérez González.