



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA- IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**AUTOENSAMBLAJE DE
MATERIA PROGRAMABLE CON
DINÁMICA MOLECULAR DE
POTENCIALES DISCONTINUOS**

Tesis que presenta:
Anthony Bryan Gutiérrez Romero

Para obtener el grado de:
Maestría en Ciencias (Química)

Asesor:

Dr. Gustavo Adolfo Chapela Castañares

Jurado calificador:

Presidente:

Dr. José Reyes Alejandro Ramírez

Secretario:

Dr. Jesús Enrique Díaz Herrera

Vocal:

Dra. Jaqueline Quintana Hinojosa

Ciudad de México, México. Diciembre 2017

Agradecimientos

A mis padres por su apoyo incondicional.

Al Dr. Gustavo Adolfo Chapela Castaños por permitirme realizar este proyecto y por la orientación que me otorgó durante el transcurso del mismo.

Al CONACyT por el apoyo económico que me permitió realizar mis estudios de maestría y este proyecto a tiempo completo.

A mis compañeros y amigos por sus consejos y conversaciones fructíferas.

Índice

Resumen	1
Objetivos	3
1. Introducción	4
1.1. Autoensamblaje programado	4
1.2. Autoensamblaje	4
1.3. Fuerzas de interacción moleculares	6
1.4. Fuerzas de interacción intermoleculares en el autoensamblaje	6
1.5. Ecuación de estado de van der Waals	7
1.5.1. Expansión de los muchos cuerpos	9
1.6. Modelos para las fuerzas intermoleculares	9
1.6.1. Modelo de esferas duras	9
1.6.2. Potencial de pozo cuadrado	10
1.7. Métodos numéricos para el estudio de autoensamblaje	11
1.8. Simulaciones moleculares de autoensamblaje de modelos anisotrópicos	12
2. Termodinámica de sistemas con equilibrio líquido-vapor	14
2.1. Curvas de van der Waals	14
2.2. Perfil de densidad	16
2.3. Tensión superficial	18
2.3.1. Efecto de la temperatura en la tensión superficial	20
2.4. Uso de los coeficientes críticos	21
2.5. Presión de vapor	22
3. Dinámica Molecular	24
3.1. Sistema clásico de muchos cuerpos	24
3.2. Condiciones iniciales	26
3.3. Algoritmo de Verlet	27
3.4. Cálculo de propiedades del sistema	28
3.4.1. Propiedades estructurales	29
3.5. Condiciones de contorno periódicas	31
3.6. Dinámica molecular de potenciales discontinuos	34
3.6.1. Algoritmo de Alder para el potencial de pozo cuadrado	34
3.6.2. Mejoras a la eficiencia de ejecución del código	36
3.6.3. Celdas	37
3.6.4. Calendario de eventos	38
3.6.5. Árbol de búsqueda binario	38

3.7. Unidades reducidas	40
4. Metodología	42
4.1. Modelos simulados	42
4.2. Ligaduras	43
4.3. Especificaciones de las simulaciones	44
4.4. Cálculo de las propiedades de las simulaciones	45
4.5. Análisis para una fase de cristal líquido	48
4.6. Análisis de fase sólida y cristalina	50
5. Resultados y Discusión	52
5.1. Resultados de modelos $r = 1$	53
5.1.1. Modelo 2x2x2	53
5.1.2. Modelo 3x3x3 $\lambda = 1.5$	55
5.1.3. Modelo 3x3x3 $\lambda = 2.5$	57
5.1.4. Discusión para la categoría $r = 1$	59
5.2. Resultados de modelos $r > 1$	60
5.2.1. Modelo 3x2x1	60
5.2.2. Modelo 3x2x2	63
5.2.3. Modelo 4x2x1	65
5.2.4. Modelo 4x2x2	68
5.2.5. Modelo 4x3x1	69
5.2.6. Modelo 4x3x2	72
5.2.7. Modelo 5x2x1	73
5.2.8. Modelo 5x2x2	76
5.3. Resultados de modelos $r < 1$	77
5.3.1. Modelo 2x2x1	77
5.3.2. Modelo 3x3x1	79
5.3.3. Modelo 3x3x2	81
5.4. Comparación de las fases encontradas	82
Conclusiones	86
Perspectivas	88
Bibliografía	89
Anexo	93
Acta de Examen	A

Resumen

El autoensamblaje de nanoestructuras es un tema que tiene grandes aplicaciones en las áreas de la ciencia de los materiales y la nanotecnología. El entendimiento de las características generales de este tema es algo deseado en estas áreas pero actualmente estamos muy lejos de poder alcanzarlo. Una de las aplicaciones más prometedoras, una vez obtenido cierto nivel de comprensión del fenómeno del autoensamblaje, será el diseño a la medida de materia programable.

La materia programable consiste en una serie de procesos a partir de los cuales un sistema constituido de partículas microscópicas, por medio de un estímulo, obtienen un potencial de interacción. El fin de la materia programable es utilizar esta nueva interacción “programada” para crear nanoestructuras. Debido a la complejidad del fenómeno, hay varias estrategias con las cuales se ha propuesto analizar el autoensamblaje.[1][2]

Una de las maneras más adecuadas de representar los estados que puede presentar una sustancia en equilibrio es por medio de su diagrama de fase. Un diagrama de fase es una gráfica donde se muestran las fases que presenta una sustancia bajo ciertos valores termodinámicos, los cuales suelen ser principalmente la presión, la temperatura y el volumen (o la densidad).

Un diagrama de fase demuestra si una sustancia en equilibrio tiene la existencia de estados con una fase, con una coexistencia de fases, en un punto crítico o en un punto triple, y las regiones termodinámicas donde estos estados se encuentran. La regla de las fases de Gibbs se puede usar en estos casos para tener una idea de como serán representada una fase o la coexistencia de fases en un diagrama. Para un sistema sin especies reactivas, esta regla se expresa con la fórmula $F = C - P + 2$, donde F son las variables termodinámicas intensivas, C es el número de especies moleculares en el sistema, y P es el número de fases en equilibrio.

Los estados que una sustancia pura puede tener son muy diversos, dependiendo principalmente de la composición de la sustancias y de sus fuerzas intermoleculares. En la materia orgánica, principalmente, se puede tener obtener las fases vapor, líquida, cristalina, sólida y, en algunos casos, mesofases.

Las mesofases son estados de la materia que son un intermedio entre los estados líquido y sólido. Otra forma de llamar a la mesofase es como fase de “cristal líquido”. La propiedad más importante de este estado es que sus moléculas tienen un orden orientacional de largo alcance. Para que esto sea posible las moléculas deben ser anisotrópicas, ya sea en forma de rodillo o en forma de discos.

La metodología que fue usada para realizar este trabajo consiste en explorar, por medio de simulaciones de dinámica molecular de potenciales discontinuos, modelos de nanocubos formados

con esferas con potenciales de tipo pozo cuadrado. Los modelos tienen como variables su aspecto dimensional, y en algunos casos especiales su alcance del potencial. Por medio de la información obtenida con las simulaciones moleculares se realizó un bosquejo del diagrama de fases de estos modelos a densidades cercanas a la densidad crítica.

Los modelos se clasificaron respecto a las longitudes de sus 3 lados ortogonales: a , b y c (figura 1). La razón de aspecto se definirá de la siguiente manera: $r \equiv c/a$.

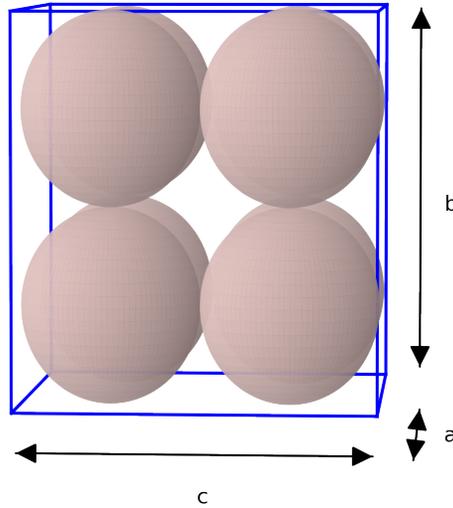


Figura 1: Modelo con dimensiones $a = b = c = 2$.

En los resultados obtenidos se obtuvo la coexistencia de fases líquido-vapor para los modelos con $r = 1$, a excepción del caso de dimensiones $a = b = c = 3$ y un alcance de potencial relativamente corto. Así también, todos los modelos $r = 1$ simulados presentaron una fase cristalina. No se observó una coexistencia de fases líquido-vapor en todos los modelos que tienen con las siguientes formas: razón de aspecto $r > 1$ y $1 \leq b/a \leq 1.5$. Finalmente, se observaron mesofases en los modelos moleculares con valores $r \geq 4$ y $b = 2a$.

Objetivos

- Demostrar si hay coexistencia de fases líquido-vapor a partir de los diagramas de fase obtenidos de los resultados de las simulaciones moleculares realizadas.
- Analizar la posibilidad de otras fases o mesofases, además de la coexistencia líquido-vapor, en los modelos simulados.
- Analizar si hay una posible relación entre la razón de aspecto y la presencia de distintas fases, principalmente la coexistencia de fases líquido-vapor.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Autoensamblaje programado

Rogers y colaboradores [3] describieron el concepto de autoensamblaje programable de la siguiente manera:

“El autoensamblaje es un proceso en el cual un sistema de componentes desordenados espontáneamente se ensambla en un patrón ordenado o estructura sin intervención humana. En el autoensamblaje programado, se añade información al sistema para obtener un ensamblaje directo hacia una estructura o producir un comportamiento deseado. En ese sentido, esta información es compilada hacia un conjunto de interacciones locales, lo cual ejecuta el autoensamblaje de una estructura deseada. [...]”.

Así también, mostraron como ejemplo de materia programable la inserción de pequeñas cadenas de ADN alrededor de la superficie de coloides. Estas incrustaciones le otorgan a este nuevo sistema un potencial de interacción, logrando así el primer paso del autoensamblaje programable, que es otorgar al sistema que se desea autoensamblar las interacciones locales necesarias.

Una vez visto que se ha realizado experimentalmente el autoensamblaje programado para estos coloides uno puede cuestionarse si además de coloides esféricos se podría usar este proceso de autoensamblaje programado en estructuras con forma no esféricas.

Para simplificar la exploración de este fenómeno, se puede estudiar un sistema el cual, suponiendo que sus componentes han obtenido un potencial de interacción, se pueda autoensamblar.

1.2. Autoensamblaje

Uno de los motivos para estudiar el autoensamblaje es su uso potencial para la creación de nuevos materiales funcionales. Esto es debido a que, actualmente en el área de la nanotecnología, hay un desarrollo encaminado a la obtención de estructuras complejas a través del autoensamblaje de estructuras más sencillas.

Existe la posibilidad de que, gracias a las técnicas actuales de esta área, se pueda construir una diversidad de formas moleculares como nanopartículas, polímeros, incluso de péptidos[4] y proteínas sintéticas[5][6], de las cuales un gran abanico de estas moléculas es posible que tengan la habilidad de autoensamblarse. Estas estructuras a partir de las cuales se desean formar arreglos

más complejos se les conoce como bloques de construcción.

Uno de las metodologías que está aportando información sobre el autoensamblaje es el estudio de las partículas con parches. Duguet y colaboradores [7] definen a las partículas con parches como coloides con “instrucciones” predeterminadas en su superficie, por medio de su decoración con parches adhesivos. Así también, revisan los estudios que se han realizado para sistemas con partículas esféricas con n-parches y un resumen de las técnicas de fabricación que existen para la creación de partículas como parches. Estas partículas obtienen sus interacciones anisotrópicas debido a decoraciones químicas que son creadas a partir de un diseño de patrones en su superficie.

Para estudiar el autoensamblaje, Glotzer y Solomon [1] han propuesto categorizar todas las posibles nanoestructuras que se pueden obtener actualmente. En esta clasificación, le han llamado dimensión de anisotropía a cada variable estructural posible de manipular al sintetizar los bloques de construcción. Algunas dimensiones de anisotropía que enlistan en su trabajo son las siguientes:

- Superficie cubierta: Se refiere al porcentaje de superficie cubierta por parches en un bloque de construcción.
- Razón de aspecto: Es la relación entre las dimensiones espaciales.
- Número de caras: Es la forma anisotrópica formada por caras creado así tetraedros, cuboides, romboides, etc.
- Cuantización de patrones: Se refiere a los patrones que pueden ser creados en una superficie con parches, por ejemplo el número de parches en forma de bandas paralelas.
- Ramificaciones: Se refiere a las anisotropías que se le pueden agregar en un bloque de construcción en forma de ramas de un árbol a partir de un centro.
- Ordenamiento químico: Se refiere a la composición química espacial de un bloque de construcción.
- Gradiente de la forma: Es el cambio de forma que depende del tamaño de los subcomponentes adyacentes en el bloque de construcción.
- Rugosidad: Creada por el número de los componentes para una misma forma dentro del bloque de construcción.

Por ejemplo, si clasificamos compuestos por su rugosidad, lo que estamos haciendo es ver los posibles bloques de construcción en una dimensión del espacio de la clasificación. Si queremos ver un compuesto en función de su rugosidad y de su razón de aspecto al mismo tiempo, por ejemplo, lo que estaremos haciendo es explorar una región que consistirá de dos dimensiones del “espacio de anisotropía”.

Sería una tarea costosa sintetizar y obtener los diagramas de fases de todos los posibles compuestos adecuados para estudiar el fenómeno de autoensamblaje. El uso de las simulaciones moleculares es una metodología que ayuda a estudiar la capacidad de autoensamblarse de este tipo de sistemas. Esta metodología puede complementar las decisiones sobre la prioridad de compuestos moleculares a sintetizar por los grupos de investigación que se dedican a crear nanoestructuras.

1.3. Fuerzas de interacción moleculares

Los sistemas compuestos de moléculas tienen estructuras electrónicas complejas, tanto dentro de como entre las moléculas, que influyen en sus propiedades de todo el sistema. Para poder estudiar estos sistemas con modelos, normalmente se considera representar el potencial de interacción total en dos divisiones. Estas dos divisiones consisten en una parte intramolecular y en otra parte intermolecular, por lo que expresado en una fórmula tenemos que:

$$U_T = U_{intra} + U_{inter} \quad (1.1)$$

Esto permite modelar cada contribución de manera más sencilla e independiente.

1.4. Fuerzas de interacción intermoleculares en el autoensamblaje

A pesar de la falta de una teoría completa para el autoensamblaje, existe una certeza de que la fuerza dominante durante este proceso depende de una gran cantidad de parámetros. Estos parámetros principalmente son las condiciones termodinámicas, los tamaños relativos, la composición del solvente, la magnitud y el alcance del potencial de interacción.

El fenómeno de autoensamblaje a bajas densidades es posible por la participación de las interacciones moleculares. En la naturaleza los polímeros pequeños que contienen una región hidrofóbica y una región separada hidrofílica se les llama compuestos anfipáticos. Esta propiedad le permite a estos compuestos la formación de estructuras, como por ejemplo, micelas, vesículas y túbulos. Esto se debe mayoritariamente a la hidrofobicidad, fenómeno que tiende a conducir las regiones apolares de las moléculas lejos del agua y hacia otras moléculas apolares. El ejemplo más común de moléculas anfipáticas son los fosfolípidos, que constituyen principalmente la membrana celular de los seres vivos.

1.5. Ecuación de estado de van der Waals

El comportamiento de un fluido se puede escribir con la siguiente fórmula:

$$\frac{Pv}{RT} = Z \quad (1.2)$$

donde P , v y T son la presión, el volumen molar y la temperatura del sistema, R es la constante de los gases y Z es el factor de compresibilidad. Para el caso $Z = 1$, la fórmula 1.2 representa la ecuación de estado del gas ideal.

En el siglo XVIII, se propuso que la ley de Boyle ($P \sim v^{-1}$) se podría modificar si se toma en cuenta un volumen b ocupado por el gas, dejando así un volumen $v - b$ libre en donde las moléculas del gas se podrían mover. También se propuso la existencia de fuerzas atractivas sin las cuales las fases condensadas no se formarían, los gases no podrían pasar por una liquefacción, y los líquidos no se solidificarían. Así también se propuso la existencia de las interacciones repulsivas de corto alcance ya que de lo contrario los sólidos y los líquidos tendrían la facilidad de comprimirse sin cambiar de estado.

En su tesis doctoral publicada en 1873, J. D. van der Waals usó estas ideas que surgieron en esos tiempos[8] para calcular la desviación de los gases reales de la ley del gas ideal. van der Waals propuso que las fuerzas atractivas entre las moléculas reducían la presión ejercida hacia el contenedor por la cantidad de a/v^2 , por lo tanto la presión apropiada para la presión debería ser $P + a/v^2$. Con esto podemos construir la desviación de los gases reales en donde el primer término sea repulsivo y un segundo término para las fuerzas atractivas. Por lo que la ecuación de estado de van der Waals escrita de esta manera es:

$$Z = \frac{v}{v - b} - \frac{a}{RTv}. \quad (1.3)$$

La importancia de la ecuación de van der Waals (1.3) es que, a diferencia de la ecuación para el gas ideal, predice cualitativamente una transición líquido-vapor y un punto crítico para una sustancia pura. Los parámetros a y b propuestos en la ecuación 1.3 pueden ser obtenidos conociendo las propiedades críticas de un líquido con las siguientes fórmulas:

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27bR}. \quad (1.4)$$

donde p_c es la presión crítica, v_c es el volumen molar crítico y T_c es la temperatura crítica. Otra de las implicaciones de la ecuación de estado (1.3) se observa al escribirla en su forma reducida:

$$\frac{P_R v_R}{T_R} = \frac{8v_R}{3v_R - 1} - \frac{3}{T_R v_R} \quad (1.5)$$

donde $P_R = P/P_c$, $v_r = v/v_c$, y $T_R = T/T_c$.

La ecuación 1.5 es independiente de las constantes a y b , lo que permite que sea aplicada a cualquier sustancia con fuerzas intermoleculares repulsivas y atractivas. Es decir, que si dos fluidos

descritos por la ecuación (1.5) (figura 1.1) tienen la misma presión, volumen, y temperatura en su forma reducida, sus estados en equilibrio para estos valores se pueden comparar. A esto se le conoce como el principio de los estados correspondientes.

La verificación experimental de esta ley implica que los potenciales intermoleculares con contribuciones tanto repulsivas como atractivas son esencialmente similares en su forma y pueden ser transformados de una sustancia a otra. Esta transformación se puede hacer por medio de un escalamiento de los parámetros de la energía potencial. El plano $P - V$ se discutirá en el capítulo 2: Termodinámica de sistemas con equilibrio líquido-vapor.

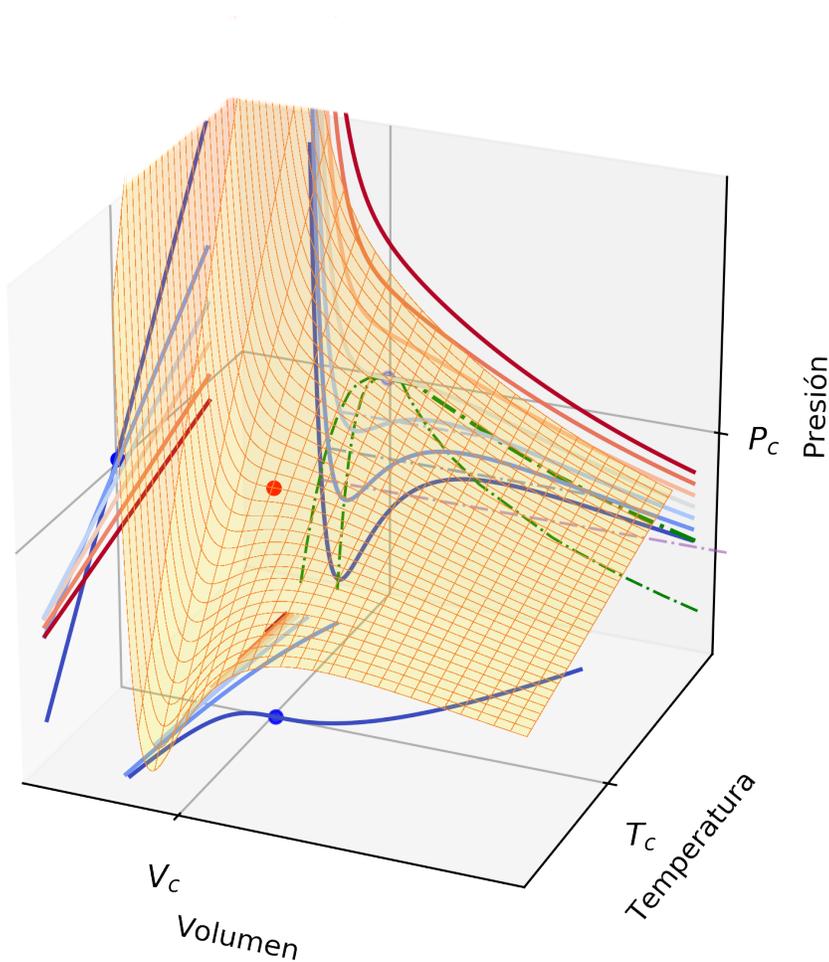


Figura 1.1: Ecuación de van der Waals reducida en su región cercana al punto crítico (punto rojo). Las proyecciones de la ecuación 1.5 son representadas con líneas sólidas, con tonos de color del azul al rojo, y del punto crítico por puntos azules, en el plano $P - V$ (isotermas), $T - V$ (isóbaras) y $P - T$ (isócoras).

1.5.1. Expansión de los muchos cuerpos

La energía intermolecular de un sistema se puede escribir como:

$$U_{inter} = \sum_{i>j} U_{ij} + \sum_{i>j>k} U_{ijk} + \dots \quad (1.6)$$

donde U_{ij} es la energía de interacción entre las moléculas i y j , y U_{ijk} es la energía no aditiva de interacción entre las moléculas i , j y k . Por ejemplo, para el caso de un sistema con tres moléculas a , b y c , la energía de interacción sería:

$$U = U_{ab} + U_{bc} + U_{ac} + U_{abc}. \quad (1.7)$$

El término no aditivo, para tres cuerpos U_{abc} es la corrección total para las interacciones vistas solamente por pares. En muchos casos, es razonable esperar que la suma de las interacciones de dos cuerpos sea mucho mayor que la de los términos de más de dos cuerpos.

Cuando solamente se toman en cuenta los términos para dos cuerpos estamos haciendo una aproximación de adición por pares.[9] Esta aproximación es muy útil ya que reduce el gasto computacional en las simulaciones por computadora de las energías intermoleculares.

1.6. Modelos para las fuerzas intermoleculares

En casos donde no se pueden obtener a detalle las interacciones de un sistema de moléculas, se tiende al uso de modelos para las interacciones por medio de sencillas representaciones matemáticas las cuales pueden utilizar parámetros determinados empíricamente. Hay una gran variedad de modelos moleculares dependiendo del tipo de estructura molecular y del tipo de interacción del sistema. Algunos ejemplos de los modelos más usados por medio de un potencial por pares son: Lennard-Jones, Gay-Berne, esferas duras, pozo cuadrado, etc. A continuación se presentan los modelos más usados para partículas esféricas con un potencial discontinuo:

1.6.1. Modelo de esferas duras

Este modelo es el más sencillo para un fluido. El modelo de esferas duras consiste en un sistema compuesto por partículas esféricas impenetrables sin un potencial atractivo, por lo que su energía libre está dominada por la contribución entrópica. Su potencial radial por pares por lo tanto es:

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & \text{si } r \leq \sigma_c \\ 0, & \text{si } \sigma_c > r \end{cases} \quad (1.8)$$

Este potencial (1.8) es ideal para el estudio de sistemas donde la parte repulsiva del potencial es el factor dominante. Al carecer de un término atractivo, este modelo a permitido estudiar a detalle el término repulsivo de la ecuación de van der Waals (1.3). El término repulsivo más

usado ^a, debido a su precisión comparada por datos de simulaciones moleculares, es el propuesto por Carnahan y Starling[11]:

$$Z^{hs} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (1.9)$$

donde $\eta = b/4V$ es la fracción de empaque en términos del covolumen molecular b .

1.6.2. Potencial de pozo cuadrado

Este potencial de interacción se puede considerar como el potencial para modelar más sencillo con una parte atractiva y repulsiva y que presenta punto crítico y coexistencia de fases. La definición de este potencial radial es la siguiente (figura 1.2):

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & \text{si } r \leq \sigma_c \\ -\epsilon, & \text{si } \sigma_c \leq r \leq \sigma_w \\ 0, & \text{si } \sigma_w \leq r \end{cases} \quad (1.10)$$

donde $\sigma_c = \sigma$ es el diámetro molecular de la esfera, $\sigma_w = \lambda\sigma$ es el rango o el alcance del potencial, y ϵ es la profundidad del pozo atractivo.

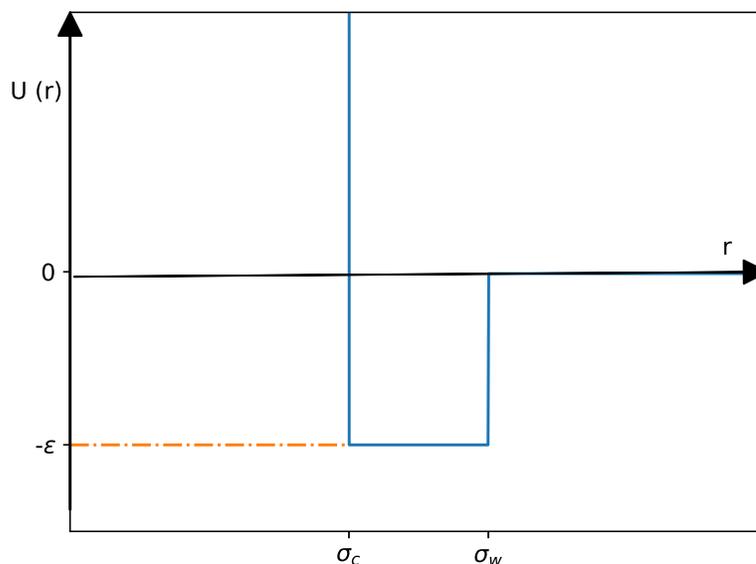


Figura 1.2: Gráfica para el potencial de pozo cuadrado. La parte repulsiva es de tipo esfera dura y la parte atractiva tiene un alcance $\lambda\sigma$ con profundidad $-\epsilon$.

^aPara ver otros términos repulsivos para sistemas tanto puros como mezclas se recomienda ver la revisión de Wei y Sadus.[10]

El comportamiento del potencial de pozo cuadrado (1.10) se puede reducir a límites bien definidos, estos son, la esfera dura ($\epsilon = 0$), las esferas adhesivas de Baxter ($\lambda \rightarrow 1$, $\epsilon \rightarrow \infty$), y el fluido de van der Waals en el caso de un pozo amplio y poco profundo. Las propiedades termodinámicas y estructurales de este modelo han sido investigadas tanto con métodos numéricos como por medio de herramientas teóricas.

Cuando $\lambda \geq 1.25$, varios trabajos han demostrado [12]-[19] que el comportamiento de fases es de un fluido típico con coexistencia de fases líquido-vapor. Cuando el alcance es menor, la energía potencial no es suficiente para obtener una temperatura crítica alta, por lo que el equilibrio líquido-vapor debería encontrarse en estos casos por debajo de la coexistencia de fases líquido-cristal. Este hecho se ha confirmado para $\lambda \geq 1.15$, tanto con Monte Carlo[20], como con dinámica molecular de potenciales discontinuos[21].

1.7. Métodos numéricos para el estudio de autoensamblaje

Las simulaciones por computadora juegan un papel importante en el estudio del autoensamblaje. Muchos modelos con potenciales de interacción a medida se pueden diseñar fácilmente y con precisión en una computadora. Así, la obtención de resultados de modelos de muchas partículas resulta relativamente sencillo en una computadora, lo cual no siempre es así con los resultados obtenidos experimentalmente.

Para ejecutar las simulaciones moleculares, usualmente se usan simulaciones de Monte Carlo o simulaciones de dinámica molecular, las cuales se podrían combinar con integraciones termodinámicas para obtener diagramas de fases cuantitativos.[22]

A escalas atómicas, las simulaciones moleculares típicamente simulan todos los átomos del sistema a escalas de tiempo relativamente cortas, ya que llegan al estado de equilibrio de manera, relativamente, rápida. Sin embargo, al aumentar la escala de un sistema a simular, el uso de modelos que representen a las moléculas del sistema es la metodología más viable, principalmente por el gasto computacional.

Uno de estos modelos es llamado de grano grueso, que consiste en representar un grupo de átomos dentro de las moléculas del sistema original por un “átomo” de grano grueso con un potencial de interacción efectivo. El uso de estos modelos permite reducir enormemente el número de fuerzas totales que deben ser calculadas, por lo que el gasto computacional disminuye, a comparación de una simulación de todos los átomos.

El autoensamblaje típicamente requiere tiempos de simulación largos, es por esto que es necesario utilizar modelos de grano grueso. Si se desea reproducir de forma precisa el movimiento browniano de las partículas a la escala nanométrica, se puede incluir una representación explí-

cita del solvente en el cual las partículas se encuentran sumergidas. Sin embargo, la simulación de movimientos brownianos aumenta el gasto computacional de la simulación.

Cualquiera que sea el método a escoger, es importante recordar que los modelos computacionales de autoensamblaje son aproximaciones, representaciones a grano grueso de los experimentos, que típicamente involucran interacciones efectivas entre las partículas, y en caso de requerirlo, con un modelo altamente simplificado del solvente.

1.8. Simulaciones moleculares de autoensamblaje de modelos anisotrópicos

Con el objetivo de complementar los avances de la nanotecnología, diversos grupos de investigación se han planteado estudiar las características del autoensamblaje de futuros bloques de construcción a través de modelos de simulación.

Por ejemplo, Jain y colaboradores [23] han estudiado una gran variedad de modelos de sistemas con cierta periodicidad (redes cúbicas, Kagome, hexagonales, entre otras) con autoensamblaje por medio de métodos inversos de minimización de la energía libre a $T = 0$, mediante simulaciones de Monte Carlo. Este método involucra el diseño de potenciales repulsivos de interacción isotrópicos efectivos, con el fin de proponer materiales con ciertas propiedades deseadas de antemano.

En nuestro grupo de simulación, se han estudiado partículas con parches tipo Janus [24] y su relación con el autoensamblaje de redes kagome. También se ha realizado en nuestro grupo estudios del autoensamblaje de cadenas rígidas cortas [25].

John y colaboradores [26] investigaron el comportamiento de fase en bulto de partículas duras cúbicas usando simulaciones de Monte Carlo. Sus simulaciones revelaron una fase cristalina y una fase llamada cristal-líquido cubática. En la fase cristal-líquido cubática, las partículas modeladas conservan su movilidad traslacional pero los tres ejes de cada cubo se encuentran alineados a tres vectores directores ortogonales. En esta fase cada molécula en forma de cubo se alinea con uno de los tres vectores directores, los cuales no son equivalentes.

Las moléculas que modelaron consisten en 26 esferas duras distribuidas de forma que moldearan un cubo de dimensiones de 3 diámetros de las esferas duras. Modelar un cubo de esta manera le crea una forma rugosa y con vértices desafilados. Sus simulaciones se realizaron en el ensamble NTP.

Un año después, John y Escobedo [27] complementaron el trabajo anterior extendiendo la exploración a paralelepípedos modelados con esferas duras. En este nuevo trabajo, realizado de nuevo con simulaciones tipo Monte Carlo en el ensamble NTP, usaron una variedad de modelos

a los cuales les variaron su razón de aspecto r . Para los modelos $r > 4$, se encontraron fases de cristal líquido similares a las de esferocilindros, específicamente fases nemáticas y esmécticas.

También estudiaron el efecto de la rugosidad en los cubos, al aumentar el número de esferas duras usadas en los modelos de cubos $r = 1$. En estos modelos $r = 1$ observaron la fase cubática. Para paralelepípedos del tipo $1 < r < 4$ obtuvieron transiciones desde una fase columnar a una fase tipo-cubática.

Capítulo 2

Termodinámica de sistemas con equilibrio líquido-vapor

La coexistencia de líquido-vapor surge del balance entre fuerzas intermoleculares atractivas y repulsivas. En la ausencia de la primera interacción mencionada, no hay transición líquido-vapor, por lo que una sola fase fluida es la que existe. Para que un sistema de dos fases esté en equilibrio, debe tener la misma presión (equilibrio mecánico), la misma temperatura (equilibrio térmico) y el mismo potencial químico (equilibrio químico) en cada fase.

Para este sistema, obtenemos que el número de variables intensivas independientes es 1, usando la regla de fases de Gibbs. Es por este hecho que el sistema se dice que es monovariante. Es decir, podemos manipular la temperatura del sistema arbitrariamente, pero la presión de equilibrio ejercida por las dos fases será entonces una función dependiente de la temperatura. Es por esta razón que los puntos representativos de un sistema de dos fases en su respectivo diagrama de fases en el plano $P - T$ se agrupan en líneas. Esto es diferente del caso en que el sistema se encuentre en una sola fase, donde los puntos de esta fase están agrupados en regiones con un área característica en el plano $P - T$.

2.1. Curvas de van der Waals

Al graficar el diagrama de fases en el plano $P - V$ para las isothermas subcríticas de la ecuación de estado de van der Waals (1.3), aparecen las curvas de Van der Waals. Estos segmentos contienen una sección entre sus máximos y mínimos donde

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0 \quad (2.1)$$

lo cual violaría una de las condiciones necesarias para un sistema estable, por lo que estos estados no son obtenibles en la práctica. Las regiones entre este sistema inestable descrito y la coexistencia de fases líquido-vapor corresponden a un líquido sobreexpandido y un vapor supersaturado. Estas regiones pueden existir pero de forma metaestables.

Si la relación de Gibbs-Duhem

$$d\mu = -sdT + vdP \quad (2.2)$$

la integramos para una isoterma obtenemos:

$$\mu = \int v dP + f(T) \quad (2.3)$$

donde $f(T)$ es una función sin determinar, debido a la constante de integración. Con la fórmula 2.3 podemos obtener la diferencia de μ entre los puntos a y b de una isoterma:

$$\mu_b - \mu_a = \int_a^b v(P) dP \quad (2.4)$$

Para dos puntos de la isoterma que correspondan a la coexistencia de fases líquido-vapor, existe un equilibrio químico, por lo tanto:

$$\mu_L = \mu_G. \quad (2.5)$$

Luego:

$$\mu_L - \mu_G = 0 = \int_G^L v(P) dP \quad (2.6)$$

La fórmula (2.6) expresa una condición la cual nos dice que entre los puntos de la isoterma que corresponden a la coexistencia de fases, el área debe ser nula. Por lo que todos los estados no estables obtenidos con la ecuación de estado de van der Waals (1.3) se pueden sustituir en el diagrama de fases reemplazándolos con porciones horizontales. Las porciones horizontales cumplen tanto la integral anterior como el equilibrio mecánico ($P_L = P_G$). A este reemplazo geométrico se le llama la construcción de Maxwell. Para esto, la integral (2.6) condiciona a que el área encerrada entre la porción horizontal y la curvatura negativa debe ser igual al área encerrada entre la porción horizontal y la curvatura positiva de la isoterma.

Sólo después de haber truncado la isoterma de van der Waals con la construcción de Maxwell, la representación resultante es una isoterma físicamente verdadera. Los puntos iniciales y finales de las porciones horizontales descansan en la curva de coexistencia, ó también llamada la curva ortobárica. Los máximos y mínimos de las curvas de van der Waals, que separan el diagrama de fases en regiones metaestable e inestables, forman la curva espinodal (figura 2.1).

Si aumentamos la temperatura hacia el punto crítico, la porción horizontal de la isoterma se va reduciendo, hasta obtener un punto de inflexión con una tangente horizontal en una única isoterma. Este es el punto crítico, que cumple por lo tanto las siguientes condiciones:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T=T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T=T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_{T=T_c} < 0 \quad (2.7)$$

La tercera condición demuestra que el punto crítico representa una fase en equilibrio mecánico estable.[28]

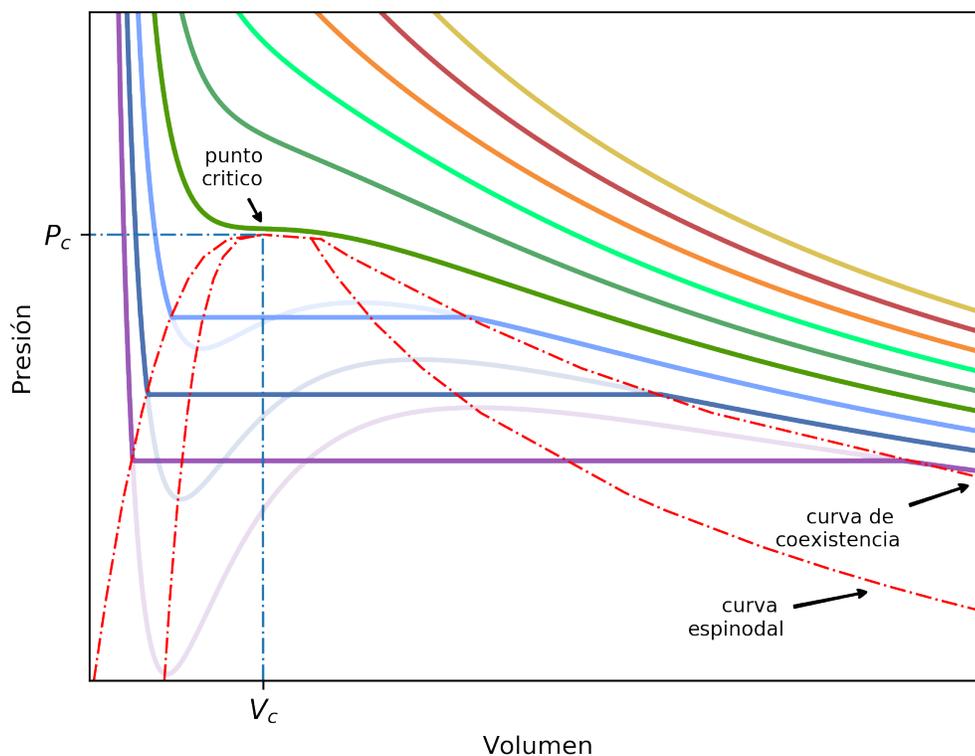


Figura 2.1: Isothermas reales de un fluido de van der Waals (líneas sólidas marcadas) obtenidas por medio de sus respectivas construcciones de Maxwell, vistas desde el plano $P - V$.

El cálculo de las propiedades interfaciales es de importancia para entender los fenómenos físicos que hay detrás de, en este caso, la coexistencia del equilibrio líquido-vapor. Algunas de esas propiedades son la tensión superficial, la anchura interfacial, la presión de vapor, las densidades de coexistencia, y los perfiles de densidad.

Teóricamente, para estudiar la interface líquido-vapor la aproximación que usa el funcional de energía libre del gradiente cuadrado ha demostrado ser muy útil [29]. Esta estrategia consiste en aproximar por medio de una expansión de gradientes, truncada en el segundo orden, del funcional de energía libre que depende del perfil de densidad del sistema. Esto incrementa la energía libre debido a la presencia de la interfase.

2.2. Perfil de densidad

Consideremos la interfase entre un líquido y su vapor de un sistema puro (figura 2.2). La interfase está dividida en dos partes por un plano imaginario localizado en $x = x_0$, llamado la

superficie divisoria de Gibbs. La intersección entre esta superficie con el perfil de densidad es tal que

$$\rho(x_0) = \frac{\rho_L + \rho_G}{2}, \quad (2.8)$$

por lo que la fase líquida se extiende antes de $x = x_0$, donde $\rho(x)$ alcanza rápidamente su valor del bulto líquido, ρ_L , mientras que para $x > x_0$, $\rho(x)$ tiende hacia su valor del bulto vapor, ρ_G .

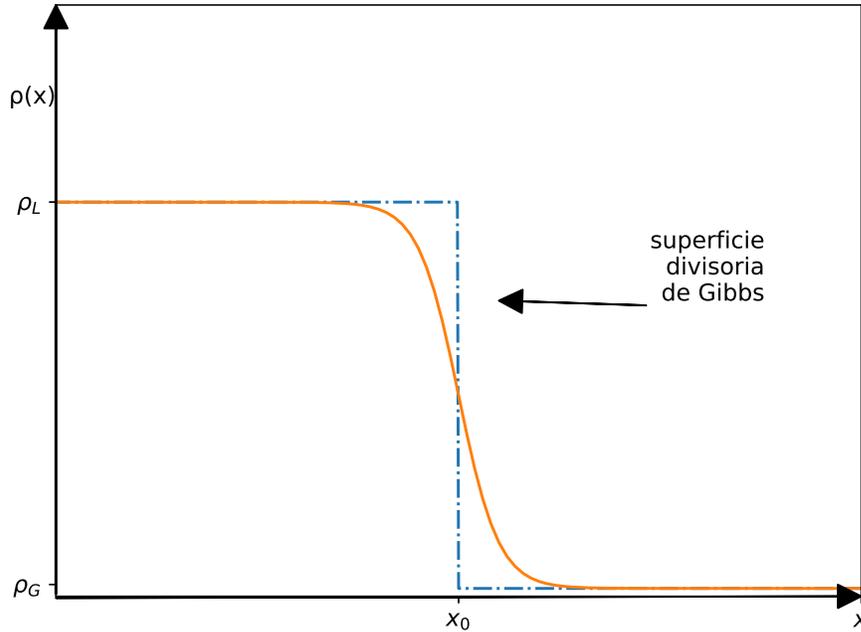


Figura 2.2: Esquema del perfil de densidad en la interfase líquido-vapor. El eje x es perpendicular a la interfase y la superficie divisoria de Gibbs se encuentra en $x = x_0$.

Una interfase se formará espontáneamente siempre que las condiciones termodinámicas necesarias para la coexistencia de fases se cumplan. En la interfase de un líquido con su vapor, el perfil de densidad varía suavemente con la coordenada x . A bajas temperaturas, el ancho de la interfase es de unos pocos diámetros de las partículas del sistema. Como la distinción entre las dos fases se desvanece continuamente en la temperatura crítica, el ancho se espera que incremente rápidamente mientras el sistema se acerque a la temperatura crítica.

Resolviendo la aproximación con el funcional de energía libre del gradiente cuadrado para el perfil de densidad,^a se obtiene la longitud de correlación del bulto (ζ) como un factor del perfil de densidad, el cual se comporta como $\zeta \sim (\rho_L - \rho_G)^{-1}$. Dentro de la teoría del campo medio para transiciones de fase, $(\rho_L - \rho_G)$ se comporta como $(T_c - T)^{1/2}$ al aproximarse el sistema a la temperatura crítica desde un estado subcrítico cercano al punto crítico, por lo que $\zeta \sim (T_c - T)^{-1/2}$.

^aEl procedimiento a detalle se puede ver en el libro “Theory of Simple Liquids”[29]

La relación anterior muestra que la longitud de correlación diverge exponencialmente mientras alcanza la temperatura crítica.

Lejos de la temperatura crítica, Ley-Koo y Green[30] adaptaron la expansion de Wegner[31] para describir la region crítica de los fluidos, obteniendo así la siguiente fórmula:

$$(\rho_L - \rho_G) = B_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta + B_1 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\beta+\Delta} + B_2 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\beta+2\Delta} + B_3 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\beta+1} + \dots \quad (2.9)$$

El perfil de densidad obtenido con la aproximación del gradiente cuadrado es:

$$\rho(x) = \frac{\rho_G}{1 + \exp(-(x - x_o)/\zeta)} + \frac{\rho_L}{1 + \exp(-(x - x_o)/\zeta)} \quad (2.10)$$

$$= \frac{1}{2}(\rho_L + \rho_V) - \frac{1}{2}(\rho_L - \rho_V) \tanh\left(\frac{(x - x_o)}{2\zeta}\right) \quad (2.11)$$

Se puede observar que el perfil predicho (ecuación 2.11) es antisimétrico con respecto a un punto medio. En realidad, el perfil es más pronunciado del lado del líquido que en la parte del vapor. La ecuación 2.11 para el perfil de densidad también implica que el ancho de la interfase diverge en el punto crítico. La aseveración anterior se puede demostrar definiendo al ancho interfacial como [32]

$$\delta = -(\rho_L - \rho_V) \left[\left(\frac{d\rho(x)}{dx} \right)_{x=x_0} \right]^{-1}. \quad (2.12)$$

Despejando en la ecuación 2.12 el perfil de densidad (ecuación 2.11), obtenemos

$$\delta = 4\zeta. \quad (2.13)$$

La ecuación 2.13 demuestra que cerca de la región crítica el ancho interfacial, más precisamente $\delta/4$, diverge de la misma manera que la longitud de correlación.[33]

2.3. Tensión superficial

La tensión superficial de un líquido se puede definir como el trabajo realizado por unidad de área para crear una superficie en un líquido bajo condiciones isotérmicas. Para ver el comportamiento de la tensión superficial en la coexistencia de fases líquido-vapor desde el punto de vista molecular,^b supongamos una molécula esférica i en el interior de un líquido de una sustancia pura coexistiendo con un vapor de una densidad que tiende a cero. El resultado de las fuerzas intermoleculares promedio que actúan sobre la moléculas i es igual a cero.

Pero para una molécula j que estuviera en la superficie del líquido sólo tendrá de vecinas aproximadamente la mitad de las moléculas ^c, las cuales se encuentran en la parte líquida. La fuerza

^bEsta aproximación está basada en el artículo de Palmer [34] en donde se explica de forma más detallada

^cEsto sin tomar en cuenta el efecto de una curvatura en la interfase

intermolecular resultante sobre la molécula i tendrá una dirección que ejerce hacia el bulto líquido (figura 2.3). Esto trae como resultado el hecho de que las fuerzas intermoleculares que actúan sobre las moléculas del líquido formen un estado de tensión en la superficie.

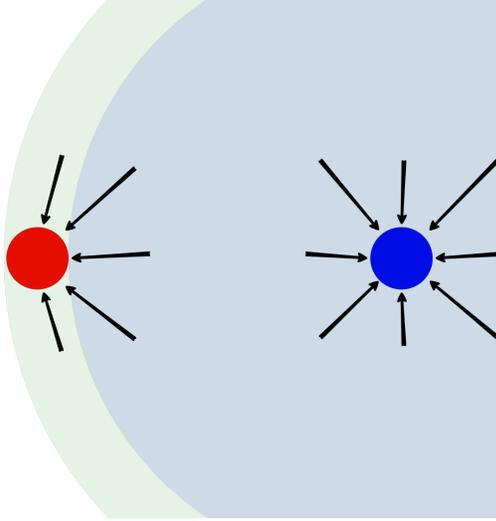


Figura 2.3: Esquema de las fuerzas intermoleculares en la coexistencia de fases líquido-vapor.

Este exceso de energía por unidad de área, a una temperatura constante, es igual a la tensión superficial del líquido. Si n es el número de vecinos más cercanos rodeando a las moléculas en el bulto, y Δu es la energía requerida para superar una sola interacción con los vecinos cercanos a una cierta temperatura T , el exceso de energía por molécula en la superficie será proporcional a: $(n - n/2)\Delta u = (n/2)\Delta u$. Si existen en promedio N moléculas por unidad de área en la superficie del líquido, y usando la definición de la tensión superficial obtenemos

$$\gamma \sim \frac{Nn\Delta u}{2}. \quad (2.14)$$

Si aproximamos la densidad del líquido con volúmenes cúbicos σ_c^3 para las moléculas del líquido, obtenemos $\rho_L = N_L/\sigma_c^3$ donde N_L es el número de moléculas en el bulto líquido. Utilizando el volumen aproximado, podemos obtener el área por medio de

$$N \sim \frac{1}{\sigma_c^2} \sim \left(\frac{\rho_L}{N_L} \right)^{2/3}. \quad (2.15)$$

Despejando (2.15) en la ecuación 2.14:

$$\gamma \sim \left(\frac{\rho_L}{N_L} \right)^{2/3} n \Delta u. \quad (2.16)$$

2.3.1. Efecto de la temperatura en la tensión superficial

La separación promedio entre un par de moléculas con un potencial atractivo es la distancia en la cual la energía potencial resultante se encuentre en su mínima energía posible. A la temperatura crítica, la energía de interacción entre un par de moléculas en el líquido es aproximadamente equivalente a la energía térmica promedio de una molécula. Por lo que si ϵ es la profundidad de nuestro potencial intermolecular, obtendremos lo siguiente:

$$\epsilon = k_B T_c. \quad (2.17)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann. Por lo tanto, la energía requerida para superar la energía potencial entre un par de moléculas será aproximadamente:

$$\Delta u \approx \epsilon - kT = k(T_c - T) \quad (2.18)$$

Finalmente, sustituyendo (2.18) en (2.16) obtenemos:

$$\gamma \sim \left(\frac{\rho_L}{N_L} \right)^{2/3} n k_B (T_c - T) \sim \left(\frac{1}{v_L} \right)^{2/3} n k_B (T_c - T). \quad (2.19)$$

donde v_L es el volumen del bulto líquido. La fórmula 2.19 predice un decremento de la tensión superficial al incrementar la temperatura, hasta llegar al punto crítico, punto en el cual no hay tensión superficial. Este resultado (2.19) es similar a una de las más antiguas y más conocidas relaciones empíricas que relacionan la dependencia de γ con la temperatura que fue dada por Eötvös, la cual es:

$$\gamma \sim v_L^{-2/3} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right). \quad (2.20)$$

Una modificación más exacta fue propuesta después por Katayama, la cual es:

$$\gamma \sim \left(\frac{\rho_L - \rho_G}{v_c \rho_c} \right)^{2/3} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right). \quad (2.21)$$

Usando la aproximación del funcional de energía libre gradiente cuadrado, se obtiene $\gamma \sim (\rho_L - \rho_G)^3$. Esto nos dice que, cerca del punto crítico, la tensión superficial se comporta como $\gamma \sim (T_c - T)^{3/2}$. Experimentalmente se ha encontrado que este exponente tiene un valor ligeramente más pequeño a 3/2.[35]

Usando simulaciones moleculares, hay cuatro formas de calcular la tensión superficial con los datos obtenidos:

- Usando el teorema virial de Clausius
- Basándonos en los conceptos de escalamiento tamaño-finito
- Utilizando la definición termodinámica de la tensión superficial, de la cual su versión más usada es la llamada el método de área de prueba
- Por medio de la onda de capilaridad.

La tensión superficial para una simulación molecular no siempre suele tener gran atención debido a que su cálculo es difícil al tener gran gasto computacional.

2.4. Uso de los coeficientes críticos

Las ecuaciones tanto para la tensión superficial

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\mu \quad (2.22)$$

como para la diferencia de las densidades de la coexistencia de fases líquido-vapor

$$\rho_L - \rho_G = B_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta + \dots \quad (2.23)$$

son ejemplos de las leyes de escalamiento que caracterizan el comportamiento de un fluido cercano al punto crítico.

Las leyes de escalamiento se expresan en términos de ciertos valores que se pueden obtener experimentalmente, a estos valores se les llama coeficientes críticos. Estos valores se caracterizan por tener el mismo valor para todos los fluidos, independientemente de su composición química. A esta universalidad se le llama clase de universalidad de Ising ya que comparten los mismos coeficientes críticos que con el modelo de Ising tridimensional.

Existe una discrepancia entre los valores para estos coeficientes encontrados con experimentos y los encontrados por medio de la teoría clásica. Estos valores obtenidos clásicamente son independientes de la forma explícita de la ecuación de estado.[29] Aunque no se conoce el valor exacto de los exponentes críticos, las simulaciones por Monte Carlo y el análisis por grupo de renormalización han ofrecido estimaciones precisas.

2.5. Presión de vapor

La presión ejercida por un vapor en equilibrio mecánico con una fase condensada (en este caso un líquido) es llamada la presión de vapor de una sustancia pura. Podemos ver su comportamiento en la curva de coexistencia si analizamos sus tangentes dP/dT . Al sustituir la relación de Gibbs-Duhem (ecuación 2.2) en el equilibrio químico (ecuación 2.5) obtenemos:

$$-s_L dT + v_L dP = -s_G dT + v_G dP \quad (2.24)$$

y al despejar dP/dT :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_G - s_L}{v_G - v_L} = \frac{\Delta_{trs} s}{\Delta_{trs} v}. \quad (2.25)$$

(2.25) es la ecuación de Clapeyron, donde $\Delta_{trs} s$ y $\Delta_{trs} v$ son la entropías y volumen de transición molares, respectivamente.

La ecuación de Clapeyron (2.25) es una expresión exacta de las pendientes que tienen las tangentes sobre la curva de coexistencia en el plano $P-T$. Como el volumen molar de un gas es mucho mayor que el volumen molar de un líquido, $\Delta_{trs} v \approx v_G$. Si el gas tiene un comportamiento de gas ideal, $v = RT/P$, y podemos utilizar estas dos aproximaciones para obtener la fórmula:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{trs} s}{\Delta_{trs} v} \approx \frac{\Delta_{trs} s}{(RT/P)} \quad (2.26)$$

$$\approx \frac{P \Delta_{trs} s}{RT} \quad (2.27)$$

De la relación

$$\Delta_{vap} \mu = \Delta_{vap} h - T \Delta_{trs} s = 0 \quad (2.28)$$

obtenemos

$$\Delta_{vap} h = T \Delta_{trs} s \quad (2.29)$$

que es la entalpía de vaporización, por lo que sustituyendo (2.29) en (2.27) se obtiene:

$$\frac{dP}{P dT} = \frac{d \ln P}{dT} \approx \frac{\Delta_{vap} h}{RT^2} \quad (2.30)$$

que es la ecuación de Clausius-Clapeyron, la cual es otra forma para observar la relación entre las variables intensivas de la curva de coexistencia. Suponiendo que $\Delta_{vap} h$ es independiente de la temperatura, se puede integrar la ecuación 2.30 desde dos puntos dentro de la curva de coexistencia,

$$\int_{\ln P_1}^{\ln P_2} d \ln P = \frac{\Delta_{vap} h}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = -\frac{\Delta_{vap} h}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.31)$$

la cual se puede reescribir como:

$$\ln P = A - \frac{\Delta_{vap} h}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.32)$$

donde A es una constante. La definición de la entalpía de vaporización molar es:

$$\Delta_{vap}h = \Delta_{vap}u + P\Delta v \quad (2.33)$$

donde $\Delta_{vap}u$ es la diferencia de la energía interna molar de la fase vapor al compararla con una fase líquida. Suponiendo que $\Delta v \approx 0$, la tendencia de la curva de coexistencia nos dice que el número de moléculas en la fase vapor aumenta. Es decir que $\Delta_{vap}u$ siempre es positiva, debido a que la fase vapor tiene la energía interna suficiente para superar las interacciones atractivas que mantiene la fase condensada, además del número de moléculas de vapor en aumento. Por lo que si $P\Delta v \approx 0$, $\Delta_{vap}h$ es siempre positiva, y la pendiente de la fórmula lineal obtenida con la ecuación (2.32) siempre obtiene como resultado un valor negativo.

Capítulo 3

Dinámica Molecular

Para estudiar sistemas nanoscópicos, estos se pueden modelar como sistemas clásicos. Una justificación de lo anterior viene del concepto de longitud de onda térmica, λ_T . Su definición matemática, es:

$$\lambda_T \equiv h \sqrt{\frac{1}{2\pi m k_B T}}. \quad (3.1)$$

Cuando λ_T es menor a la separación promedio entre las moléculas vecinas más cercanas, este sistema se puede aproximar como un sistema bajo la física estadística clásica, es decir bajo la estadística de Maxwell-Boltzmann. En el caso contrario, el sistema solamente se puede estudiar exclusivamente por la física estadística cuántica. Al usar valores experimentales para obtener la longitud de onda térmica de ciertos sistemas, uno obtiene muy pocos casos en los cuales se tiene que recurrir estrictamente a un tratamiento cuántico del sistema. Un ejemplo de un sistema que requiere ser tratado como un sistema cuántico es el helio líquido a una temperatura de unos pocos grados Kelvin.

Otros sistemas donde los efectos cuánticos deben ser considerados son aquellos donde se estudia el movimiento translacional o rotacional de átomos ligeros o moléculas ligeras como el helio, moléculas de hidrógeno o deuterio, o de sistemas donde el movimiento vibracional tiene una frecuencia ν tal que $h\nu > k_B T$.

Las fuerzas a las cuales están sujetos los sistemas nanoscópicos, aunque sean de naturaleza cuántica (electrones y protones), pueden ser aproximadas por una función de energía potencial $U(r)$. $U(r)$ en este caso se interpreta como las fuerzas de Coulomb predominantes bajo cierta distribución de cargas de los átomos o moléculas en un sistema dado.

Otro dato a considerar es el hecho de que normalmente en un sistema a estas escalas la fuerza gravitatoria es pequeña comparada con las fuerzas moleculares, por lo que el efecto gravitatorio es despreciable.

3.1. Sistema clásico de muchos cuerpos

Consideremos un sistema aislado de N partículas esféricas idénticas de masa m encerradas en un volumen V . Un ejemplo puede ser un gas o un líquido de un solo componente, monoatómico. En la mecánica clásica el estado dinámico de un sistema tridimensional en cualquier

instante puede estar especificado por sus $3N$ coordenadas cartesianas $\mathbf{r}^N \equiv \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ y sus $3N$ componentes de sus momentos lineales $\mathbf{p}^N \equiv \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$. Los valores de estas $6N$ variables define el punto fase en un espacio de fase de $6N$ dimensiones. Sea \mathcal{H} el hamiltoniano del sistema, el cual se puede escribir para un sistema sin un potencial externo como:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \mathcal{K}(\mathbf{p}^N) + \mathcal{V}(\mathbf{r}^N) \quad (3.2)$$

donde

$$\mathcal{K} = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} \quad (3.3)$$

es la energía cinética y

$$\mathcal{V} = \sum_{i=1} \sum_{j>i} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (3.4)$$

es la energía potencial interatómica por pares. El movimiento de un punto fase sobre su trayectoria de fase está determinada por las ecuaciones de Hamilton, que para coordenadas cartesianas:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (3.5)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V}(\mathbf{r}^N) = \mathbf{f}_i \quad (3.6)$$

donde m_i es la masa, r_i el vector posición, p_i es el vector para el momento lineal y f_i es el vector de la fuerza de un átomo i . Asumiendo que \mathcal{K} y \mathcal{V} no dependen explícitamente del tiempo, la derivada total $\partial \mathcal{H} / \partial t = 0$. Por lo tanto, el hamiltoniano es una cantidad conservada, es decir que la energía total del sistema no depende del tiempo.

La mecánica estadística en el equilibrio permite calcular propiedades observables de un sistema hamiltoniano con N partículas. Esto se puede lograr ya sea como promedios de una trayectoria de fase (el método de Boltzmann) o como promedios sobre un ensamble de sistemas, los cuales son réplicas del sistema de interés (el método de Gibbs).

Se dice que ambos promedios son idénticos si el sistema es ergódico. En esta caso, la ergodicidad significa que la trayectoria de fase de un sistema, después de cierto lapso en el tiempo, debe haber pasado por cada elemento del espacio fase con la misma frecuencia. En la práctica, es más fácil obtener, en la mayoría de los casos, promedios de ensambles en uno de los siguientes ensambles: canónico (NVT) isotérmico-isobárico (NPT) y gran-canónico (μVT).

La técnica de simulación computacional conocida como dinámica molecular ha demostrado su utilidad como herramienta esencial para estudiar el comportamiento de sistemas clásicos de muchos cuerpos. Hay dos tipos de estrategias para la simulación de dinámica molecular.

El primer método históricamente escrito, por Alder y Wainwright[36], está diseñado para modelar sistemas cuyo interacción entre partículas involucre potenciales discontinuos. Un método alternativo, introducido por Rahman[37] y Verlet[38], es útil para potenciales intermolecular que se expresen como funciones diferenciables.

3.2. Condiciones iniciales

Dado que en la dinámica molecular se requiere resolver un sistema de N cuerpos, la primera característica que requerimos para observar la evolución del sistema son las condiciones iniciales de tales cuerpos. En este caso, se requiere de tanto una configuración inicial para las posiciones y las velocidades con el fin de inicializar la resolución del sistema, que ocurrirá en la simulación.

En el caso de estudiar el estado de equilibrio de un fluido, la configuración inicial no tendrá una influencia sobre el resultado de la simulación. La única condición necesaria es que las posiciones iniciales deben evitar el traslape de las moléculas, para evitar errores de cálculo. Ya que esto no siempre puede cumplirse esta condición con posiciones aleatorias, sobre todo a altas densidades, se suele crear un arreglo cristalino con el fin de crear las posiciones iniciales. Además de evitar el traslape, un arreglo cristalino para las posiciones iniciales es fácil de programar.

El rápido equilibrio en el caso mencionado hace que la fabricación detallada de las velocidades sea innecesaria. Por lo que con un generador pseudo-aleatorio de números en una distribución uniforme, reescalado a una velocidad promedio se considera suficiente. En caso de requerirlo, se pueden crear las velocidades más “realistas” de la siguiente manera: Para un sistema clásico sin fuerzas externas aplicadas en él, se puede utilizar la distribución de velocidad de Maxwell-Boltzmann:

$$f_v(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T_0} \right)^{3/2} \exp \left[- \frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T_0} \right]. \quad (3.7)$$

Como la distribución para la velocidad \mathbf{v} es el producto de las distribuciones para cada una de las 3 direcciones:

$$f_v(v_x, v_y, v_z) = f_v(v_x) f_v(v_y) f_v(v_z), \quad (3.8)$$

la distribución para cada componente de la velocidad es:

$$f_v(v_i) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T_0} \right)^{1/2} \exp \left[- \frac{m v_i^2}{2k_B T_0} \right]. \quad (3.9)$$

Si comparamos la ecuación 3.9 con una distribución gaussiana para x con una media μ y una varianza σ^2 :

$$f(x|\mu, \sigma^2) = \left(\frac{1}{2\pi\sigma^2} \right)^{1/2} \exp \left[- \frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right]. \quad (3.10)$$

observamos que la distribución normal para cada componente de la velocidad tiene un promedio de $\mu_{v_i} = 0$ y una desviación estándar de $\sigma_{v_i} = (k_B T/m)^{1/2}$. Con esta información se puede utilizar un generador de números aleatorio para obtener una distribución gaussiana, de manera que obtengamos las velocidades de la distribución de Maxwell-Boltzmann.

3.3. Algoritmo de Verlet

Cuando los potenciales son continuos, se requiere resolver el sistema de $3N$ ecuaciones diferenciales de segundo orden acopladas^a usando técnicas de diferencia finita numéricas. Resolviendo este sistema, se puede obtener una trayectoria de las posiciones y los momentos lineales como función del tiempo.

En la técnica de diferencia finita, la simulación avanza por pasos de tiempo fijos, por lo que se debe tomar en cuenta la posible presencia de errores de truncamiento. Para asegurarnos de un rápido muestreo del espacio fase, el tamaño de paso en el tiempo debe ser lo más largo posible. Es por esto que los algoritmos de simulación han tendido a ser de bajo orden, para evitar calcular derivadas mayores a las necesarias.

Uno debe tener en cuenta que una consecuencia de esto es que el método numérico no puede describir precisamente las verdaderas trayectorias para largos tiempos de simulación. Esto se debe al hecho de que las trayectorias cercanas divergen entre ellas exponencialmente, por las propiedades ergódicas de estas trayectorias clásicas.

Tomando estas consideraciones, de entre varios algoritmos de método numérico, el algoritmo de Verlet es el más favorecido. La versión conocida como el algoritmo de “velocidades Verlet”[39] se puede escribir como:

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \frac{\mathbf{p}_i \delta t}{m_i} + \frac{\mathbf{f}_i(t) \delta t^2}{2m_i} \quad (3.11)$$

$$\mathbf{p}_i(t + \delta t) = \mathbf{p}_i(t) + \frac{(\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t + \delta t)) \delta t}{2} \quad (3.12)$$

el cual, con fines de optimización del algoritmo, se recomienda resolver en el siguiente orden:

$$\mathbf{p}_i\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \mathbf{p}_i(t) + \frac{\mathbf{f}_i(t) \delta t}{2} \quad (3.13)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \frac{\mathbf{p}_i(t + \frac{1}{2}\delta t) \delta t}{m_i} \quad (3.14)$$

$$\mathbf{p}_i(t + \delta t) = \mathbf{p}_i\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) + \frac{(\mathbf{f}_i(t + \delta t)) \delta t}{2} \quad (3.15)$$

El algoritmo de velocidades de Verlet avanza las coordenadas y el momento lineal a pasos de tiempo δt . Las fuerzas son calculadas usando las posiciones iniciales de la simulación. A partir de estos valores se avanzan las posiciones, y se “avanzan a la mitad” las velocidades o el momento lineal. Las nuevas fuerzas $f_i(t + \delta t)$ se calculan, y estas son usadas para completar el paso de las

^aÓ un conjunto equivalente de $6N$ ecuaciones diferenciales de primer orden acopladas

velocidades. Esta rutina se encuentra en un ciclo que se detiene hasta el tiempo de simulación deseado. Las principales ventajas del algoritmo de Verlet son las siguientes:

- es exactamente reversible en el tiempo
- es de orden bajo en el tiempo, por lo que permite relativamente largos pasos en el tiempo
- es fácil de implementar en un código computacional

3.4. Cálculo de propiedades del sistema

Una cantidad observable en una simulación de dinámica molecular necesita expresarse como promedios en el tiempo de una función de las posiciones y el momento lineal de las partículas del sistema en equilibrio. Esto es debido a que los valores del espacio fase son los que realmente se obtienen por las ecuaciones de movimiento (3.5)-(3.6) que se van resolviendo en la dinámica molecular. Las cantidades resultantes deben ser promediadas en el tiempo o como promedios en el ensamble. Para una cantidad observable $B(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$, su promedio en el tiempo $\langle B \rangle$ debe ser tal que:

$$\langle B \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau B[\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)] dt \quad (3.16)$$

Por ejemplo, consideremos la cantidad termodinámica para la temperatura. Una definición útil para la temperatura en un sistema de muchos cuerpos es por medio del teorema de equipartición, el cual enuncia lo siguiente: cada grados de libertad que se encuentran expresados cuadráticamente en una contribución energética al hamiltoniano de un sistema, aporta a esta contribución la cantidad de $k_B T/2$. Para un sistema de este tipo, en particular para un sistema tridimensional, usando su energía cinética promedio obtenemos la siguiente fórmula:

$$\mathcal{K} = \left\langle \frac{|\mathbf{p}|_i^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m |\mathbf{v}|_i^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (3.17)$$

donde m es la masa molecular, $|\mathbf{v}|_i$ es el módulo de la velocidad de la partícula i y k_B es la constante de Boltzmann.

En una simulación molecular, primero se mide la energía cinética total del sistema y el resultado se divide por el número de grados de libertad N_f ^b, por lo que será más útil la ecuación:

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{k_B N_f} \quad (3.18)$$

por lo tanto, para medir la temperatura de una simulación se utiliza:

$$T \equiv \langle T \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau T(t) dt. \quad (3.19)$$

^b $N_f = 3N - 3$ para un sistema tridimensional de N partículas con un momento total fijo

Por lo que el valor de la temperatura sufre las mismas fluctuaciones que la energía cinética.

Hay propiedades termodinámicas que no se pueden medir directamente en una simulación, es decir que no tienen la forma $B(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$. Ejemplos de estas cantidades son la entropía, la energía libre de Helmholtz y la energía libre de Gibbs. Para su cálculo en una simulación computacional se requieren métodos o técnicas aparte.[40]

3.4.1. Propiedades estructurales

Una segunda categoría de propiedades que se pueden calcular son las funciones que caracterizan la estructura de la fase obtenida en una simulación.

Función de distribución radial

La función de distribución radial $g(r)$ es la densidad de probabilidad promedio del número de moléculas que se encuentran a una cierta distancia r desde una molécula de referencia cualquiera. Si el sistema con N partículas es isotrópico y homogéneo se puede escribir la $g(r)$ de la siguiente manera:[29]

$$g(r) = \frac{2V}{N^2} \left\langle \sum_{i < j} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (3.20)$$

donde V es el volumen del sistema, δ es la función delta de Kronecker y r_{ij} la distancia interatómica entre i y j . La función de distribución radial es de gran interés ya que hay varios métodos experimentales que permiten obtener información sobre la $g(r)$ como lo son los experimentos de dispersión de radiación.[41]

El valor $g(r) = 1$ refleja que el sistema es, o se comporta como, un gas ideal. Cualquier desviación de $g(r) = 1$ refleja las correlaciones entre las partículas debido a las interacciones moleculares que existan en ese sistema. Estas desviaciones disminuyen cuando $r \rightarrow \infty$ ya que las interacciones entre partículas van disminuyendo. A muy pequeñas distancias, existe una repulsión entre moléculas las cuales no se pueden traslapar, por lo que $g(r) \rightarrow 0$ cuando $r < 1$.

La estructura de la función de distribución radial también refleja el orden local del sistema, por lo que esto nos da una idea del orden estructural de un líquido. La definición de $g(r)$ implica que el número de partículas promedio en el rango de r a $r + dr$ desde una partícula referencia es $4\pi r^2 \rho g(r) dr$. Por lo tanto, los picos en $g(r)$ representan “cascarones” de átomos vecinos alrededor de la partícula de referencia (figura 3.1).

Es por esto que el número de coordinación promedio de un líquido puede ser obtenido al integrar el área debajo del primer pico de la función de distribución radial. Para un caso cristalino, este procedimiento da como resultado el número exacto de los átomos vecinos más cercanos.

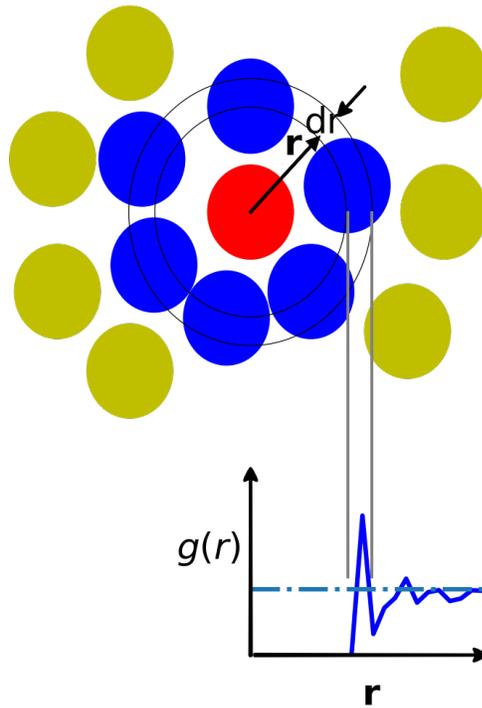


Figura 3.1: Esquema de la función de distribución radial para un fluido. La línea punteada representa $g(r) = 1$. La integral del primer pico se puede interpretar como el número de vecinos promedio de las moléculas de la sustancia.

Parámetro de orden

Otro valor estructural de gran utilidad es el parámetro de orden. Dos ejemplos comunes para sistemas puros con parámetro de orden son los siguientes:

- Para sistemas ferromagnéticos existe el parámetro de magnetización que permite conocer el grado de magnetización de un sistema. Un valor de cero indica que el sistema no tiene un alineamiento magnético, por lo que no hay magnetización.
- Para sistemas apolares con estructura anisotrópica existe el parámetro de orden S que indica si el sistema se encuentra en una mesofase, es decir, orientado hacia un eje. El grado de orientación uniaxial se especifica con el parámetro de orden

$$S = \langle P_2(\cos\theta) \rangle = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right\rangle.$$

donde P_2 es el segundo término del polinomio de Legendre. Este valor es de $S = 0$ cuando el sistema es isotrópico y $S = 1$ cuando el sistema está perfectamente orientado. Puede darse el caso de que $S < 0$, que representa un estado que está orientado ortogonalmente a un eje.

Nótese que las cantidades termodinámicas y las propiedades estructurales mencionadas anteriormente son promedios del estado en equilibrio, es decir no dependen de la evolución del sistema. Estos promedios se pueden obtener tanto con Dinámica Molecular como con Monte Carlo. Una de las ventajas de la Dinámica Molecular viene al obtener propiedades dinámicas del equilibrio termodinámico, ya que lo permite a diferencia de Monte Carlo.

3.5. Condiciones de contorno periódicas

En una simulación ideal donde se requiere estudiar al sistema en el bulto, las fuerzas de cohesión entre las moléculas deben ser suficientes para mantener al sistema unido durante la ejecución de la simulación. De no ser así, se puede usar un sistema confinado por un potencial que represente al contenedor, previniendo así que el sistema se disperse y todas las moléculas se alejen.

Estos arreglos, sin embargo, no son útiles para simular fases en el bulto. Esto se debe a que una gran porción de las moléculas de ese sistema estarán cerca de la superficie o de un potencial efectivo que confina. Por lo que las moléculas confinadas van a experimentar fuerzas totalmente diferentes a las moléculas de un sistema en el bulto.

Otro factor a tomar en cuenta es que normalmente en una simulación molecular donde se va a estudiar la fase bulto se puede sufrir de efectos de tamaño finito. Una implementación al código de la dinámica molecular que trata de resolver estos problemas es conocido como las condiciones periódicas a la frontera. Esta implementación consiste conceptualmente en hacer réplicas de la caja de simulación a través del espacio para así formar, en teoría, una red infinita de cajas de simulación.

Con esta implementación, una molécula que sigue una cierta trayectoria, resultado de la dinámica en la caja de simulación central, se comportará de la misma manera en las réplicas de las cajas de simulación vecinas. Si la molécula deja la caja de simulación original, una molécula de las cajas réplicas tendrá que entrar por la cara opuesta de la caja que estamos observando.

Para un sistema bidimensional, la caja de simulación original tendrá 8 réplicas a su alrededor, y para un sistema tridimensional serán 27 cajas de simulación vecinas. En la figura 3.2 se muestra un esquema del funcionamiento de esta implementación, donde nos enfocamos en la trayectoria que realizaría una sola partícula:

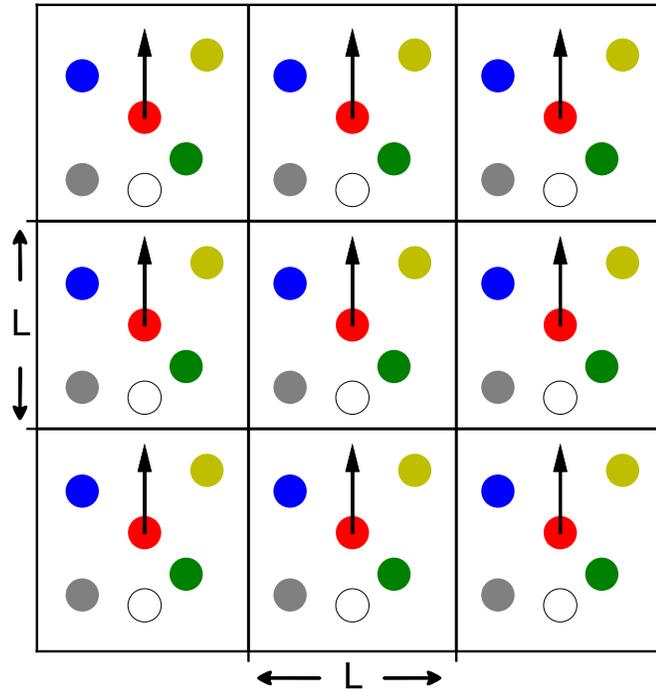


Figura 3.2: Ejemplo de condiciones periódicas a la frontera, la futura posición de la partícula roja se indica con círculos blancos.

Para su implementación, no es necesario guardar las coordenadas de todas las moléculas representadas en las cajas vecinas que se necesitan para aplicar las condiciones. Es decir, con las coordenadas de las moléculas de la caja de simulación original se puede implementar el algoritmo. El siguiente es un bloque de código con la implementación de las condiciones de contorno periódicas en una caja de simulación de dimensiones (L_x, L_y, L_z) , para las coordenadas de una sola partícula:

```

1 if ( posicionx > Lx) { posicionx = posicionx - L}
2 if ( posicionx < 0) { posicionx = posicionx + L}
3 if ( posiciony > Ly) { posiciony = posiciony - L}
4 if ( posiciony < 0) { posiciony = posiciony + L}
5 if ( posicionz > Lz) { posicionz = posicionz - L}
6 if ( posicionz < 0) { posicionz = posicionz + L}

```

Con esta implementación, durante la simulación no se pueden obtener fluctuaciones con longitud de onda alta. Por esta razón, no es posible obtener simulaciones confiables muy cercanas al punto crítico de líquido-vapor. Esto se debe a que la longitud de las fluctuaciones críticas

aumenta exponencialmente al acercarnos a la temperatura crítico.^c

Las condiciones periódicas en la frontera se pueden usar también, en principio, para calcular la distancia intermolecular r_{ij} , donde existirán casos en los cuales las moléculas de las cajas de simulación vecinas interaccionen con las moléculas en la caja original. El uso de esta propiedad se llama "mínima imagen".

Esta aplicación para calcular r_{ij} es una consecuencia natural de las condiciones periódicas. Esto se debe a que si la partícula está alejada del centro de la caja de simulación, las réplicas de partículas creadas por las cajas de simulación vecinas tomarán su lugar en el cálculo.

Para evitar errores de cálculo, una condición para calcular con esta implementación es que el potencial intermolecular debe tener un alcance menor a la mitad de la longitud de la caja de simulación. Esto se debe a que en el caso contrario, se tomaría en cuenta una misma partícula dos veces. La figura 3.3 representa la aplicación de la mínima imagen. tomaría en cuenta una misma partícula (en este ejemplo la partícula verde) dos veces.

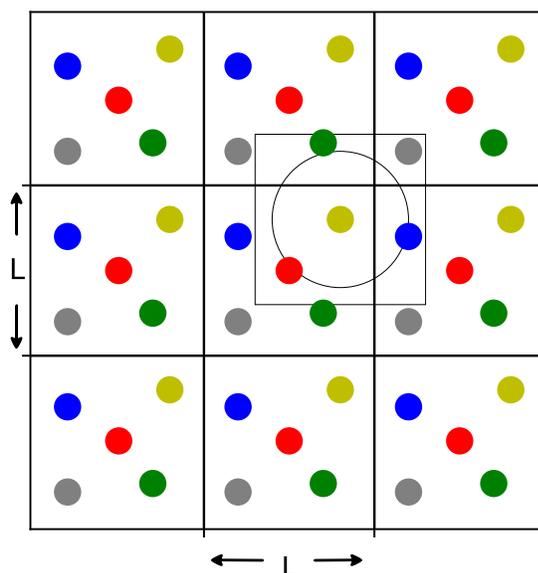


Figura 3.3: Ejemplo de mínima imagen. La caja construida a partir de la partícula amarilla en su centro tiene las mismas partículas que la caja central. En círculo concéntrico a la partícula amarilla representa el alcance del potencial.

^cPara ver otros ejemplos de simulaciones afectadas por ausencia de fluctuaciones se puede consultar el libro de Allen.[42]

Una forma de implementación de la mínima imagen se presenta en el siguiente bloque de código. Esta implementación se debe usar inmediatamente después de haber calculado de manera normal la distancia de separación \mathbf{r}_{ij} entre las dos partículas i y j :

```

1 dx=abs(rijx); if ( dx > 0.5*L ) { rijx = rijx - (dx/rijx)*L}
2 dy=abs(rijy); if ( dy > 0.5*L ) { rijy = rijy - (dy/rijy)*L}
3 dz=abs(rijz); if ( dz > 0.5*L ) { rijz = rijz - (dz/rijz)*L}

```

Este algoritmo usa la rutina `abs()` la cual representa la función para obtener el valor absoluto, o el módulo, de un número real.

3.6. Dinámica molecular de potenciales discontinuos

La dinámica molecular de moléculas con interacción de potenciales “duros” (funciones discontinuas radiales) se resuelven de una manera cualitativamente distinta a la dinámica molecular vista hasta este punto. En lugar de un enfoque de pasos en el tiempo, la evolución ocurre basada en colisiones, es decir, se calcula la dinámica de las colisiones ocurridas en el sistema una a una.

Por ello, a esta estrategia de simulación se le conoce también como una dinámica “conducida por eventos”, donde las colisiones son un tipo recurrente de evento. Esta forma de resolver las ecuaciones de movimiento (3.5)-(3.6) permite que sean resueltas algebraicamente. Para esto se requiere de un nuevo algoritmo con otra forma de resolver las ecuaciones de movimiento diferente al utilizado para resolver potenciales “suaves”.

Una de las ventajas de usar potenciales discontinuos es que no sufre de errores de integraciones numéricas. La necesidad de la integración numérica explícita se evita al emplear colisiones que tienen la información de su respectivo impulso cada vez que hay una interacción atómica. El único error de precisión está limitado al redondeo de los valores, el cual es muy pequeño si calculamos y guardamos valores de 64-bits de precisión con el hardware actual disponible.

Del otro lado, el uso de dinámica molecular para potenciales discontinuos crea sus propios problemas. Por ejemplo, se tiene que organizar una gran cantidad de datos de los eventos y colisiones de forma eficiente, esto incrementa la complejidad del algoritmo. Esta información resultante que se necesita organizar también crea problemas de capacidad de memoria de hardware, ya que la información que describe los eventos debe estar siempre lista para realizar cálculos.[43]

3.6.1. Algoritmo de Alder para el potencial de pozo cuadrado

La dinámica de un sistema de tipo esferas duras y/o pozos cuadrados está contenida en las reglas de los eventos que ocurran. Es decir, fuera de los eventos se toma como si no ocurriera un hecho que afecte la dinámica, y los átomos se mueven siguiendo su velocidad lineal. Llamaremos “átomo” a cada unidad esférica modelada con su potencial de interacción. Para explicar el algoritmo tomemos en cuenta a dos átomos idénticos de tipo pozo cuadrado, en este caso los llamaremos i y j . Estos átomos están separados por una distancia $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ y con una

velocidad relativa $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$.

Diremos que estos átomos “colisionan” cuando su separación sea igual en su magnitud al diámetro σ_α , donde α puede ser el diámetro molecular σ_c o el alcance del potencial pozo cuadrado σ_w . Si estamos usando condiciones de contorno periódicas, estos átomos pueden sufrir una colisión entre i y la mínima imagen apropiada para j (o viceversa) si los átomos i y j están cerca de los límites de la caja de simulación. Una colisión ocurrirá en un tiempo t_{ij} , donde t_{ij} es la solución positiva más pequeña de la fórmula:

$$i|\mathbf{r}_{ij} + t_{ij}\mathbf{v}_{ij}| = \sigma_\alpha. \quad (3.22)$$

Elevando al cuadrado la ecuación 3.22 se obtiene una ecuación cuadrática para t_{ij} :

$$t_{ij}^2 \mathbf{v}_{ij}^2 + 2t_{ij} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} + \mathbf{r}_{ij}^2 - \sigma_\alpha^2 = 0, \quad (3.23)$$

lo cual si tiene solución será:

$$t_{ij}^{(\alpha)} = \frac{-b_{ij} + s(b_{ij}^2 - v_{ij}^2 \mathcal{C}_{ij}^{(\alpha)})^{1/2}}{v_{ij}^2} \quad (3.24)$$

donde:

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_{i0} - \mathbf{r}_{j0} \quad (3.25)$$

$$\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j \quad (3.26)$$

$$b_{ij} = \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij} \quad (3.27)$$

$$\mathcal{C}_{ij}^{(\alpha)} = r_{ij}^2 - \sigma_\alpha^2 \quad (3.28)$$

y s puede tener de valor 1 ó -1 .

En caso de obtener soluciones negativas en (3.24), se pueden interpretar como trayectorias que aparentemente se cruzaron en el pasado, por lo que no se toman en cuenta. Para un sistemas de átomos con potencial de pozo cuadrado, se toma como colisión a los siguientes tipos de eventos:

- colisión repulsiva
- dos átomos entrando en el pozo cuadrado del otro átomo
- dos átomos saliendo del pozo cuadrado del otro átomo
- dos átomos enlazados rebotando mientras el límite del pozo cuadrado se alcanza

Cada caso tendrá su propias distancias a considerar así como sus propias magnitudes para Δu , las cuales podemos resumir en el cuadro 3.1:

tipo de colisión	s	$\sigma_{\alpha, r}$	Δu
repulsiva	-1	σ_c	0
dos átomos entrando en el pozo cuadrado del otro	-1	σ_w	$-\epsilon$
dos átomos saliendo del pozo cuadrado del otro	1	σ_w	ϵ
dos átomos enlazados rebotando mientras el límite del pozo se alcanza	-1	σ_w	0

Cuadro 3.1: Valores para cada evento

El cambio de velocidad $\Delta \mathbf{v}$ dependerá del tipo de colisión de la siguiente forma:

$$\Delta \mathbf{v}_i = -\Delta \mathbf{v}_j = \phi \mathbf{r}_{ij} \quad (3.29)$$

donde^d

$$\phi = \frac{-b_{ij} + s(b_{ij}^2 - 4r_{ij}^2 \Delta u/m)^{1/2}}{2r_{ij}^2}. \quad (3.30)$$

Un resultado curioso es que para que ocurra un estado verdadero de enlazamiento, un tercer átomo tendría que entrar en la interacción de los átomos i y j . Esto con el fin de remover la energía cinética de exceso del par de átomos a enlazarse, cuya separación terminaría entre σ_c y σ_w . De forma similar, un par de átomos enlazados de la manera descrita sólo podría escapar del pozo de su pareja de enlace si la energía que requiere para escapar la obtiene por un tercer átomo que se aproxima.

Si ahora tomamos en cuenta todas las N moléculas del sistema, la descripción del algoritmo de Alder es la siguiente:

Dadas las posiciones y velocidades iniciales del sistema, se calculan los tiempos de colisión para todos las combinaciones de pares de partículas posibles. Una vez obtenidos los tiempos de colisión, el valor más pequeño para los tiempos obtenidos se selecciona y las partículas a las que les corresponde este tiempo de colisión son desplazadas, tomando en cuenta su velocidad actual.

En la posición donde ocurre la colisión, la dinámica de la colisión para las partículas involucradas se resuelve algebraicamente con lo cual las nuevas velocidades para este par de átomos se obtienen. Los nuevos tiempos de colisión para las partículas que acaban de colisionar se calculan. Se vuelven a ordenar los tiempos de colisión, es decir se actualizan, y el procedimiento se repite de forma cíclica hasta que el valor de número de colisiones dado a la simulación se alcance.

3.6.2. Mejoras a la eficiencia de ejecución del código

Las simulaciones computacionales son usualmente realizadas para un pequeño número de moléculas. Esto se debe principalmente a la capacidad de memoria de la computadora y a la

^dEstas fórmulas se obtienen al resolver la conservación de momento y energía de un sistema de dos moléculas de pozo cuadrado.

velocidad de ejecución del programa.

Una implementación básica del algoritmo de Alder resultaría en una complejidad de $O(N^2)$ por evento en un sistema de N partículas. Esta complejidad se debe a que se calculan todas las posibles colisiones futuras de un átomo con cada uno de los restantes $N - 1$ átomos del sistema, recordando que el cálculo de $t_{ij}^{(\alpha)}$ no es trivial. Esto por esta razón que el cálculo de los tiempos de las colisiones es la parte con más gasto computacional. Para reducir el tiempo computacional debido al cálculo de tiempos de colisión, existe la implementación del uso de celdas.

Otra forma de obtener mayor eficiencia en sistemas con una gran escala requiere de un conocimiento de estructura de datos y de arreglos de calendarización de la lista de los futuros eventos. Lo anterior se puede implementar con varias estrategias, por lo que desde la propuesta del algoritmo de Alder se han realizado varias implementaciones.[44]

Las optimizaciones más comunes de utilizar en la dinámica molecular dirigida con potenciales discretos son: El uso de celdas, un calendario de eventos, y el árbol de búsqueda binario. Las dos últimas implementaciones fueron estudiadas e implementadas por primera vez por Rapaport[45][46], las cuales permiten reducir la complejidad computacional de la simulación a $O(N \log_2 N)$.

3.6.3. Celdas

Esta implementación consiste en reducir el número de átomos que se consideran como candidatos a una colisión. Para esto se divide la caja de simulación en celdas. Asumiendo que el tamaño de las celdas a usar es mayor al alcance del pozo cuadrado σ_w , las colisiones ocurrirán entre átomos que se encuentren dentro y en las celdas adyacentes.

Entre más pequeñas sean las celdas, hasta alcanzar la ocupación promedio de un átomo por celda, menos será el cálculo necesario de posibles colisiones. En realidad el tamaño mínimo de las celdas dependen del sistema, por ejemplo si tiene una densidad alta. Incluso en un sistema a altas densidades puede que se requiera la consideración de las celdas adyacentes a las celdas vecinas de la que es la central.

Se necesitan registrar las celdas donde se encuentran cada átomo, por lo que, como es apropiado recalculer esta información cada vez ocurre una colisión, se introduce un nuevo tipo de evento. Este evento, llamado cruce de celda, guarda la cara de la celda que cruzará el átomo y el momento en el que ocurra el evento, lo cual es un problema computacional relativamente sencillo.

Otra implementación que se puede hacer es el uso de variables de tiempo locales para cada átomo. Es decir, cuando una colisión ocurre, se toman en cuenta solamente los átomos cercanos y no es necesario actualizar todas las coordenadas en el espacio de los átomos más alejados de donde ocurrió el evento. El uso de un reloj personal para cada átomo permite un registro del momento en el cual las últimas coordenadas espaciales fueron actualizadas. Esto permite

que en pocas ocasiones se actualize el tiempo global a todo el sistema, por ejemplo cuando sea necesaria la configuración de todo el sistema para calcular propiedades del sistema.

3.6.4. Calendario de eventos

El calendario de eventos es necesario para que el sistema siempre reconozca cuando será el siguiente evento, ya sea una colisión o un cruce de celda. Este calendario no sólo debe tener en todo momento la información del siguiente evento, sino que debe irse modificando constantemente. El contenido del calendario va cambiando tanto para incorporar nuevas colisiones predichas como para remover la información de colisiones que ya no le interesan al sistema.

Una vez que se ha producido la información sobre una probable colisión futura, esta información debe quedar retenida mientras sea potencialmente útil. Es decir, la información de un evento puede quedar obsoleta antes de que pueda ser usada si los átomos se involucran en una nueva colisión. Al no poderse determinar lo anterior con certeza, se debe considerar el posible uso de un evento mientras el tiempo de colisión siga vigente.

El calendario también debe tomar en cuenta el hecho de que cuando dos átomos colisionan, sus velocidades cambian. Luego, cualquier información guardada en el calendario que involucre a estos átomos deja de ser válida. Al ocurrir, los eventos ya no válidos se borran del calendario y son reemplazados por los nuevos eventos predichos al actualizar los nuevos tiempos de colisión.

Ya que pueden ocurrir colisiones entre los átomos que ya habían colisionado y todos los átomos que se encuentran tanto en la celda que ocupan como en las celdas vecinas, éstas combinaciones de parejas de átomos deben de ser examinadas. Cuando hay un cruce de celda, existen átomos en las nuevas celdas vecinas que pueden ser la nueva pareja de colisión del átomo que cruzó la celda y deberán ser considerados. Si todo lo anterior se toma en cuenta, no hay posibilidad de que una colisión pase por alto.

3.6.5. Árbol de búsqueda binario

El calendario de eventos contiene una lista de colisiones a ocurrir y de cruces de celda, así como eventos que corresponden a varias mediciones que se realizan en intervalos de tiempo fijos. El calendario suele manejar una gran cantidad de información por lo que se tiene que administrar de una manera lo más eficiente posible. La eficiencia en este caso se enfoca principalmente a la ejecución en el tiempo.

Un árbol binario consiste es una estructura de datos que se organiza por nodos los cuales, en este caso, representan eventos a ocurrir en la simulación. En este arreglo, cada nodo existente apunta a dos nodos sucesores, los cuales también tendrán apuntadores hacia otros sucesores, esta relación entre nodos “hijos” se repite hasta que no haya más nodos a los cuales apuntar. La información que contiene un nodo es el tiempo en el que un evento ocurrirá y el tipo de evento. Si es una colisión, el nodo contiene los átomos involucrados en tal evento. Si el evento

es un cruce de celda, la información corresponde al átomo que participa, la celda y la región de la celda.

Las operaciones que se ejecutan a los datos del árbol binario son las siguientes:

- retomar el evento más antiguo,
- agregar un evento nuevo,
- borrar un evento existente,
- inicializar los contenidos del árbol, es decir, asignarles un espacio en la memoria.

Después de utilizar un evento, el nodo que contiene el evento se remueve del árbol. Así también, antes de asignarles a los átomos del evento a borrar sus posibles futuros eventos, de ser eliminada la información de todos los nodos que involucren a estos átomos.

Una “piscina” de nodos libres existe con el fin “desplazar” a esta región los nodos que han sido borrados y que, por lo tanto, ya no sean necesarios para el evento que tenían registrado. Por esta razón, el tamaño del árbol como de la piscina de nodos van fluctuando dependiendo de estos desplazamientos y de los contenidos del árbol que se inicializan. La importancia de los nodos de la piscina es que, a su vez, tienen la capacidad de utilizarse para nuevos eventos. Esta piscina de nodos no debe permanecer vacía de nodos en ningún momento, ya que generaría problemas en la ejecución del código, al no haber disponibilidad para guardar información para nuevos eventos. Es por esto que en una simulación, que use un árbol binario para administrar los eventos, es recomendable usar una gran cantidad de nodos, aunque no sean totalmente usados.

Se usan tres apuntadores para vincular cada nodo con un evento al árbol binario, los cuales apuntan a los nodos descendientes y al nodo padre. Los nodos descendientes pueden ser dirigirse hacia la izquierda o hacia la derecha de un nodo padre. El ordenamiento del tiempo en el árbol binario es tal que todos los nodos descendientes a la izquierda son eventos agendados para ocurrir antes del evento de un nodo cualquiera de referencia. Por lo tanto, los nodos a la derecha del nodo actual son agendados para ocurrir después del nodo de referencia.

El apuntador hacia el nodo padre no es realmente necesario, aunque su existencia simplifica el algoritmo para navegar por el árbol. Así, la representación del árbol para una serie de eventos dados se va actualizando dependiendo del orden en el cual los nodos con eventos son agregados.

Para agilizar el borrado de los nodos con eventos relacionados entre sí, la memoria de cada evento provee apuntadores adicionales, los cuales son necesarios para vincular el nodo a dos listas llamadas circulares. Cada uno de los átomos involucrados en un evento utiliza una de las listas circulares. Cuando un evento es un cruce de celda, las dos listas son utilizadas para un mismo átomo. En otro tipos de eventos estas listas no se utilizan. Para mejorar la ejecución, las listas circulares se vinculan de forma doble, es decir los apuntadores que pasan por la lista lo

hacen en dos direcciones.

La organización inicial de los nodos es la siguiente:

- El primer nodo del árbol binario no contiene información de eventos, se usa con el único propósito de formar el nodo padre del cual el resto del árbol crece.
- Uno de los apuntadores del primer nodo se utiliza para acceder a la “piscina”.
- Los nodos que corresponden al cruce de celdas también ocupan un lugar reservado, son los primeros N nodos después del primero, ya que siempre habrá al menos un evento de cruce por átomo del total de N átomos.
- Los nodos reservados para cruces también sirven de anclaje para las listas circulares asociadas a cada átomo.
- Los nodos restantes son asignados dinámicamente a las colisiones y otros eventos durante la simulación.

3.7. Unidades reducidas

En las simulaciones lo más conveniente es la expresión de cantidades termodinámicas en unidades reducidas. Esto es, se escoge una unidad conveniente para la energía, longitud y masa, y se expresan las demás cantidades de interés en términos de las nuevas unidades. Normalmente se usa la siguiente convención: σ para la longitud, ϵ para la energía, m para la masa de los átomos. A base de estas unidades, las demás unidades se derivan. Por ejemplo, la unidad del tiempo sería $\sigma\sqrt{m/\epsilon}$ y la unidad de temperatura ϵ/k_b .

Para reconocer las cantidades que se están usando en unidades reducidas se le asignan a las unidades el índice superior *, así por ejemplo la distancia reducida sería $r^* \equiv r/\sigma$. Otros ejemplos de unidades termodinámicas son la energía reducida $U^* = U/\epsilon$, la densidad reducida $\rho^* = \rho\sigma^3$, la presión reducida $P^* = P\sigma^3/\epsilon$, y la tensión superficial $\gamma^* = \gamma\sigma^2/\epsilon$. La anchura interfacial δ^* es dada en términos de σ .

La razón más importante por la cual es conveniente el uso de unidades reducidas es para expresar con valores cercanos a la unidad a todos los estados correspondientes. Por ejemplo, los mismos datos de una simulación de un modelo de Lennard-Jones puede ser usados para estudiar el compuesto argón a 179.7K y a densidad de 840kg/m³ que para el compuesto xenón a 336K y a densidad de 1617kg/m³. Para estos estados correspondientes sus valores en un ensamble de NVT son de $\rho^* = 0.5$, $T^* = 1.5$.

Otra de las razones de su uso es que computacionalmente nos permite disminuir el número de errores de truncamiento en las simulaciones, por ser unidades cercanas al valor unitario.

Para obtener a partir de una simulación con unidades reducidas otro tipo de unidades, la conversión requiere del uso de datos experimentales del sistema que se desea analizar.

Capítulo 4

Metodología

4.1. Modelos simulados

Los modelos consisten en moléculas de paralelepípedos tetragonales, que también llamamos cuboides. Estos modelos son representados como conjuntos de subunidades de esferas tangentes, a las que llamamos “átomos” en este contexto, las cuales tienen diámetro σ_c y un potencial de pozo cuadrado, ambos con los mismos valores para todas las esferas dentro de una molécula.

Estas aglomeraciones para darles forma se pueden visualizar dentro de una caja cuboide a la cual las esferas superficiales son también tangentes (figura 4.1). Esta forma de visualizar los modelos permite cambiar sus dimensionalidades fácilmente simplemente variando el número de esferas máximas que pueden tocar la caja cuboide que les da su forma.

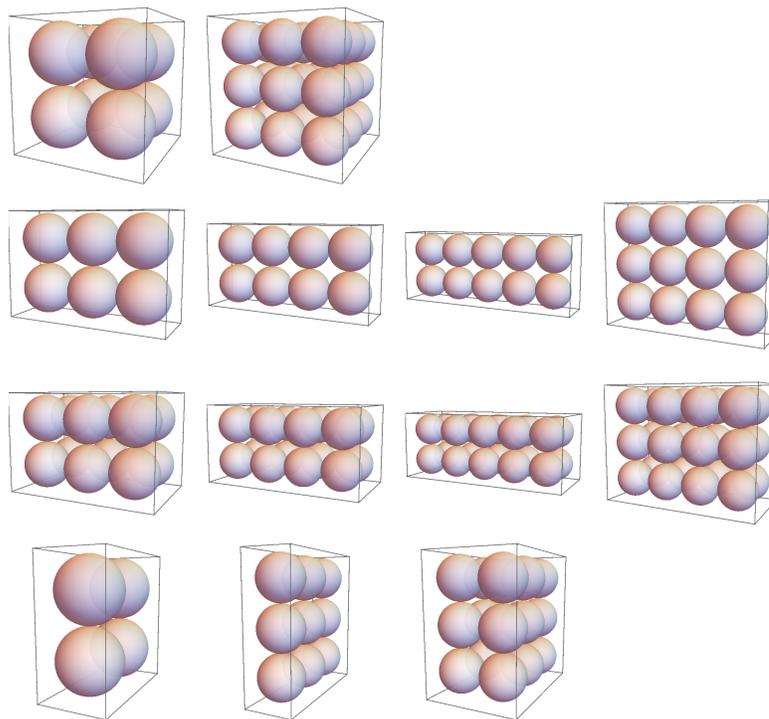


Figura 4.1: Modelos simulados

4.2. Ligaduras

Como se requieren simular moléculas a partir de los átomos modelo con potencial de pozo cuadrado, se necesita alguna forma de modelar el enlace que habrá entre las esferas de pozo cuadrado. Es decir, un modelo intramolecular es necesario ya que las moléculas perderían su forma inicial durante la simulación en caso de no tener una forma de simular las fuerzas intramoleculares. Para esto se usó el siguiente potencial discontinuo para modelar la interacción intramolecular:

$$U_{intra}(r) = \begin{cases} \infty, & \text{si } r \leq \frac{L}{2} \\ 0, & \text{si } \frac{L}{2} < r \leq \frac{L}{2} + \frac{L_{vw}}{2} \\ \infty, & \text{si } r < \frac{L}{2} + \frac{L_{vw}}{2} \end{cases} \quad (4.1)$$

donde L es la distancia mínima posible entre las esferas de pozo cuadrado dentro de la molécula que están involucrados en la ligadura y L_{vw} es el ancho del potencial intramolecular. El hecho de modelar los potenciales de ligadura que tiendan a infinito como un confinamiento permite que las ligaduras sean modelos de enlaces intramoleculares permanentes. Lo anterior es importante ya que evita la creación o destrucción de los enlaces intramoleculares durante la simulación. Esto permite que los modelos moleculares mantengan en cualquier momento los mismos componentes iniciales. Uno de los resultados de modelar las interacciones intramoleculares de esta manera es que crea efectos de vibración intramolecular, ya que se encontrarán en un continuo evento de rebote.

El número máximo de ligaduras que se pueden usar dentro de una molécula son $N(N - 1)/2$ combinaciones para sus N esferas internas. Esto permite que las moléculas mantengan la misma conformación rígida en todo momento.

Sin embargo, en las simulaciones se redujo el número de ligaduras con el principal propósito de disminuir el gasto computacional. Esto debido a que entre más ligaduras se usen, más potenciales candidatos de colisión se tomarían en cuenta, y se crearían más eventos de colisión durante la simulación. Al ser átomos muy cercanos, estos eventos de colisión son muy recurrentes por lo que disminuirían el tiempo de simulación real para cierta cantidad de colisiones a simular.

El criterio para escoger un número de ligaduras óptimo fue el siguiente (figura 4.2) :

- Cada átomo tendrá ligaduras con sus vecinos cuya distancia interatómica es 1 diámetro de la esfera dura.
- Si el átomo está en un vértice de la forma cuboide de la molécula, se crean ligaduras con los demás vértices que tiene la molécula.
- Únicamente habrá una sola ligadura entre cualquier par de átomos.

El hecho de haber escogido este número no máximo de ligaduras tiene la desventaja de que crea la presencia de ligeras deformaciones en los modelos de moléculas, los cuales se podrían ver como cambios conformacionales. Sin embargo, esto no se consideró problemático ya que Chapela y colaboradores [47] han mostrado que el efecto de la flexibilidad de los modelos sobre los valores termodinámicos es pequeño.

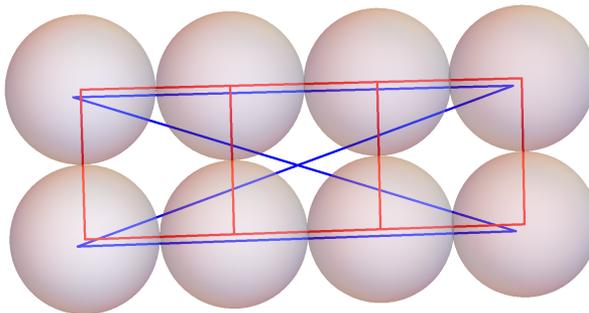


Figura 4.2: Ejemplo del criterio para las ligaduras óptimas. Las ligaduras del primer criterio corresponden a las líneas rojas y las del segundo criterio corresponden a las líneas azules.

4.3. Especificaciones de las simulaciones

El programa que realiza las simulaciones se basa en el programa descrito por Chapela y colaboradores [48]. Este programa permite realizar simulaciones de dinámica molecular de potenciales discontinuos con modelos de moléculas hechos con esferas de pozo cuadrado unidas con ligaduras. El código del programa también incluye las optimizaciones realizadas por Rapaport[43].

Las simulaciones consistieron en 216 ó 250 moléculas para los modelos de la figura 4.1, es decir, se simuló cada modelo en forma de una sustancia pura. Las posiciones iniciales de las moléculas corresponden a la formación de una estructura cristalina. En las simulaciones con 216 moléculas, el arreglo fue de un cristal centrado en las caras. En algunos casos, debido a la forma del modelo ocasionaba traslapes en la configuración más usada, se optó por usar otro tipo de arreglos. Se usaron en estos casos configuraciones cristalinas de simple cúbica o una configuración que llamamos por capas. Esta configuración es muy similar a la simple cúbica en solamente dos direcciones y la última dirección las moléculas permanecen lo más cercanas posible. Para esta configuración se simuló 250 moléculas. Únicamente los modelos $4 \times 3 \times 2$ y $3 \times 3 \times 1$ tienen esta configuración inicial.

Las simulaciones se realizaron en el ensamble *NVT*. Para cada modelo se intentó simular una isócara de 0.3 con al menos 10 temperaturas diferentes. La inestabilidad mecánica y térmica del fenómeno de la descomposición espinodal se ha observado tanto usando potenciales continuos[49] como discontinuos[50]. Es por esto que la densidad inicial es lo más cercana a la

densidad crítica, de esta manera las simulaciones, con certeza, forman con rapidez la coexistencia de líquido-vapor en caso de presentarse.

La temperatura se mantiene constante por medio del escalamiento de las velocidades. Esto consiste en multiplicar las velocidades de los átomos por un factor $\sqrt{T_0/T_m}$, donde T_0 es la temperatura deseada y T_m es la temperatura promedio obtenida en ese momento de la simulación.

Se usó una caja de simulación alargada en las simulaciones que consiste en dos cubos adyacentes vacíos sin las caras adyacentes correspondientes a su unión, por lo que las dimensiones de la caja total son $L_x = 2L_y = 2L_z$. Esta forma de la caja de simulación permite la formación del bulto en forma de loza, esto principalmente con el fin de mejorar el cálculo de la tensión superficial.

Cada simulación se divide en bloques los cuales contienen 25 millones de colisiones cada uno. Se simularon como mínimo 25 bloques en todos los casos. Como regla general, la mitad de los bloques se descartan ya que en la mayoría de los casos presentan estados fuera de equilibrio. Las simulaciones se corren hasta que se obtengan los datos que nos permitan una estadística con barras de errores aceptables. De no ser el caso se vuelve a correr la simulación hasta obtener los bloques necesarios para obtener buena estadística.

4.4. Cálculo de las propiedades de las simulaciones

Con los datos obtenidos de las simulaciones se procede a analizarlos para obtener las siguientes propiedades termodinámicas:

Perfil de densidades:

Para este cálculo, el centro de masa de la estructura obtenida por la dinámica molecular se desplaza al centro de su caja de simulación. Esto permite que la densidad mayor se encuentre en el centro de la caja. Se usa la fórmula:

$$\rho(x) = \frac{\langle N(x, x + \Delta x) \rangle}{\Delta V} \quad (4.2)$$

donde $\langle N(x, x + \Delta x) \rangle$ es el número promedio de partículas que se encuentran entre las posiciones x y $x + \Delta x$ de una rebanada de la caja de simulación y el divisor ΔV es el volumen de la misma rebanada. Para obtener las densidades de la coexistencia líquido-vapor, los resultados anteriores se ajustan a la función tangente hiperbólica siguiente:

$$\rho(x) = \frac{1}{2}(\rho_L + \rho_V) - \frac{1}{2}(\rho_L - \rho_V) \tanh \left[\frac{2(x - x_o)}{\delta} \right] \quad (4.3)$$

donde ρ_L y ρ_V son las densidades del líquido y del vapor, respectivamente; δ es la anchura de la interfase y x_o es la superficie divisoria de la interfase obtenida por medio del tratamiento de Gibbs.

Anchura de la interfase:

La anchura interfacial δ “10-90” es definida como la distancia sobre la cual la densidad varía desde $\rho_G + 0.1(\rho_L - \rho_G)$ hasta $\rho_G + 0.9(\rho_L - \rho_G)$.

Presión:

La presión se obtiene usando el teorema virial de Clausius para potenciales aditivos por pares:

$$\langle P \rangle = \rho k_B T + \frac{1}{3Vt} \sum_{\text{colisiones}} m_i \Delta \mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij}, \quad (4.4)$$

donde $\langle P \rangle$ es la presión promedio en el tiempo, ρ es la densidad, k_B es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura, t es el tiempo de simulación total transcurrido, que es la suma de los tiempos individuales de cada colisión calculados, m es la masa de los átomos, $\Delta \mathbf{v}_{ij}$ es el vector de la diferencia de velocidades del par de partículas colisionando i y j antes y después de la colisión, y \mathbf{r}_{ij} es el vector que une los centros de los dos átomos.

Para obtener las componentes diagonales $\langle P_{\alpha\alpha} \rangle$ se usa la fórmula:

$$\langle P_{\alpha\alpha} \rangle = \rho k_B T + \frac{1}{Vt} \sum_{\text{colisiones}} m_i \Delta v_{\alpha i} \alpha_{ij} \quad (4.5)$$

donde $\langle P_{\alpha\alpha} \rangle$ es el promedio de tiempo de $P_{\alpha\alpha}$ que es el componente $\alpha\alpha$ diagonal del tensor de la presión, $\Delta v_{\alpha i}$ es la diferencia del vector velocidad de la partícula i en colisión, antes y después de la colisión y α_{ij} es el componente α del vector de la distancia interatómica que une los centros de los dos átomos.

Presión de vapor:

La presión de vapor se obtiene como promedio en el tiempo de la componente normal del tensor de la presión atómica en referencia a la interfase, que en nuestro caso generalmente en nuestras simulaciones es $P_v = \langle P_{xx} \rangle$

Tensión superficial:

La tensión superficial de las superficies planas en el plano yz del líquido en forma de loza obtenido en la simulación, se calcula usando la definición mecánica de la tensión superficial. Se define a la tensión superficial como el esfuerzo transmitido a través de una franja de anchura unitaria, normal a la superficie divisoria de Gibbs:[51]

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} (P_N(z) - P_T(z)) dz \quad (4.6)$$

donde $P_N(z)$ corresponde a la componente normal a la superficie divisoria de Gibbs o la presión de vapor, y $P_T(z)$ es la componente tangencial a dicha superficie[52] usando los valores de nuestra metodología obtenemos:

$$\gamma = \int_0^{L_x} (P_N(x) - P_T(x)) dx \quad (4.7)$$

donde L_x es la longitud de la caja de simulación en la dirección x , la cual es perpendicular a la superficie divisoria de Gibbs. Usando el valor promedio $\langle x \rangle$ para una función $f(x)$ desde el valor a al valor b :

$$\langle x \rangle = \frac{1}{b-a} \int_a^b f(x) dx \quad (4.8)$$

obtenemos γ en términos de las componentes del tensor de esfuerzos obtenidas con la simulación:

$$\gamma = \frac{L_x}{2} \left[\langle P_{xx} \rangle - \frac{1}{2} (\langle P_{yy} \rangle + \langle P_{zz} \rangle) \right] \quad (4.9)$$

donde $\langle P_{\alpha\alpha} \rangle$ es el promedio de las componentes diagonales $\alpha\alpha$ del tensor de esfuerzos, el primer término corresponde a la componente normal a la superficie divisoria de Gibbs o la presión de vapor, el segundo término es la componente tangencial a dicha superficie[52] El factor 1/2 parte del prefactor que comparten todas las componentes permite promediar la tensión superficial de las dos interfaces que se encuentran en el sistema.

Para evitar problemas de tamaño finito se toma la precaución de crear una caja de simulación que tenga al menos el área superficial (es decir el área de la caja paralela a las dos interfaces) de 10 diámetros de las esferas de pozo cuadrado.[53]

Valores críticos:

La estimación de la temperatura crítica se obtiene usando un ajuste de mínimos cuadrados para los primeros dos términos de la expansión de Wegner adaptada para describir la densidad de la coexistencia de fases líquido-vapor[30]

$$\rho_L - \rho_V = C_1 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\beta_c} + C_2 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\beta_c + \Delta}, \quad (4.10)$$

donde C_1 y C_2 son constantes de ajuste. Los valores para los exponentes críticos usados son $\beta_c = 0.325$ y $\Delta = 0.51$ y son valores teóricos obtenidos por Kiselev y Sengers.[54]

La temperatura crítica T_c obtenida con la ecuación 4.10 se usa en la relación del diámetro rectilíneo[55] para obtener la densidad crítica ρ_c ,

$$\frac{\rho_L + \rho_V}{2} = \rho_c + C_3(T - T_c), \quad (4.11)$$

donde C_3 es otra constante de ajuste. La ecuación ajustada para la coexistencia de fases líquido-vapor se obtiene de la suma apropiada de (4.10) y (4.11),[13]

$$\rho_{\pm} = \rho_c + C_3(T - T_c) \pm \frac{1}{2} \left[C_1 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\beta_c} + C_2 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\beta_c + \Delta} \right] \quad (4.12)$$

donde ρ_- y ρ_+ representan las densidades para la fase vapor y líquida, respectivamente.

Las temperaturas críticas también se obtuvieron por medio de la relación de escalamiento de la tensión superficial,

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\mu, \quad (4.13)$$

donde γ es la tensión superficial cerca del punto crítico, γ_0 es el valor de la tensión superficial donde la curva de ajuste cruza el eje vertical, es decir en "la temperatura cero", T es la temperatura, y T_c es la temperatura crítica. El parámetro $\mu = 1.258$ es el exponente crítico obtenido con la teoría del grupo de renormalización [56]. El valor empírico $\mu = 11/9$ dado por Guggenheim [35] también es usado.

4.5. Análisis para una fase de cristal líquido

Este análisis se aplicó a todos los modelos con razón de aspecto $r < 1$ y $r > 1$. Se utilizó el parámetro de orden nemático uniaxial S para determinar la presencia de una fase de cristal líquido. Para ello, primero se requiere obtener toda la información orientacional del sistema por medio del parámetro de orden tensorial \mathbf{Q} :

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{N} \sum_i^N \left(\hat{\mathbf{u}}_i \otimes \hat{\mathbf{u}}_i - \frac{\mathbf{I}}{3} \right) \quad (4.14)$$

donde $\hat{\mathbf{u}}_i$ es el vector de dirección normalizado de la molécula i , \otimes es el operador del producto tensorial, y \mathbf{I} es la matriz unitaria. Los vectores de dirección para cada modelo se representan en la figura 4.3.

Podemos ver por la definición anterior que \mathbf{Q} es una matriz simétrica y unitaria. Luego, el teorema de descomposición espectral nos permite resolver el tensor orientacional por medio de una diagonalización:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{A} \mathbf{\Lambda} \mathbf{A}^T \quad (4.15)$$

donde \mathbf{A} es una matriz ortogonal, y $\mathbf{\Lambda}$ es una matriz diagonal. Ya que la matriz tiene dimensiones 3×3 , de la diagonalización obtenemos 3 eigenvalores que son los componentes diagonales de $\mathbf{\Lambda}$. Los eigenvectores asociados se encuentran en la matriz ortogonal \mathbf{A} . El eigenvalor con el mayor valor λ_{max} está relacionado al parámetro de orden S y su eigenvector asociado es el vector director $\hat{\mathbf{n}}$.

Una vez obtenido el vector director unitario $\hat{\mathbf{n}}$, se calcula el parámetro de orden nemático

uniaxial S : [57]

$$S = \frac{1}{N} \sum_i^N P_2(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}) \quad (4.16)$$

$$= \frac{3}{2N} \left[\sum_i^N (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 \right] - \frac{1}{2} \quad (4.17)$$

$$= \frac{3}{2} \left(\frac{1}{N} \left[\sum_i^N (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 \right] - \frac{1}{3} \right) \quad (4.18)$$

$$= \frac{3}{2} (\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{Q}} \hat{\mathbf{n}}) \quad (4.19)$$

$$= \frac{3\lambda_{max}}{2} \quad (4.20)$$

Para disminuir el gasto computacional, se utilizó la ecuación 4.20 para obtener el parámetro de orden uniaxial. Se usó el criterio de $S > 0.5$ para considerar que el sistema tiene un orden orientacional uniaxial. Para determinar el tipo de mesofase obtenida, únicamente se realizó una inspección visual de las configuraciones en equilibrio.

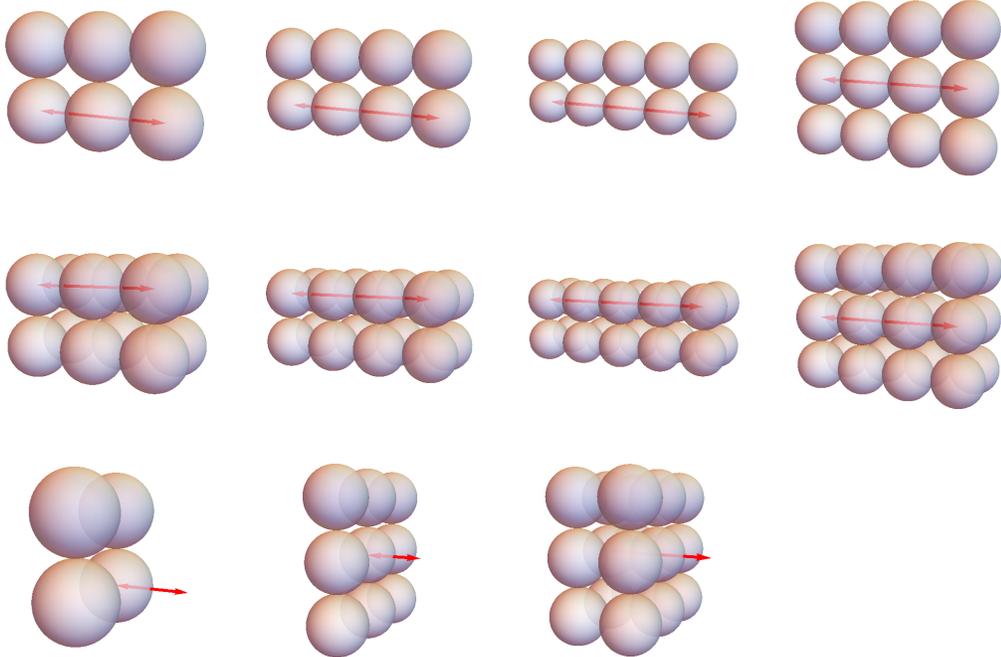


Figura 4.3: Modelos simulados con sus ejes para el análisis nemático

4.6. Análisis de fase sólida y cristalina

Para la determinación estructural de la fase sólida se calculó la función de distribución radial $g(r)$ para los centros de masas de las moléculas de cada simulación. El dominio de la función de distribución radial dependerá del tamaño finito de la fase obtenida por la simulación. Con esta condición se evita calcular la función fuera de la fase bulto de mayor densidad.

La función de distribución radial se calculó con sumas de histograma de cascarones radiales Δr concéntricos en el centro de masa para las moléculas ubicadas en el región central de la fase bulto, por lo que la fórmula es

$$g(r) = \frac{\langle N(r, r + \Delta r) \rangle}{\frac{4}{3}\pi N \rho [(r + \Delta r)^3 - r^3]} \quad (4.21)$$

donde los paréntesis cuadrados representan el promedio al ensamble.

Para detectar estructuras cristalinas se realizó lo siguiente: Se visualizó tanto la estructura tridimensional que forman los centro de masas de las moléculas así como los picos y los mínimos resultantes de la función de distribución radial. A partir de lo anterior descrito se seleccionaron las posibles simulaciones con posible estructura líquida o cristalina.

Para caracterizar los cristales se decidió tomar un conjunto de moléculas cercanas al centro de la caja de simulación. A este conjunto de moléculas se calcularon sus centros de masa de las moléculas así como de sus vecinos más cercanos representados en la $g(r)$ como los vecinos dentro de los primeros dos “cascarones”.

Se analizaron las distancias y los ángulos que forman los centros de masas del conjunto de moléculas escogidas con los centros de masa vecinos. Las distancias y ángulos obtenidos se promediaron y se compararon con las propiedades de las 14 redes de Bravais existentes (figura 4.4). Con esto se seleccionó una red de Bravais que tuviera las mismas propiedades de distancias y ángulos entre sus nodos que las correspondientes a la fase cristalina.

Con base en los nodos de la red de Bravais seleccionada, se crean las posiciones de un cristal perfecto con la misma densidad de la estructura obtenida en la simulación, a la cual se le calcula su función de distribución radial con el mismo método descrito anteriormente. En el caso de que todos los picos de la $g(r)$ de una simulación a temperatura T_0 correspondan a los de la $g(r)$ de un cristal perfecto, se propone que la fase cristalina de ese modelo simulado se encuentra en la región $T \leq T_0$. Este criterio se debe a que la obtención de una fase cristalina en una simulación no es un evento fortuito. Para facilitar el análisis, las unidades radiales de la función de distribución radial tienen como unidad el radio de una esfera inscrita al lado más corto de las molécula simuladas.

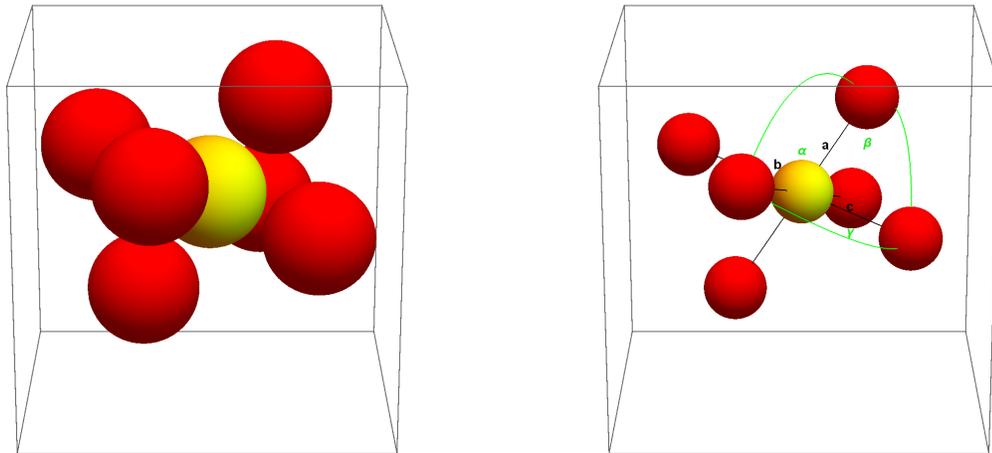


Figura 4.4: Esquema del análisis para una fase cristalina. En este caso se utilizó solamente el “primer cascarón” y los nodos de la red de Bravais coinciden con los centros de masa de las moléculas en la fase cristalina.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

Los resultados se analizarán de una manera similar a la discusión de John y Escobedo [27], donde clasifican sus modelos de acuerdo a su razón de aspecto. Los razón de aspecto se define por medio de las longitudes de sus 3 lados ortogonales de los modelos: a , b y c , de la siguiente manera: $r \equiv c/a$. Los 3 lados ortogonales son elegidos de manera arbitraria y no se pueden intercambiar sus valores.

Este formato para la presentación de resultados nos permitirá hablar de los modelos simulados en tres categorías: los modelos cúbicos ($r = 1$), los modelos que cumplen la condición $r > 1$ y los modelos con $r < 1$. Esta forma de discutir los resultados nos pareció adecuada ya que se encontraron características entre las categorías mencionadas.

Estos modelos al tener forma de monocapa y bicapa serán mencionados de esta forma cuando sea necesaria su distinción. Todos los cristales líquidos obtenidos fueron de tipo esméctico, por lo que cuando se mencione la aparición de un cristal líquido estaremos haciendo referencia específicamente a estos últimos. El cuadro 5.1 muestra el número de bloques simulados para cada modelo y la categoría donde se encuentran, de los cuales se obtuvo la estadística que se discutirá en este capítulo. Los resultados que se hayan obtenido que justifiquen la discusión pero no se consideren relevantes para mostrarlos inmediatamente se incluirán en la sección de Anexo de este escrito.

Modelo	Categoría	Bloques	Modelo	Categoría	Bloques	Modelo	Categoría	Bloques
	$r = 1$	80		$r > 1$	50		$r > 1$	56
	$r = 1$	100		$r > 1$	25		$r < 1$	85
	$r = 1$	25		$r > 1$	50		$r < 1$	75
	$r > 1$	25		$r > 1$	75		$r < 1$	75
	$r > 1$	50		$r > 1$	50			

Cuadro 5.1: Número de bloques simulados para cada modelo.

* Este modelo tiene un alcance de potencial de $\lambda = 2.5$

5.1. Resultados de modelos $r = 1$

Los modelos con $r = 1$ corresponden a tres modelos: uno con dimensiones $2 \times 2 \times 2$, y dos modelos con dimensiones $3 \times 3 \times 3$, donde uno de ellos es el único modelo el cual tiene un alcance de potencial de $\lambda = 2.5$.

5.1.1. Modelo $2 \times 2 \times 2$

Para el modelo cuboide $2 \times 2 \times 2$ las simulaciones representan una región de la coexistencia de fases líquido-vapor alejada del punto crítico la cual fue suficiente para poder analizar la coexistencia de fases obtenida. Así también, se obtuvieron simulaciones por debajo del punto triple (figura 5.1). El valor de la temperatura del punto triple es de $T_t^* = 1.885 \pm 0.005$, y para el punto crítico es de $T_c^* = 2.166 \pm 0.002$. La densidad obtenida por el ajuste es de $\rho^* = 0.30814 \pm 0.00138$.

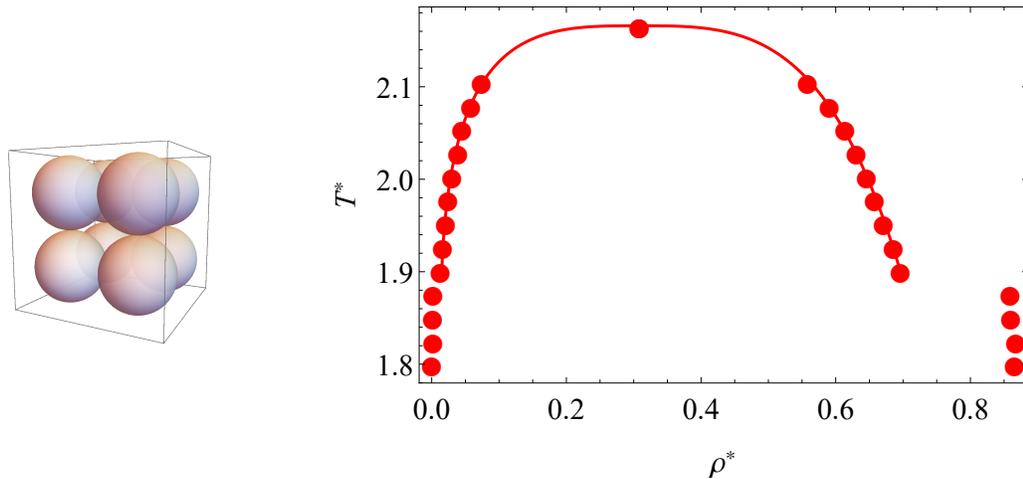


Figura 5.1: Modelo de dimensiones $2 \times 2 \times 2$ y su correspondiente diagrama de fase obtenido el cual muestra la presencia de coexistencia de fases líquido-vapor y una fase cristalina.

En el análisis de la coexistencia de fases líquido-vapor (Figura 5.2) se observa el comportamiento característico de la tensión superficial en esta coexistencia. Los valores obtenidos para la tensión superficial son muy cercanos a cero, por lo que probablemente se requiera más tiempo de simulación para mejorar los valores. La anchura interfacial también muestra comportamiento exponencial que está de acuerdo con la coexistencia de fases líquido-vapor, aunque los resultados se desviaron ligeramente. Para la presión de vapor presentada en gráficas de Clausius-Clapeyron también se obtuvo un comportamiento compatible con esta región del diagrama de fases, aunque con desviaciones debido a la diferencia entre los valores para cada punto es muy pequeña. Lo anterior parece ser necesario a pesar de que el número de bloques simulados fue relativamente alto (80 bloques).

Para los perfiles de densidad se presentan tanto para la coexistencia de fases líquido y vapor

como para fase cristalina y un fluido supercrítico. Se observa que estos perfiles corresponden a la coexistencia de fases líquido-vapor, ya que varían de forma continua y sin cambios bruscos hacia una fase supercrítica. Se observa que el perfil supercrítico tiende a un valor promedio para todas la región de la caja, aunque en este caso debido al tamaño finito no es notorio. La fase cristalina muestra un cambio brusco de variaciones en la densidad respecto a la coexistencia de fases líquido-vapor ya que tiene que pasar por el punto triple. Por lo que los perfiles describen adecuadamente las fases mencionadas.

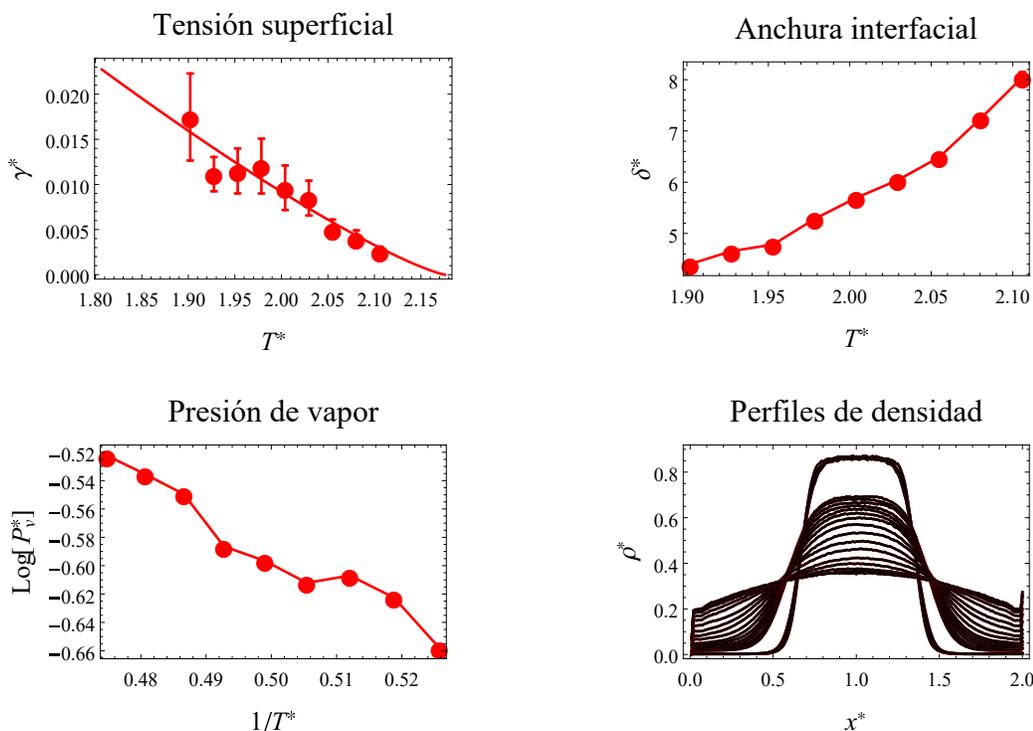


Figura 5.2: Análisis de la coexistencia de fases líquido-vapor para el sistema con moléculas de dimensiones $2 \times 2 \times 2$.

Del análisis de la fase sólida se obtuvo la existencia de un cristal a $T^* = 1.8255$, el cual tiene una estructura es prácticamente similar a la de un cristal romboédrico (figura 5.3). Por lo que la región explorada de $T^* \leq 1.8255$ es consiste en una fase cristalina la cual es muy probable que sea de un cristal romboédrico. El quinto pico está ausente en la función de distribución radial del cristal obtenido en la simulación a comparación del presente en el cristal romboédrico perfecto con ángulo $\alpha = 76^\circ$. Esto es debido al tamaño finito del cristal disminuye el dominio r de la función de distribución radial. Por lo que se requeriría una simulación con mayor número de moléculas para confirmar con más precisión el cristal romboédrico.

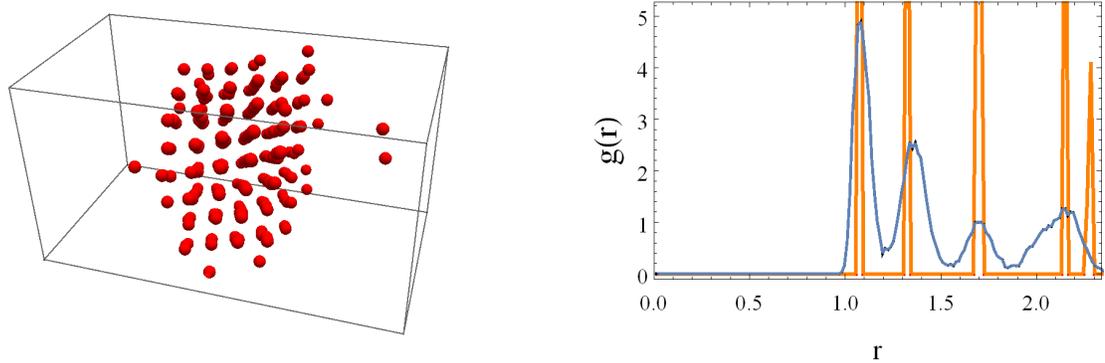


Figura 5.3: Centros de masa del cristal obtenido y su función de distribución radial (línea azul) comparada con la de un cristal romboédrico $\alpha = 76^\circ$ perfecto (línea amarilla) a la misma densidad para el modelo 2x2x2.

5.1.2. Modelo 3x3x3 $\lambda = 1.5$

Para el modelo 3x3x3 (figura 5.4) con un alcance de potencial de sus componentes esféricas $\lambda = 1.5$ se obtuvieron los siguientes resultados:

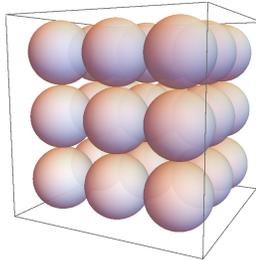


Figura 5.4: Modelo para el sistema con moléculas de dimensiones 3x3x3

La gráfica de la energía interna (figura 5.5) muestra una discontinuidad en la región $3.34 < T^* < 3.38$. Aunque la diferencia de la energía interna es de $\Delta E_i^* = 0.00027$ aproximadamente, se puede notar que la energía interna de cada fase prácticamente no cambia. Esto indica la existencia de una transición de primer orden dentro de esta región. Los perfiles de densidad muestran la existencia de una fase sólida para las temperaturas $T^* \leq 3.34$ y una fase fluida a $T^* \geq 3.38$. Por lo que existe una transición de primer orden de sólido a fluido para este sistema.

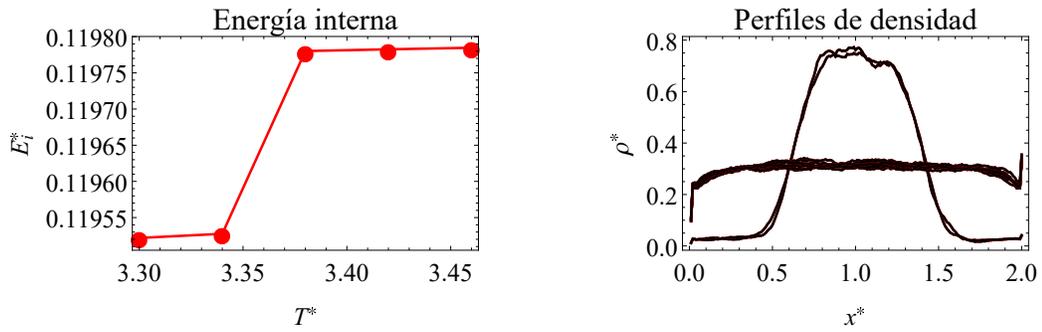


Figura 5.5: Análisis de la transición de fase cristal-fluido para el sistema con moléculas de dimensiones $3 \times 3 \times 3$ $\lambda = 1.5$. De izquierda a derecha: Energía interna y perfiles de densidad.

El análisis de la fase sólida nos indica la existencia de un cristal a $T^* = 3.3$, el cual se comparó con un cristal perfecto triclinico con ángulos 87 , 77 y 76 grados (figura 5.6). El quinto y sexto pico de ambas funciones se encuentran en una región similar, a pesar de que sus máximos no se encuentren exactamente en el mismo valor. Por lo tanto, los resultados de este análisis evidencian que la región explorada de $T^* \leq 3.34$ consiste en una fase cristalina la cual es posiblemente un cristal triclinico con los ángulos indicados.

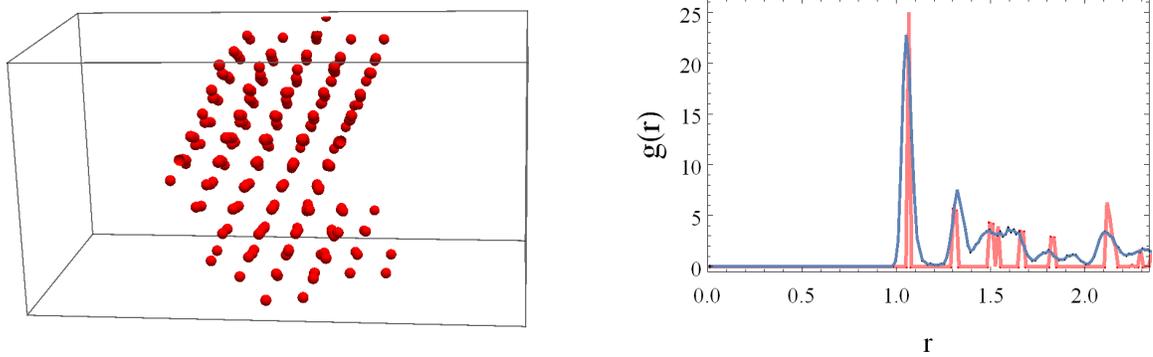


Figura 5.6: Centros de masa del cristal obtenido y su función de distribución radial (línea azul) comparada con la de un cristal triclinico $\alpha = 87^\circ$, $\beta = 77^\circ$ y $\gamma = 76^\circ$ perfecto (línea rosa) a la misma densidad para el modelo $3 \times 3 \times 3$ con un potencial de alcance $\lambda = 1.5$.

5.1.3. Modelo 3x3x3 $\lambda = 2.5$

Para el modelo 3x3x3 con alcance de potencial $\lambda = 2.5$, obtuvimos los siguientes resultados: Las simulaciones alcanzaron a representar toda la región correspondiente a la coexistencia de fases líquido-vapor así como algunos puntos debajo del punto triple (figura 5.7), el cual tiene una temperatura con un valor de $T_t^* = 25.2 \pm 0.2$. Para el punto crítico, se obtuvo un valor para su temperatura de $T_c^* = 30.66 \pm 0.009$, y para su densidad de $\rho^* = 0.22705 \pm 0.00942$.

La densidad de vapor más cercana al punto crítico no se descartó, a pesar de su barra de error, debido a que su correspondiente densidad de líquido es importante para el cálculo de la temperatura crítica. Así también, el hecho de haber descartado esta simulación cambiaría considerablemente el ajuste para la curva de coexistencia de fases líquido-vapor.

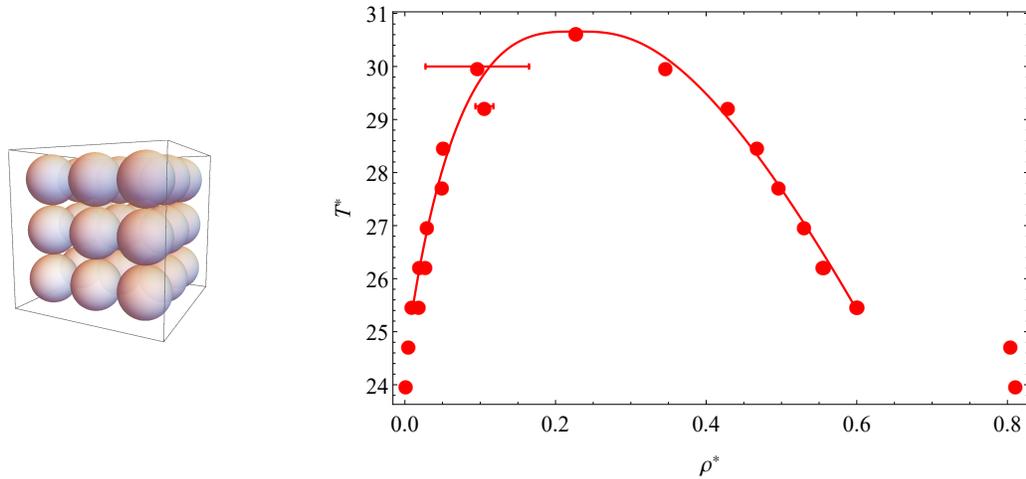


Figura 5.7: Modelo de dimensiones 3x3x3 con un potencial de alcance $\lambda = 2.5$ y su correspondiente diagrama de fase obtenido el cual muestra la presencia de coexistencia de fases líquido-vapor y una fase cristalina.

En el análisis de la coexistencia de fases líquido-vapor (Figura 5.8) se observa la tensión superficial con una tendencia que está de acuerdo con esta coexistencia. Los valores de la tensión superficial se encuentran demasiado cercanos a cero, por lo que para mejorar los valores es posible que se requiera un mayor tiempo de simulación. En la gráfica para la anchura interfacial, no es muy presenciado el comportamiento exponencial aunque si es notable un incremento de este valor al aumentar la temperatura. Para la presión de vapor, presentadas en gráficas de Clausius-Clapeyron, se obtuvo un comportamiento lineal ideal de acuerdo a este tipo de gráfica.

Los perfiles de densidad representan tanto la coexistencia de fases líquido y vapor como para fase cristalina y un fluido supercrítico. Se observa que estos perfiles corresponden a la coexistencia de fases líquido-vapor, aunque debido a la amplia región de temperaturas que cubren no es muy notorio la variación continua de la densidad hacia una fase supercrítica. Se observa que el perfil supercrítico tiende a un valor promedio para toda la región de la caja, aunque en este

caso debido al tamaño finito no es notorio. La fase cristalina muestra un cambio drástico de densidad respecto a la coexistencia de fases líquido-vapor ya que tiene que pasar por el punto triple.

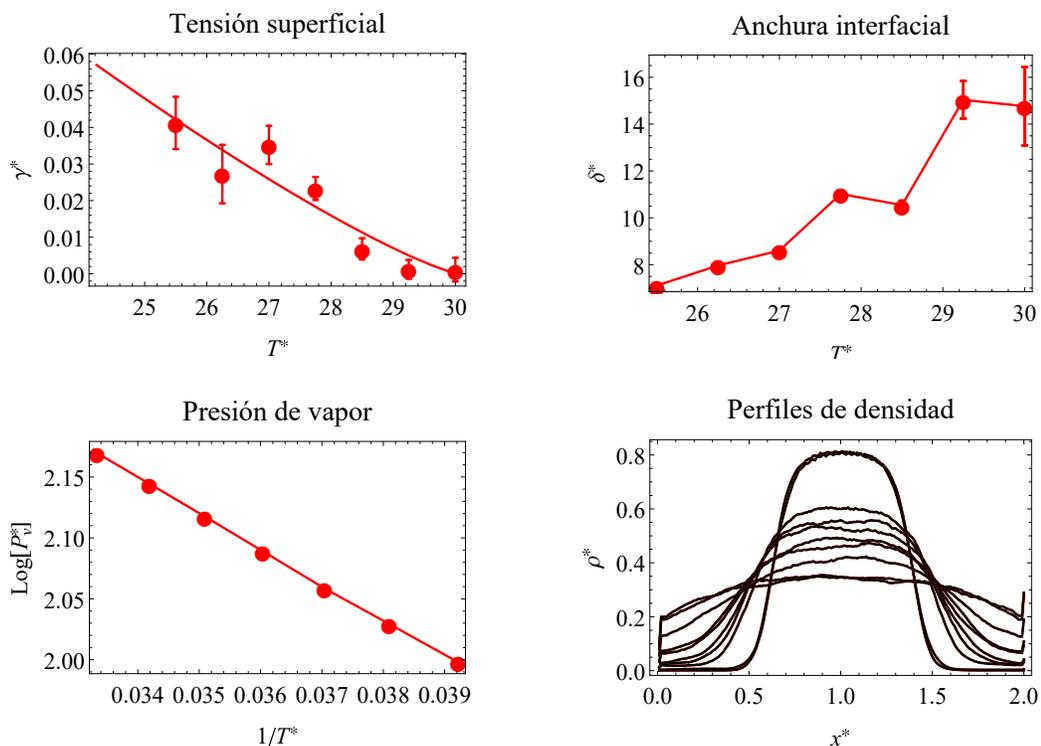


Figura 5.8: Análisis de la coexistencia de fases líquido-vapor para el sistema con moléculas de dimensiones 3x3x3 con un potencial de alcance $\lambda = 2.5$.

El análisis de la fase sólida evidencia la existencia de un cristal, el cual se comparó con un cristal perfecto romboédrico de 77 grados (figura 5.9). Se observa que todos los picos se observan en ambas funciones de distribución radial, aunque el cuarto y el sexto pico no sean tan prominentes. Por lo que, existe una gran posibilidad de que la región explorada de $T^* \leq 22.25$ consiste en una fase cristalina la cual es con certeza un cristal romboédrico.

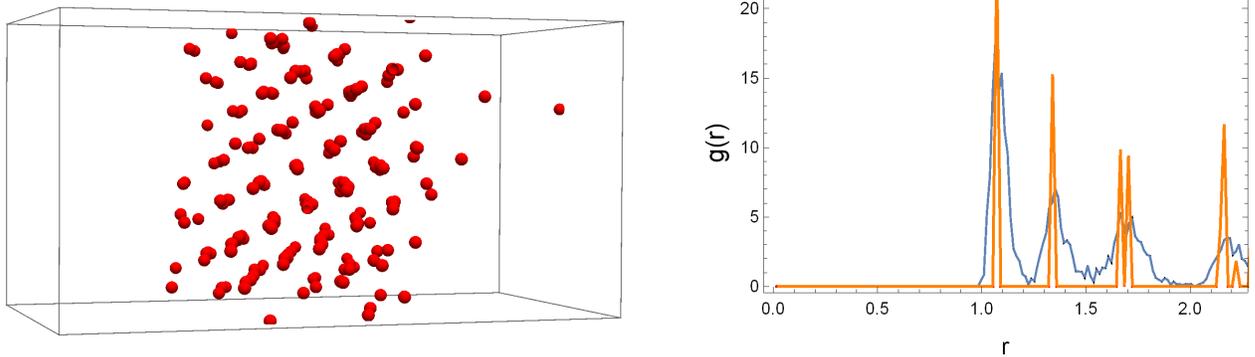


Figura 5.9: Centros de masa del cristal obtenido y su función de distribución radial (línea azul) comparada con la de un cristal romboédrico $\alpha = 77^\circ$ perfecto (línea amarilla) a la misma densidad para el modelo $3 \times 3 \times 3$ con un potencial con alcance de $\lambda = 2.5$.

5.1.4. Discusión para la categoría $r = 1$

Al comparar los diagramas de los modelos con dimensiones $3 \times 3 \times 3$, se observó que de estos modelos el de mayor alcance en sus potenciales de pozo cuadrado tiene coexistencia de fases líquido-vapor. Este efecto es parecido al observado en los diagramas de fases de las moléculas que consisten en únicamente una esfera con un potencial de pozo cuadrado. En este caso mencionado, estos sistemas no presentan coexistencia de fases líquido-vapor cuando su alcance del potencial atractivo $\lambda < 1.15$. La diferencia es que en los modelos que simulamos parecer indicar que el alcance del potencial “efectivo” que cubra toda la molécula tendría otro valor.

Al analizar la parte del diagrama de fases debajo del punto triple, que correspondería a una fase sólida, podemos observar que todos los modelos de esta categoría presentaron una fase cristalina. Los modelos con la presencia de la coexistencia líquido-vapor obtuvieron una estructura romboédrica con un ángulo bastante cercano. Por lo que el tamaño del alcance en los cubos modelados puede ser un factor que puede influir en el tipo de la estructura cristalina que se forme.

5.2. Resultados de modelos $r > 1$

Los modelos que entran dentro de esta categoría consistieron en 3 modelos forma “bicapa” la cual tiene como característica que $a = b$, y sus correspondientes formas “monocapa” las cuales $a = 2b$. De los modelos mencionados se obtienen las siguiente relaciones de aspecto: $r = 1.5$, $r = 2$, $r = 2.5$, $r = 3$, $r = 4$ y $r = 5$. Dos modelos excepción fueron los modelos con dimensiones $4 \times 3 \times 2$ y $4 \times 3 \times 1$, por lo que sus relaciones de aspecto son $r = 2$ y $r = 4$.

5.2.1. Modelo $3 \times 2 \times 1$

La geometría del modelo $3 \times 2 \times 1$ se caracteriza por la razón de aspecto $r = 3$ y la igualdad $b = 2a$. Las simulaciones para este sistema representan prácticamente toda la región que corresponde a la coexistencia de fases líquido-vapor así como algunos puntos debajo del punto triple (figura 5.10), el cual tiene un valor en su temperatura de $T_t^* = 0.95 \pm 0.1$. La temperatura crítica, obtenida por el ajuste, es de $T_c^* = 2.1294 \pm 0.0023$. La densidad crítica obtenida fue de $\rho^* = 0.272627 \pm 0.007648$.

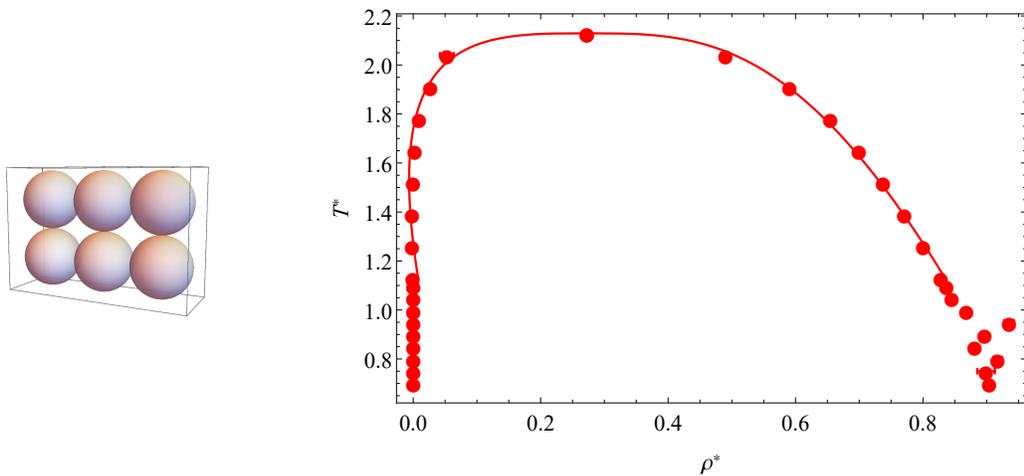


Figura 5.10: Modelo de dimensiones $3 \times 2 \times 1$ y su correspondiente diagrama de fase obtenido el cual muestra la presencia de coexistencia de fases líquido-vapor y una fase sólida.

En el análisis de la coexistencia de fases líquido-vapor (Figura 5.11) se observa un comportamiento característico de la tensión superficial en la coexistencia. La gráfica para la anchura interfacial muestra un comportamiento exponencial. Para la presión de vapor, presentadas en escala logarítmica, se obtuvo un comportamiento lineal.

Los perfiles de densidad se presentan tanto para la coexistencia de fases líquido y vapor como para fase cristalina. Para los perfiles de densidad que representan la curva de coexistencia se observa la fase líquida disminuyendo conforme la temperatura aumenta, así también se observa que la densidad en el vapor que se encuentra más cercano a la interfase del líquido aumenta al aumentar la temperatura. Por lo que los perfiles para la curva de coexistencia se comportan

como sería de esperarse. Los perfiles con mayor densidad corresponden a la fase sólida e indican una estructura periódica.

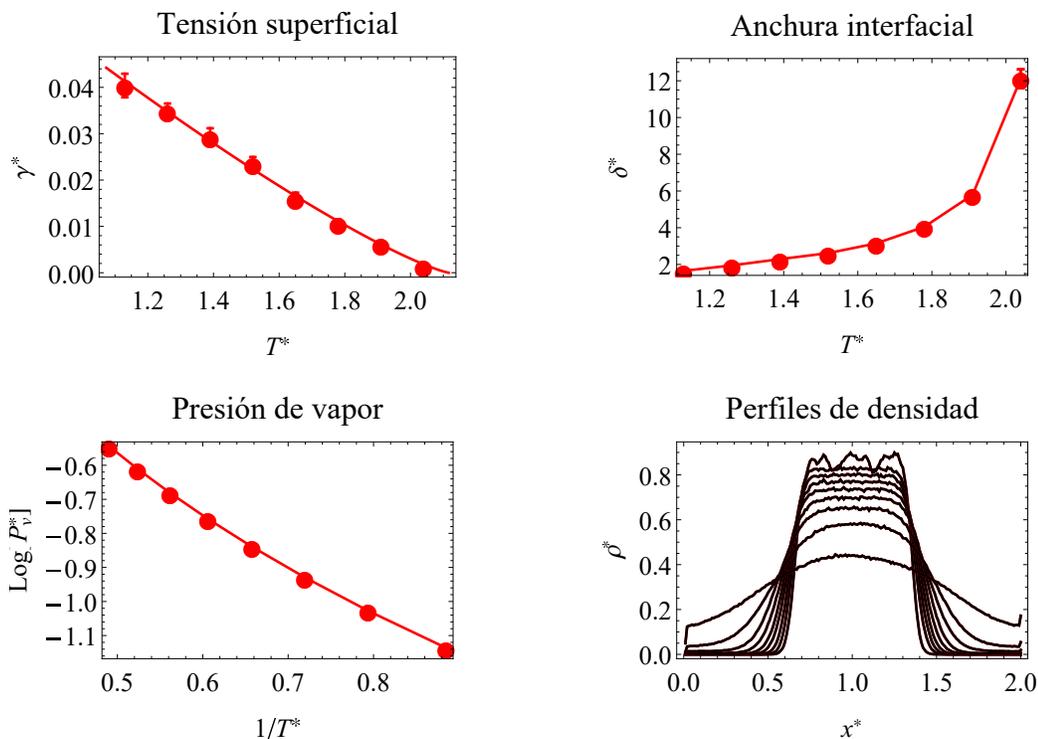


Figura 5.11: Análisis de la coexistencia de fases líquido-vapor para el sistema con moléculas de dimensiones 3x2x1.

La gráfica para el parámetro de orden en función de la temperatura (figura 5.12) muestra que $S \approx 0$ en la región que cubre el diagrama de fases obtenido, a excepción de $0.8 \leq T^* \leq 1.0$ donde aumenta el parámetro de orden, aunque los valores máximos detectados no cumplen con el criterio de presencia de cristal líquido. Esta región con valores máximos para el parámetro de orden corresponden a la región cercana donde se encuentra el punto triple.

Nuestro criterio para la fase de cristal líquido ($S \geq 0.5$) se debe al hecho de que aunque las estructuras que se encuentran bajo estas temperaturas tienen forma de cristal líquido esméctico, presentan un número considerable de moléculas las cuales no se encuentran orientadas.

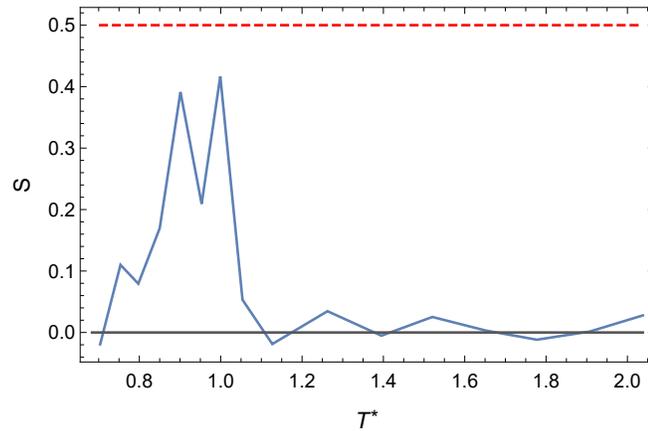


Figura 5.12: Parámetro de orden como función de la temperatura para el sistema con moléculas de dimensiones 3x2x1 y el criterio para la mesofase (línea roja punteada).

En la siguiente figura (5.13) se presenta una de las configuraciones en equilibrio obtenidas con $S \approx 0.4$, la cual se encuentra a la temperatura $T^* = 0.9$. La fase condensada tiene una densidad de $\rho^* = 0.8967$ aproximadamente. Se puede apreciar que aunque presentan una forma general de cristal líquido esméctico, presentan un amplio número de moléculas las cuales se encuentran orientadas de forma ortogonal a las estructuras con forma de capas esmécticas. Es muy posible esto se deba al hecho de que las moléculas presentan una superficie con un potencial que reduce su energía mínima al preferir la orientación ortogonal entre dos capas, o en algunos casos con una capa, con forma esméctica.

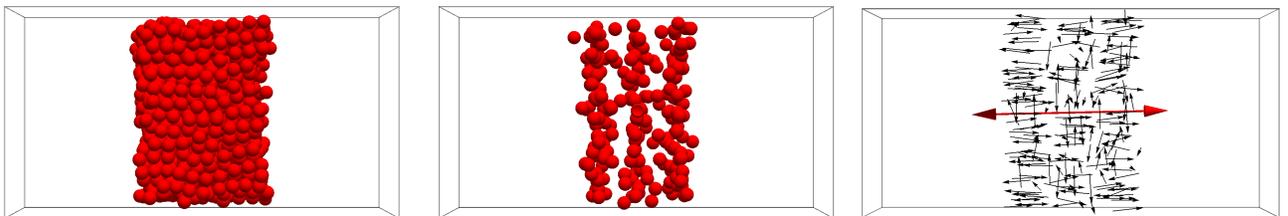


Figura 5.13: Configuraciones de la fase sólida con forma de cristal líquido esméctico obtenido para el modelo 3x2x1 en la región $T^* = 0.9$. De izquierda a derecha: Estructura completa, centros de masa y vectores moleculares.

5.2.2. Modelo 3x2x2

La geometría del modelo 3x2x2 es caracterizada por la razón de aspecto $r = 1.5$ y la igualdad geométrica $b = a$. Para este modelo obtuvimos los siguientes resultados: Las simulaciones abarcan una región de la coexistencia de fases líquido-vapor que permite su análisis, así como una amplia región de puntos debajo del punto triple (figura 5.14), el cual tiene un valor en su temperatura de $T_t^* = 2.35 \pm 0.025$. El punto crítico obtenido por el ajuste tiene una temperatura de $T_c^* = 2.47444 \pm 0.03303$, y una densidad de $\rho^* = 0.276528 \pm 0.025980$. Por lo que la diferencia de temperaturas entre el punto triple y el punto crítico es de $\Delta T^* \approx 0.12444$, que es el valor más pequeño para la región de coexistencia de fases líquido-vapor obtenido, aunque es suficiente para permitir la simulación en esta región.

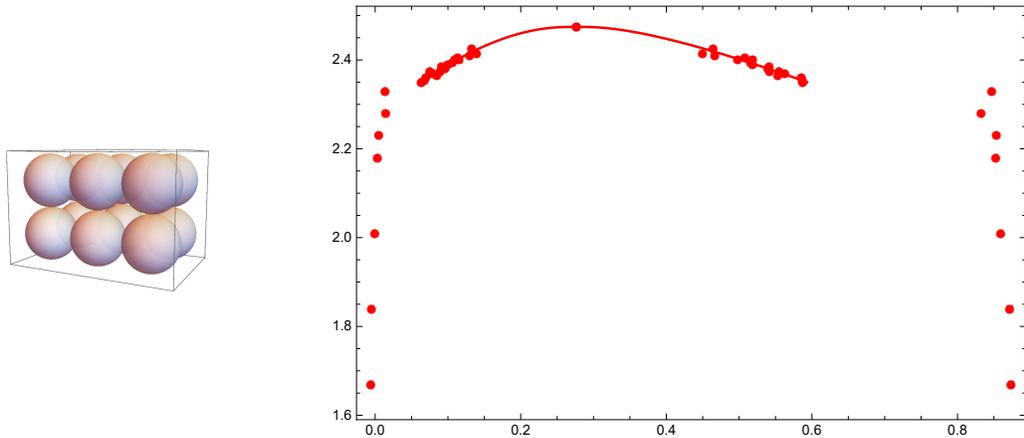


Figura 5.14: Modelo de dimensiones 3x2x2 y su correspondiente diagrama de fase obtenido el cual muestra la presencia de coexistencia de fases líquido-vapor y una fase sólida.

En el análisis de la coexistencia de fases líquido-vapor (Figura 5.15) se observa la tendencia de disminuir a cero la tensión superficial al aumentar la temperatura, lo cual es de esperarse en esta coexistencia. Los valores de la tensión superficial se encuentran muy cercanos a cero y los valores de la temperatura son muy cercanos a la temperatura crítica, lo que nos dificultó mejorar la estadística. La anchura interfacial aumenta su valor al aumentar la temperatura cercana al punto crítico. Para la presión de vapor, presentada en gráficas de Clausius-Clapeyron, se obtuvo los valores esperados similares a un comportamiento ideal.

Los perfiles de densidad muestran una coexistencia de fases líquido-vapor. También, se muestra un perfil de una simulación por debajo del punto triple obtenida cual la cual se puede apreciar la diferencia que hay al pasar por el punto triple.

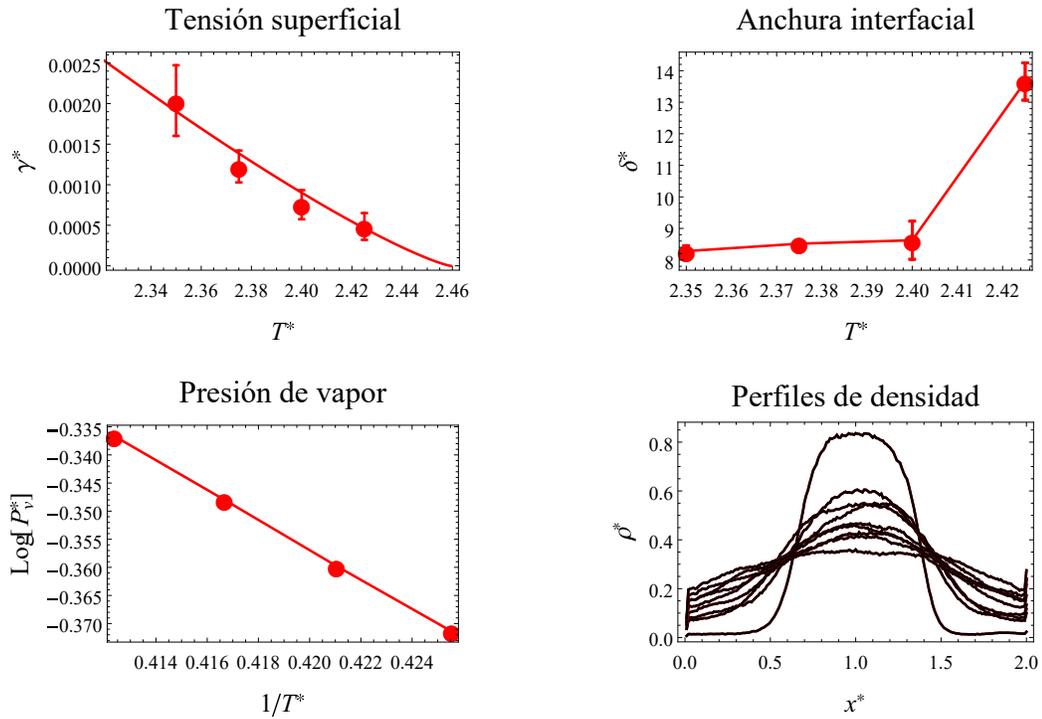


Figura 5.15: Análisis de la coexistencia de fases líquido-vapor para el sistema con moléculas de dimensiones 3x2x2.

La gráfica para el parámetro de orden en función de la temperatura (figura 5.50 del Anexo) muestra que $S \approx 0$ en la región que muestra el diagrama de fases obtenido y en la región supercrítica. Esto nos indica que la orientación para este sistema no es preferible aún teniendo moléculas las cuales son ligeramente alargadas, aunque su forma es más similar a la de un cubo.

5.2.3. Modelo 4x2x1

Para el modelo 4x2x1, que se caracteriza por la razón de aspecto $r = 4$ y la igualdad $b = 2a$, obtuvimos los siguientes resultados: Las simulaciones alcanzaron a representar toda la coexistencia de fases líquido-vapor posible así como un punto debajo del punto triple (figura ??), el cual tiene un valor en su temperatura de $T_t^* = 1.54663 \pm 0.049455$. Para el punto crítico, se obtuvo una temperatura de $T_c^* = 2.20725 \pm 0.00505$, y una densidad crítica de $\rho^* = 0.295467 \pm 0.008443$.

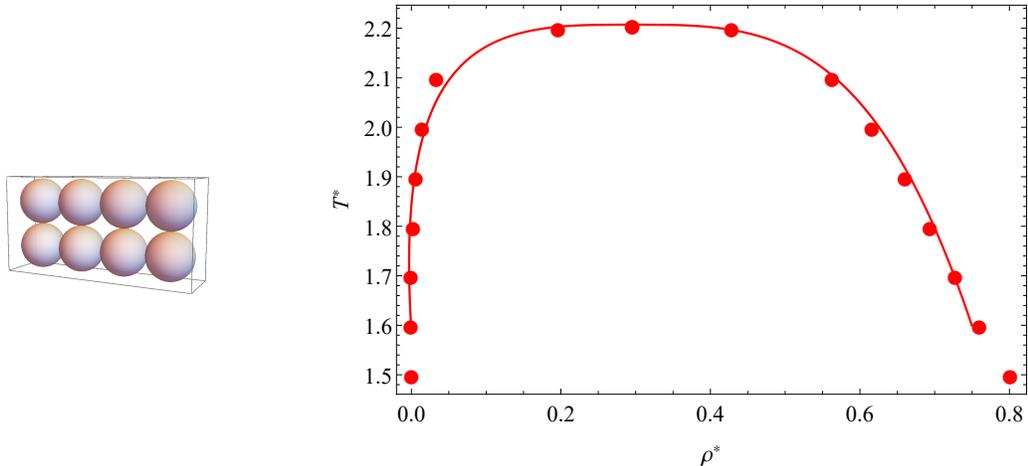


Figura 5.16: Modelo de dimensiones 4x2x1 y su correspondiente diagrama de fase obtenido el cual muestra la presencia de coexistencia de fases líquido-vapor y una fase cristal líquido y una fase sólida.

En el análisis de la coexistencia de fases líquido-vapor (Figura ??) se observa la tendencia característica de la tensión superficial en esta coexistencia. La anchura interfacial muestra un comportamiento exponencial con ligeras desviaciones. Para la presión de vapor, presentada en escala logarítmica, se observa una tendencia lineal que está de acuerdo al comportamiento de la coexistencia de fases líquido-vapor.

Los perfiles de densidad para la curva de coexistencia muestran la disminución de la densidad de la fase líquida al aumentar la temperatura así como el incremento de la fase vapor, aunque en el vapor el incremento es mayor cerca de la interfase.

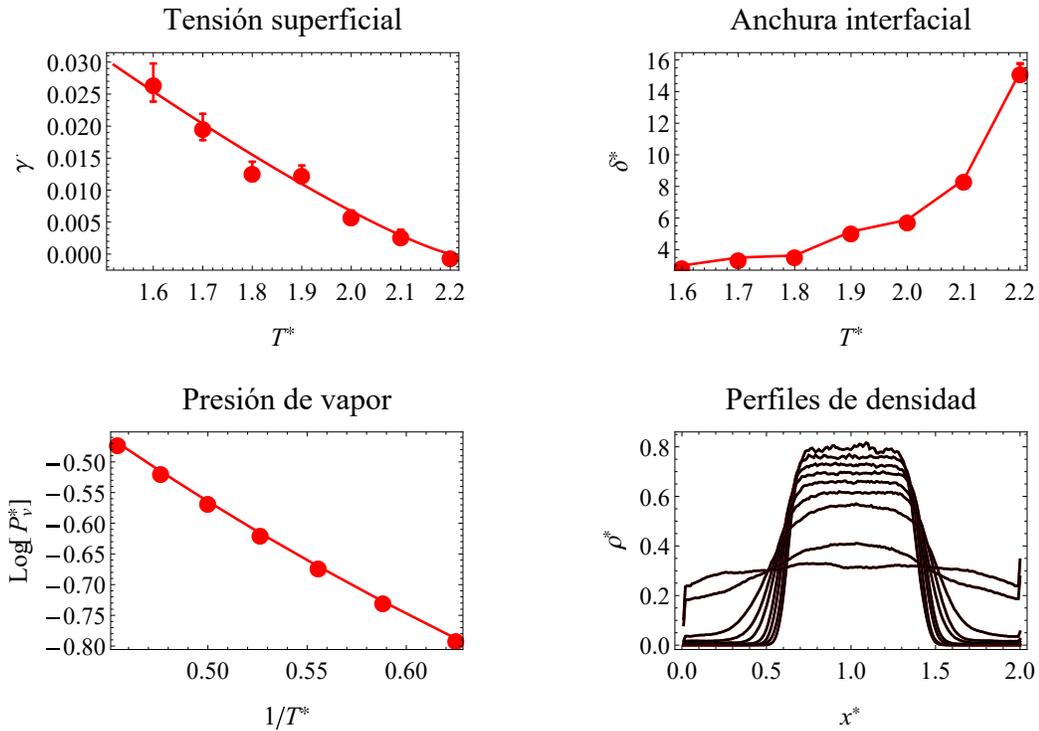


Figura 5.17: Análisis de la coexistencia de fases líquido-vapor para el sistema con moléculas de dimensiones 4x2x1.

La gráfica para el parámetro de orden en función de la temperatura (figura 5.18) muestra una región $1.426 < T^* < 1.567$ donde el parámetro de orden se aleja de cero. Sin embargo, únicamente la región $1.522 < T^* < 1.59$ cumple con nuestro criterio, por lo que se considera como una fase de cristal líquido. Se obtuvo para algunas simulaciones de la región $1.42614 \leq T^* \leq 1.52309$ estructuras las cuales sus moléculas se encuentran orientadas de manera ortogonal al vector director, es por esto que su parámetro de orden es de $-0.343 < S < -0.301$.

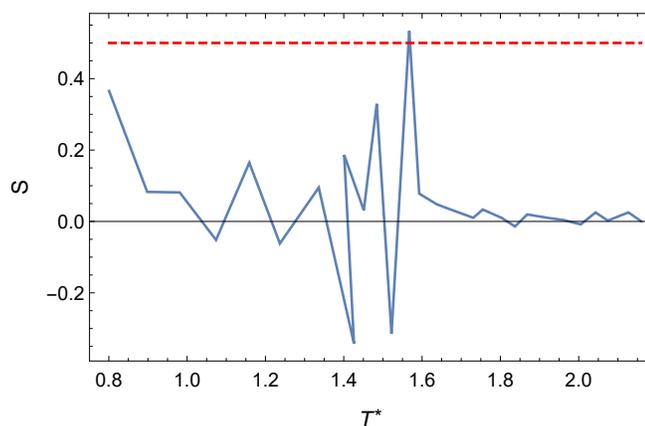


Figura 5.18: Parámetro de orden como función de la temperatura para el sistema con moléculas de dimensiones 4x2x1 y el criterio para la mesofase (línea roja punteada).

A $T^* = 1.567$ se obtuvo la siguiente configuración (figura 5.19) donde es clara la presencia de un cristal líquido esméctico. La fase de cristal líquido tiene una densidad de $\rho^* = 0.82567$ aproximadamente. Esta simulación fue la más cercana al punto triple. Se puede observar que, aunque cumple con nuestro criterio, la figura presenta algunas moléculas las cuales encuentran orientadas de forma ortogonal a las estructuras con forma de capas esmécticas.

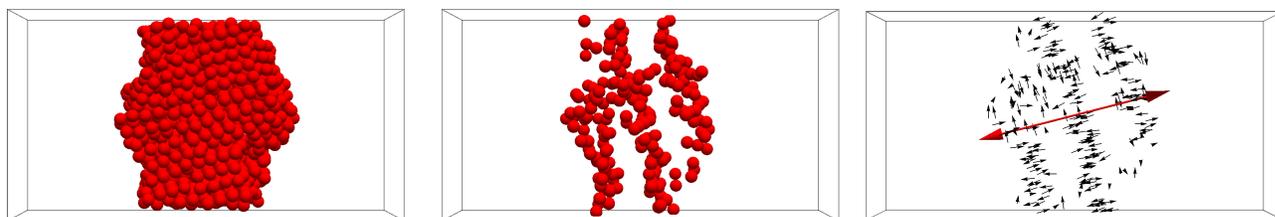


Figura 5.19: Cristal líquido esméctico obtenido para el modelo 4x2x1. De izquierda a derecha: Configuración completa, centros de masa, y vectores moleculares con su vector director (flecha roja).

Para descartar que el único punto con presencia de cristal líquido esméctico no sea un evento fortuito, para esta región del diagrama de fases se realizó una simulación adicional con un mayor número de partículas así como una orientación inicial diferente para las moléculas. Para esta simulación no se encontró cristal líquido de ningún tipo (figura ?? del Anexo). Es importante mencionar que las simulaciones en el ensamble NVT no son adecuadas para obtener fases condensadas con densidades altas como la fase cristalina y la fase cristal líquido debido a que existe un problema con la conmensurabilidad de la caja que impide la formación adecuada de estas fases mencionadas.

5.2.4. Modelo 4x2x2

Para el modelo 4x2x2 (figura 5.20) la razón de aspecto es de $r = 2$ y se cumple que $b = a$. Para este modelo obtuvimos los siguientes resultados:

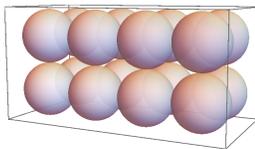


Figura 5.20: Modelo para el sistema con moléculas de dimensiones 4x2x2

La gráfica de la energía interna (figura 5.21) muestra una discontinuidad en la región $2.67 < T^* < 2.68$. Esto indica que puede existir una transición de primer orden a esa temperatura. Los perfiles de densidad muestran la existencia de una fase sólida y una fase fluida, ésta última parece encontrarse en la curva llamada la “envolvente”.

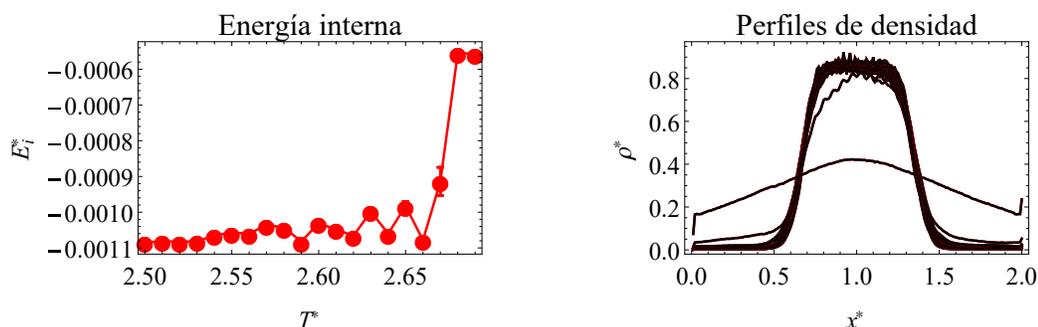


Figura 5.21: Análisis de la transición de fase cristal-fluido para el sistema con moléculas de dimensiones 4x2x2. De izquierda a derecha: Energía interna y perfiles de densidad.

La gráfica para el parámetro de orden en función de la temperatura (figura 5.47 en el Anexo) muestra que $S \approx 0$ en la región $1.0 \leq T^* \leq 2.7$. Esto nos indica que la orientación para este sistema no es preferible aún teniendo moléculas con una geometría que les permite orientarse.

5.2.5. Modelo 4x3x1

Para el modelo 4x3x1 (figura 5.20) la razón de aspecto es de $r = 4$ y se cumple que $b = 3a$. Las simulaciones del modelo 4x3x1 representan toda la coexistencia de fases líquido-vapor así como algunos puntos debajo del punto triple (figura 5.22), el cual tiene un valor para su temperatura de $T_t^* = 2.045 \pm 0.03$. El punto crítico obtenido por el ajuste tiene una temperatura de $T_c^* = 2.47656 \pm 0.01376$, y una densidad de $\rho^* = 0.24766 \pm 0.00901$.

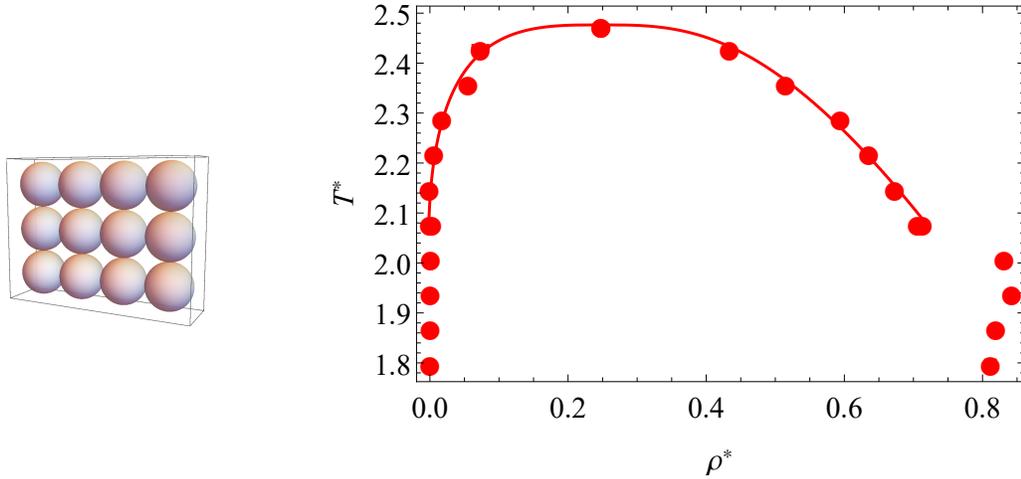


Figura 5.22: Modelo de dimensiones 4x3x1 y su correspondiente diagrama de fase obtenido el cual muestra la presencia de coexistencia de fases líquido-vapor y una fase sólida.

En el análisis de la coexistencia de fases líquido-vapor (Figura 5.23) se observa el comportamiento característico de la tensión superficial en esta coexistencia. Los valores obtenidos para la tensión superficial son muy cercanos a cero, por lo que costaría muchos tiempo de simulación obtener mejor estadística. La anchura interfacial muestra un comportamiento exponencial, con una ligera desviación.

Para la presión de vapor, representada es escala logarítmica, se obtuvo un comportamiento lineal ideal. Para los perfiles de densidad se muestran tanto para la coexistencia de fases líquido y vapor como para fase cristalina. Se observa que los perfiles para la coexistencia de fases líquido-vapor no muestra ninguna anomalía. Los perfiles con mayor densidad indica una estructura sólida ligeramente irregular y unas estructura periódicas parecidas a las de una fase cristal-líquido esméctico.

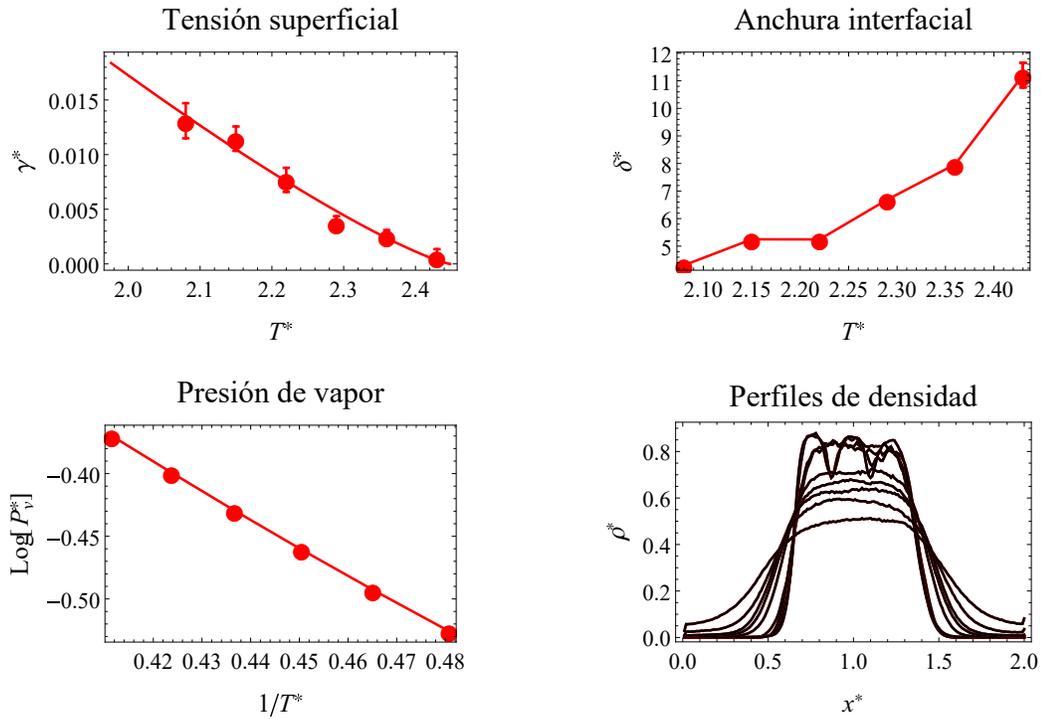


Figura 5.23: Análisis de la coexistencia de fases líquido-vapor para el sistema con moléculas de dimensiones 4x3x1.

El análisis por medio del parámetro de orden en función de la temperatura (figura 5.24) muestra que $S \approx 0$ en la región cubierta por el diagrama de fases obtenido, a excepción de $1.94 < T^* < 2.08$ donde aumenta el parámetro de orden. Esta región se encuentra justo en el punto triple.

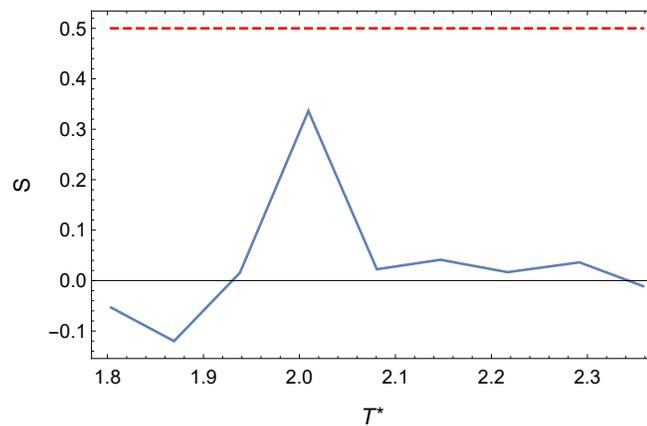


Figura 5.24: Parámetro de orden como función de la temperatura para el sistema con moléculas de dimensiones 4x3x1 y el criterio para la mesofase (línea roja punteada).

En la siguiente figura (5.25) se presenta la estructura a $T^* = 2.01$, la cual corresponde a la

configuración con mayor parámetro de orden encontrada para este sistema. La fase condensada tiene una densidad de $\rho^* = 0.86210$ aproximadamente. Se puede apreciar que aunque presentan una forma general de cristal líquido esméctico, presentan un amplio número de moléculas las cuales encuentran orientadas de forma ortogonal a las estructuras con forma de capas esmécticas. En este caso las moléculas con orientación perpendicular a la orientación mayoritaria no se encuentran entre las estructuras en forma de capas esmécticas.

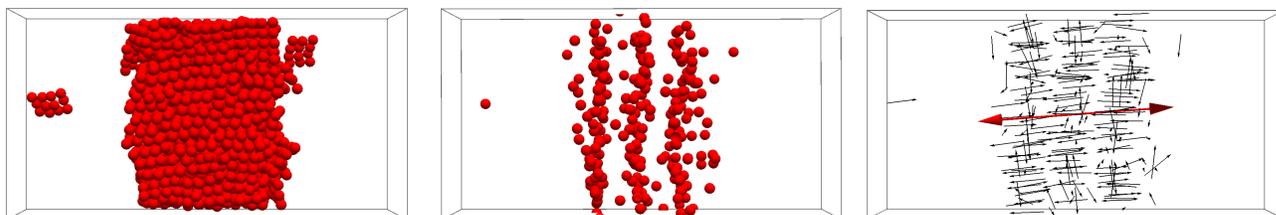


Figura 5.25: Configuraciones de la fase sólida con forma de cristal líquido esméctico obtenido para el modelo 4x3x1 en la región $T^* = 2.01$. De izquierda a derecha: Estructura completa, centros de masa y vectores moleculares.

5.2.6. Modelo 4x3x2

El modelo 4x3x2 (figura 5.26) tiene una razón de aspecto de $r = 2$ y se cumple la igualdad $b = 1.5a$. Para este modelo,

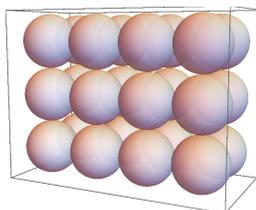


Figura 5.26: Modelo para el sistema con moléculas de dimensiones 4x3x2

la gráfica de la energía interna (figura 5.27) muestra una discontinuidad en la región $3.05 < T < 3.10$. Esto indica que puede existir una transición de primer orden dentro de esta región. Los perfiles de densidad muestran la existencia de una fase sólida y una fase fluida. Por lo que existe una transición de primer orden de sólido a fluido. Debido a que la región es relativamente amplia, existe una pequeña posibilidad de que en esta región exista una coexistencia de fases.

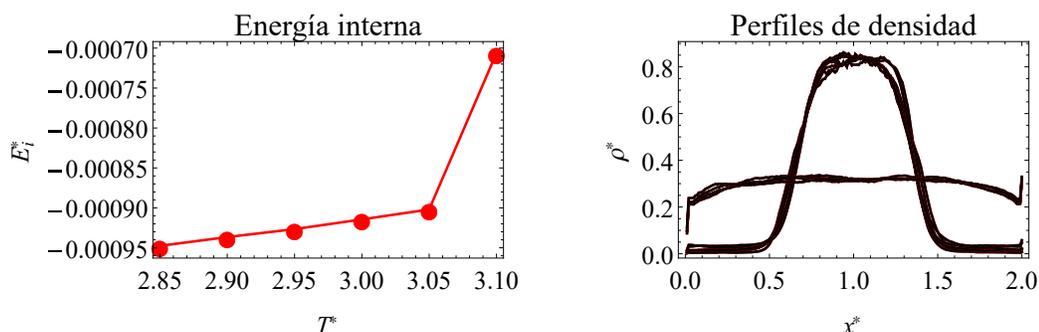


Figura 5.27: Análisis de la transición de fase cristal-fluido para el sistema con moléculas de dimensiones 4x3x2. De izquierda a derecha: Energía interna y perfiles de densidad.

La gráfica para el parámetro de orden en función de la temperatura (figura 5.48 en el Anexo) muestra que $S \approx 0$ en la región $2.85 < T^* < 3.25$. Esto nos indica que la orientación para este sistema no es preferible en estos modelos moleculares que tienen una razón de aspecto $r = 2$.

5.2.7. Modelo 5x2x1

Para el modelo 5x2x1, la razón de aspecto es de $r = 5$ y se cumple la igualdad $b = 2a$. Las simulaciones para este modelo representan toda la región de la coexistencia de fases líquido-vapor. El punto crítico obtenido por el ajuste tiene una temperatura de $T_c^* = 2.35283 \pm 0.00539$. Así también, se obtuvieron simulaciones debajo del punto triple (figura 5.28), el cual tiene un valor para su temperatura de $T_t^* = 2.09296 \pm 0.00958$. La densidad crítica obtenida por el ajuste es de $\rho^* = 0.266489 \pm 0.00448$.

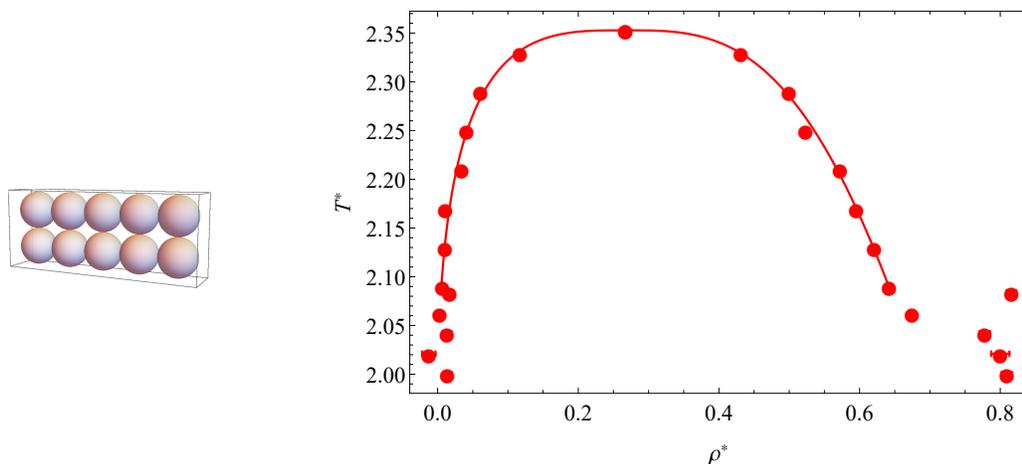


Figura 5.28: Modelo de dimensiones 5x2x1 y su correspondiente diagrama de fase obtenido el cual muestra la presencia de coexistencia de fases líquido-vapor y una fase cristal liquido que termina debajo del punto triple.

En el análisis de la coexistencia de fases líquido-vapor (Figura 5.29) se observó el comportamiento característico de la tensión superficial en esta coexistencia. La gráfica de anchura interfacial muestra un aumento de este valor a temperaturas altas.

La gráfica de la presión de vapor, en escala logarítmica, muestra un comportamiento lineal. Los perfiles de densidad muestran adecuadamente una coexistencia de fases líquido-vapor, ya que varían de forma continua lo cual está de acuerdo a la curva de coexistencia.

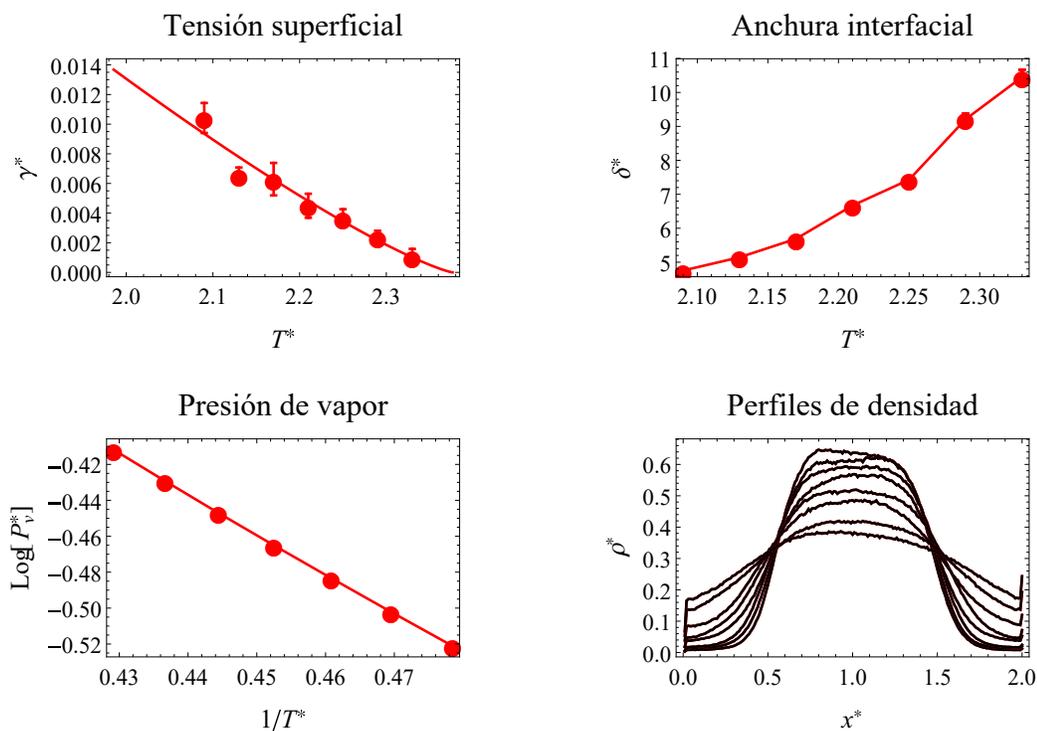


Figura 5.29: Análisis de la coexistencia de fases líquido-vapor para el sistema con moléculas de dimensiones 5x2x1.

El análisis del parámetro de orden para un cristal líquido (figura 5.30) muestra la existencia de cristal líquido en la región $T^* \leq 2.075$. Algunos puntos aunque visualmente indican ser una estructura de cristal líquido, no obtuvieron el parámetro de orden adecuado debido a algunas moléculas no orientadas a su vector director. Esta región con cristal líquido corresponde a las temperaturas cercanas y por debajo del punto triple.

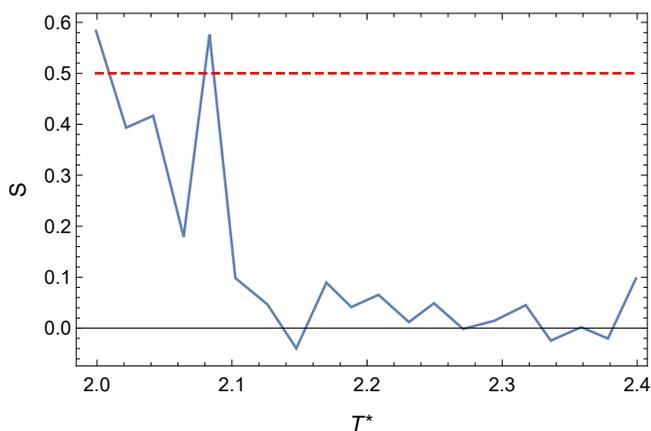


Figura 5.30: Parámetro de orden como función de la temperatura para el sistema con moléculas de dimensiones 5x2x1 y el criterio para la mesofase (línea roja punteada).

Se obtuvo la siguiente estructura (figura 5.31) a $T^* = 2.075$. Se puede apreciar la presencia de un cristal líquido esméctico. La fase de cristal líquido tiene una densidad de $\rho^* = 0.72998$ aproximadamente. La estructura presentan algunas moléculas las cuales encuentran orientadas de forma perpendicular a las estructuras con forma de capas esmécticas.

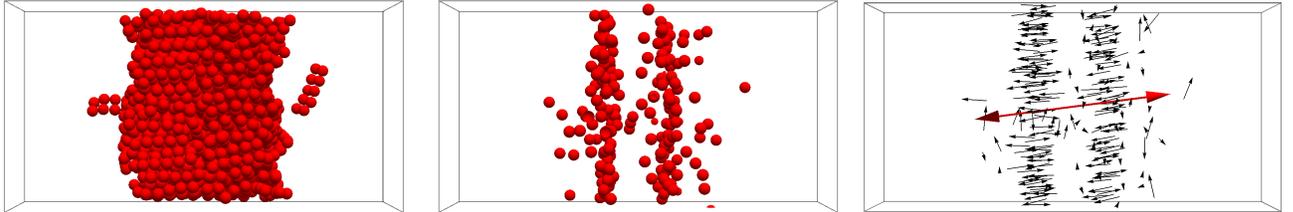


Figura 5.31: Cristal líquido esméctico obtenido para el modelo 5x2x1 a $T^* = 2.075$. El parámetro de orden obtenido para esta configuración es de $S = 0.5744$. De izquierda a derecha: Configuración completa, centros de masa, y vectores moleculares con su vector director (flecha roja).

5.2.8. Modelo 5x2x2

Para el modelo 5x2x2, la razón de aspecto es de $r = 2.5$ y se cumple la igualdad $b = a$ (figura 5.32).

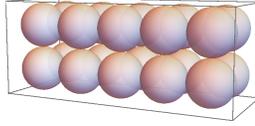


Figura 5.32: Modelo para el sistema con moléculas de dimensiones 5x2x2

La gráfica de la energía interna para estas moléculas modelo (figura 5.33) muestra un comportamiento continuo en la región $2.98 < T < 3.02$. Esto indica que puede existir una transición de segundo orden dentro de esta región. Sin embargo, los perfiles de densidad muestran la existencia de una fase sólida y una fase fluida. En algunos casos es notoria la coexistencia de un cristal con un vapor. Por lo que la curva “evolvente” es muy notable en este sistema.

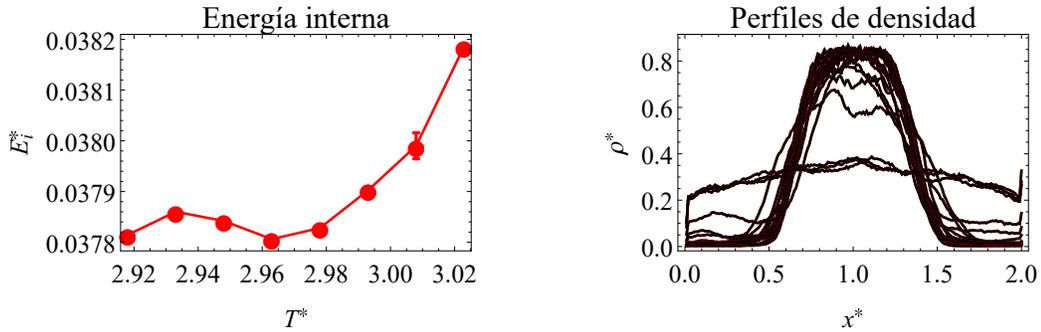


Figura 5.33: Análisis de la transición de fase cristal-fluido para el sistema con moléculas de dimensiones 5x2x2. De izquierda a derecha: Energía interna y perfiles de densidad.

La gráfica del parámetro de orden obtenida (figura 5.49 en el Anexo) muestra que $S \approx 0$ para la región $T^* \geq 2.98$, que corresponde a la región a partir de la curva envolvente. Para la región $T^* \leq 2.96$ se encontró que el parámetro de orden en muchos casos se aleja de ser nulo aunque no exista una mesofase, lo que indica que es un sólido con una orientación entre algunas de sus moléculas.

5.3. Resultados de modelos $r < 1$

Los modelos que se modelaron tienen que entran dentro de esta categoría tienen las siguientes relaciones de aspecto: $r = 1/3$ y $r = 0.5$. Para el primer caso modelamos una modelo monocapa y un modelo bicapa, para el segundo caso se considera que hay bicapa aunque este modelo en realidad se encuentra en la categoría anterior ya que $r = 1$.

5.3.1. Modelo 2x2x1

Para el modelo 2x2x1, la razón de aspecto es de $r = 0.5$ y se cumple la igualdad $b = a$. Las simulaciones de este modelo abarcan la región de la coexistencia de fases líquido-vapor necesaria para obtener un ajuste de la coexistencia de fases líquido-vapor. Así también, se realizaron simulaciones en la región más cercana del punto triple (figura 5.34), el cual tiene un valor en su temperatura de $T_t^* = 1.3 \pm 0.04$. El punto crítico obtenido por el ajuste tiene una temperatura de $T_c^* = 1.87456 \pm 0.00170$, y una densidad de $\rho^* = 0.288549 \pm 0.002637$. obtuvimos los siguientes resultados:

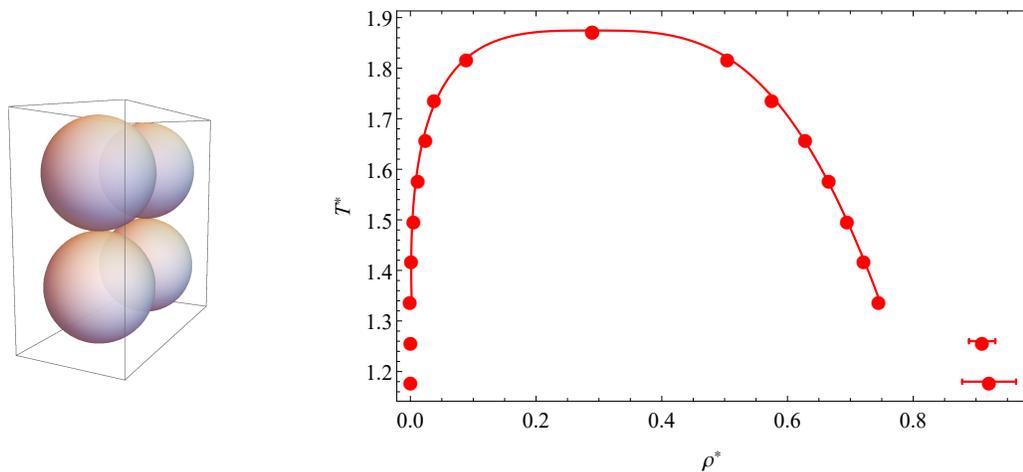


Figura 5.34: Modelo de dimensiones 2x2x1 y su correspondiente diagrama de fase obtenido el cual muestra la presencia de coexistencia de fases líquido-vapor y una fase sólida.

El análisis de la coexistencia de fases líquido-vapor (Figura 5.35) demuestra que existe un comportamiento característico de la tensión superficial. La anchura interfacial muestra un comportamiento exponencial ideal, sin problemas de estadística. La presión de vapor, presentadas en escala logarítmica, tiene un comportamiento lineal, como sería de esperarse.

Para los perfiles de densidad se presentan tanto para la coexistencia de fases líquido y vapor como para fase cristalina. Los perfiles para la fase cristalina muestran las irregularidades del sólido a través de los máximos que presenta. Se observa que estos perfiles muestran adecuadamente las fases mencionadas.

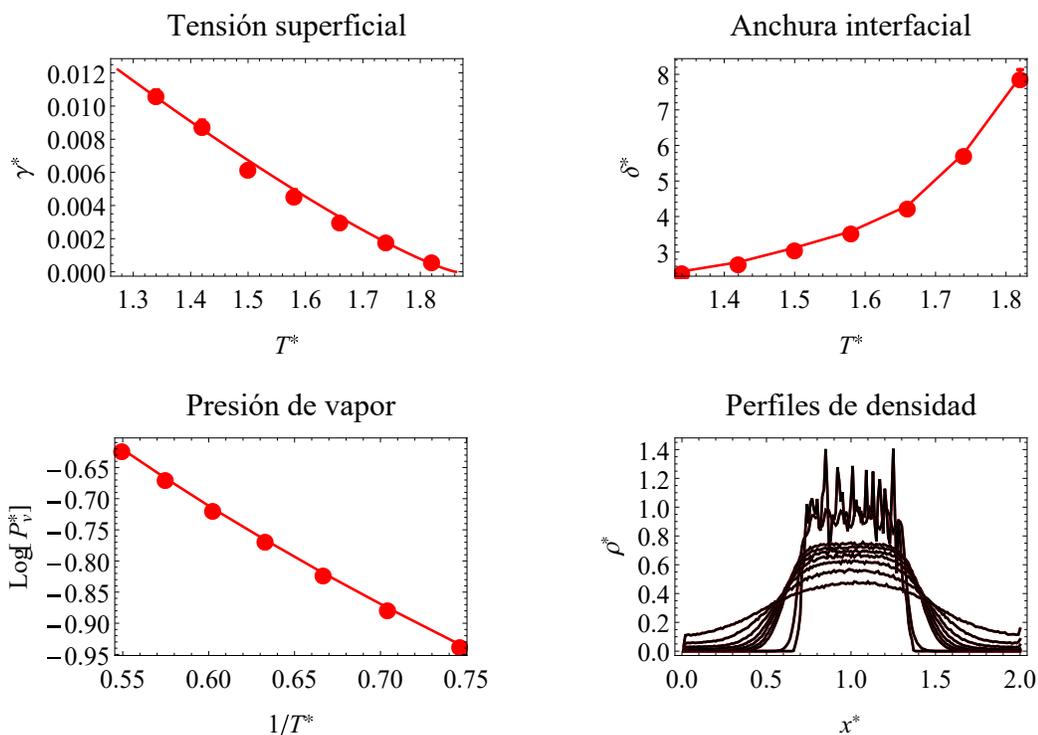


Figura 5.35: Análisis de la coexistencia de fases líquido-vapor para el sistema con moléculas de dimensiones 2x2x1.

La gráfica para el parámetro de orden en función de la temperatura (figura 5.36) muestra que $S \approx 0$ en la región que muestra el diagrama de fases obtenido y en la región supercrítica. Esto nos indica que la orientación para este sistema no es preferible a pesar de que son moléculas aplanadas, las cuales se podrían comportar como discos que podrían formar una mesofase columnar.

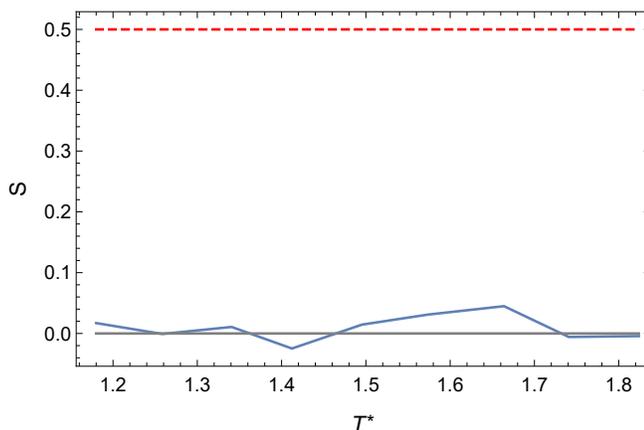


Figura 5.36: Parámetro de orden como función de la temperatura para el sistema con moléculas de dimensiones 2x2x1 y el criterio para la mesofase (línea roja punteada).

5.3.2. Modelo 3x3x1

Para el modelo 3x3x1, la razón de aspecto es de $r = 1/3$ y se cumple la igualdad $b = a$. Las simulaciones para este modelo representan a la coexistencia de fases líquido-vapor así como algunos puntos cercanos y debajo del punto triple (figura 5.37), del cual se obtuvo una temperatura de $T_t^* = 1.71 \pm 0.035$. El punto crítico obtenido tiene una temperatura de $T_c^* = 2.279 \pm 0.004$, y una densidad de $\rho^* = 0.28767 \pm 0.00112$.

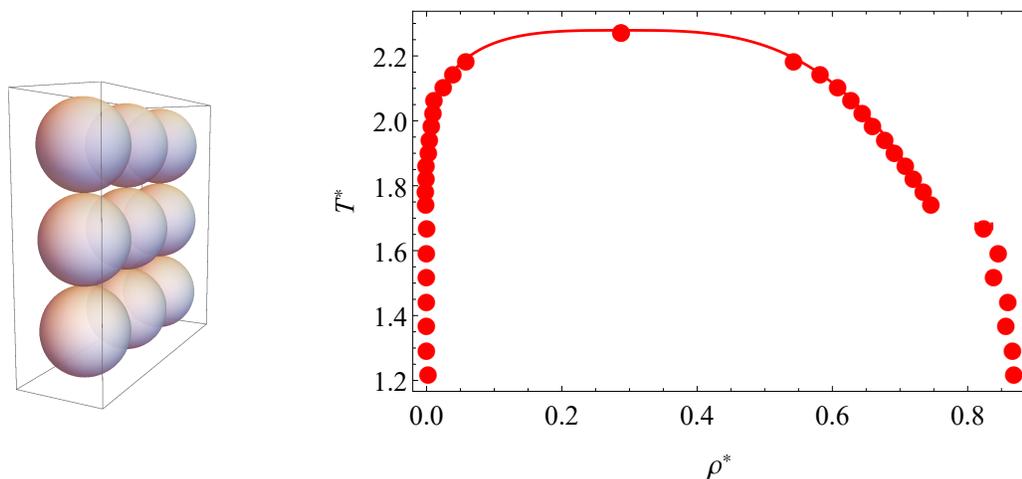


Figura 5.37: Modelo de dimensiones 3x3x1 y su correspondiente diagrama de fase obtenido el cual muestra la presencia de coexistencia de fases líquido-vapor y una fase sólida.

En el análisis de la coexistencia de fases líquido-vapor (Figura 5.38) se observa el comportamiento característico de la tensión superficial para esta coexistencia. Los valores pequeños para la tensión superficial requerirían más tiempo de simulación para mejorarlos, a pesar de que se simuló en una cantidad relativamente alta de bloques (75 en total). La anchura interfacial muestra un comportamiento exponencial, con una ligera desviación en $T^* = 1.87$.

Para la presión de vapor, presentada en escala logarítmica, se obtuvo un comportamiento lineal cercano a lo ideal. Los perfiles de densidad se presentan tanto para la coexistencia de fases líquido y vapor como para una fase de un fluido supercrítico. Se observa que estos perfiles muestran adecuadamente las fases mencionadas.

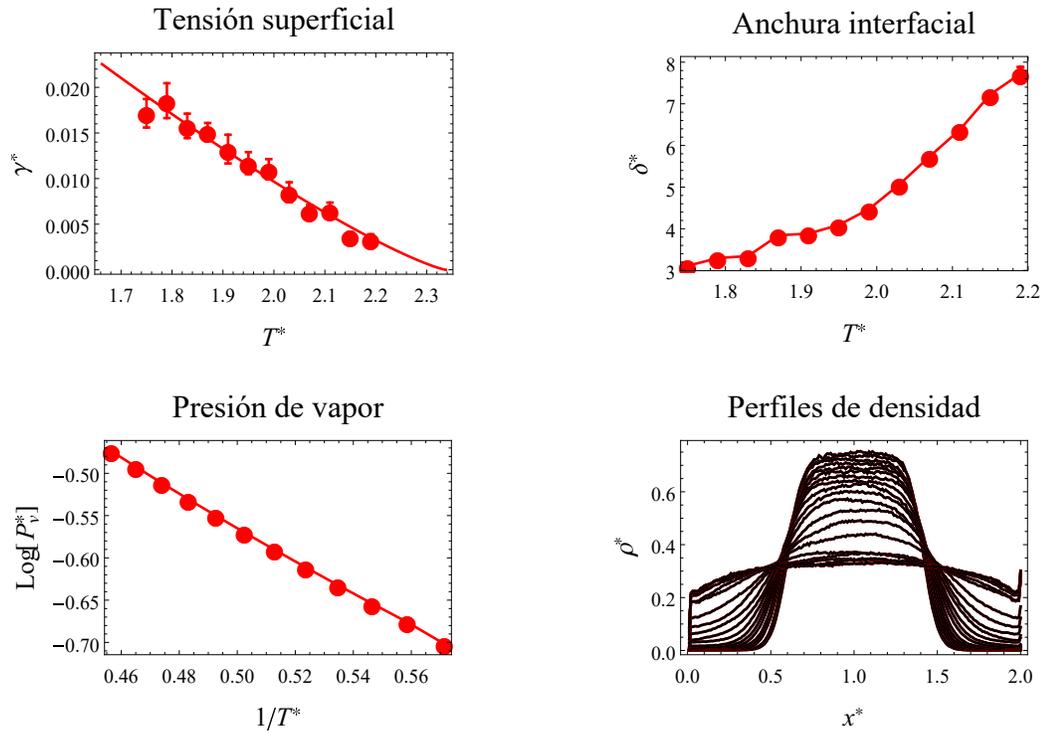


Figura 5.38: Análisis de la coexistencia de fases líquido-vapor para el sistema con moléculas de dimensiones $3 \times 3 \times 1$.

La gráfica para el parámetro de orden en función de la temperatura (figura 5.51 en el Anexo) muestra que $S \approx 0$ para $T^* \leq 1.39$. Para la región $1.42 \leq T^* \leq 1.7$, es decir por debajo del punto triple, se observan valores prenemáticos, es decir que el parámetro de orden indica una presencia de orientación entre las moléculas aunque no es para considerarla una mesofase. Esto nos indica que la orientación para este sistema no es preferible a pesar de que son moléculas aplanadas, las cuales podrían presentar una mesofase columnar.

5.3.3. Modelo 3x3x2

Para el modelo 3x3x2 (figura 5.39), con razón de aspecto $r = 2/3$ y la igualdad $b = a$, obtuvimos los siguientes resultados:

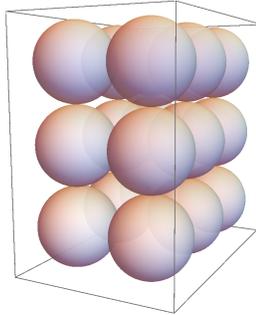


Figura 5.39: Modelo para el sistema con moléculas de dimensiones 3x3x2

La gráfica de la energía interna (figura 5.40) muestra una discontinuidad en la región $2.745 < T^* < 2.750$. Esto indica la existencia de una transición de primer orden dentro de esta región. Los perfiles de densidad muestran la existencia de una fase sólida y una fase fluida. Por lo que existe una transición de primer orden de sólido a fluido.

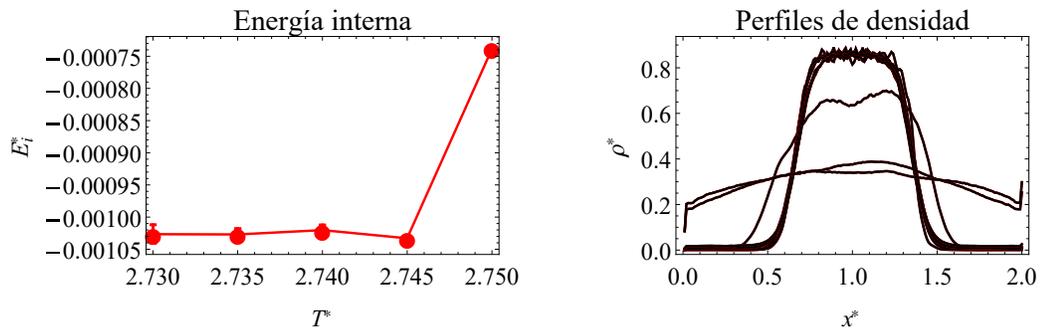


Figura 5.40: Análisis de la transición de fase cristal-fluido para el sistema con moléculas de dimensiones 3x3x2. De izquierda a derecha: Energía interna y perfiles de densidad.

En la región $T^* < 2.66$ se empezaron a observar cristales con una función de distribución radial muy parecida. En la siguiente figura (5.41) se muestra uno de estos sólidos obtenido, el cual se encuentra a $T^* = 2.54$. De acuerdo a una inspección visual, se podría decir que esta región es cristalina, ya que los centros masa revela una estructura totalmente periódica. Sin embargo, no se encontró bajo nuestra metodología ninguna propiedad para clasificarlo como un cristal con estructura de redes de Bravais.

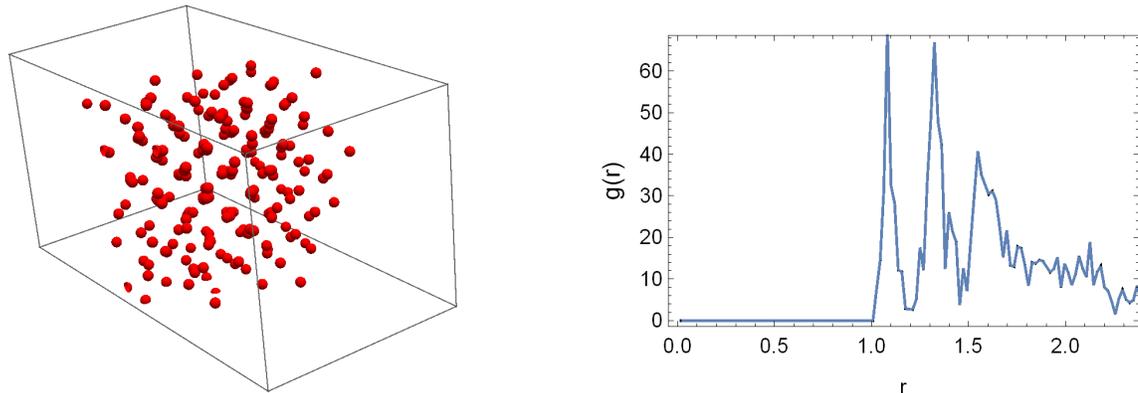


Figura 5.41: Configuración sólida para el modelo 3x3x2 a $T^* = 2.54$. De izquierda a derecha: Centros de masas de las moléculas en la estructura sólida y la función de distribución radial obtenida a partir de los centros de masas mencionados.

La gráfica para el parámetro de orden en función de la temperatura (figura 5.52 en el Anexo) muestra que $S \approx 0$ en la región $2.3 \leq T^* \leq 2.85$. Por lo que este sistema no tiene alguna preferencia orientacional.

5.4. Comparación de las fases encontradas

A continuación se muestran los resultados obtenidos para las coexistencias de fases líquido-vapor encontradas para los modelos con esferas de potencial pozo cuadrado con un alcance atractivo de $\lambda = 1.5$. Para la comparación de sus coexistencias de fases líquido-vapor (figura 5.42), se puede observar que los puntos críticos aumentan al aumentar el número de esferas de las cuales están compuestas las moléculas, lo cual es de esperarse. Para la tensión superficial 5.43 se observa que sus pendientes para todas son parecidas, desviándose de este comportamiento los modelos 2x2x1, 2x2x2 y 3x3x1, es decir los modelos $r < 1$ y $r = 1$ que presentaron coexistencia de fases líquido-vapor.

En la comparación de la anchura interfacial de las coexistencias de fases líquido-vapor (figura 5.44), se puede observar que los valores siguen un comportamiento similar y se encuentran en la misma orden de magnitud, los valores más altos están de acuerdo con la cercanía que tuvieron las simulaciones con el punto crítico. El modelo con mayor desviación respecto a este comportamiento es el modelo 3x2x1.

Para la comparación de la presión de vapor de las coexistencias de fases líquido-vapor (figura 5.45), se puede observar que las pendientes de la mayoría de los modelos tienen dos valores diferentes: los modelos 2x2x1 y 2x2x2 tienen un valor característico y los demás modelos graficados tienen otro valor.

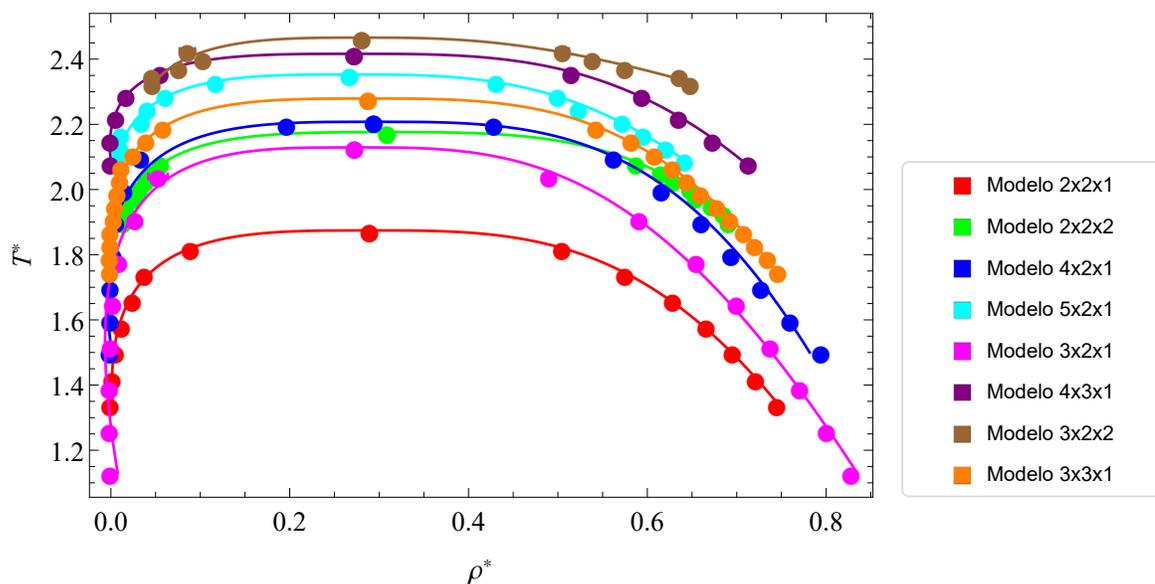


Figura 5.42: Parte de diagrama de fases donde se encuentran la coexistencia de fases líquido-vapor para varios modelos con esferas cuyo alcance es de $\lambda = 1.5$.

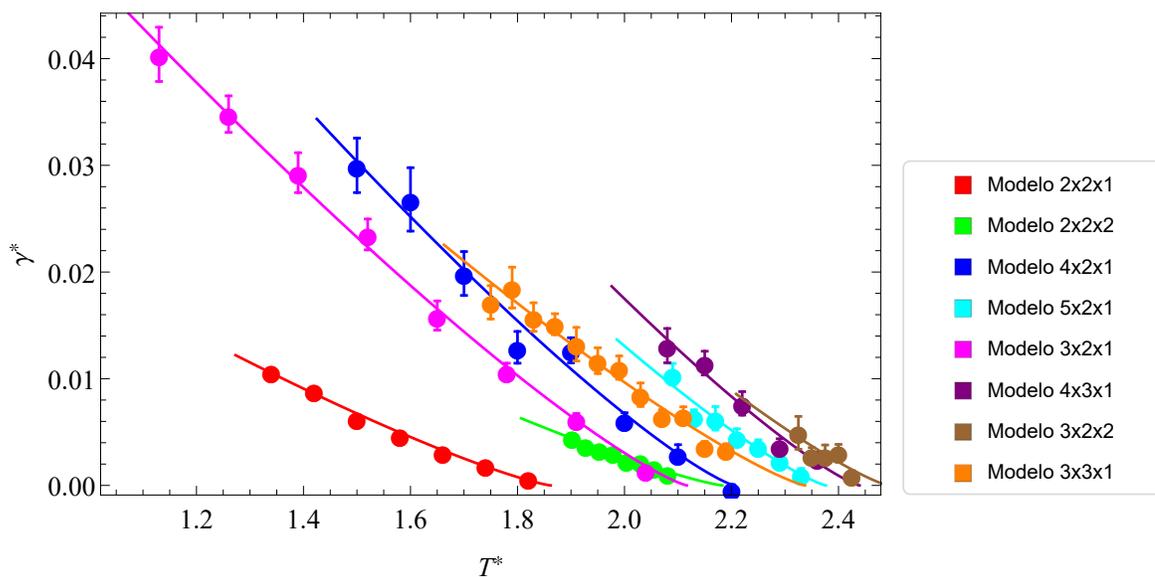


Figura 5.43: Tensión superficial de la coexistencia de fases líquido-vapor para varios modelos con esferas cuyo alcance es de $\lambda = 1.5$.

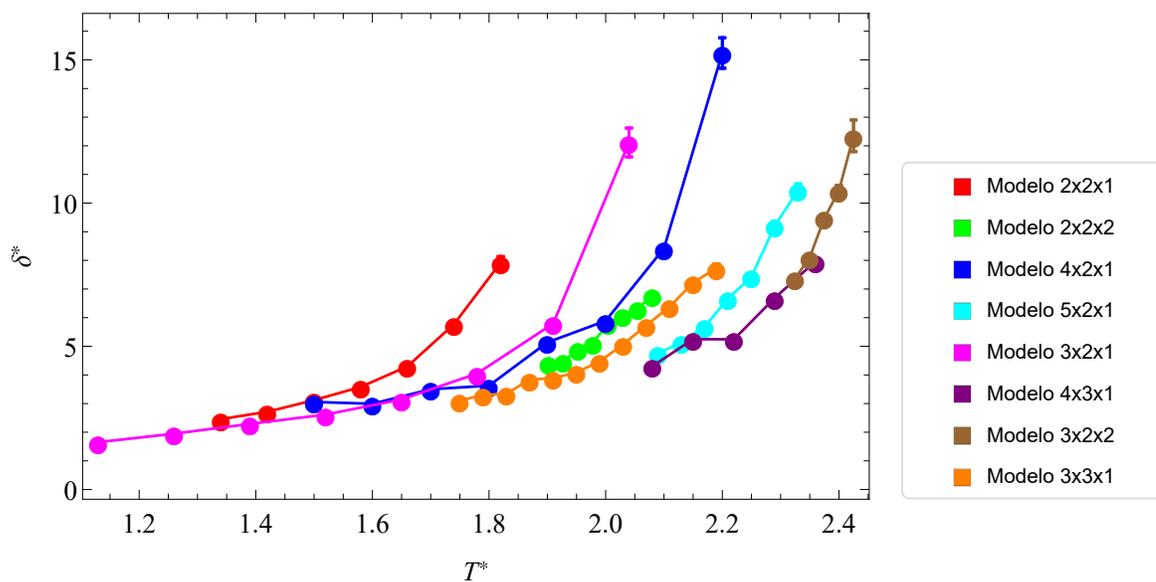


Figura 5.44: Anchura interfacial de la coexistencia de fases líquido-vapor para varios modelos con esferas cuyo alcance es de $\lambda = 1.5$.

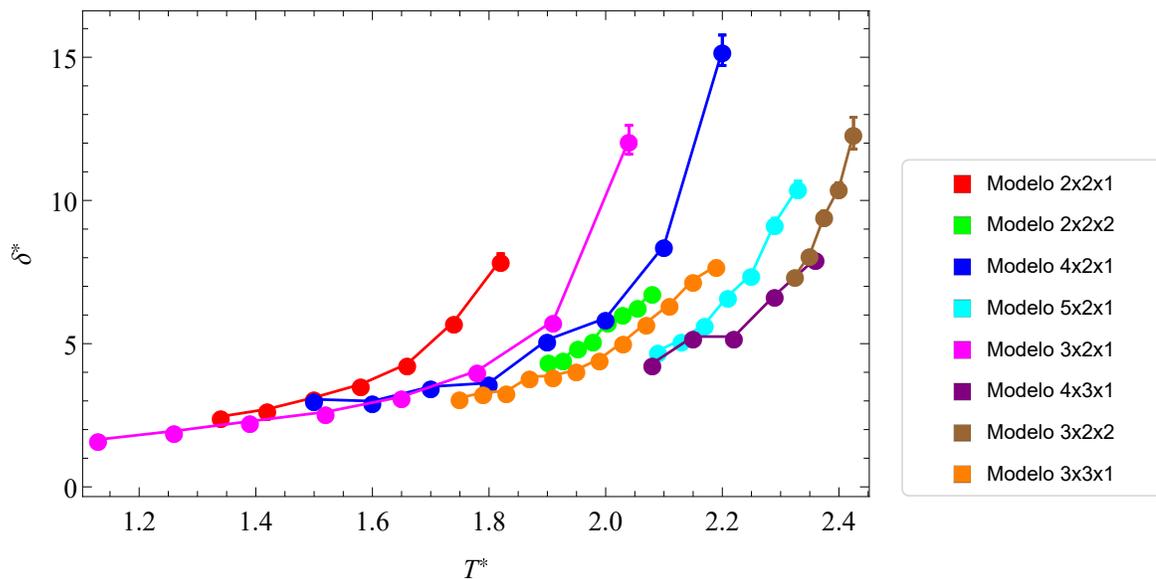


Figura 5.45: Presión de vapor de la coexistencia de fases líquido-vapor para varios modelos con esferas cuyo alcance es de $\lambda = 1.5$.

Un resumen de las fases encontradas para todos los modelos se muestra en el cuadro 5.2.

Modelo	r	a	b	c	Líquido-vapor	Cristal Líquido	Cristal	Sólida
	1	2	2	2	$1.885 < T^* < 2.166$	-	$T^* < 1.826$	-
	1	3	3	3	-	-	$T^* < 3.3$	-
	1	3	3	3	$25.2 < T^* < 30.66$	-	$T^* < 22.25$	-
	3	1	2	3	$0.95 < T^* < 2.128$	-	-	$T^* < 0.95$
	4	1	2	4	$1.59 < T^* < 2.2185$	$1.522 < T^* < 1.59$	-	$T^* < 1.522$
	5	1	2	5	$2.075 < T^* < 2.37$	$T^* \leq 2.075$	-	-
	1.5	2	2	3	$2.35 < T^* < 2.43786$	-	-	$T^* < 2.35$
	2	2	2	4	-	-	-	$T^* < 2.67$
	2.5	2	2	5	-	-	-	$T^* < 2.98$
	4	1	3	4	$2.045 < T^* < 2.476$	-	-	$T^* < 2.045$
	2	2	3	4	-	-	-	$T^* \leq 3.05$
	0.5	2	2	1	$1.11 < T^* < 1.88$	-	-	$T^* < 1.11$
	0.33...	3	3	1	$1.71 < T^* < 2.279$	-	-	$T^* < 1.71$
	0.66...	3	3	2	-	-	$T^* < 2.66$	-

Cuadro 5.2: Resumen de la descripción geométrica de los modelos y sus correspondientes fases detectadas simuladas con 216 o 250 moléculas. Los números son promedios redondeados con bajo error estadístico. Se consideró trivial dedicar una columna a la fase fluida.

* Este modelo fue el único donde sus esferas con potencial de pozo cuadrado tienen un potencial de $\lambda = 2.5$.

Conclusiones

Se obtuvo el diagrama de fases a densidades cercanas a $\rho^* = 0.3$, la cual es cercana a la densidad crítica cuando se presenta, para varios modelos de cubos y paralelepípedos por medio de simulaciones de dinámica molecular de potenciales discontinuos. Para los modelos de la categoría $r = 1$ fue notoria la ausencia de una coexistencia líquido-vapor para el modelo cúbico $3 \times 3 \times 3$ con un potencial con alcance de sus esferas de 1.5. Se propuso que esto puede ocurrir ya que hay un efecto al disminuir el alcance de toda la molécula para su potencial “efectivo” atractivo.

Este efecto ocurre de una manera similar a los sistemas de moléculas esféricas con un potencial de pozo cuadrado, donde a partir de un alcance de potencial de 1.15 carecen de una coexistencia de fases líquido-vapor. Así también, todos los modelos cúbicos presentaron una fase cristalina, la cual fue romboédrica en los que presentaron coexistencia de fases líquido-vapor y triclinica en el que estuvo ausente esta coexistencia. Por lo que el tamaño del alcance en los cubos modelados puede ser un factor para el tipo de la estructura cristalina que se forme.

Los modelos de la categoría $r > 1$ presentaron una coexistencia de fases líquido-vapor con la condición de que su composición consistiera en una sola capa de esferas, es decir $b = 2a$. Todos los modelos obtenidos donde $b = 2a$ y $b = 3a$ tienen la presencia de la coexistencia de fases líquido-vapor. Sin embargo para los modelos donde $b/a = 1$ y $b/a = 1.5$, únicamente el modelo con esta presencia es para $r = 3/2$ el cual tiene su coexistencia de fases líquido-vapor un rango de temperatura estrecho de $\Delta T = 0.08$.

Esto parece indicar que a partir de una forma cúbica ($a = b$) si aumentamos su razón de aspecto, las nuevas figuras resultantes van disminuyendo la región de su coexistencia líquido-vapor muy rápidamente hasta llegar a $r > 1.5$ donde ya no se percibe la coexistencia. Esto marcaría un límite en los tamaños de los paralelepípedos para la presencia de la coexistencia de fases líquido-vapor. Si $b/a \geq 1.5$, la razón de aspecto no pierde la coexistencia líquido-vapor.

La inspección de todos los modelos $1 < r < 4$ muestra una estructura parecida al cristal líquido muy cerca del punto triple. En estos casos se muestran dos configuraciones favorables, las cuales son perpendiculares entre sí. El hecho de que muestren estas dos configuraciones da como resultado que se obtengan valores prenemáticos, esto quiere decir que tienden a subir aunque se detienen antes de cumplir con nuestro criterio. Por lo que es probable que se debiera caracterizar estas configuraciones por medio de un parámetro que tome en cuenta dos ejes de orientación, es decir, un parámetro biaxial.

El análisis de todos los modelos $r \geq 4$ y $b = 2a$ muestran una estructura cristal líquido. La comparación de estos modelos muestra que el rango de temperatura donde existe una presencia

de cristal líquido aumenta con la razón de aspecto.

Para los modelos $r < 1$ formados por una sola capa de esferas, es decir $c = 1$ para esta categoría, se observó la presencia de la coexistencia de fases líquido-vapor. Mientras que para el modelo modelado con dos capas de esferas, $c = 2$, no hubo presencia de esta coexistencia, aunque se presenciaron una fase cristalina la cual no se pudo caracterizar. Este modelo muestra similitudes con el modelo 3x3x3 ($r = 1$ con $a = b = c = 3$) y con el mismo alcance de potencial en sus componentes esféricos de $\lambda = 1.5$, lo cual podría deberse a que este modelo es parecido al mencionado, ambos cumplen $a = b = 3$, pero con una capa de esferas mínima “truncada”. La diferencia entre sus razones de aspecto es de $\Delta r = 0.25$.

Perspectivas

Se mencionan algunos temas de investigación que se podrían realizar tomando como base estos resultados presentados:

- Explorar el diagrama de fases para altas densidades con temperaturas mayores a las del punto triple para observar la forma de la coexistencia de fases fluido-sólido. Especialmente para el modelo $3x2x2$, con el fin de descartar que la coexistencia de fases líquido-vapor observada sea metaestable. Es decir si ambas coexistencias comparten un punto en común, la coexistencia de fases líquida y vapor sería estable, y del caso contrario obtendríamos que la región es metaestable.
- Estudiar mezclas de partículas esféricas, esferas duras y pozos cuadrados, para observar el efecto que tendrían estos sistemas al comparar sus diagramas de fases con los de sus respectivas sustancias puras.
- Estudiar el efecto de la inserción de parches con un potencial de pozo cuadrado en la superficie de algunos de los modelos geométricos simulados en este trabajo. La geometría puede tener potencial repulsivo de esfera dura.
- Modelar el sistema específico de la proteína zein por medio de moléculas con forma de paralelepípedo y parches en su superficie.

Bibliografía

- [1] S. C. Glotzer y M. J. Solomon, «Anisotropy of building blocks and their assembly into complex structures.», *Nature Materials*, vol. 6, n.º 7, pp. 557-562, 2007.
- [2] A. Jain, J. A. Bollinger y T. M. Truskett, «Inverse methods for material design», *AIChE*, vol. 60, n.º 8, 2014.
- [3] W. B. Rogers, W. M. Shih y V. N. Manoharan, «Using DNA to program the self-assembly of colloidal nanoparticles and microparticles», *Nature Reviews Materials*, vol. 1, n.º 3, p. 16 008, 2016.
- [4] S. Zhang, D. M. Marini, W. Hwang y S. Santoso, «Design of nanostructured biological materials through self-assembly of peptides and proteins», *Current Opinion in Chemical Biology*, vol. 6, n.º 6, pp. 865-871, 2002.
- [5] Q. Luo, C. Huo, Y. Bai, R. Wang y J. Liu, «Protein Assembly: Versatile Approaches to Construct Highly Ordered Nanostructures», *Chemical Reviews*, vol. 126, n.º 22, pp. 13 571-13 624, 2016.
- [6] W. Zhang, L. Wu, G. Yin, Y. Shao y S. Z. D. Cheng, «From protein domains to molecular nanoparticles: what can giant molecules learn from proteins?», *Materials Horizons*, vol. 4, n.º 2, pp. 117-132, 2017.
- [7] Étienne Duguet, C. Huberta, C. Chomette, A. Perro y S. Ravaine, «Patchy colloidal particles for programmed self-assembly», *Comptes Rendus Chimie*, vol. 19, n.º 1-2, pp. 173-182, 2016.
- [8] J. S. Rowlinson, «Legacy of van der Waals», *Nature*, vol. 244, n.º 5416, pp. 414-417, 1973.
- [9] A. J. Thakkar, «Intermolecular Interactions», en *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry: Volume I*, Institute of Physics, 2001, cap. 5.
- [10] Y. S. Wei y R. J. Sadus, «Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria», *AIChE Journal*, vol. 46, n.º 1, pp. 169-196, 2000.
- [11] N. F. Carnahan y K. E. Starling, «Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 51, n.º 2, pp. 635-418, 1969.
- [12] D. A. Young y B. J. Alder, «Studies in molecular dynamics. XVIII. The square-well phase diagram», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 73, n.º 5, pp. 2430-2434, 1980.
- [13] L. Vega, E. de Miguel, L. F. Rull, G. Jackson y L. A. McLure, «Phase equilibria and critical behavior of square-well fluids of variable width by Gibbs ensemble Monte Carlo simulation», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 96, n.º 3, pp. 2296-2305, 1992.
- [14] A. Gil-Villegas, F. del Río y A. L. Benavides, «Deviations from corresponding-states behavior in the vapor-liquid equilibrium of the square-well fluid», *Fluid Phase Equilibria*, vol. 119, n.º 1-2, pp. 97-112, 1995.

- [15] J. R. Elliott y L. Hu, «Vapor-liquid equilibria of square-well spheres», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, n.º 6, pp. 3043-3048, 1999.
- [16] S. B. Kiselev, J. F. Ely, L. Lue y J. R. Elliott Jr., «Computer simulations and crossover equation of state of square-well fluids», *Fluid Phase Equilibria*, vol. 200, n.º 1, pp. 121-145, 2002.
- [17] F. del Río, E. Ávalos, R. Espíndola, L. F. Rull, G. Jackson y S. Lago, «Vapour—liquid equilibrium of the square-well fluid of variable range via a hybrid simulation approach», *Molecular Physics*, vol. 100, n.º 15, pp. 2531-2546, 2002.
- [18] J. K. Singh, D. A. Kofke y J. R. Errington, «Surface tension and vapor–liquid phase coexistence of the square-well fluid», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 119, n.º 6, pp. 3405-3412, 2003.
- [19] S. B. Kiselev, J. F. Ely y J. R. Elliott Jr., «Molecular dynamic simulations and global equation of state of square-well fluids with the well-widths from $\lambda = 1.1$ to 2.1», *Molecular Physics*, vol. 104, n.º 15, pp. 2545-2559, 2006.
- [20] D. L. Pagan y J. D. Gunton, «Phase behavior of short-range square-well model.», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, n.º 18, p. 184515, 2005.
- [21] G. A. Méndez-Maldonado, G. A. Chapela, J. A. Martínez-González, J. A. Moreno, E. Díaz-Herrera y J. Alejandre, «Fluid-solid coexistence from two-phase simulations: Binary colloidal mixtures and square well systems.», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 142, n.º 5, p. 054501, 2015.
- [22] C. Vega, E. Sanz, J. L. F. Abascal y E. G. Noya, «Determination of phase diagrams via computer simulation: methodology and applications to water, electrolytes and proteins», *Journal of Chemical Physics: Condensed Matter*, vol. 20, n.º 15, p. 153101, 2008.
- [23] A. Jain, J. R. Errington y T. M. Truskett, «Dimensionality and Design of Isotropic Interactions that Stabilize Honeycomb, Square, Simple Cubic, and Diamond Lattices.», *Physical Review X*, vol. 4, n.º 3, p. 031049, 2014.
- [24] G. A. Chapela, O. Guzmán, J. A. Martínez-González, P. Díaz-Leyvaa y J. Quintana-H, «Self-assembly of kagome lattices, entangled webs and linear fibers with vibrating patchy particles in two dimensions.», *Soft Matter*, vol. 10, n.º 45, pp. 9167-9176, 2014.
- [25] J. C. Armas-Pérez, J. Quintana-H y G. A. Chapela, «Liquid-vapor equilibrium and surface properties of short rigid chains with one long range attractive potential.», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 139, n.º 2, p. 024505, 2013.
- [26] B. S. John, A. Stroock y F. A. Escobedo, «Cubatic liquid-crystalline behavior in a system of hard cuboids», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120, n.º 19, pp. 9383-9389, 2004.
- [27] B. S. John y F. A. Escobedo, «Phase Behavior of Colloidal Hard Tetragonal Parallelepipeds (Cuboids): A Monte Carlo Simulation Study», *The Journal of Chemical Physics B*, vol. 109, n.º 48, pp. 23008-23015, 2005.
- [28] I. Prigogine y R. Defay, *Chemical Thermodynamics*. The Univesity Press, Glasgow, 1967.

- [29] J.-P. Hansen y I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*. Academic Press, 2006.
- [30] M. Ley-Koo y M. S. Green, «Revised and extended scaling for coexisting densities of SF6», *Physics Review A*, vol. 16, n.º 6, pp. 2483-2487, 1977.
- [31] F. J. Wegner, «Corrections to Scaling Laws», *Physical Review B*, vol. 5, n.º 11, pp. 4529-4536, 1972.
- [32] G. A. Chapela, G. Saville, S. M. Thompson y J. S. Rowlinson, «Computer Simulation of a Gas-Liquid Surface Part 1.», *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, vol. 73, n.º 7, pp. 1133-1144, 1977.
- [33] B. Groh, R. Evans y S. Dietrich, «Liquid-vapor interface of an ionic fluid», *Physical Review E*, vol. 57, n.º 6, pp. 6944-6954, 1998.
- [34] S. J. Palmer, «The effect of temperature on surface tension», *Physics Education*, vol. 11, n.º 2, pp. 119-120, 1976.
- [35] E. A. Guggenheim, «The Principle of Corresponding States», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 13, n.º 7, pp. 253-261, 1945.
- [36] B. J. Alder y T. E. Wainwright, «Studies in molecular dynamics. I. General method», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 31, n.º 2, pp. 459-466, 1959.
- [37] A. Rahman, «Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon», *Physical Review*, vol. 136, n.º 2A, A405-A411, 1964.
- [38] L. Verlet, «Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules», *Physical Review*, vol. 159, n.º 1, pp. 98-103, 1967.
- [39] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens y K. R. Wilson, «A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 76, n.º 1, pp. 637-649, 1982.
- [40] D. Frenkel y B. Smit, *Understanding Molecular Simulations: From Algorithms to Applications*, 2.ª ed. Academic Press, 2002.
- [41] P. Lindner y T. Zemb, *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. Elsevier, 2002.
- [42] M. P. Allen y D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*. Oxford University Press, 1989.
- [43] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, 2.ª ed. Cambridge University Press, 2004.
- [44] M. Isobe, «Hard Sphere Simulation by Event-Driven Molecular Dynamics: Breakthrough, Numerical Difficulty, and Overcoming the issues. Advances in the Computational Sciences», en *Advances in the Computational Sciences*, 1.ª ed., World Scientific, 2017, cap. 6, pp. 83-107.
- [45] D. C. Rapaport, «The event scheduling problem in molecular dynamics simulation», *Journal of Computational Physics*, vol. 34, n.º 2, pp. 184-201, 1980.

- [46] C. N. R. Rao, *Trends in Chemistry of Materials Selected Research Papers of CNR Rao*. World Scientific Publishing Co., 2008.
- [47] G. A. Chapela, E. Díaz-Herrera, J. C. Armas-Pérez y J. Quintana-H, «Effect of flexibility on liquid-vapor coexistence and surface properties of tangent linear vibrating square well chains in two and three dimensions», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, n.º 22, p. 224 509, 2013.
- [48] G. A. Chapela, S. E. Martínez-Casas y J. Alejandre, «Molecular dynamics for discontinuous potentials: I. General method and simulation of hard polyatomic molecules», *Molecular Physics*, vol. 53, n.º 1, pp. 139-159, 1984.
- [49] M. R. Mruzik, F. F. Abraham y G. M. Pound, «Phase separation in fluid systems by spinodal decomposition. II. A molecular dynamics computer simulation», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 69, n.º 8, pp. 3462-3467, 1978.
- [50] G. A. Chapela, S. E. Martínez-Casas y C. Varea, «Square well orthobaric densities via spinodal decomposition», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 86, n.º 10, pp. 5683-5688, 1987.
- [51] J. G. Kirkwood y F. P. Buff, «The Statistical Mechanical Theory of Surface Tension», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 17, n.º 3, pp. 338-344, 1949.
- [52] A. Harasima, «Molecular Theory of Surface Tension», en *Advances in Chemical Physics, Volume 1 (eds I. Prigogine and P. Debye)*, Wiley & Sons, Inc., 1958, cap. 7, pp. 203-237.
- [53] P. Orea, Y. Duda y J. Alejandre, «Surface tension of a square well fluid», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, n.º 12, pp. 5635-5639, 2003.
- [54] S. B. Kiselev y J. V. Sengers, «An improved parametric crossover model for the thermodynamic properties of fluids in the critical region», *International Journal of Thermophysics*, vol. 14, n.º 1, pp. 1-32, 1993.
- [55] J. S. Rowlinson, *Liquids and liquid mixtures*, 3.^a ed. Butterworth y Co. Ltd., 1982.
- [56] J. S. Rowlinson y B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, 2.^a ed. Dover Publications, 2002.
- [57] J. Vieillard-Baron, «The equation of state of a system of hard spherocylinders», *Molecular Physics*, vol. 28, n.º 3, pp. 809-818, 1974.

Anexo

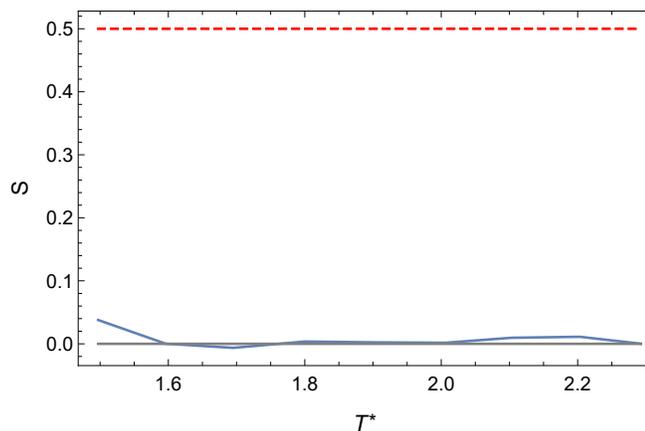


Figura 5.46: Parámetro de orden como función de la temperatura para el sistema con moléculas de dimensiones 4x2x1 y el criterio para la mesofase (línea roja punteada).

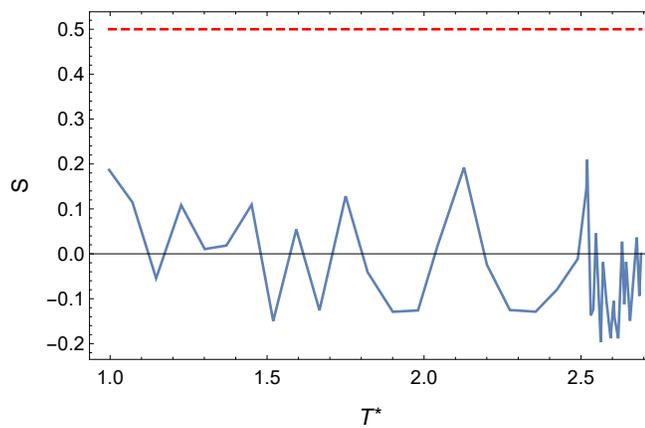


Figura 5.47: Parámetro de orden como función de la temperatura para el sistema con moléculas de dimensiones 4x2x2 y el criterio para la mesofase (línea roja punteada).

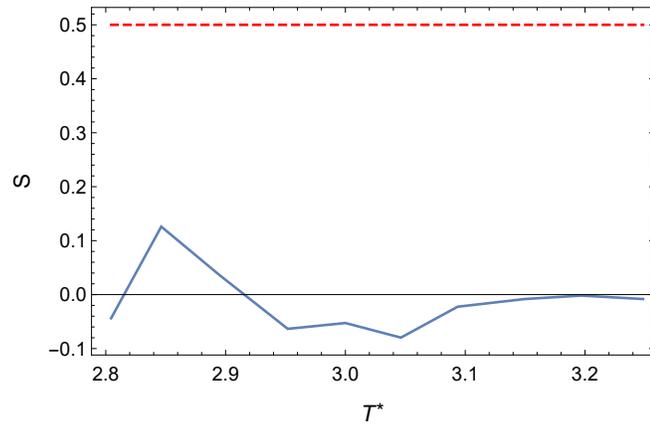


Figura 5.48: Parámetro de orden como función de la temperatura para el sistema con moléculas de dimensiones 4x3x2 y el criterio para la mesofase (línea roja punteada).

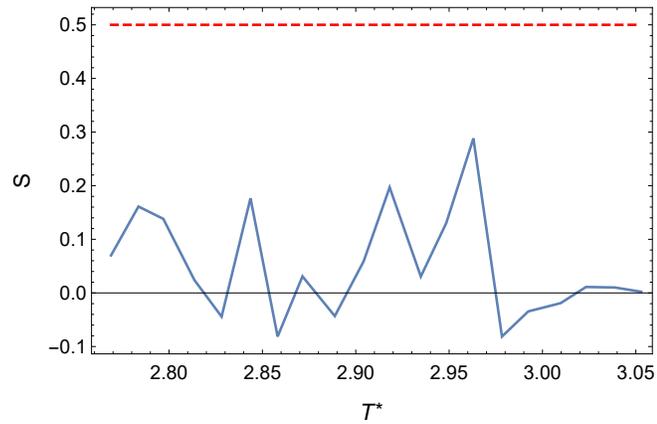


Figura 5.49: Parámetro de orden como función de la temperatura para el sistema con moléculas de dimensiones 5x2x2 y el criterio para la mesofase (línea roja punteada).

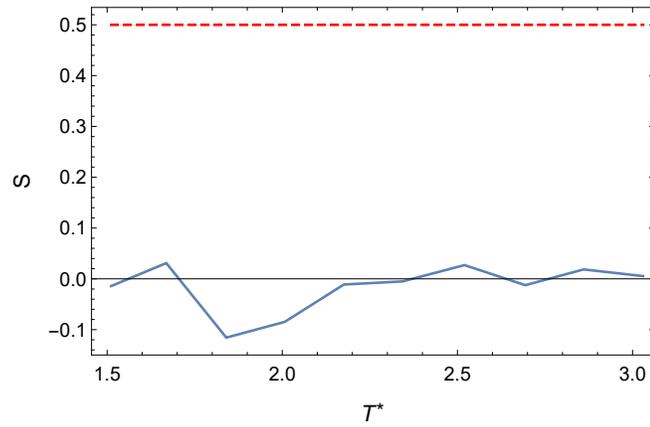


Figura 5.50: Parámetro de orden como función de la temperatura para el sistema con moléculas de dimensiones 3x2x2 y el criterio para la mesofase (línea roja punteada).

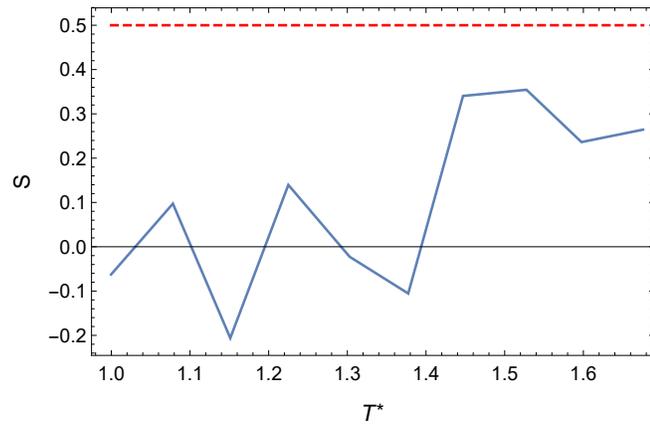


Figura 5.51: Parámetro de orden como función de la temperatura para el sistema con moléculas de dimensiones 3x3x1 y el criterio para la mesofase (línea roja punteada).

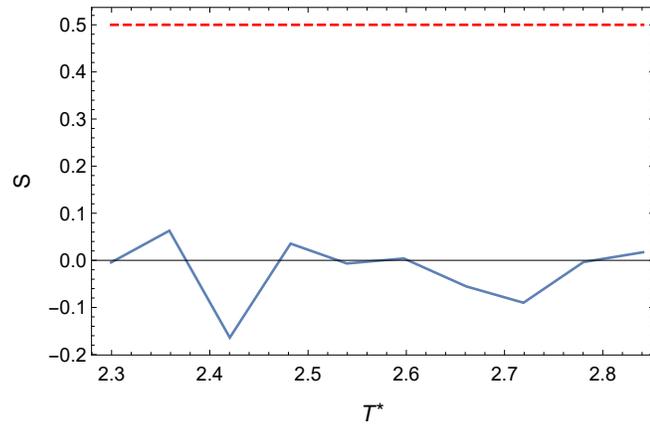


Figura 5.52: Parámetro de orden como función de la temperatura para el sistema con moléculas de dimensiones 3x3x2 y el criterio para la mesofase (línea roja punteada).



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00075

Matrícula: 2161801165

AUTOENSAMBLAJE DE MATERIA
PROGRAMABLE CON DINÁMICA
MOLECULAR DE POTENCIALES
DISCONTINUOS

En la Ciudad de México, se presentaron a las 15:00 horas del día 14 del mes de diciembre del año 2017 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. J. REYES ALEJANDRE RAMIREZ
DRA. JACQUELINE QUINTANA HINOJOSA
DR. JESUS ENRIQUE DIAZ HERRERA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: ANTHONY BRYAN GUTIERREZ ROMERO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



ANTHONY BRYAN GUTIERREZ ROMERO
ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. J. REYES ALEJANDRE RAMIREZ

VOCAL

DRA. JACQUELINE QUINTANA HINOJOSA

SECRETARIO

DR. JESUS ENRIQUE DIAZ HERRERA