

Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

**Estudio de las propiedades estructurales,
termodinámicas y de transporte de
fluidos dipolares**

por

Francisco Gael Segura-Fernández

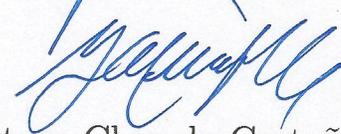
Tesis para obtener el
grado de Maestro en Ciencias

en el

Posgrado en Física
del Departamento de Física
Área de líquidos



Dr. Enrique Díaz-Herrera



Dr. Gustavo Chapela-Castañares



Dra. Honorina Ruiz-Estrada

8 de Junio de 2018



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00063

Matrícula: 2153805757

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, TERMODINÁMICAS Y DE TRANSPORTE DE FLUIDOS DIPOLARES.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 13:00 horas del día 8 del mes de junio del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. GUSTAVO ADOLFO CHAPELA CASTAÑARES
DRA. HONORINA RUIZ ESTRADA
DR. JESUS ENRIQUE DIAZ HERRERA



FRANCISCO GAEL SEGURA FERNANDEZ

ALUMNO

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 (FISICA)

DE: FRANCISCO GAEL SEGURA FERNANDEZ

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

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA SASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

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

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. GUSTAVO ADOLFO CHAPELA CASTAÑARES

VOCAL

DRA. HONORINA RUIZ ESTRADA

SECRETARIO

DR. JESUS ENRIQUE DIAZ HERRERA



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

**Estudio de las propiedades estructurales,
termodinámicas y de transporte de
fluidos dipolares**

por

Francisco Gael Segura-Fernández

Tesis para obtener el
grado de Maestro en Ciencias

en el

Posgrado en Física
del Departamento de Física
Área de líquidos

Dr. Enrique Díaz-Herrera

Dr. Gustavo Chapela-Castañares

Dra. Honorina Ruiz-Estrada

8 de Junio de 2018

“Veni, Vidi, Vici.”

Julio César.

Agradecimientos

Me siento muy agradecido con mi núcleo familiar por su tiempo y apoyo infinito otorgado en cada uno de mis logros. A mis abuelos Francisco Segura Román y Francisca Fernández Fernández, también mi madre Manuela. Por ser ellos, pilares fundamentales en mi construcción como profesionista y en lo individual al sembrar valores que me hacen crecer como persona.

A mis primos Omar, Marvin, Samantha y Loraine por las alegrías compartidas, los consejos y las discusiones de ideas que enriquecen nuestro conocimiento y fomentan la unidad familiar.

A mis tías Lety y Rosario por las muestras de apoyo, las palabras de ánimo y las preocupaciones que les he hecho pasar.

A los amigos que hice, por recorrer el mismo camino y compartir grandes experiencias.

Le agradezco a mi profesor Dr. Enrique Díaz por haberme brindado la oportunidad de trabajar a su lado, por su tiempo dedicado, compartiendo su conocimiento y construyendo mi pensamiento crítico y científico.

A CONACyT por la beca otorgada para llevar a cabo mis estudios de posgrado.

Índice general

Agradecimientos	II
Índice de figuras	V
Índice de cuadros	VIII
Abreviaturas	IX
Constantes Físicas	X
Símbolos	XI
1. Introducción	1
1.1. Idea principal de la mecánica estadística	3
1.2. Simulaciones, una metodología alterna a la teoría y experimentación	4
2. Modelo de un fluido dipolar	5
2.1. Potencial de Weeks-Chandler-Andersen	6
2.2. Potencial de interacción para dipolos puntuales	7
2.3. Interacción por pares para N cuerpos	10
3. Simulaciones de dinámica molecular	12
3.1. El método de dinámica molecular	12
3.2. Fuerzas y Torcas	13
3.3. Integración de las ecuaciones de movimiento	14
3.4. Condiciones a la frontera periódicas y convención de mínima imagen	15
3.5. Cálculo de observables físicas en una simulación	17
3.6. Interacciones de largo alcance	18
3.6.1. Sumas de Ewald	18
4. Resultados de Simulación para un fluido dipolar-WCA	21
4.1. Introducción	21
4.1.1. Cantidades reducidas	21
4.2. Estructura a densidad baja y momento dipolar intenso	22
4.2.1. Presión	23
4.2.2. Energía libre como función de la densidad.	25
4.2.3. Energía interna del sistema	26

4.2.4. Capacidad calorífica a volumen constante	28
4.2.5. Entropía	30
4.2.6. Energía libre de Helmholtz	31
4.2.7. Estructura a partir de las funciones de correlación	32
4.2.8. Propiedad de Transporte: Auto-difusión	39
4.3. Susceptibilidad del fluido dipolar debido a sus interacciones directas.	43
4.4. Dipolos en presencia de un campo externo	47
5. Conclusiones	54
A. Propiedades termodinámicas obtenidas con simulación	57
Bibliografía	62

Índice de figuras

2.1. Esquema de el potencial de WCA, LJ, ES y ED. En el valor de $r = 2^{1/6}\sigma$ WCA se anula, mientras que LJ tiene un mínimo con profundidad ϵ_0 , es decir, tiene atracción; notar que $r/\sigma = 1$ es el diámetro de las partículas para ES.	7
2.2. Orientaciones con respecto al eje intermolecular que coincide con la separación de los dipolos. Ángulos polares $0 \leq \theta_{i,j} \leq \pi$. En la parte baja se muestra la vista frontal de dos dipolos teniendo una diferencia de ángulo azimutal $\phi_i - \phi_j$. $0 \leq \phi_{i,j} \leq 2\pi$	8
2.3. Función de orientaciones. Zonas rojas puntos de equilibrio inestable; zonas azules pertenecen a puntos de equilibrio estable.	9
2.4. Configuraciones orientacionales dipolo-dipolo. (a) orientaciones paralelas pertenecen a interacción atractiva; (b) orientaciones antiparalelas pertenecen a interacción repulsiva; (c) y (d) orientaciones perpendiculares no tienen contribución energética; (e) y (f) Orientaciones que tienen poca contribución energética.	10
3.1. Condiciones a la frontera periódicas y mínima imagen son mostradas. Cuando una partícula abandona la celda central por un extremo es introducida por el opuesto debido a la periodicidad en las fronteras. La mínima imagen consiste en calcular las interacciones entre partículas más próximas entre sí.	16
4.1. Presión como función de la temperatura, para un momento dipolar $m^* = 3$ y densidad $\rho^* = 0.01$ y $\rho^* = 0.005$. Se pueden distinguir dos comportamientos. Para $T^* > 3$ se observa un régimen lineal, acercándose a comportamiento de gas ideal y para $T^* < 3$ la presión se reduce de manera abrupta, llegando a un valor de cero.	24
4.2. Presión como función de la densidad a diferentes T^* y $m^* = 3.0$. Las líneas sólidas corresponden a un ajuste de datos de tipo potencia. En el inset se muestran los valores de presión en la región de densidades $\rho^* = 0 - 0.2$	25
4.3. Energía promedio como función de la temperatura para un momento dipolar de $m^* = 3.0$ y una densidad $\rho^* = 0.01$. A temperaturas bajas la energía cinética es nula, mientras que la energía potencial es muy negativa, indicando la gran interacción que existe en el sistema. Por otra parte, a temperaturas altas la energía cinética domina pues la energía potencial es prácticamente nula, esto indica que las partículas no interactúan más.	27

4.4. Energía como función de la temperatura para un momento dipolar de $m^* = 3.0$ y diferentes densidades. A temperaturas bajas, la energía cinética es nula, mientras que la energía potencial es muy negativa, indicando la gran interacción que existe en el sistema. Por otra parte, a temperaturas altas, la energía cinética domina, pues la energía potencial es prácticamente nula.	28
4.5. Capacidad calorífica a volumen constante como función de la temperatura para $\rho^* = 0.01$. Parte del valor de $3/2$ a temperaturas altas; al disminuir T^* comienza a crecer C_V , hasta que cambia de comportamiento a una $T^* \approx 1.86$	29
4.6. Capacidad calorífica a volumen constante como función de la temperatura para diferentes densidades. Parte del valor de $3/2$ a temperaturas altas; al disminuir T^* comienza a crecer C_V ; el máximo de cada curva se desplaza a temperaturas más altas a medida que aumenta la densidad y disminuye también.	30
4.7. Entropía como función de la temperatura para $\rho^* = 0.01$. Los puntos negros se obtuvieron con la integración de la capacidad calorífica; mientras que la curva azul representa al cambio de entropía del gas ideal.	31
4.8. Energía libre de Helmholtz como función de la temperatura a $\rho^* = 0.01$ y $m^* = 3.0$. Se presentan los puntos obtenidos con la simulación y también el ajuste correspondiente a dichos puntos.	32
4.9. Función de distribución radial a temperaturas altas, para una $\rho^* = 0.01$. La probabilidad de encontrar una partícula muy cercana a otra es muy pequeña, por lo que la estructura exhibida es la de un gas.	33
4.10. Función de distribución radial conforme decrece la temperatura. Comienzan a salir un primer pico máximo, un segundo y tercero. Resultando en encontrar partículas cercanas unas con otras, se dice que han condensado.	34
4.11. Proyección $g^{110}(r)$ a diferentes temperaturas. Para temperaturas altas la estructura es casi nula, esto indica que la orientación de las partículas apunta en todas direcciones con la misma probabilidad. A temperaturas bajas crecen tres picos, lo que cuantifican es que el momento dipolar de las partículas se ha orientado en una dirección específica.	35
4.12. Proyección $g^{220}(r)$ a diferentes temperaturas. Para temperaturas altas la estructura es casi nula, esto indica que la orientación de las partículas apunta en todas direcciones con la misma probabilidad. A temperaturas bajas crecen tres picos, lo que cuantifican es que el momento dipolar de las partículas se ha orientado en una dirección específica.	36
4.13. Proyección $g^{112}(r)$ a diferentes temperaturas. Para temperaturas altas la estructura es casi nula, esto indica que la orientación de las partículas apunta en todas direcciones con la misma probabilidad. A temperaturas bajas crecen tres picos, lo que cuantifican es que el momento dipolar de las partículas se ha orientado en una dirección específica.	37
4.14. Pico principal de las funciones de correlación como función de la temperatura. A temperaturas altas es nulo debido a que las partículas están separadas entre sí y apuntando en todas direcciones como un gas. A decremento de temperatura el pico comienza a aumentar con lo que la probabilidad de encontrar partículas cercanas unas con otras y orientadas apuntando hacia una dirección, también ha aumentado.	38

4.15. La estructura de los dipolos se muestra para diferentes temperaturas. Se encuentran partículas dispersas a medida que se disminuye T^* y los dipolos comienzan a formar anillos y cadenas.	39
4.16. La estructura de anillo y cadena a $T^* = 1.50$. La flecha roja es una representación del momento dipolar.	39
4.17. Desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo para temperaturas altas, a una densidad fija de $\rho^* = 0.01$	40
4.18. Desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo para temperaturas bajas con $\rho^* = 0.01$ fija.	41
4.19. Coeficiente de difusión como función de la temperatura. Al disminuir T^* , la difusión también decae.	42
4.20. La pendiente, del ajuste lineal como función de la temperatura, da la relación en el tiempo que sigue el DCM y la difusión del sistema. Hay un intervalo de temperatura en el que la relación va como t^n con $n < 1$. Para los demás valores de T^* , el comportamiento es lineal.	43
4.21. Susceptibilidad como función de la temperatura a $\rho^* = 0.01$. A temperaturas altas, el sistema se encuentra desordenado, mientras que al descender la temperatura, las partículas se arreglan en anillos y cadenas.	44
4.22. Susceptibilidad como función de la densidad a $T^* = 1.35$	45
4.23. La estructura de los dipolos se muestra para diferentes densidades. Hay una densidad crítica en la que los dipolos pasan de no estar orientados a estarlos, en una dirección específica.	45
4.24. Susceptibilidad como función de la densidad a $T^* = 3.00$ (línea negra) y $T^* = 8.00$ (línea roja). Si se incrementa la temperatura, la susceptibilidad presenta un crecimiento lento conforme ρ^* crece.	46
4.25. La estructura y orientación a $\rho^* = 0.8$ y $T^* = 1.35$, quedan descritas por las funciones de correlación. Notar que, la $g(r)$ luce como la de un líquido, y las demás funciones de correlación indican que los dipolos se encuentran alineados entre sí.	47
4.26. Curva de magnetización del sistema. Los resultados de simulación (línea negra) se comparan con la teoría de Langevin (línea roja), para la terna de valores $m^* = 3.0$, $\rho^* = 0.01$ y $T^* = 1.35$ fijos.	50
4.27. Partículas con dipolo, orientadas en la dirección del campo aplicado, a $\rho^* = 0.01$ y $T^* = 1.35$ con $H^* = 2.0$	51
4.28. Curva de magnetización del sistema. Los resultados de simulación (línea roja), se comparan con la teoría de Langevin (línea negra) para la terna de variables $m^* = 3.0$, $\rho^* = 0.01$ y $T^* = 9.00$ fijos. Aquí campo débil es $H^* \ll 3.0$	52
4.29. Se exhibe el fluido dipolar a $\rho^* = 0.01$ y $T^* = 9.00$ con $H^* = 10.0$. La temperatura alta del sistema no permite que los dipolos se orienten en respuesta al campo aplicado.	53

Índice de cuadros

2.1. Momentos dipolares de algunas moléculas polares.	5
4.1. Principales cantidades adimensionalizadas.	22
4.2. Conversión de cantidades de unidades reducidas a unidades reales para un gas de Argón modelado como Lennard-Jones.	22
A.1. Valores para la presión y su correspondiente error a diferentes temperaturas, para densidad reducida fija $\rho^* = 0.01$	57
A.2. Valores para la energía total, energía potencial y energía cinética del sistema a diferentes temperaturas, para densidad reducida fija $\rho^* = 0.01$. . .	59

Abreviaturas

DM	Dinámica Molecular
MC	Monte Carlo
SM	Stockmayer
ED	Esfera Dura
EDD	Esfera Dura Dipolar
ES	Esfera Suave
ESD	Esfera Suave Dipolar
WCA	Weeks-Chandler-Andersen
LJ	Lennard Jones
DCM	Desplazamiento Cuadrático Medio

Constantes Físicas

Permeabilidad magnética del vacío $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ NA}^{-2}$

Constante de Boltzmann $k_B = 1.380\,648\,52 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

Constante de Planck reducida $\hbar = 1.054\,571\,62 \times 10^{-34} \text{ Js}$

Símbolos

Mayúsculas

A	Potencial vectorial magnético
B	Campo magnético
C_V	Capacidad calorífica a volumen constante
D	Coefficiente de Difusión
E	Energía
F_i	Fuerza
H	Intensidad de campo magnético
I	Momento de inercia
L_i	Momento angular
M	Magnetización
N	Número de partículas
P	Presión
T	Temperatura
V	Volumen

Minúsculas

$\hat{\mathbf{e}}_i$	Vector unitario
\mathbf{g}_i	Fuerza
\mathbf{k}	Vector de onda
k_B	Constante de Boltzmann
\mathbf{m}_i	Momento dipolar magnético
m_0	Masa
\mathbf{p}_i	Momento lineal
\mathbf{r}_i	Vector de posición

r, r_{ij}	Distancia relativa
t	Tiempo
\mathbf{v}_i	Vector de velocidad

Letras griegas

ϵ_0	Energía mínima del potencial de LJ
Λ	Longitud de onda térmica
ν_i	Gorca
ρ	Densidad de partículas
σ	Diámetro de las partículas
τ_i	Torca
χ	Susceptibilidad magnética
ω_i	Velocidad angular

A mi familia con mucho amor...

Capítulo 1

Introducción

En este trabajo se mostrará el comportamiento termodinámico y estructural de fluidos dipolares repulsivos con interacciones dadas por el potencial de Weeks-Chandler-Andersen (**WCA**) [1]. La motivación de este trabajo tiene su origen en estudios anteriores realizados con un modelo de esferas duras (**ED**) dipolares [2], que se estudiaron con ecuaciones integrales debido a las interacciones de largo alcance [3], típicas de este tipo de fluidos y que serán descritas en el capítulo 2. En años anteriores, el poco poder de cómputo, para implementar las sumas de Ewald en simulaciones moleculares, impedía realizar simulaciones moleculares de este tipo de fluidos. Hoy, gracias al avance en ciencias de la computación y desarrollo de códigos en paralelo, como el usado en este trabajo **LAMMPS**¹, nos permite simular estos fluidos.

La evaluación y el estudio de algunas observables físicas, asociadas a un sistema de muchas partículas, se lograrán con las ideas que se exponen en la física estadística [5]. Sin embargo, son poco los problemas, para los cuales se pueden obtener dichas observables físicas analíticamente. Es por ello, que en el primer capítulo se repasa, brevemente, en qué están basadas las reglas que rigen la mecánica estadística (clásica); también se encuentra la motivación de incluir las simulaciones por computadora, que resultan útiles para evaluar numericamente cantidades que no se pueden obtener de forma analítica.

En el segundo capítulo, se encontrará el modelo de interacción por pares, que se adopta en este trabajo, para un fluido dipolar. Se hará notar que el potencial dipolar tiene una dependencia angular. En virtud de esto, exploraremos las configuraciones orientacionales, que prefiere una partícula con momento dipolar, cuando interactúa con otra.

Los detalles de la simulación serán descritos en el capítulo 3. Se dará el esquema para integrar las ecuaciones de movimiento, tanto para traslación como para orientación

¹Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator [4]

[6]. Además de introducir condiciones a la frontera periódicas, a las posiciones de las partículas y la mínima imagen, para evaluar la fuerza entre dos partículas. Otro método que se muestra son las sumas de Ewald, necesario para la interacción de largo alcance que presenta la parte dipolar del sistema [7].

Los resultados más importantes que este tipo de fluidos mostró en el pasado, es la ausencia del equilibrio líquido-vapor, a pesar de que en promedio, las interacciones dipolares resultan atractivas [8]. Este no es el caso de fluidos tipo Stockmayer (**SM**), los cuales presentan claramente dos fases en coexistencia [9]. Los siguientes estudios de fluidos dipolares repulsivos intentaron explicar la ausencia del equilibrio líquido-vapor, el cual es debido a que el sistema a densidades y temperaturas bajas forma un condensado de cadenas. Si la temperatura disminuye más, el sistema ahora forma anillos [10]; esto será discutido en el capítulo 4. En este mismo capítulo, se muestra un resultado muy conocido en la literatura, sobre la transición espontánea a densidades altas de una fase ferro-fluida; esto se encontró en el pasado calculando la susceptibilidad del sistema como función de la temperatura, donde a la temperatura de transición, se obtiene una divergencia en esta cantidad [3].

Uno de los primeros (y nuevos) resultados en el capítulo 4, es el comportamiento de la presión (del fluido dipolar) a muy bajas densidades y como función de la temperatura. El típico comportamiento en la presión de un fluido simple, dada por la interacción de Lennard-Jones (**LJ**), cumple con una disminución monotónica lineal bajando la temperatura. Lo que se mostrará para este sistema de estudio, con la interacción dada por **WCA**, es una disminución no-lineal en la presión a medida que la temperatura disminuye; este resultado se relaciona con un estado en que las partículas del sistema comienzan a formar cadenas. Ahora, a través del estudio de la capacidad calorífica a volumen constante, como función de la temperatura, también, se hará notar un aumento brusco, en esta cantidad, la cual se puede caracterizar con una temperatura de polimerización [11].

El segundo resultado es la localización de la condensación del fluido en cadenas y anillos como función de la temperatura. Para lograr esto se estudian los comportamientos de las funciones de correlación por pares, tanto posicionales como orientacionales descritas en [12], mostrados en la sección de estructura en el capítulo 4. Ahí se hará notar claramente, un crecimiento mayor en la probabilidad de encontrar al primer vecino, debido a que el sistema sufre la transición de isotropo a fluido de cadenas.

También es estudiado el comportamiento dinámico vía el desplazamiento cuadrático medio (**DCM**). Se mostrará que las partículas al formar cadenas, cumplen con la ley de Fick, pero mostraremos que dicha difusividad es no-gaussiano, este comportamiento se ha encontrado en otros sistemas de interés [13]. Esto se averiguará, al calcular el

comportamiento a bajas densidades, de la probabilidad de los desplazamientos como función de la posición de las partículas a dos diferentes temperaturas.

Finalmente, se estudiará brevemente el comportamiento del sistema dipolar que interactúa a través del potencial de **WCA** en presencia de un campo magnético externo, evaluando la magnetización como función de dicho campo, para diferentes densidades y temperaturas. Los resultados obtenidos, serán comparados con la magnetización como función del campo de un sistema de dipolos que no interactúan entre sí (estudiado en libros de texto como [14]). Se hará notar que las curvas de magnetización, para temperaturas altas, coinciden en ambos casos; mientras que para el caso en que las temperaturas son bajas, la magnetización de uno y otro sistema ya no coinciden más.

1.1. Idea principal de la mecánica estadística

El estudio de propiedades termodinámicas desde un enfoque en el que la materia se piensa constituida de elementos de naturaleza microscópica es regido por las leyes de la mecánica estadística [14]. Los cuerpos macroscópicos están contruidos por un gran número de partículas en determinado arreglo que repercute en el estado del sistema, es decir se encuentre como un sólido, líquido, gas, etcétera y el objetivo de la física estadística es obtener las propiedades macroscópicas, medibles en el laboratorio, del sistema a través del comportamiento individual de las partículas que forman al cuerpo. El comportamiento de las partículas queda determinado por las reglas de la mecánica clásica o la mecánica cuántica, según el problema en cuestión, su régimen de validez.

Al escribir las ecuaciones de movimiento de un sistema que obedece la mecánica clásica en número igual al número de grados de libertad e integrándolas, podemos obtener, en principio, información completa acerca del movimiento del sistema [5]. Sin embargo, esto no se logra para un sistema del orden de 10^{23} partículas, pues se tendrían que resolver tantas ecuaciones diferenciales como partículas en el sistema y esto es irrealizable. Y aunque se pudiera, la información obtenida sería poco interpretable.

Afortunadamente se le puede dar la vuelta al problema aprovechando el número grande de partículas y la utilización de la teoría de probabilidades. Así la mecánica estadística busca la aplicación de las leyes básicas de la física para extraer las características de estos sistemas obteniendo relaciones funcionales entre atributos microscópicos y macroscópicos que permitan ser corroboradas experimentalmente.

1.2. Simulaciones, una metodología alterna a la teoría y experimentación

El gran desarrollo en cómputo que se ha obtenido con el paso del tiempo, ha permitido tener una aplicación muy importante en el área de la ciencia, pues ayuda a resolver problemas científicos. Es por esto, que hoy en día, la implementación de una simulación por computadora es considerada una metodología alterna a la teórica o la experimental. Al estudiar un fenómeno en particular se puede abordar desde tres perspectivas: formulación de modelos teóricos, experimentación y uso de simulaciones por computadora. El conocimiento y combinación de cada una de ellas permite indagar mejor el comportamiento del sistema, pues los resultados obtenidos en estas tres áreas se complementan y enriquecen el entendimiento del sistema.

En muchas áreas de la física se introducen las simulaciones. En particular, en física estadística, es una herramienta para tratar sistemas de muchos cuerpos o incluso tratar interacciones de tres cuerpos. Dos esquemas de simulación que se emplean a menudo son los de simulación de Monte Carlo (**MC**) y Dinámica Molecular (**DM**). **MC** es una simulación que muestrea el espacio fase y que cumple cierto criterio para aceptar o rechazar una configuración nueva o no del sistema. Por otra parte, el esquema de **DM**, es totalmente determinista, ya que la parte medular del método es la solución de la ecuación de Newton.

Capítulo 2

Modelo de un fluido dipolar

Las fuerzas atractivas y repulsivas se manifiestan en la naturaleza, entre átomos o moléculas, formando estructuras en equilibrio. La naturaleza repulsiva que aparece a corto alcance, es el efecto de los electrones más externos que interactúan. Mientras que las fuerzas atractivas, las cuales actúan a largo alcance, se deben a la atracción electrostática del núcleo con la nube electrónica del átomo vecino.

Un fluido dipolar contiene partículas que tienen un momento dipolar, tal es el caso de moléculas como el agua (H_2O), el fluoruro de hidrógeno (HF), el cloruro de hidrógeno (HCl), entre otras [15]. En la tabla (2.1) se presenta el momento dipolar de algunas moléculas expresado en unidades de debye, $1D = 3.336 \times 10^{-30}\text{C m}$.

CUADRO 2.1: Momentos dipolares de algunas moléculas polares.

Molécula	Momento dipolar (D)
HF	1.92
HCl	1.08
HBr	0.78
HI	0.38
H_2O	1.87
H_2S	1.10
NH_3	1.46
SO_2	1.60

En la literatura se encuentran modelos frecuentemente estudiados para fluidos dipolares: el modelo de esfera dura dipolar (**EDD**) [2], el modelo de esfera suave dipolar (**ESD**) [16], el modelo de Stockmayer (**SM**) [8]. Estos, se diferencian en su interacción de corto alcance. Cada uno de ellos tiene la contribución dipolar modelada como

$$u_{dd} = -\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j - 3(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{m}_i)(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{m}_j)}{r_{ij}^3} \right] \quad (2.1)$$

El modelo de esfera dura dipolar tiene una coraza dura repulsiva, el modelo de esfera suave adopta el término repulsivo del potencial de Lennard-Jones ($4\epsilon_0 (\sigma/r)^{12}$), mientras que para el modelo de Stockmayer se toma todo el potencial de Lennard-Jones. Estos modelos han sido utilizados para estudiar moléculas polares, ferrofluidos o sistemas que se auto-ensamblan [17].

El modelo que aquí se presenta para el trabajo desarrollado es el potencial de Weeks-Chandler-Andersen [1] junto con dipolo. Tal interacción es encontrada, por ejemplo, en fluidos como la magnetita (Fe_3O_4), estos sistemas tienen relevancia tecnológica y biomédica [18].

2.1. Potencial de Weeks-Chandler-Andersen

El potencial de Weeks-Chandler-Andersen (WCA) contiene al potencial de Lennard-Jones como primer término, pero se traslada en la dirección vertical una cantidad ϵ_0 . Se define a continuación:

$$u_{wca} = \begin{cases} 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \epsilon_0, & r_{ij} < 2^{1/6}\sigma \\ 0, & r_{ij} \geq 2^{1/6}\sigma \end{cases} \quad (2.2)$$

con $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, la separación entre las partículas i y j , σ es el diámetro de las mismas. El parámetro ϵ_0 tiene unidades de energía y es el mínimo del potencial de Lennard-Jones, además, toma ese valor cuando la separación es $r_{ij} = 2^{1/6}\sigma$. Un esquema del potencial es el siguiente:

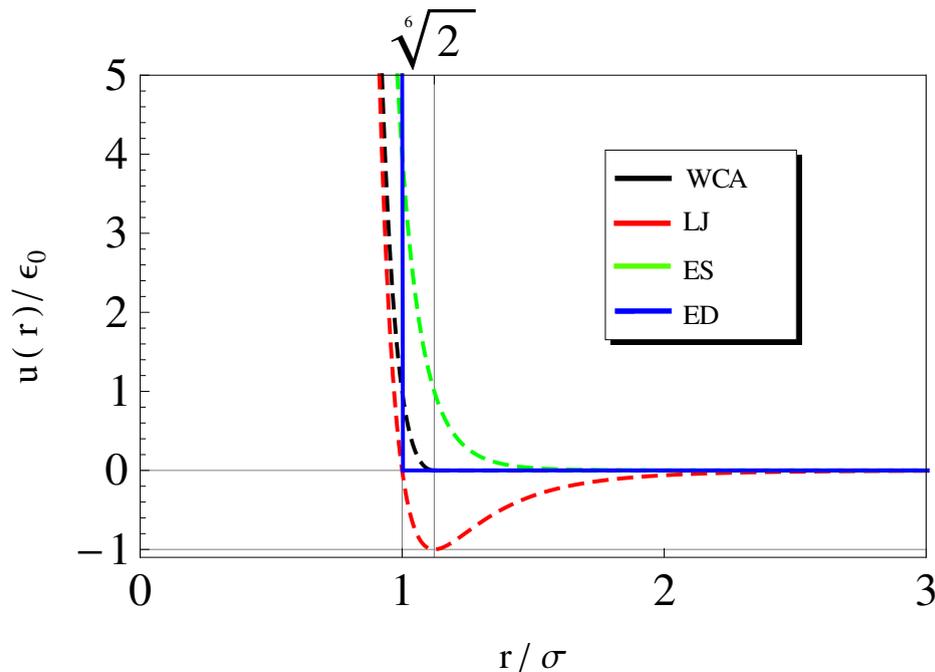


FIGURA 2.1: Esquema de el potencial de WCA, LJ, ES y ED. En el valor de $r = 2^{1/6}\sigma$ WCA se anula, mientras que LJ tiene un mínimo con profundidad ϵ_0 , es decir, tiene atracción; notar que $r/\sigma = 1$ es el diámetro de las partículas para ES.

Notar que el potencial de WCA es enteramente repulsivo, al igual que el potencial de esfera suave y el potencial de esfera dura. El potencial de Lennard-Jones contiene una parte atractiva.

2.2. Potencial de interacción para dipolos puntuales

Para completar el modelo que se pretende estudiar, se adiciona la parte dipolar, esto es, a cada partícula se le agrega un momento dipolar puntual permanente \mathbf{m}_i . Cada dipolo puntual i produce un potencial vectorial magnético $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ para un punto en el espacio \mathbf{r} [19], dado por:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{m}_i \times \mathbf{r}}{r^3}. \quad (2.3)$$

El campo magnético producido por (2.3) se obtiene tomando el rotacional $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ y es:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3\hat{\mathbf{r}}(\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{m}_i) - \mathbf{m}_i}{r^3}. \quad (2.4)$$

Así la interacción por pares para dipolos puntuales está dada como:

$$u_{dd} = -\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j - 3(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{m}_i)(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{m}_j)}{r_{ij}^3} \right] \quad (2.5)$$

donde $\mathbf{B}(\mathbf{r}_{ij})$ es el campo que genera el j -ésimo dipolo y afecta al i -ésimo dipolo. La expresión (2.5) introduce una dependencia angular. Para moléculas lineales, se requieren los ángulos polares y azimutal por dipolo (θ_i, ϕ_i) , para describir la parte orientacional de (2.5). Si adoptamos un marco de referencia intermolecular en el que el eje z cartesiano y el eje polar coinciden con la línea a lo largo de $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$, entonces los vectores $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$ y $\hat{\mathbf{e}}_i$ ($= \frac{\mathbf{m}_i}{|\mathbf{m}_i|}$) son $(0, 0, 1)$ y $(\sin \theta_i \cos \phi_i, \sin \theta_i \sin \phi_i, \cos \theta_i)$, respectivamente. Evaluando los productos puntos en (2.5) obtenemos:

$$f(\theta_i, \theta_j, \phi_i - \phi_j) = \sin \theta_i \sin \theta_j \cos(\phi_i - \phi_j) - 2 \cos \theta_i \cos \theta_j. \quad (2.6)$$

Utilizando la función de orientaciones (2.6) podemos reescribir u_{dd} como:

$$u_{dd} = \frac{\mu_0 m^2}{4\pi r_{ij}^3} f(\theta_i, \theta_j, \phi_i - \phi_j) \quad (2.7)$$

donde $|\mathbf{m}_i| = |\mathbf{m}_j| = m$. Las inclinaciones θ_i y θ_j están medidos con respecto al eje intermolecular; $\phi_i - \phi_j$ es el ángulo azimutal entre los dos momentos dipolares (ver fig. 2.2).

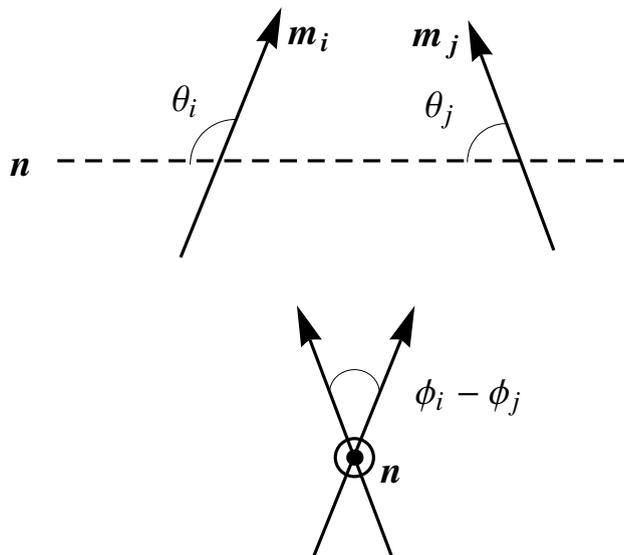


FIGURA 2.2: Orientaciones con respecto al eje intermolecular que coincide con la separación de los dipolos. Ángulos polares $0 \leq \theta_{i,j} \leq \pi$. En la parte baja se muestra la vista frontal de dos dipolos teniendo una diferencia de ángulo azimutal $\phi_i - \phi_j$. $0 \leq \phi_{i,j} \leq 2\pi$.

La utilidad de la expresión (2.6) es que permite explorar las orientaciones que prefiere un dipolo en contacto con otro [9]. Afortunadamente la podemos estudiar como función de los ángulos polares, dejando fija la diferencia de los ángulos azimutales. Por simplicidad $\phi_i = \phi_j$, un bosquejo es el siguiente:

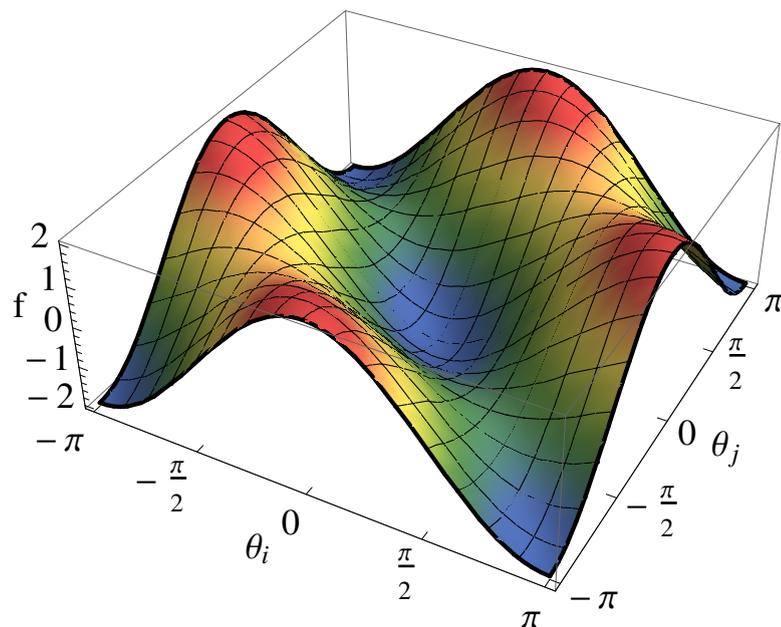


FIGURA 2.3: Función de orientaciones. Zonas rojas puntos de equilibrio inestable; zonas azules pertenecen a puntos de equilibrio estable.

Para orientaciones paralelas entre los dipolos $f(0, 0, 0) = -2$, $f(\pi, \pi, 0) = -2$; estas configuraciones toman un valor mínimo, por lo tanto, la interacción es atractiva cola-punta (ver fig. 2.4). Por otra parte para orientaciones antiparalelas $f(\pi, 0, 0) = 2$, $f(0, \pi, 0) = 2$; estas configuraciones corresponden a un máximo, siendo una interacción repulsiva punta-punta, cola-cola. Finalmente configuraciones perpendiculares entre los dipolos no tienen una contribución energética, porque $f(\frac{\pi}{2}, 0, 0) = 0$ y $f(\frac{0,\pi}{2}, 0) = 0$.

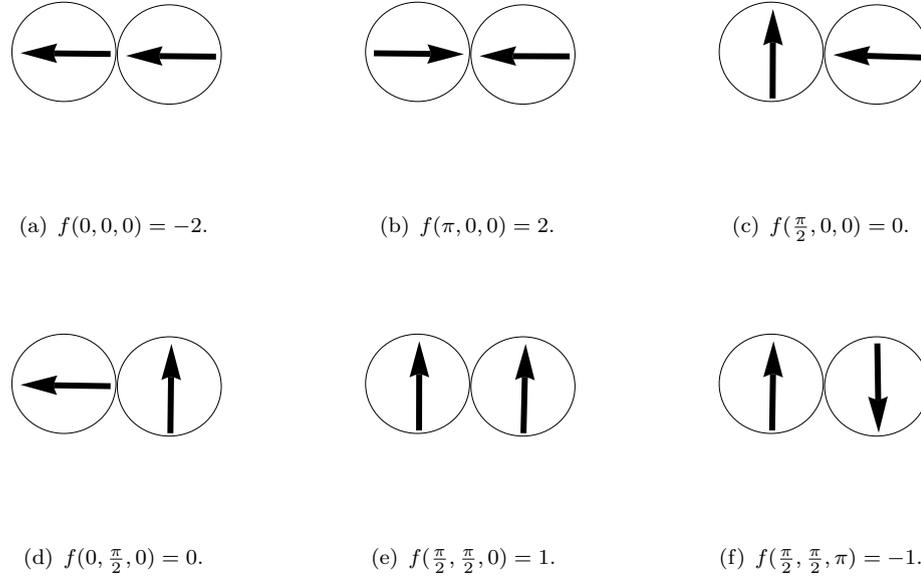


FIGURA 2.4: Configuraciones orientacionales dipolo-dipolo. (a) orientaciones paralelas pertenecen a interacción atractiva; (b) orientaciones antiparalelas pertenecen a interacción repulsiva; (c) y (d) orientaciones perpendiculares no tienen contribución energética; (e) y (f) Orientaciones que tienen poca contribución energética.

2.3. Interacción por pares para N cuerpos

La manera en que interactúen los N cuerpos en nuestro sistema será a través de $u = u_{wca} + u_{dd}$, cada término descrito en las secciones anteriores.

La energía potencial almacenada por N dipolos se puede entender como el trabajo que toma acercar a los dipolos a un punto en el espacio, a través del campo producido por los demás dipolos $\mathbf{B}(\mathbf{r}_i)$. (Leáse campo producido por los $N - 1$ dipolos en la posición del i -ésimo dipolo). Matemáticamente se expresa como:

$$u_B = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}_i). \quad (2.8)$$

Finalmente la energía potencial total del sistema será:

$$u = \sum_{i < j} \left(4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \epsilon_0 \right) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}_i) \quad (2.9)$$

donde se ha usado la notación

$$\sum_{i < j} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N. \quad (2.10)$$

Se hace mención que el campo producido por un dipolo en general, es no homogéneo y que puede cambiar en el tiempo. Lo anterior se debe a que cada partícula producirá su campo \mathbf{B}_i y afectará al campo asociado con cada dipolo en el sistema, perturbando las líneas de campo y así rompiendo homogeneidad en ellas. Puesto que las partículas interactúan, y tendrán un movimiento neto, estos campos también tendrán una dependencia temporal.

Capítulo 3

Simulaciones de dinámica molecular

3.1. El método de dinámica molecular

Una simulación de dinámica molecular, consiste en encontrar las posiciones y velocidades de las partículas al resolver las ecuaciones de movimiento numericamente, a diferentes pasos de tiempo. Con ideas de mecánica estadística, se calculan propiedades en equilibrio y de transporte de un sistema constituido por muchos cuerpos [6]. Con simulaciones por computadora se va explorar las propiedades termodinámicas del sistema a través del estudio de la dinámica del sistema. Considerando que la rapidez de las partículas es baja comparada con la rapidez de la luz para no tomar en cuenta efectos relativistas. Así también se cumple que para cada partícula en la que se incluya el grado de libertad vibracional cumpla que $\hbar\nu \ll k_B T$ para despreciar efectos cuánticos.

Dicho de otro modo, las leyes de la física clásica son válidas en este contexto y la ecuación que gobierna la dinámica es la segunda ley de Newton para traslación y rotación, en este caso de fluido dipolar.

$$\frac{d}{dt}\mathbf{p}_i = \mathbf{F}_i \quad (3.1)$$

$$\frac{d}{dt}\mathbf{L}_i = \boldsymbol{\tau}_i \quad (3.2)$$

La integración numérica de las ecs. (3.1) y (3.2) conduce a obtener la trayectoria de las partículas en el sistema. Con \mathbf{p}_i es el momento de la i -ésima partícula y \mathbf{F}_i la fuerza total que experimenta dicha partícula. Debido a que se incorpora una descripción orientacional

se incluye el momento angular de la i -ésima partícula \mathbf{L}_i que siente una torca total dada por $\boldsymbol{\tau}_i$.

3.2. Fuerzas y Torcas

La fuerza que experimenta la i -ésimo partícula es

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i (u_{wca} + u_{dd}) = -\nabla_i (u_{wca}) - \nabla_i (u_{dd}) = \mathbf{F}_{wca,i} + \mathbf{F}_{dd,i} \quad (3.3)$$

donde u_{wca} es la expresión (2.2) y u_{dd} pertenece a la expresión (2.5). Así el término

$$\mathbf{F}_{wca,i} = -\frac{d}{dr_i} u_{wca} \hat{\mathbf{r}}_{ij} = -\frac{4\epsilon_0}{r} \left[-12 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} + 6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (3.4)$$

Para la parte dipolar se tiene

$$\mathbf{F}_{dd,i} = \frac{3\mu_0}{4\pi r^4} [(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j) \hat{\mathbf{r}}_{ij} + (\mathbf{m}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \mathbf{m}_j - (\mathbf{m}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \mathbf{m}_i - 5(\mathbf{m}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\mathbf{m}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij}]. \quad (3.5)$$

Además se sigue la dinámica orientacional de los dipolos para ello introducimos la gürza y la gorca como sigue. Para la gürza se propone una definición operacional construida como:

$$\mathbf{g}_{ij}(r_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) := -\nabla_{\hat{\mathbf{e}}_i} u(r_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j), \quad (3.6)$$

en la que el gradiente actúa sobre las orientaciones de los dipolos en el potencial de interacción. Así la introducción de la gürza abre paso a construir la gorca como:

$$\boldsymbol{\nu}_{ij} = \hat{\mathbf{e}}_i \times \mathbf{g}(r_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) \quad (3.7)$$

Así la gürza que experimenta un dipolo debido al resto es

$$\mathbf{g}_i(r_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) = \sum_{i < j} \mathbf{g}_{ij}(r_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) \quad (3.8)$$

y por su parte la gorca que siente un dipolo debido al resto es

$$\boldsymbol{\nu}_i = \sum_{i < j} \boldsymbol{\nu}_{ij}(r_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j). \quad (3.9)$$

Por otra parte, cada dipolo experimenta una torca debido al campo producido por los restantes. La torca magnética es

$$\boldsymbol{\tau}_i = \mathbf{m}_i \times \mathbf{B}_i(\mathbf{r}) \quad (3.10)$$

Las partículas aquí expuestas son moléculas lineales con momento angular $\mathbf{L}_i = I\boldsymbol{\omega}_i$ con I es el momento de inercia y $\boldsymbol{\omega}_i$ es la velocidad angular de la i -ésima partícula. Entonces las ecuaciones de movimiento rotacional son

$$I\dot{\boldsymbol{\omega}}_i = \mathbf{m}_i \times \mathbf{B} \quad (3.11)$$

$$\dot{\mathbf{m}}_i = \boldsymbol{\omega}_i \times \mathbf{m}_i \quad (3.12)$$

Tomando la derivada temporal de la ec. (3.12)

$$\ddot{\mathbf{m}}_i = \dot{\boldsymbol{\omega}}_i \times \mathbf{m}_i + \boldsymbol{\omega}_i \times \dot{\mathbf{m}}_i \quad (3.13)$$

sustituyendo ecs. (3.11), (3.12) en ec. (3.13) se tiene

$$\ddot{\mathbf{m}}_i = \frac{1}{I} (\mathbf{m}_i \times \mathbf{B}) \times \mathbf{m}_i + \boldsymbol{\omega}_i \times (\boldsymbol{\omega}_i \times \mathbf{m}_i) \quad (3.14)$$

ahora se utiliza el resultado de $\mathbf{a} \times \mathbf{b} \times \mathbf{c} = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) \mathbf{b} - (\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}) \mathbf{a}$ para escribir la última ec. (3.14)

$$\ddot{\mathbf{m}}_i = \frac{1}{I} [m^2 \mathbf{B} - (\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{B}) \mathbf{m}_i] \quad (3.15)$$

Esta última expresión la escribimos en términos del vector unitario $\hat{\mathbf{e}}_i$, entonces

$$\ddot{\hat{\mathbf{e}}}_i = \frac{1}{I} [\mathbf{g} - (\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \mathbf{g}) \hat{\mathbf{e}}_i] \quad (3.16)$$

donde se identifica $\mathbf{g} = m\mathbf{B}$.

3.3. Integración de las ecuaciones de movimiento

La idea central de la dinámica molecular es resolver las ecuaciones de movimiento para traslación y rotación utilizando algoritmos de integración numérica para estas, porque generalmente son ecuaciones diferenciales de segundo orden no-lineales y acopladas para las trayectorias de las partículas. Dadas las posiciones y velocidades a un tiempo inicial t_0 , el objetivo del algoritmo es resolver para la posición y velocidad de la i -ésima partícula a un tiempo $t_0 + \Delta t$.

El integrador que se elige es el velocity-Verlet [20]

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2m_0} \Delta t^2 \mathbf{F}_i(t) \quad (3.17)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2m_0} \Delta t [\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t)] \quad (3.18)$$

Primeramente, las nuevas posiciones al tiempo $t + \Delta t$ son calculadas a través de la ec. (3.17), y las velocidades a medio paso se evalúan a través de

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2m_0}\Delta t\mathbf{F}_i(t). \quad (3.19)$$

Las fuerzas y aceleraciones al tiempo $t + \Delta t$ se evalúan y así se calculan las nuevas velocidades. En resumen, es necesario conocer las nuevas posiciones, con ellas se evalúan las nuevas fuerzas, que permitirán evaluar las nuevas velocidades.

La integración de velocity-verlet se aplica también a la parte orientacional definida por el vector unitario $\hat{\mathbf{e}}_i \left(= \frac{\mathbf{m}_i}{|\mathbf{m}_i|} \right)$.

$$\hat{\mathbf{e}}_i(t + \Delta t) = \hat{\mathbf{e}}_i(t) + \Delta t\dot{\hat{\mathbf{e}}}_i(t) + \frac{1}{2}\Delta t^2\ddot{\hat{\mathbf{e}}}_i(t) \quad (3.20)$$

$$\dot{\hat{\mathbf{e}}}_i(t + \Delta t) = \dot{\hat{\mathbf{e}}}_i(t) + \frac{1}{2}\Delta t \left[\ddot{\hat{\mathbf{e}}}_i(t) + \ddot{\hat{\mathbf{e}}}_i(t + \Delta t) \right] \quad (3.21)$$

Por analogía con la traslación se sigue que se deben conocer las nuevas orientaciones, con ellas se evalúan las nuevas torcas, que permitirán evaluar las nuevas velocidades angulares. Durante la simulación el vector asociado a la orientación puede cambiar de tamaño y dejar de ser unitario, por lo que una condición que debe ser verificada en la simulación es que se mantenga fija su magnitud y sea igual a uno, lo anterior se logra introduciendo un multiplicador de Lagrange a la dinámica orientacional. Por último, en las simulaciones el momento de inercia de las partículas es el de una esfera rígida $I = \frac{2}{5}m_0 \left(\frac{\sigma}{2} \right)^2$, con el diámetro de las partículas igual a σ .

3.4. Condiciones a la frontera periódicas y convención de mínima imagen

Los sistemas que se consideran en las simulaciones tienen un tamaño finito, esto es, el número de partículas contenidas es muy inferior al número de Avogadro (10^{23} átomos). Al recuperar las propiedades termodinámicas de un sistema infinito con el sistema de tamaño finito debemos recurrir a las condiciones a la frontera periódicas. La implementación de condiciones a la frontera periódicas va a ser equivalente a replicar infinitamente, en todas direcciones, la celda central de simulación que contiene a las partículas[21]. Hay dos consecuencias de esta periodicidad. La primera es que una partícula que se sale por algún extremo de la celda de simulación inmediatamente es re-introducida por el extremo opuesto al que escapo (ver fig. 3.1). La segunda es que las interacciones que se van a contabilizar con las demás replicas serán aquellas donde las partículas se encuentren más cercanas entre sí.

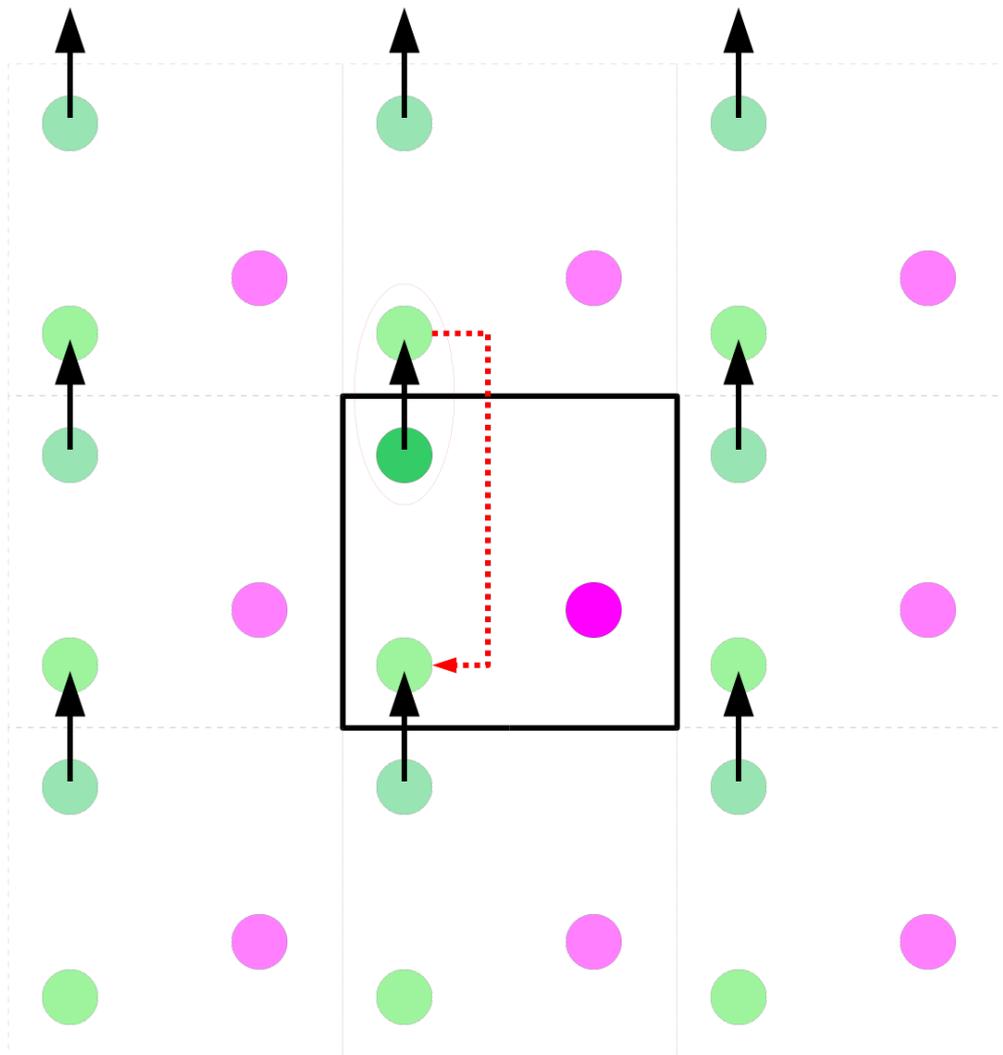


FIGURA 3.1: Condiciones a la frontera periódicas y mínima imagen son mostradas. Cuando una partícula abandona la celda central por un extremo es introducida por el opuesto debido a la periodicidad en las fronteras. La mínima imagen consiste en calcular las interacciones entre partículas más próximas entre sí.

Estos efectos deben ser tomados en cuenta cuando se integran las ecuaciones de movimiento y en el cálculo de las fuerzas. Después de cada paso de integración las coordenadas de las partículas deben ser examinadas, si se han salido de la celda de simulación, las posiciones deben ser corregidas de tal manera que las regresen de nuevo a la celda. Por ejemplo si la coordenada x de una partícula está definida en la región 0 y L_x y en algún instante de tiempo se sale de ésta región, esto es $x > L_x$ se introduce por el otro extremo como $x - L_x$, o en el otro caso cuando escapa por $x < 0$ se introduce como $x + L_x$. Por otra parte en el cálculo de las fuerzas la distancia mínima entre partículas tolerada será a lo más la mitad de la celda de simulación. Usualmente las interacciones son sólo

calculadas con partículas, definidas a una distancia r_c llamada radio de corte, porque las partículas vecinas dan una gran contribución a la energía potencial y la fuerza.

3.5. Cálculo de observables físicas en una simulación

El comportamiento del sistema será estudiado en equilibrio. En específico, se miden las propiedades termodinámicas, también se explora la estructura y organización como resultado del movimiento de las partículas involucradas en el sistema. En una simulación de dinámica molecular los principios seguidos por la mecánica estadística son aplicables para evaluar cantidades macroscópicas tales como presión, temperatura, energía, capacidad calorífica, etc. Para calcular las propiedades de un sistema, es conveniente definir un ensamble, que es la colección de un gran número de sistemas en diferentes microestados con atributos macroscópicos comunes [22]. Por ejemplo cada microestado debe ser compatible con el macroestado en el que el número de partículas, volumen, temperatura sean constantes. Así el promedio en el ensamble de alguna observable física A puede ser obtenida de la expresión

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i p_i \quad (3.22)$$

donde A_i es el valor de A en el microestado i , p_i es la probabilidad de observar el i -ésimo estado, y $\langle \rangle$ denotan el promedio en el ensamble.

En una simulación el método para evaluar promedios en el sistema, para que se puedan comparar con resultados experimentales o teóricos, está en virtud del conocimiento de posiciones y velocidades a cada paso en el tiempo de simulación. Por ejemplo la temperatura es medida promediando la energía cinética del sistema. Para un sistema con γ grados de libertad del teorema de equipartición de la energía se tiene

$$\gamma k_B T / 2 = \langle K \rangle. \quad (3.23)$$

En general, para alguna cantidad física A , su promedio en el tiempo de simulación puede expresarse como

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N A_n \quad (3.24)$$

en el cual A_n es el n -ésimo valor de la muestra y N es el número de muestras totales. Si cada medida A_n es independiente entonces la varianza del promedio $\langle A \rangle$ es

$$\sigma_A^2 = \frac{1}{N} (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2) \quad (3.25)$$

Mencionar que si las muestras están correlacionadas no se garantiza la validez de ec. (3.25), y los resultados quedan comprometidos [23].

3.6. Interacciones de largo alcance

La introducción de un radio de corte reduce el costo computacional y algunas cantidades tienen que ser corregidas debido al truncamiento del potencial. Se puede estimar la cantidad de energía potencial pérdida $u^{(p)}$ [6], debido a este corte, a través de

$$u^{(p)} = \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} 4\pi r^2 u(r) dr \quad (3.26)$$

donde N es el número de partículas, ρ la densidad y $u(r)$ es el potencial de interacción en cuestión. Supongamos que $u(r) = \frac{C}{r^n}$, con $C \in \mathbb{R}$ y n un entero no-negativo. Al introducir esta hipótesis a (3.26) se tiene

$$u^{(p)} = \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} 4\pi r^2 \frac{C}{r^n} dr = \Gamma \int_{r_c}^{\infty} r^{2-n} dr \quad (3.27)$$

donde $\Gamma = 4\pi N\rho C/2$. Saltan a la vista tres comportamientos de (3.27); para $n < 3$, $u^{(p)}$ diverge como una potencia de r^{3-n} ; para $n = 3$, $u^{(p)}$ tiene una divergencia logarítmica y finalmente para $n > 3$ la integral converge. Las divergencias clasifican a la interacción como largo alcance, mientras que la convergencia se debe a las interacciones de corto alcance. En el caso de las simulaciones aquí expuestas, observamos la parte dipolar de ec. (2.7) y concluimos que $n = 3$, por lo tanto, se tiene una divergencia debido a la interacción dipolar y es de largo alcance.

3.6.1. Sumas de Ewald

Las interacciones de largo alcance tales como las de Coulomb ($n = 1$) o de dipolo-dipolo ($n = 3$) ejercen interacción más allá de un radio de corte igual a la mitad de la celda de simulación. La aparente solución sería hacer más grande la caja de simulación, sin embargo, no está permitido computacionalmente. Es por ello que se han desarrollado diversos métodos para darle la vuelta a este problema. La técnica que se adopta en este trabajo es las sumas de Ewald aplicada a las interacciones de dipolo (Adams and McDonald, 1976; de Leeuw et. al., 1980).

La energía de interacción entre los dipolos \mathbf{m}_i con $i = 1, \dots, N$, se evalúa en conjunto, es decir los dipolos que aparecen en la celda central más los dipolos en las réplicas, introducidas por condiciones a la frontera periódicas. La celda central de simulación

tiene un volumen $V = l_x l_y l_z$ y la energía de interacción está dada por

$$E_{dd} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\{\mathbf{n}\}}^* u_{dd}(\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}, \mathbf{m}_i, \mathbf{m}_j) \quad (3.28)$$

donde u_{dd} es la interacción entre i y j y está descrita por ec. (2.5); $\mathbf{n} = (n_x l_x, n_y l_y, n_z l_z)$ ($n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}$), es el conjunto de vectores que identifican a las réplicas periódicas de la celda central ($\mathbf{n} = \mathbf{0}$) y $\sum_{\{\mathbf{n}\}}^*$ indica que la suma omite la auto-interacción en la celda central. La expresión (3.28) se puede reescribir como ([7])

$$E_{dd} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\{\mathbf{n}\}}^* (\mathbf{m}_i \cdot \nabla_i) (\mathbf{m}_j \cdot \nabla_j) \Psi(|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|) \quad (3.29)$$

donde $\Psi(r_{ij}) = \frac{1}{r_{ij}}$. Así la energía de los dipolos se parte en cuatro contribuciones

$$E_{dd} = E_R + E_F + E_{LR} + E_S \quad (3.30)$$

El término con contribución en el espacio real es

$$E_R = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\{\mathbf{n}\}}^* \{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j) B(|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|, \alpha) - [\mathbf{m}_i \cdot (\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n})] [\mathbf{m}_j \cdot (\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n})] C(|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|, \alpha)\} \quad (3.31)$$

y tiene una interpretación de apantallamiento sobre los dipolos. La contribución en el espacio de Fourier es

$$E_F = \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{1}{k^2} \exp\left(\frac{-k^2}{4\alpha^2}\right) \tilde{M}(\mathbf{k}) \tilde{M}^*(\mathbf{k}) \quad (3.32)$$

y su interpretación es quitar el apantallamiento sobre los dipolos en el espacio de Fourier. El largo alcance tiene la expresión

$$E_{LR} = \frac{2\pi}{2\epsilon' + 1} \frac{M^2}{V} \quad (3.33)$$

con ϵ' constante dieléctrica y toma un valor infinito, es decir, se toma como un conductor después de tomar un número de réplicas de la celda central y así el largo alcance se anula. Finalmente la contribución debido a la auto-interacción dada por

$$E_S = -\frac{2\alpha^3}{3\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N m_i^2 \quad (3.34)$$

donde se han definido las funciones B y C como

$$B(r, \alpha) \equiv \frac{1}{r^3} \left[\frac{2\alpha r}{\sqrt{\pi}} \exp(-\alpha^2 r^2) + \operatorname{erfc}(\alpha r) \right] \quad (3.35)$$

$$C(r, \alpha) \equiv -\frac{1}{r} \frac{dB}{dr} = \left[\frac{2\alpha r}{\sqrt{\pi}} (3 + 2\alpha^2 r^2) \exp(-\alpha^2 r^2) + 3\operatorname{erfc}(\alpha r) \right] \quad (3.36)$$

También se tiene que

$$\tilde{M}(\mathbf{k}) = \sum_{l=1}^N \mathbf{m}_l \cdot \mathbf{k} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l) \quad (3.37)$$

y el momento dipolar total del sistema M dado por

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \mathbf{m}_i \quad (3.38)$$

Por simplicidad, nos limitamos a una celda cúbica. Sobre el apantallamiento se tiene un parametro a ajustar α , se deben tomar valores muy grandes para que se consideren cierto número de réplicas en el espacio real. Esta elección tiene un efecto sobre el radio de corte en la simulación. Se debe ajustar a un radio de corte igual a la mitad de la caja de simulación para garantizar lo anterior.

Capítulo 4

Resultados de Simulación para un fluido dipolar-WCA

4.1. Introducción

A continuación se presentan resultados de simulación para un momento dipolar molecular fijo $m = 3.0$, en el ensamble NVT. Se consideraron 500 partículas en una celda cúbica de simulación de volumen $V = L^3$, donde estas cantidades están relacionadas con la densidad, a través de $\rho = N/V = N/L^3$. Inicialmente, las partículas se encuentran en un arreglo de *fcc*. El paso de tiempo de simulación es de $\delta t = 0.002$ y el número de pasos de la simulación fue de 1.5×10^6 .

Se dará una breve descripción del cálculo de cantidades como la presión, la energía, la capacidad calorífica del sistema, la obtención de la entropía y la evaluación de la energía libre de Helmholtz; de los datos de estas cantidades se realiza un ajuste para tener un modelo fenomenológico del sistema. Finalmente se explora la estructura del fluido como función de la temperatura, a través de las funciones de correlación. Posteriormente se adentra al estudio de las propiedades de transporte, en particular se mide el desplazamiento cuadrático medio y se obtiene el coeficiente de difusión como función de la temperatura. Adicionalmente se estudia la distribución de desplazamientos a dos diferentes temperaturas.

4.1.1. Cantidades reducidas

En simulaciones a menudo se expresan las cantidades en unidades adimensionadas, esto se logra con la elección de ciertas cantidades con las que se tienen de referencia y así

poder pasar de unidades físicas reales a unidades reducidas y viceversa. La tabla (4.1) resume algunas cantidades aquí utilizadas. Una de las utilidades de trabajar en unidades

CUADRO 4.1: Principales cantidades adimensionalizadas.

Observable	Reducida
Longitud	$r^* = r/\sigma$
Tiempo	$t^* = t/\sqrt{m_0\sigma^2/\epsilon_0}$
Temperatura	$T^* = k_B T/\epsilon_0$
Energía	$E^* = E/\epsilon_0$
Densidad	$\rho^* = \rho\sigma^3$
Presión	$P^* = P\sigma^3/\epsilon_0$
Capacidad calorífica a volumen constante	$C_V^* = C_V/Nk_B$
Cambio de Entropía	$\Delta S^* = \Delta S/Nk_B$
Momento dipolar	$m^* = m/\sqrt{\sigma^3\epsilon_0}$
Fuerza	$\mathbf{F}^* = \mathbf{F}\sigma/\epsilon_0$
Torca	$\boldsymbol{\tau}^* = \boldsymbol{\tau}/\epsilon_0$
Magnetización	$M^* = \frac{M}{V}\sqrt{\sigma^3/\epsilon_0}$
Intensidad de Campo	$H^* = H\sqrt{\sigma^3/\epsilon_0}$

reducidas es que el valor numérico de alguna cantidad se encuentra generalmente, entre 10^{-3} y 10^3 , así evitando (en unidades reales), valores numéricos mucho mayores o mucho menores que la unidad. Como se mencionó, se puede traducir los resultados de la simulación a unidades reales. Por ejemplo para una simulación del gas noble de Argón modelado con un potencial de Lennard-Jones a $T^* = 1$ y $P^* = 1$, se compara este estado termodinámico con resultados experimentales considerando ($\epsilon_0/k_B = 119.8$ K, $\sigma = 3.405 \times 10^{-10}$ m, $\tilde{M} = 0.03994$ kg/mol) para la conversión de unidades que queda como se muestra en la tabla (4.2).

CUADRO 4.2: Conversión de cantidades de unidades reducidas a unidades reales para un gas de Argón modelado como Lennard-Jones.

Observable	Unidad reducida	Unidad real
Temperatura	$T^* = 1$	$T = 119.8$ K
Densidad	$\rho^* = 1.0$	$\rho = 1680$ kg/m ³
Presión	$P^* = 1$	$P = 41.9$ MPa
Tiempo	$t^* = 0.005$	$t = 1.09 \times 10^{-14}$ s

4.2. Estructura a densidad baja y momento dipolar intenso

Las simulaciones se ejecutaron para un sistema formado por $N = 500$ partículas en una celda cúbica de volumen $V = L^3$, con L representando las aristas del cubo, el ensamble utilizado fue NVT; se fijó la densidad $\rho^* = 0.01$ y el momento dipolar se eligió tal que $m^* = 3$.

4.2.1. Presión

El estudio de la presión en simulaciones [24] se da a través de la expresión para el virial dada por

$$\langle q_k \frac{\partial H}{\partial q_k} \rangle = k_B T \quad (4.1)$$

con q_k las coordenadas generalizadas y H El hamiltoniano del sistema; $\langle \dots \rangle$ es el promedio en el ensamble NVT. Si elegimos coordenadas cartesianas, y se usan las ecuaciones de movimiento de Hamilton

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} \quad (4.2)$$

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \quad (4.3)$$

se puede reescribir la ec. (4.1) con ayuda de la ec. (4.2) y extendiendo la suma sobre todas las partículas se tiene

$$\frac{1}{3} \langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i^{(t)} \rangle = -Nk_B T \quad (4.4)$$

donde $\mathbf{f}_i^{(t)}$ es la fuerza total que actúa sobre la i -ésima partícula y es la suma de fuerzas intermoleculares $\mathbf{f}_i^{(\text{in})}$ y fuerzas externas $\mathbf{f}_i^{(\text{e})}$, entonces

$$\frac{1}{3} \langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot (\mathbf{f}_i^{(\text{in})} + \mathbf{f}_i^{(\text{e})}) \rangle = -Nk_B T \quad (4.5)$$

con la contribución externa igual al negativo del producto de presión y volumen ($-PV$), esto conduce a escribir a la presión como

$$P = Nk_B T/V + \frac{1}{3V} \langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i^{(\text{in})} \rangle = P^{\text{id}} + P^{\text{exc}}. \quad (4.6)$$

Ec. (4.6) indica que la presión total en el sistema, se debe a una contribución ideal más una contribución interna. Por una parte, el término ideal domina cuando las partículas no interactúan entre sí, dando paso a quedar descrito por las reglas que gobiernan a un gas ideal. Por otra parte, el término de exceso es debido a las fuerzas intermoleculares presentes en el sistema. Finalmente, la expresión (4.6) se puede poner en términos de la interacción que siente la i -ésima partícula debido a la j -ésima. Al sumar sobre j se puede obtener una presión instantánea \mathcal{P} , cuyo promedio sea la presión P .

$$\mathcal{P} = Nk_B T/V + \frac{1}{3V} \sum_i \sum_{j>i} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} \quad (4.7)$$

Para diferentes valores de temperatura evaluamos la presión del sistema a una densidad de $\rho^* = 0.01$ y a otra de $\rho^* = 0.005$ y momento dipolar $m^* = 3$, fijos. Los resultados para la presión como función de la temperatura se presentan en la figura (4.1). La presión presenta claramente dos comportamientos: un régimen lineal, conforme la temperatura crece, esto es, las partículas interactúan débilmente y obedecen la ecuación de estado de un gas ideal. Mientras que el sistema se enfría la presión decrece de una manera ya no-lineal con la temperatura, pero tendiendo a un valor de cero, esto ocurre alrededor de las temperaturas de $T^* = 1.5 - 3.0$. Este resultado es importante, ya que se exhibe el comportamiento de la ecuación de estado para este fluido, y no se ha reportado en la literatura.

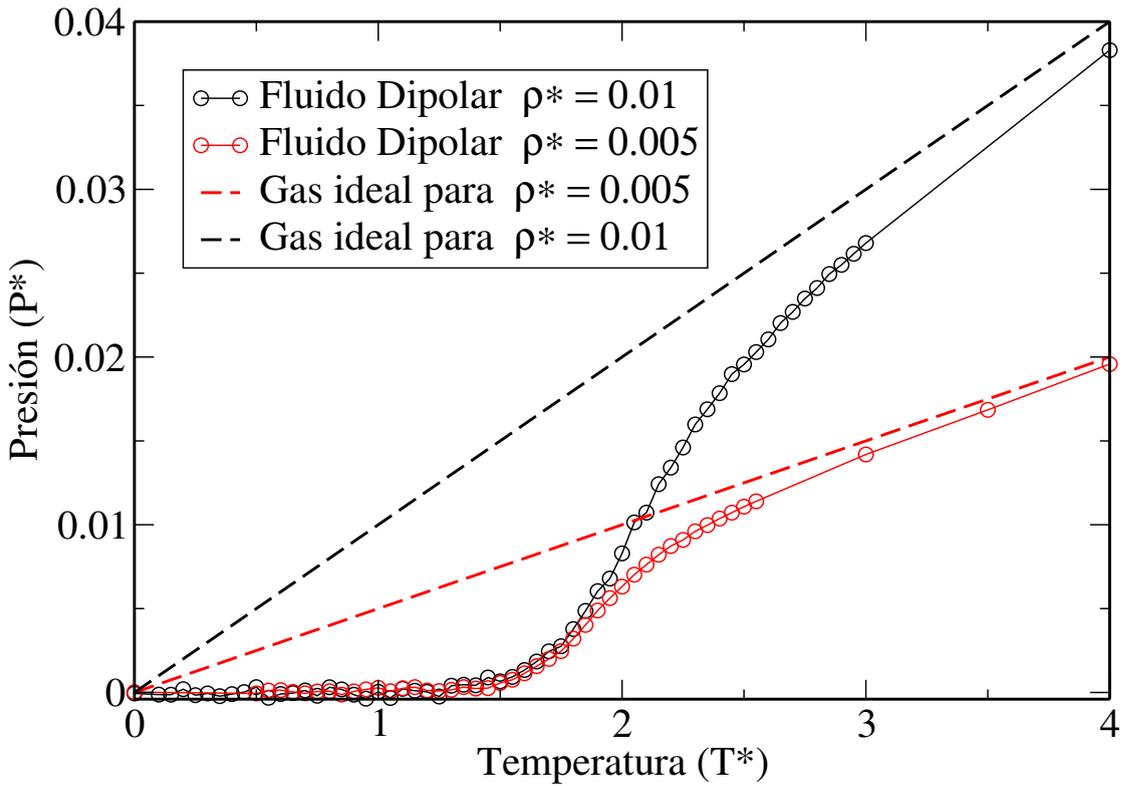


FIGURA 4.1: Presión como función de la temperatura, para un momento dipolar $m^* = 3$ y densidad $\rho^* = 0.01$ y $\rho^* = 0.005$. Se pueden distinguir dos comportamientos. Para $T^* > 3$ se observa un régimen lineal, acercándose a comportamiento de gas ideal y para $T^* < 3$ la presión se reduce de manera abrupta, llegando a un valor de cero.

La presión como función de la densidad, manteniendo la temperatura fija también es útil, pues está relacionada con la compresibilidad isotérmica a través de

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{N,T} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{N,T}. \quad (4.8)$$

En la figura (4.2) se muestra la presión como función de la densidad, obtenida en las simulaciones para diferentes isothermas. La elección de la temperatura, obedece al hecho

de que el sistema deja de ser homogéneo e isotrópico como se desprende del estudio de esferas duras dipolares [3]. A medida que la densidad del sistema aumenta, la presión también se incrementa y crece muy rápidamente si la temperatura también aumenta. De hecho, con un ajuste de datos, la relación que existe entre presión y densidad se da en la figura, para las diferentes isotermas (en unidades reducidas). Es decir, los datos se ajustan a un modelo de potencia en ρ^* . Con ello se puede predecir la compresibilidad isotérmica, de acuerdo a la ec. (4.8). Los cambios de presión con respecto a cambios en densidad también están relacionados con la rapidez del sonido, en este fluido dipolar, a través de:

$$v_s = \sqrt{\frac{\partial P}{\partial \rho}}. \quad (4.9)$$

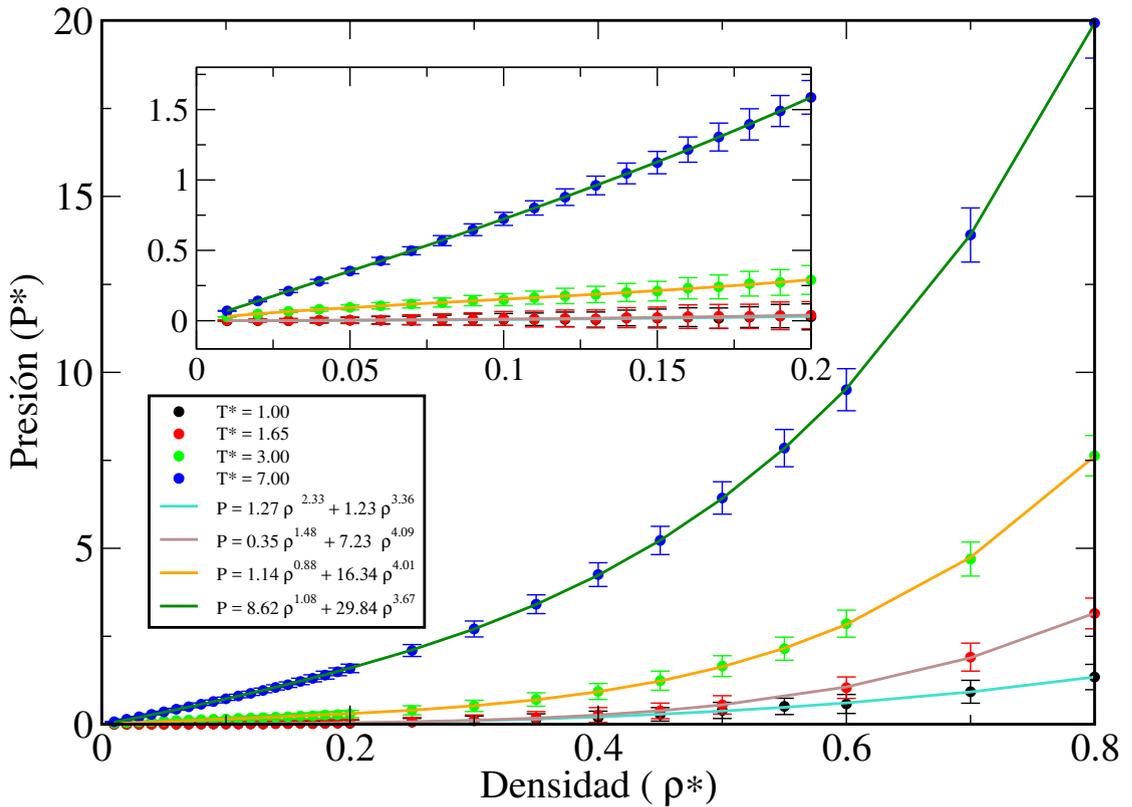


FIGURA 4.2: Presión como función de la densidad a diferentes T^* y $m^* = 3.0$. Las líneas sólidas corresponden a un ajuste de datos de tipo potencia. En el inset se muestran los valores de presión en la región de densidades $\rho^* = 0 - 0.2$.

4.2.2. Energía libre como función de la densidad.

Otra utilidad que se le puede sacar a los resultados de la presión como función de la densidad es la obtención de la energía libre de Helmholtz F , según [25], [26]. Se calcula

a través de la integración termodinámica dada por la expresión:

$$\frac{F(\rho)}{Nk_B T} = \frac{F_{\text{id}}(\rho)}{Nk_B T} + \int_0^\rho d\rho' \frac{P(\rho')}{\rho'^2 k_B T}, \quad (4.10)$$

en donde, $F_{\text{id}}(\rho)/Nk_B T = \ln \rho - 1$ es la energía libre de un gas ideal a la densidad ρ .

4.2.3. Energía interna del sistema

Se evaluó el promedio de la energía interna del sistema para observar su comportamiento como función de la temperatura. En la figura (4.3) se trazan la energía total, la energía potencial y la energía cinética promedios. Cuando la temperatura disminuye, la energía total es dominada por la energía potencial en virtud de que las partículas interactúan entre sí, mientras que la energía cinética es casi nula; es decir, no hay cantidad de movimiento (por eso la presión es casi nula, no hay transferencia de momento lineal por unidad de tiempo y área). Cuando la temperatura comienza a incrementarse, la energía total aumenta linealmente, se sigue de la conservación de la energía, que al irse a cero la energía potencial (porque las partículas dejan de ejercer fuerzas una con otra), a la par la energía cinética aumenta. Es decir, a mayor temperatura, en el sistema las partículas comienzan a moverse más aprisa como lo establece el teorema de equipartición de la energía. Concluyendo, a bajas temperaturas, domina la energía potencial sobre la energía cinética. A altas temperaturas la energía cinética es la dominante y la energía potencial se anula. Es notable que hay una temperatura alrededor de $T^* = 1.5 - 2.0$ en el que la energía potencial decae.

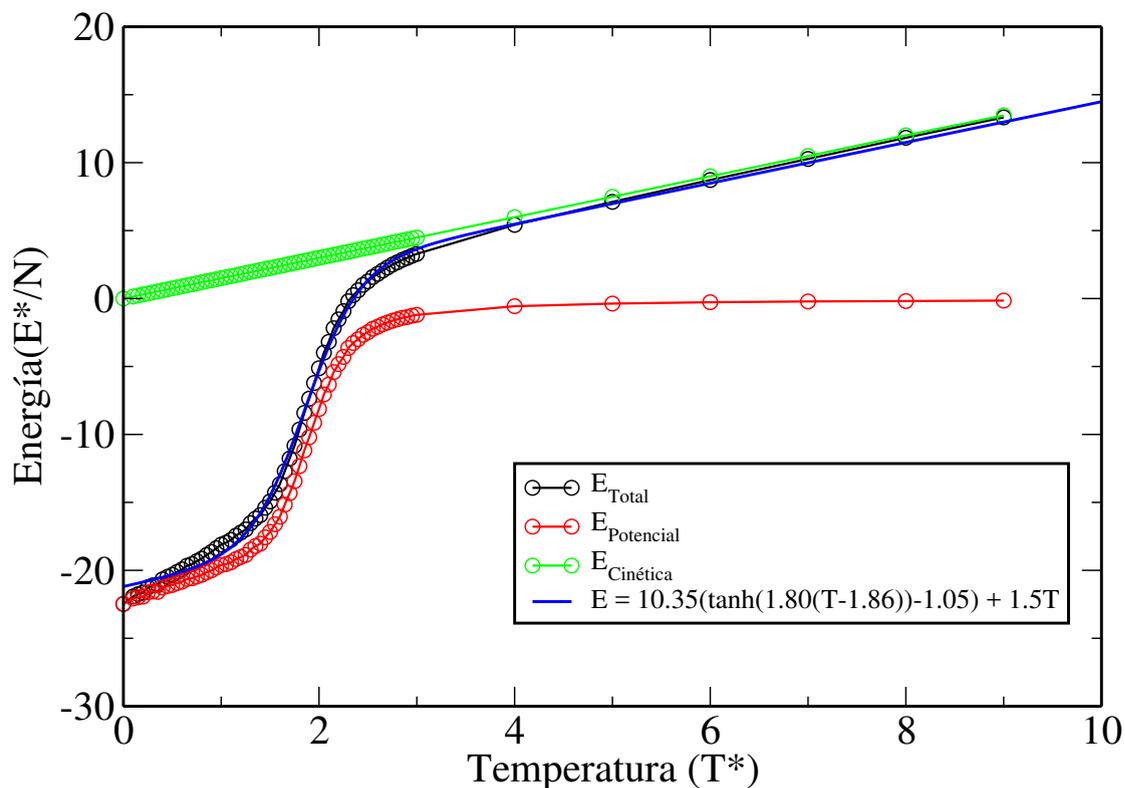


FIGURA 4.3: Energía promedio como función de la temperatura para un momento dipolar de $m^* = 3.0$ y una densidad $\rho^* = 0.01$. A temperaturas bajas la energía cinética es nula, mientras que la energía potencial es muy negativa, indicando la gran interacción que existe en el sistema. Por otra parte, a temperaturas altas la energía cinética domina pues la energía potencial es prácticamente nula, esto indica que las partículas no interactúan más.

El efecto de la densidad se puede ver en la energía como se muestra en la figura (4.4). Mientras la densidad se reduzca, la caída en la energía se vuelve más abrupta; por otro lado, si la densidad comienza a incrementarse, dicha caída en energía no se vuelve tan drástica. Cabe señalar, que el promedio en la energía interna, como función de la temperatura no ha sido reportado como aquí se muestra.

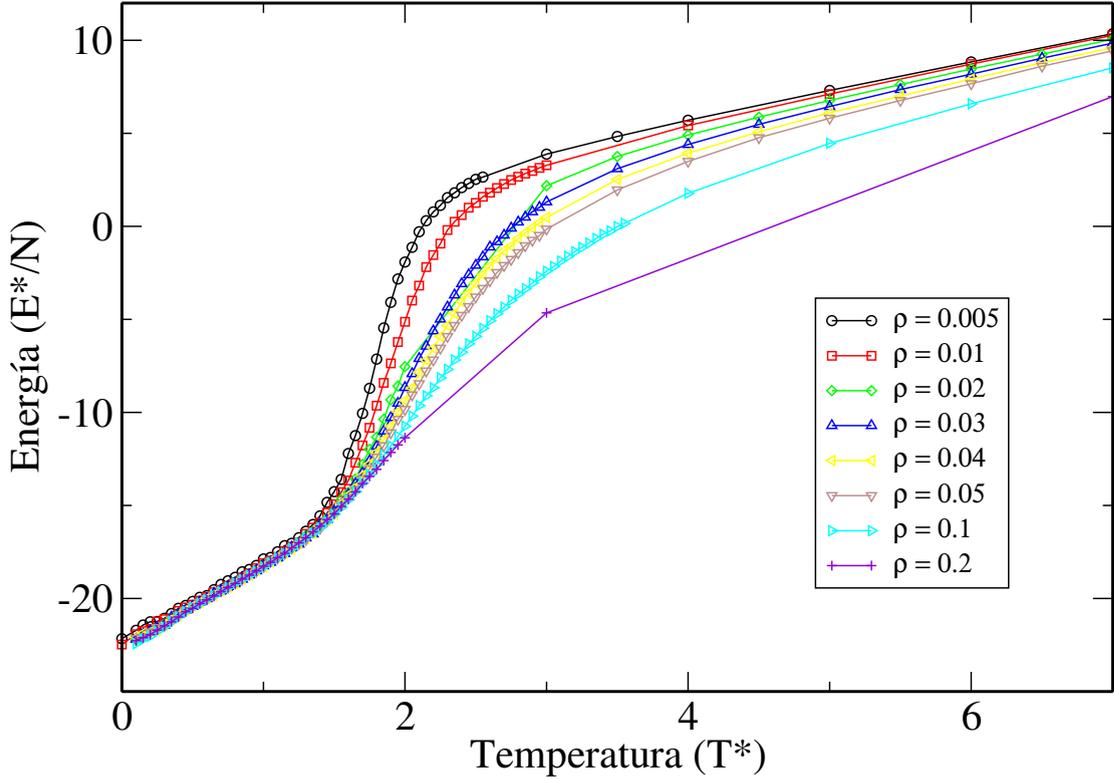


FIGURA 4.4: Energía como función de la temperatura para un momento dipolar de $m^* = 3.0$ y diferentes densidades. A temperaturas bajas, la energía cinética es nula, mientras que la energía potencial es muy negativa, indicando la gran interacción que existe en el sistema. Por otra parte, a temperaturas altas, la energía cinética domina, pues la energía potencial es prácticamente nula.

4.2.4. Capacidad calorífica a volumen constante

Una cantidad que se mide directamente en los experimentos son las capacidades caloríficas, que cuantifican la cantidad de calor necesaria que hay que ceder al sistema para que aumente su temperatura. La capacidad calorífica a volumen constante es calculada [27] como

$$C_V = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2}. \quad (4.11)$$

Sin embargo, en nuestro caso se evaluó de la definición del calor específico,

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V}. \quad (4.12)$$

Para el par $\rho^* = 0.01$, $m^* = 3$ fijos, se calculó C_V de la energía del sistema a diferentes temperaturas como se mostró en figura (4.3) y se obtuvo la capacidad calorífica a volumen constante tal y como lo establece la ec. (4.12). La figura (4.5) muestra el comportamiento de C_V ; se observa que las fluctuaciones en energía son más violentas en un intervalo de temperatura $T^* = 1.8 - 2.5$, llega a un valor máximo y a medida que

se sigue disminuyendo la temperatura del sistema, C_V cambia su comportamiento y comienza a disminuir con tendencia a cero, cuando $T^* \rightarrow 0$. A temperaturas altas el valor $C_V/Nk_B = 3/2$, tal y como lo es para un gas ideal. La forma de C_V se puede deducir del modelo propuesto y uno nota que tiene una relación funcional con la secante hiperbólica cuadrada, además ésta presente un máximo que se puede evaluar tomando la derivada e igualando a cero. Este comportamiento caracteriza una temperatura de polimerización [11]. Físicamente describe un grado de condensación de las partículas involucradas.

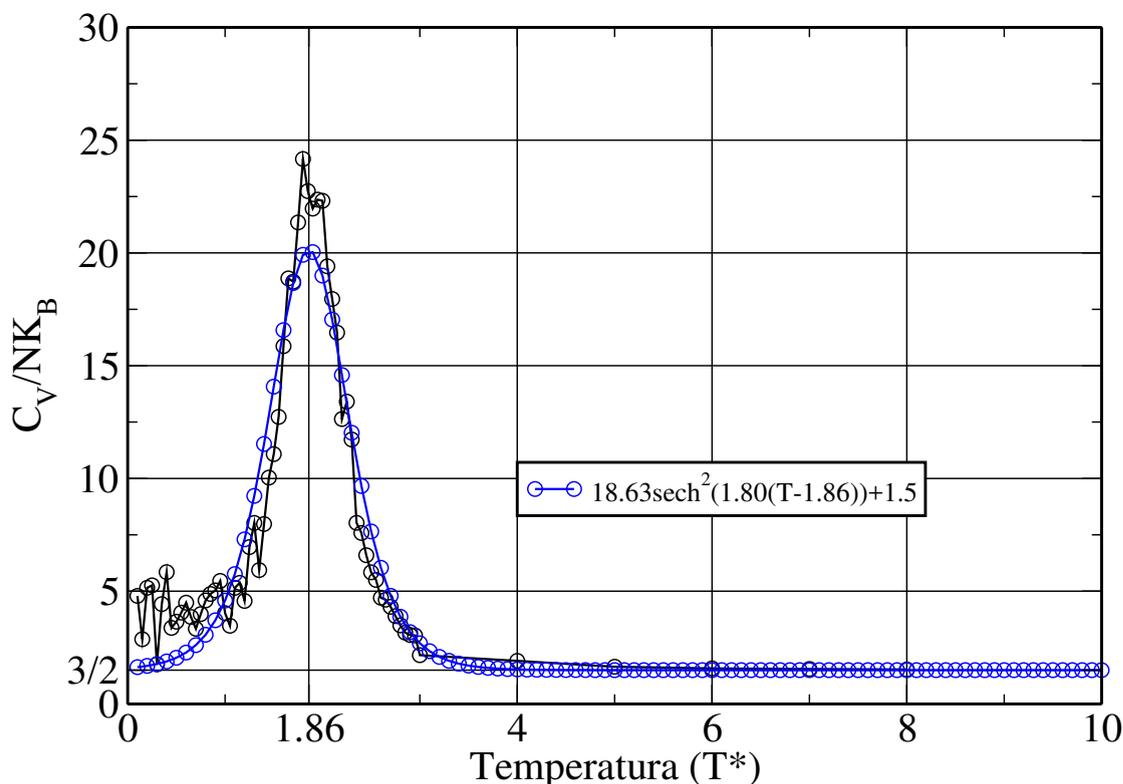


FIGURA 4.5: Capacidad calorífica a volumen constante como función de la temperatura para $\rho^* = 0.01$. Parte del valor de $3/2$ a temperaturas altas; al disminuir T^* comienza a crecer C_V , hasta que cambia de comportamiento a una $T^* \approx 1.86$.

Debido a que las curvas de energía tienen un efecto en la densidad, la capacidad calorífica lo hereda. La pendiente en las caídas más abruptas de energía son más verticales, esto se da en densidades bajas; mientras que al incrementarse la ρ^* la pendiente sobre las caídas de energía, que ahora son menos abruptas, se vuelve más horizontal. Dicho de otro modo, el máximo en C_V es cada vez más pequeño, a medida que la densidad del sistema aumenta como se muestra en la figura (4.6). Como se ha comentado arriba, para cada máximo hay asociada una temperatura de polimerización.

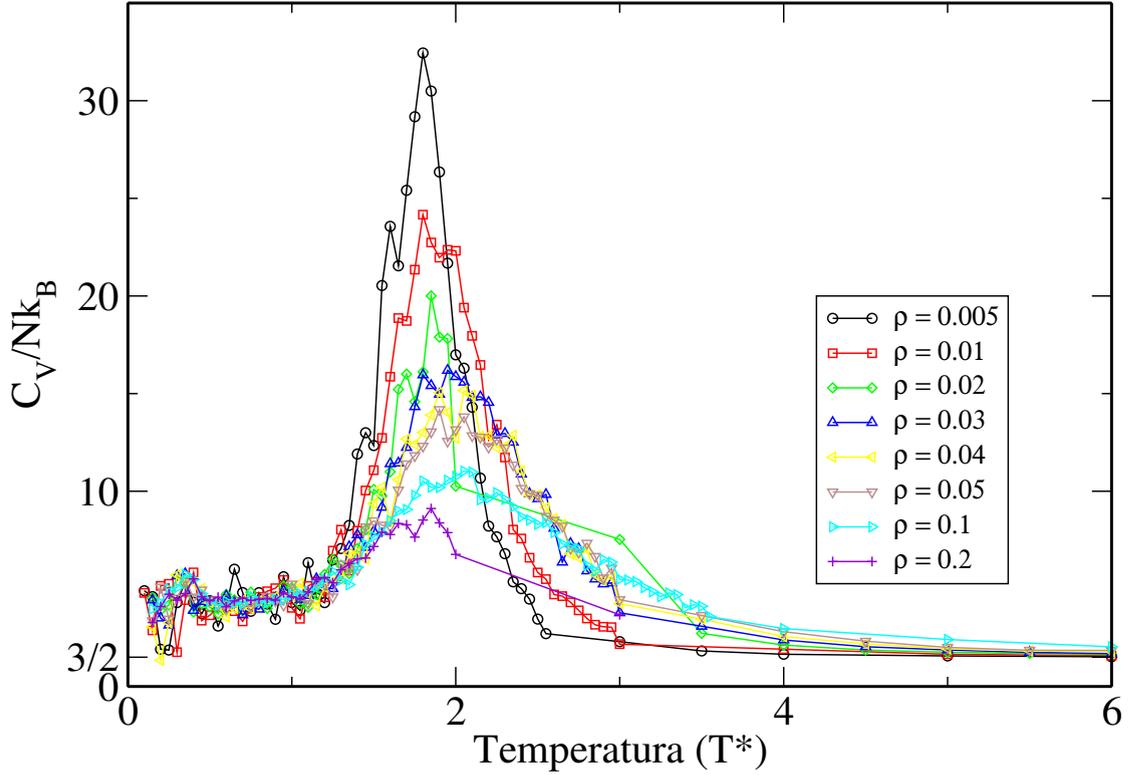


FIGURA 4.6: Capacidad calorífica a volumen constante como función de la temperatura para diferentes densidades. Parte del valor de $3/2$ a temperaturas altas; al disminuir T^* comienza a crecer C_V ; el máximo de cada curva se desplaza a temperaturas más altas a medida que aumenta la densidad y disminuye también.

4.2.5. Entropía

De la integración de la capacidad calorífica a volumen constante se puede obtener la entropía del sistema [25], es decir:

$$S(T) = \int_0^T dT' \frac{C_V(T')}{T'}. \quad (4.13)$$

La figura (4.7) muestra el comportamiento de la entropía del sistema para $\rho^* = 0.01$. Hay dos comportamientos uno a temperaturas altas, que corresponde a un gas ideal:

$$\frac{S^{\text{id}}}{Nk_B} = \frac{3}{2} + \ln\left(\frac{1}{\rho\Lambda^3}\right) \quad (4.14)$$

donde Λ es la longitud de onda térmica ($\Lambda^2 = \frac{h^2}{2\pi m k_B T}$), con h la constante de Planck. Para temperaturas por debajo de la temperatura crítica $T^* \approx 1.85$, la entropía cumple con otra relación en T . Esta comienza disminuir conforme T tiende a cero, hasta que llega al valor de cero cuando $T^* \approx 0.5$.

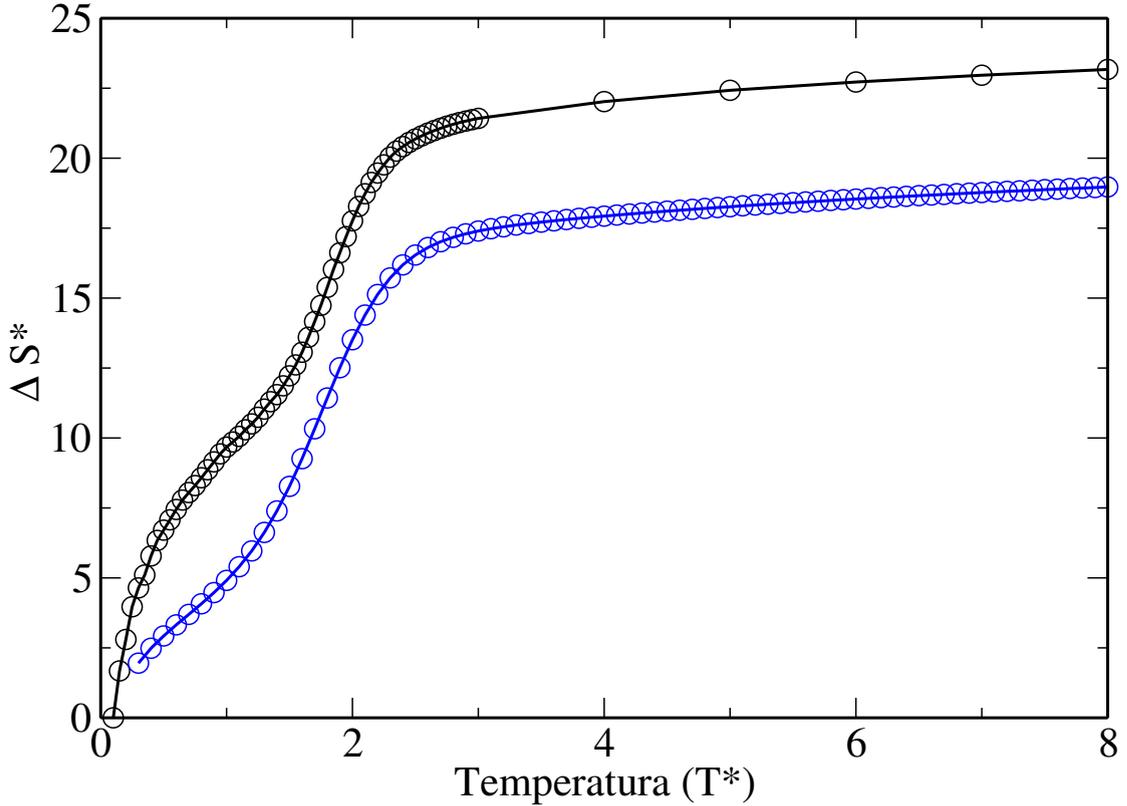


FIGURA 4.7: Entropía como función de la temperatura para $\rho^* = 0.01$. Los puntos negros se obtuvieron con la integración de la capacidad calorífica; mientras que la curva azul representa al cambio de entropía del gas ideal.

4.2.6. Energía libre de Helmholtz

Ahora con el conocimiento de la entropía se puede evaluar la energía libre de Helmholtz como $F = U - TS$, con U la energía interna del sistema y que fué evaluada en la subsección de Energía; en la gráfica (4.5, curva negra). Así F como función de T^* se aprecia en la figura (4.8). Nuevamente, se contrasta con el comportamiento a temperaturas altas que es gas ideal:

$$F = -Nk_B T \ln \left[\left(\frac{V}{N!} \right) \frac{1}{\Lambda^3} \right], \quad (4.15)$$

en el que la energía libre a temperaturas altas tiene una caída dominada por la parte lineal en T de la ec. (4.15). En el límite T tendiendo a cero, F tendería a cero si fuera un gas ideal, sin embargo los resultados de la simulación para el fluido dipolar muestra otro comportamiento alrededor de $T^* = 2.0$, con un valor casi constante y cercano a $F \approx -25$ a medida que la temperatura disminuye.

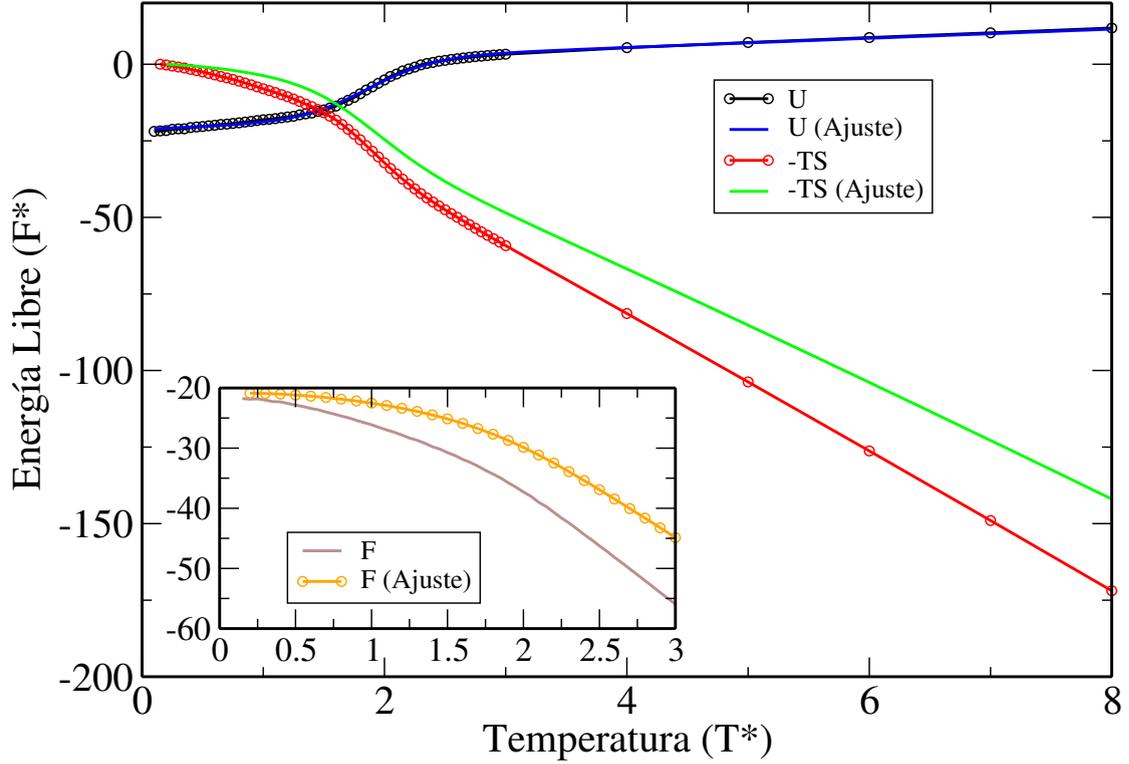


FIGURA 4.8: Energía libre de Helmholtz como función de la temperatura a $\rho^* = 0.01$ y $m^* = 3.0$. Se presentan los puntos obtenidos con la simulación y también el ajuste correspondiente a dichos puntos.

4.2.7. Estructura a partir de las funciones de correlación

Para partículas dipolares con simetría axial [28], la función de distribución por pares ángulo-dependiente $g(12)$ puede expandirse en la forma,

$$g(12) = \sum_{m,n,l} g^{mnl}(r) \varphi^{mnl}(12) \quad (4.16)$$

donde $\varphi^{mnl}(12)$ son invariantes rotacionales definidos en [12]. La proyección $g^{000}(r)$ es la usual función de distribución radial y tiende a 1 como $r \rightarrow \infty$ en una fase isotrópica y nemática. En un fluido isotrópico en una fase orientacionalmente desordenada las otras proyecciones $g^{mnl}(r)$ decaerán a cero como $r \rightarrow \infty$. En las presentes simulaciones se han calculado $g^{000}(r)$, $g^{110}(r)$, $g^{112}(r)$ y $g^{220}(r)$, las cuales proporcionan información estructural tanto posicional como orientacional [29].

Las funciones de correlación son calculadas a partir de

$$g^{ll0}(r) = \frac{1}{4\pi\rho r^2} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}) P_l(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j) \right\rangle \quad (4.17)$$

con $l = 0, 1, 2$ y los polinomios de Legendre dados por $P_0(x) = 1$, $P_1(x) = x$ y $P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$; además se incluye la proyección $g^{112}(r)$ calculada como:

$$g^{112}(r) = \frac{1}{4\pi\rho r^2} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}) [3(\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\hat{\mathbf{e}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}) - \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j] \right\rangle \quad (4.18)$$

donde $\hat{\mathbf{e}}_i = \frac{\mathbf{m}_i}{|\mathbf{m}_i|}$ y $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}$ son vectores unitarios en orientación y posición, respectivamente.

Una manera de cuantificar los cambios en estructura del fluido dipolar para diferentes temperaturas es a través de la función de distribución radial $g(r)$. La $g(r)$ proporciona información sobre la distancia relativa entre las partículas del sistema. Las figuras. (4.9, 4.10) exhiben el efecto de la temperatura sobre la estructura, a la densidad de $\rho^* = 0.01$. La $g(r)$ a las temperaturas altas tiene una estructura que es similar a la de una gas (vea la figura 4.9). Al bajar T^* la altura y nitidez de los picos incrementa (vea la figura 4.10). A valores grandes de r^* , $g(r)$ se aproxima a uno desde arriba, reflejo de inhomogeneidades. También, se aprecia el incremento de un segundo y tercer pico en la $g(r)$, esto indica que hay partículas que se encuentran muy cercanas entre sí, es decir, han condensado formando cúmulos.

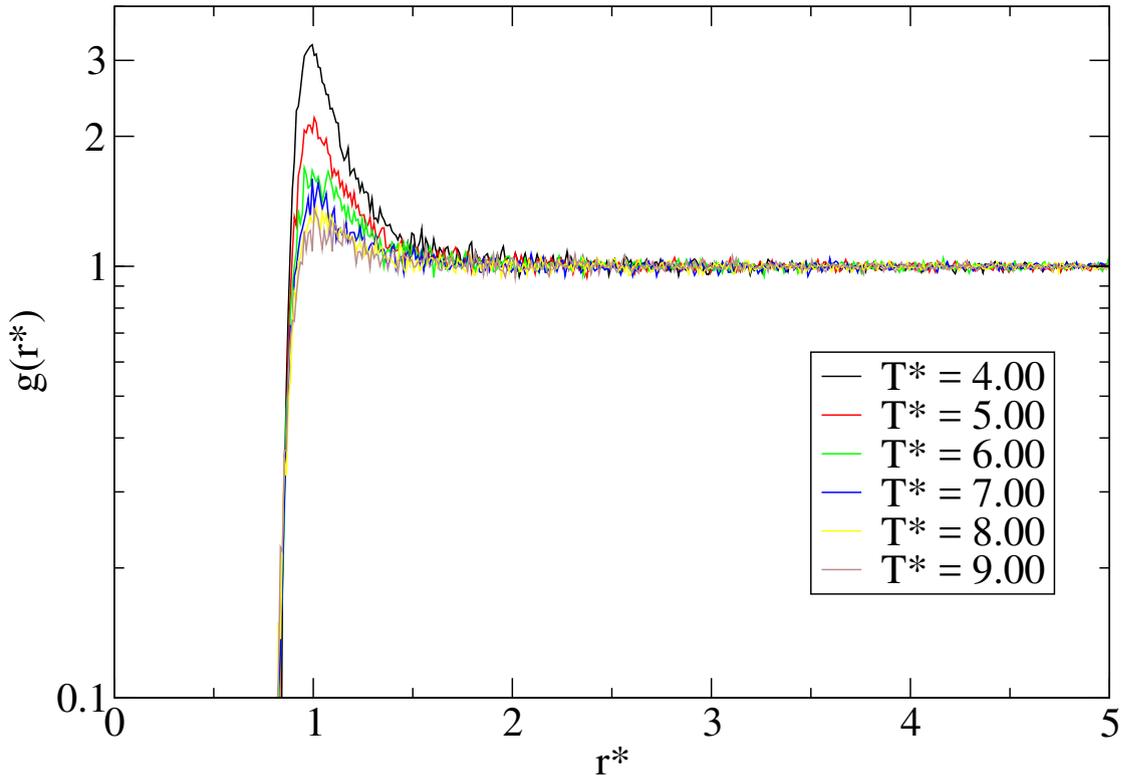


FIGURA 4.9: Función de distribución radial a temperaturas altas, para una $\rho^* = 0.01$. La probabilidad de encontrar una partícula muy cercana a otra es muy pequeña, por lo que la estructura exhibida es la de un gas.

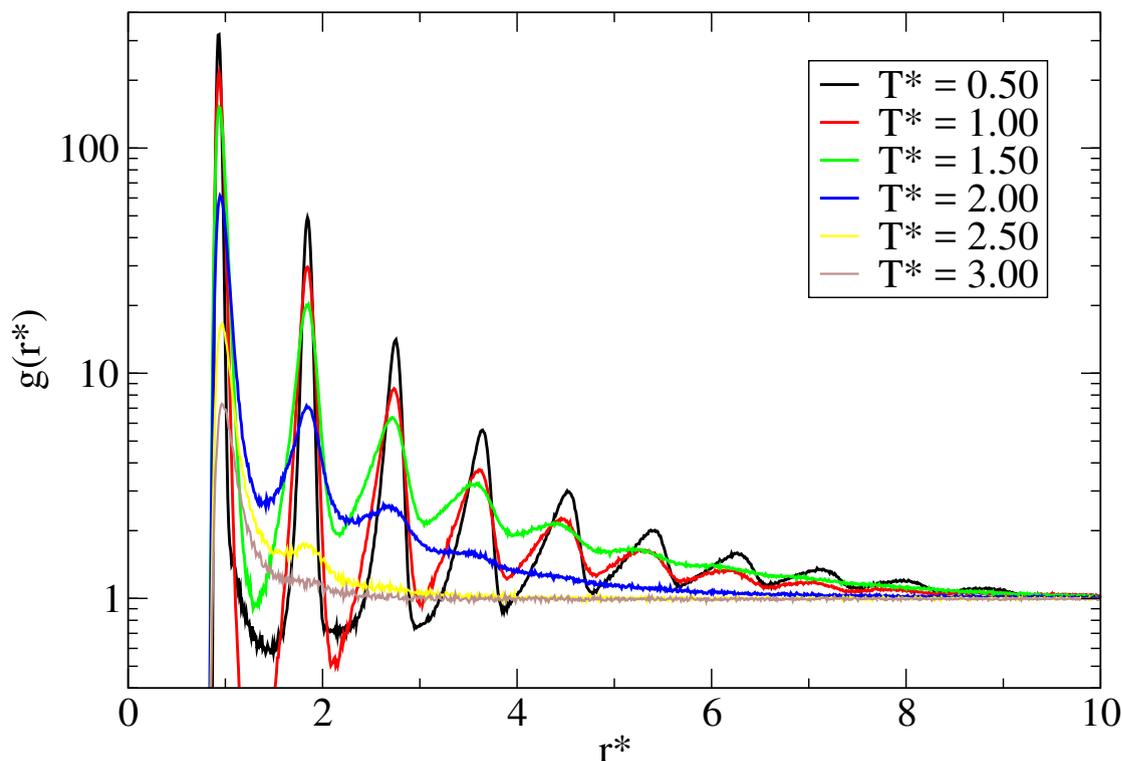


FIGURA 4.10: Función de distribución radial conforme decrece la temperatura. Comienzan a salir un primer pico máximo, un segundo y tercero. Resultando en encontrar partículas cercanas unas con otras, se dice que han condensado.

Las proyecciones g^{110} , g^{220} , g^{112} cuantifican la orientación preferida de un dipolo en presencia de otro dipolo a la distancia r , es decir, dan información de cuán alineado se encuentra el momento dipolar de la i -ésima molécula con respecto a la j -ésima. Así g^{110} indica si el momento dipolar de la partícula es paralelo, perpendicular o antiparalelo a los momentos dipolares de sus partículas vecinas. La interpretación de g^{220} mide con la misma probabilidad configuraciones en las que los momentos dipolares son paralelos o antiparalelos. Mientras que g^{112} mide que tan alineados están respecto a su eje de separación intermolecular y también como se encuentran orientados entre sí, también da información de la interacción promedio que sienten un par de dipolos a la distancia r [12]. En las figuras (4.11, 4.12, 4.13) a temperaturas altas tienen un valor casi nulo, lo que se traduce en una fase en la que las orientaciones del momento dipolar de las partículas no tienen una dirección privilegiada a la cual apuntar. En esta fase isotrópica todas las partículas apuntan en todas direcciones con la misma probabilidad. Al decrecer la temperatura del sistema la estructura de las proyecciones comienza a cambiar. Aparecen tres picos, el primero de ellos es dominante (máximo global) y aparece en $r = 1$, esto quiere decir, que la probabilidad de que las partículas se encuentren alineadas unas con otras, es alta. Este resultado se sigue de haber quitado energía cinética al sistema, con lo

cual la energía potencial dominará y las partículas interactuarán más fuerte, formando cúmulos en una configuración cuyo momento dipolar se alineó uno con respecto a otro.

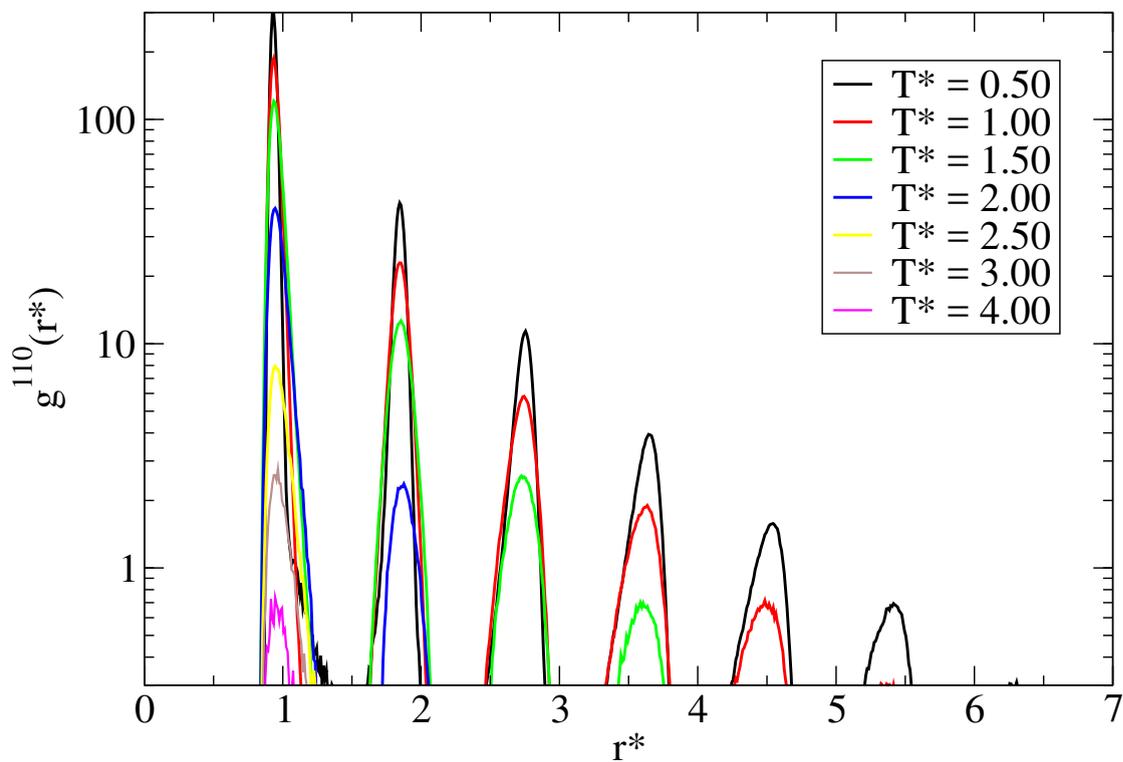


FIGURA 4.11: Proyección $g^{110}(r)$ a diferentes temperaturas. Para temperaturas altas la estructura es casi nula, esto indica que la orientación de las partículas apunta en todas direcciones con la misma probabilidad. A temperaturas bajas crecen tres picos, lo que cuantifican es que el momento dipolar de las partículas se ha orientado en una dirección específica.

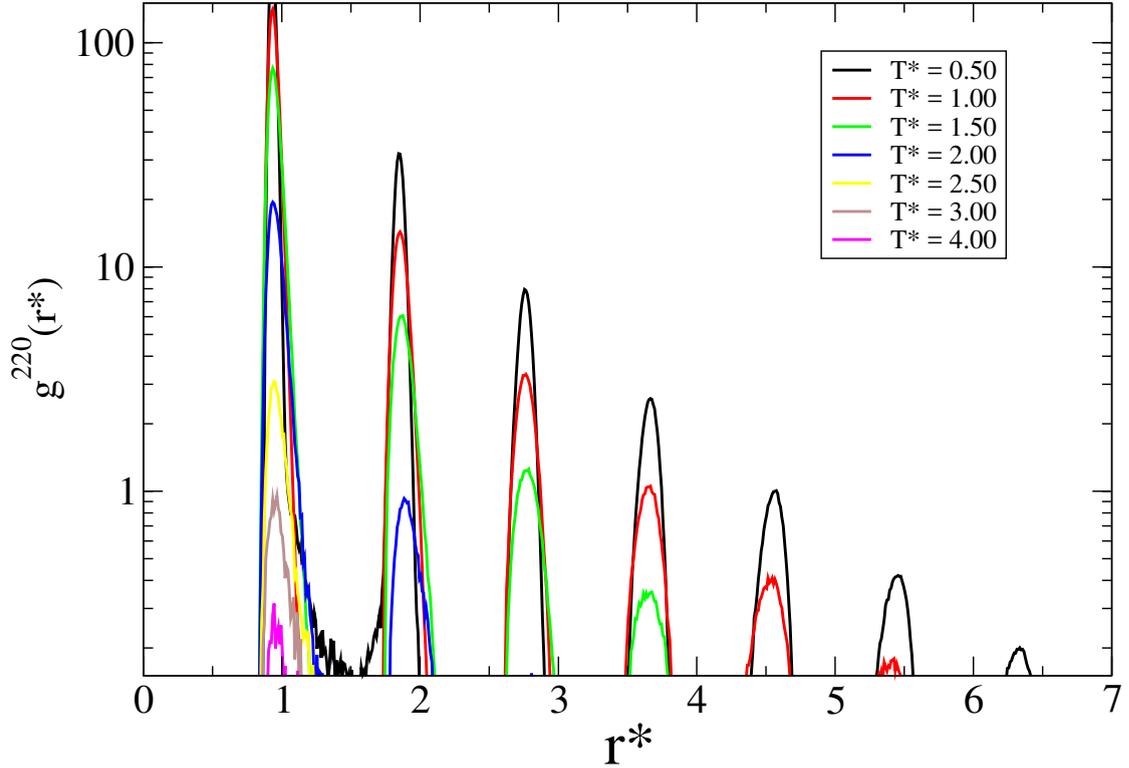


FIGURA 4.12: Proyección $g^{220}(r)$ a diferentes temperaturas. Para temperaturas altas la estructura es casi nula, esto indica que la orientación de las partículas apunta en todas direcciones con la misma probabilidad. A temperaturas bajas crecen tres picos, lo que cuantifican es que el momento dipolar de las partículas se ha orientado en una dirección específica.

La interacción promedio que tiene un par de dipolos separados a una distancia r es medida por la proyección $g^{112}(r)$. La figura (4.13) muestra los resultados obtenidos para dicha proyección con la simulación para las temperaturas $T^* = 9.00, 6.00, 3.00, 2.00, 1.35$. Se puede concluir que, a temperaturas altas la interacción promedio de los dipolos es escasa. En el otro extremo, a temperaturas bajas, comienza a crecer un primer pico a $r^* = 1.0$, e incluso a la temperatura $T^* = 1.35$ se nota un segundo y tercer picos en $r^* \approx 1.80, 2.75$, respectivamente. Este comportamiento muestra que, la interacción es de largo alcance para los dipolos en estas condiciones. Mientras que a temperaturas altas la interacción se vuelve de corto alcance y decae como r^{-7} [27].

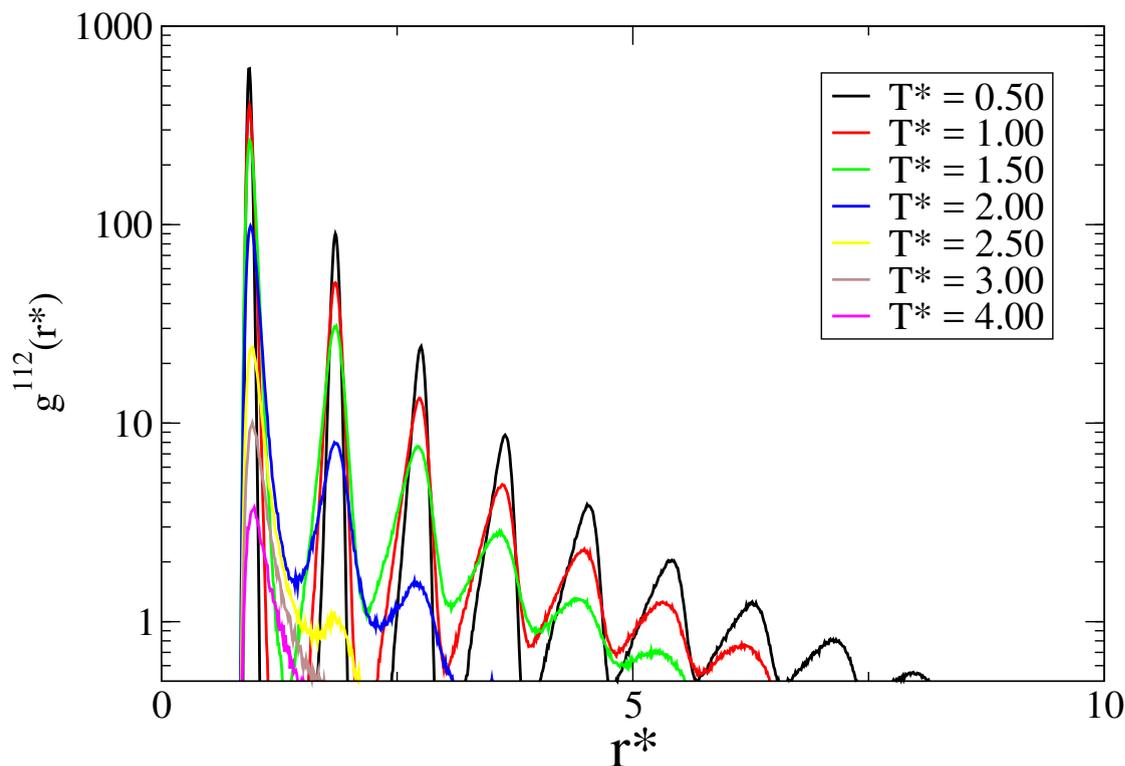


FIGURA 4.13: Proyección $g^{112}(r)$ a diferentes temperaturas. Para temperaturas altas la estructura es casi nula, esto indica que la orientación de las partículas apunta en todas direcciones con la misma probabilidad. A temperaturas bajas crecen tres picos, lo que cuantifican es que el momento dipolar de las partículas se ha orientado en una dirección específica.

Se evaluaron las funciones de correlación para diferentes temperaturas, con la intención de obtener su máximo global (primer pico) como función de la temperatura (vea la figura 4.14), para estudiar su comportamiento. A temperaturas altas los picos no son muy significativos, esto se aprecia en la gráfica, por lo que el sistema carece de la estructura posicional y orientacional, dicho de otro modo, es un gas de partículas. Conforme la temperatura baja el pico comienza a crecer continuamente, hay partículas cercanas unas con otras y alineadas entre sí apuntando a una dirección en particular.

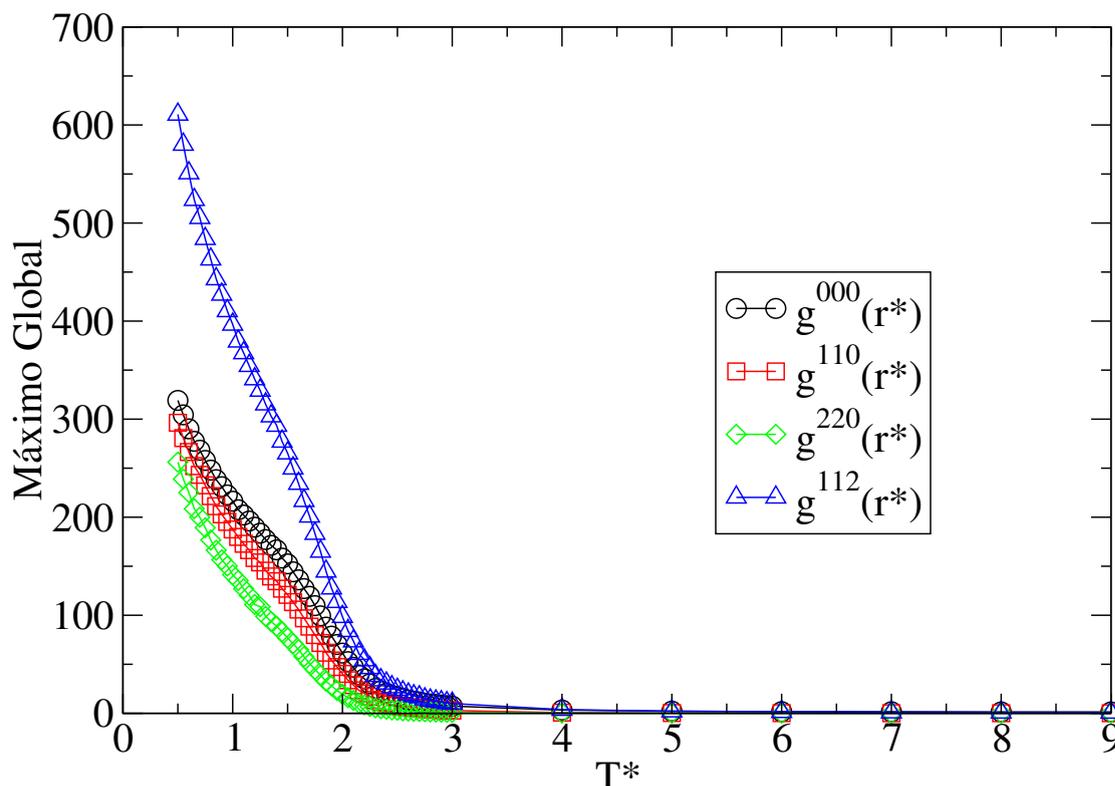


FIGURA 4.14: Pico principal de las funciones de correlación como función de la temperatura. A temperaturas altas es nulo debido a que las partículas están separadas entre sí y apuntando en todas direcciones como un gas. A decremento de temperatura el pico comienza a aumentar con lo que la probabilidad de encontrar partículas cercanas unas con otras y orientadas apuntando hacia una dirección, también ha aumentado.

Se ha encontrado que los dipolos se unen y hay una temperatura de transición en un intervalo de $T^* = 1.5 - 2.0$ como se muestra en la figura (4.15), en la que se muestra que los dipolos están en una situación individual; al bajar la temperatura, las partículas se unen (debido a que se vuelve muy negativa su energía potencial) formando cadenas que son favorecidas energéticamente por la orientación que tienen entre sí; al ir bajando la temperatura, las partículas que se encuentran en los extremos de dichas cadenas (debido a su dinámica y a que muestrean el volumen en el que se encuentran contenidas) se unen y forman anillos. En estas condiciones se observa un dominio de estructuras en forma de anillos, por encima de las partículas encadenadas, que podrían ser las responsables de que no exista coexistencia líquido-vapor [10]. Las imágenes capturadas responden a la temperatura en la que se encuentra la distribución máxima de anillos y cadenas. La temperatura de $T^* = 1.85$ corresponde al máximo de cadenas; mientras que a la temperatura de $T^* = 1.20$ corresponde el máximo en anillos.

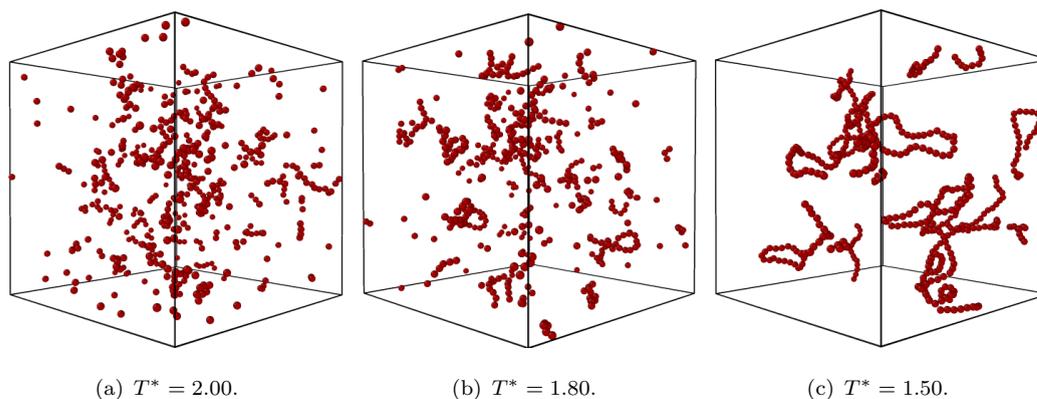


FIGURA 4.15: La estructura de los dipolos se muestra para diferentes temperaturas. Se encuentran partículas dispersas a medida que se disminuye T^* y los dipolos comienzan a formar anillos y cadenas.

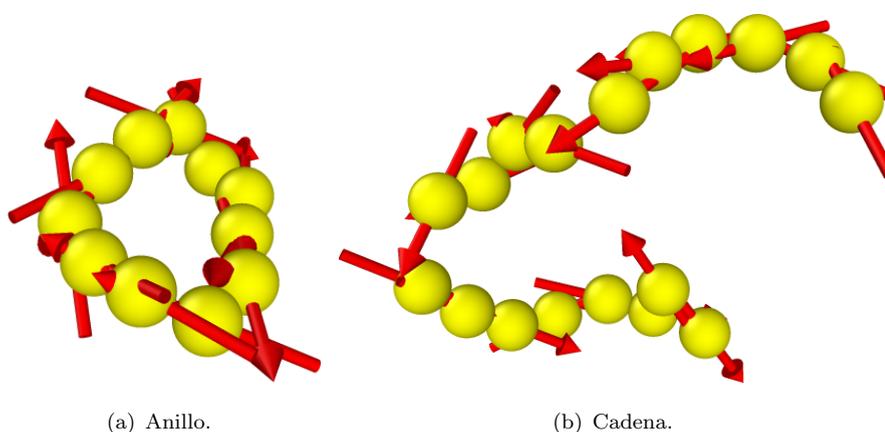


FIGURA 4.16: La estructura de anillo y cadena a $T^* = 1.50$. La flecha roja es una representación del momento dipolar.

La transición líquido-gas es una característica de los fluidos simples. Cuando la temperatura decrece, por debajo de la temperatura crítica, el sistema se separa en dos fases: una de densidad baja y otra de densidad alta. Dando paso a la coexistencia de las fases gaseosa y líquida. La separación de fases es entendida como una consecuencia de la dependencia de temperatura y de la pérdida de entropía debido a la repulsión de la coraza y a la atracción isotrópica de corto alcance, como lo formuló van der Waals en su ecuación de estado. Para los dipolos esto no ocurre, en su lugar hay un defecto inducido debido al fuerte encadenamiento [30].

4.2.8. Propiedad de Transporte: Auto-difusión

Una propiedad interesante de transporte de estos sistemas es el coeficiente de autodifusión que está conectado con el desplazamiento cuadrático medio (DCM), a través de

la relación de Einstein [31]. El desplazamiento cuadrático medio es la correlación de la posición de la i -ésima partícula al tiempo t , $\mathbf{r}_i(t)$ y su posición al tiempo inicial $\mathbf{r}_i(0)$, matemáticamente se relaciona con el coeficiente de difusión D , como sigue

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle}{6t} \quad (4.19)$$

la relación de Einstein (ec. 4.19) asume que, el movimiento al tiempo t y a uno anterior están descorrelacionados. A escalas de tiempo pequeño esto no ocurre y la relación de Einstein no es aplicable.

Se calcula el DCM como función de los pasos en el tiempo de simulación. La figura (4.17) muestra su comportamiento a diferentes isotermas en el intervalo de $T^* = 4.0 - 9.0$, para la densidad $\rho^* = 0.01$. A temperaturas altas difunden más comparadas a temperaturas bajas. En escala logarítmica se notan dos comportamientos lineales con distintas pendientes. El primero tiene una pendiente mayor al segundo; esto quiere decir que a tiempos cortos el coeficiente de difusión no cumple con la ec. (4.19), no hay una relación lineal en el tiempo. Estamos interesados en el régimen de tiempos largos en el que sea válida la ec. (4.19) para el coeficiente de difusión.

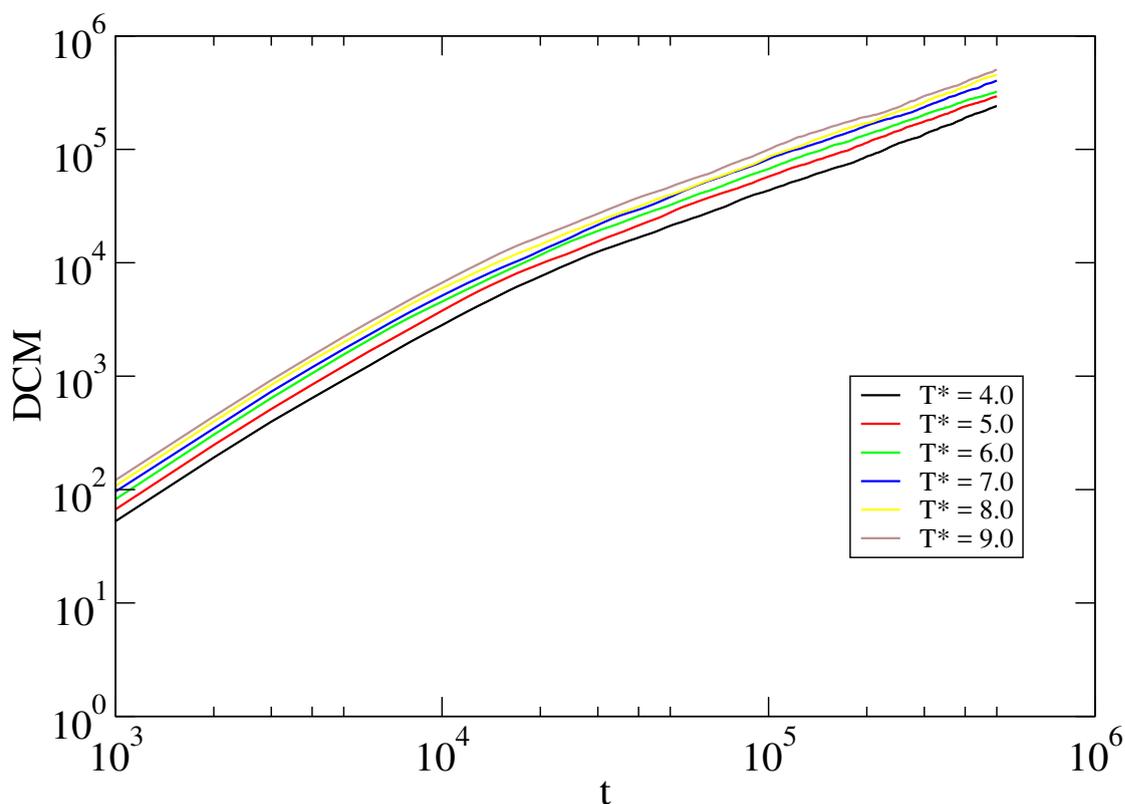


FIGURA 4.17: Desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo para temperaturas altas, a una densidad fija de $\rho^* = 0.01$.

Ahora se observa el efecto que existe si baja la temperatura del sistema (vea figura 4.18). Como indica, el DCM decae también a temperaturas más bajas y en el régimen de tiempos largos para temperaturas de $T^* = 1.00$, $T^* = 0.50$ y $T^* = 0.25$ el DCM presenta oscilaciones lo que se verá reflejado en el comportamiento del coeficiente de difusión.

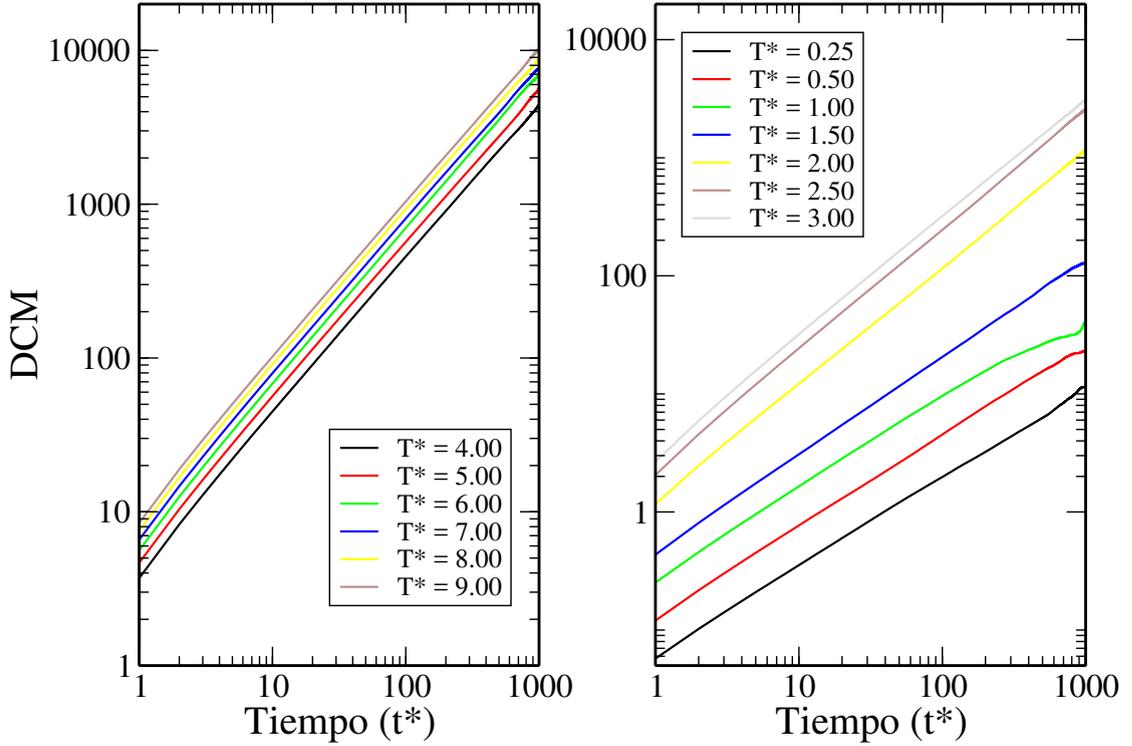


FIGURA 4.18: Desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo para temperaturas bajas con $\rho^* = 0.01$ fija.

El coeficiente de difusión se puede obtener considerando el modelo dado por ec. (4.19), que se linealiza tomando el logaritmo natural a ambos miembros de la expresión, esto es

$$\ln \text{DCM} = \ln 6Dt^n = \ln 6D + n \ln t \quad (4.20)$$

siendo $\text{DCM} = \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle$. A la ec. (4.20) se le identifica con una línea recta escrita como $y = mx + b$, y la correspondencia

$$\begin{aligned} y &= \ln \text{DCM} \\ x &= \ln t \\ m &= n \\ b &= \ln 6D \end{aligned} \quad (4.21)$$

Note que n es el exponente con el que difunden las partículas en el tiempo y el coeficiente de difusión es trivialmente obtenido al evaluar la ordenada al origen del modelo

linealizado.

$$D = \frac{1}{6}e^b. \quad (4.22)$$

Con las ideas expuestas anteriormente, se obtiene el coeficiente de difusión y se estudia como función de la temperatura (figura 4.19). A temperaturas altas las partículas se difunden con más facilidad que a bajas temperaturas. Debido a que la interacción entre las partículas se hace muy fuerte a medida que decrece la temperatura, las correlaciones en posición de las partículas (a diferentes tiempos) son muy pequeñas; entonces, el coeficiente de difusión comienza a disminuir. A temperaturas altas la correlación de la posición (al finalizar la simulación comparada con la posición al tiempo $t = 0$) es grande, lo que significa que las partículas se encontraban difundiéndose más.

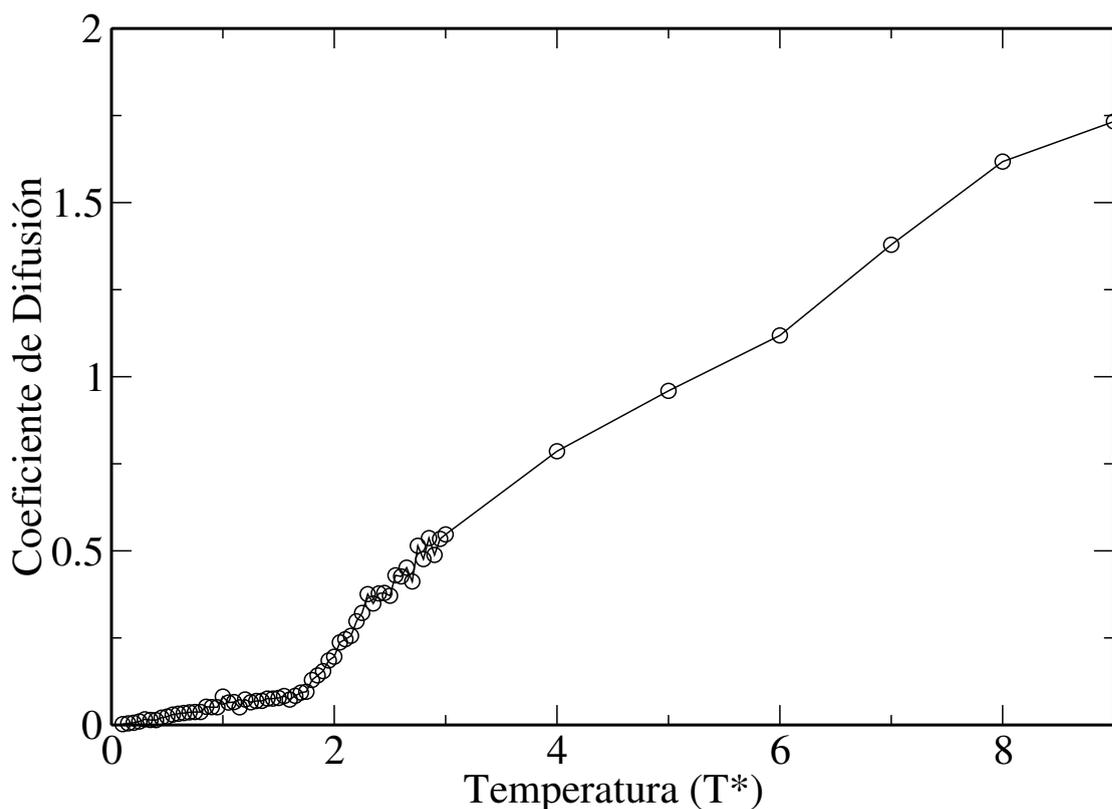


FIGURA 4.19: Coeficiente de difusión como función de la temperatura. Al disminuir T^* , la difusión también decae.

De la pendiente (ec. 4.20) del modelo linealizado, podemos saber con que potencia se comporta en el tiempo el DCM y el coeficiente de difusión. Se monitoreo para diferentes temperaturas y lo que se obtuvo se puede ver en la figura (4.20). Es interesante observar que a temperaturas altas, el exponente es $n = 1$, y la relación entre el DCM y la difusión es lineal en el tiempo. En el otro extremo, si disminuye la temperatura del sistema, el exponente se desvía de la unidad, estableciendo una relación entre el DCM y la Difusión

en el tiempo como t^n con $n < 1$. En este caso, se dice que el proceso es sub-difusivo y parece que es fomentado por el ensamblaje de las partículas.

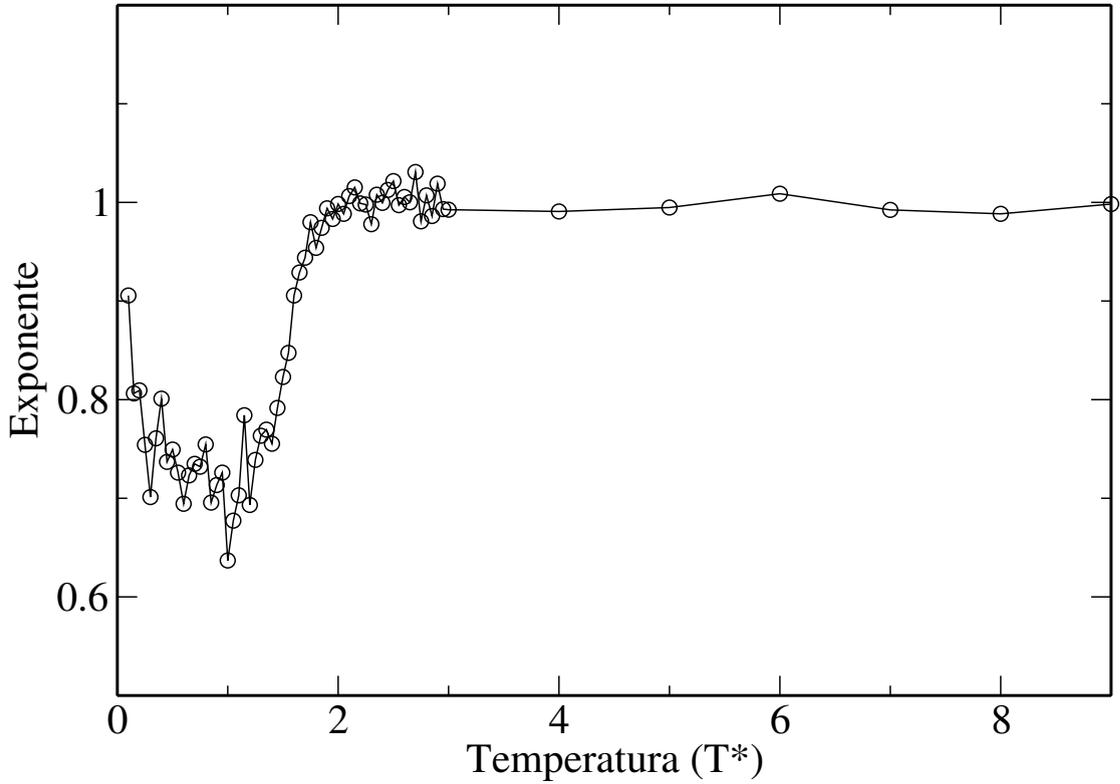


FIGURA 4.20: La pendiente, del ajuste lineal como función de la temperatura, da la relación en el tiempo que sigue el DCM y la difusión del sistema. Hay un intervalo de temperatura en el que la relación va como t^n con $n < 1$. Para los demás valores de T^* , el comportamiento es lineal.

4.3. Susceptibilidad del fluido dipolar debido a sus interacciones directas.

La susceptibilidad mide la respuesta que tienen los fluidos dipolares a orientarse en alguna dirección, debido al campo local producido por los dipolos vecinos. La manera de medir la susceptibilidad χ , en una simulación que cuenta con condiciones a la frontera periódicas [32], está relacionada con la fluctuación de \mathbf{M} como

$$\chi = \frac{4\pi}{3k_B T V} (\langle \mathbf{M}^2 \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^2) \quad (4.23)$$

donde $\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \mathbf{m}_i$ es el momento dipolar microscópico total del sistema. En condiciones isotrópicas del sistema, la cantidad $\langle \mathbf{M} \rangle$ debe anularse ya que en promedio los dipolos no apuntan a una dirección privilegiada.

En las simulaciones realizadas evaluamos la susceptibilidad como función de la temperatura para $\rho^* = 0.01$ (ver figura 4.21). A medida que la temperatura se incrementa la susceptibilidad es muy cercana a cero, porque la probabilidad con la que el momento dipolar de cada partícula, se oriente en alguna dirección es casi nula; por lo tanto, podemos señalar que nos encontramos en una fase isotropa. La susceptibilidad comienza a crecer, si al sistema se le disminuye la temperatura. Se encuentra una relación inversa entre χ y T , hasta que a cierta temperatura $T^* \approx 1.5$, por debajo de ella, se vuelve discontinua la curva y cae la susceptibilidad. Justo en ese régimen condensan los dipolos en anillos y cadenas. La conclusión, es que, en la susceptibilidad se encuentra el comportamiento en el que el sistema cambia de una fase isotropa a una en la que se arregla en cúmulos de partículas.

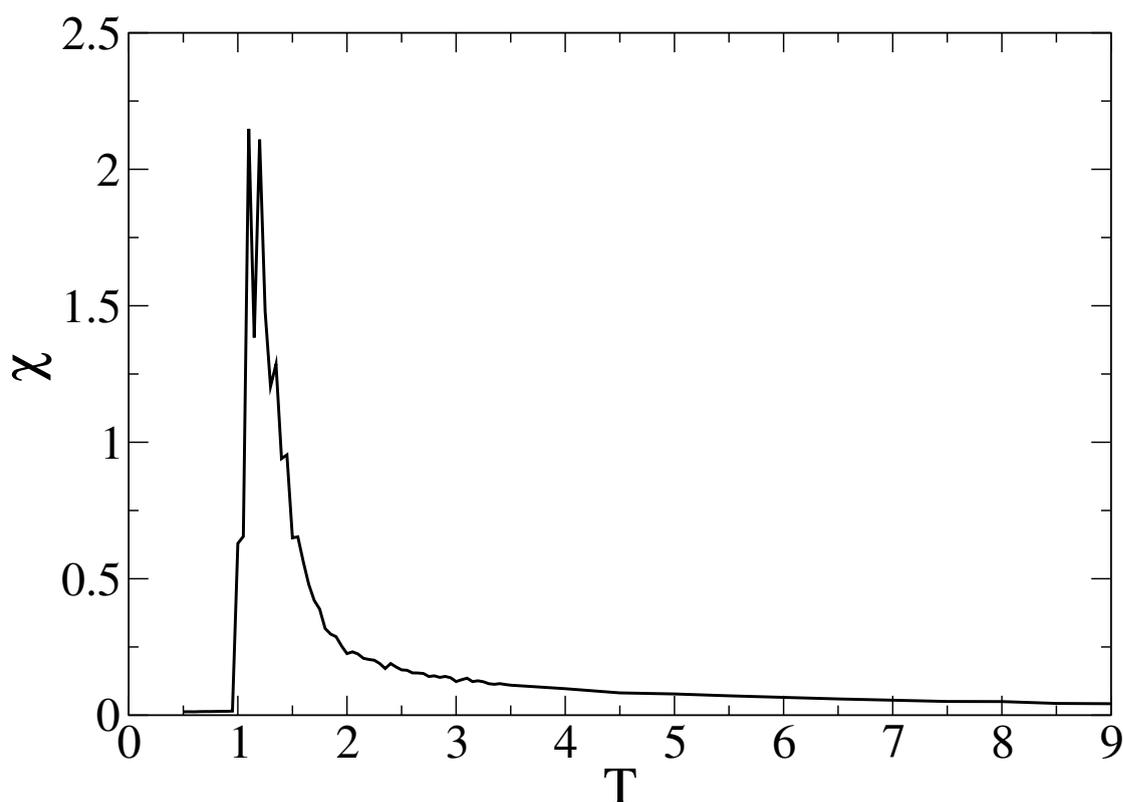


FIGURA 4.21: Susceptibilidad como función de la temperatura a $\rho^* = 0.01$. A temperaturas altas, el sistema se encuentra desordenado, mientras que al descender la temperatura, las partículas se arreglan en anillos y cadenas.

Ahora la susceptibilidad también es medida para diferentes densidades. En este caso, se fija la temperatura a $T^* = 1.35$ y el comportamiento de la susceptibilidad (vea la figura 4.22), parte de valores muy cercanos a cero a densidades bajas; mientras se aumenta ρ^* hasta una densidad de $\rho^* = 0.5$ su comportamiento comienza a crecer de tal manera que a densidades de $\rho^* = 0.6, 0.7, 0.8$ la susceptibilidad vale $\chi \approx 310, 710, 3100$,

respectivamente. Lo que se puede concluir es que, la susceptibilidad aumenta a medida que la densidad del sistema se incrementa.

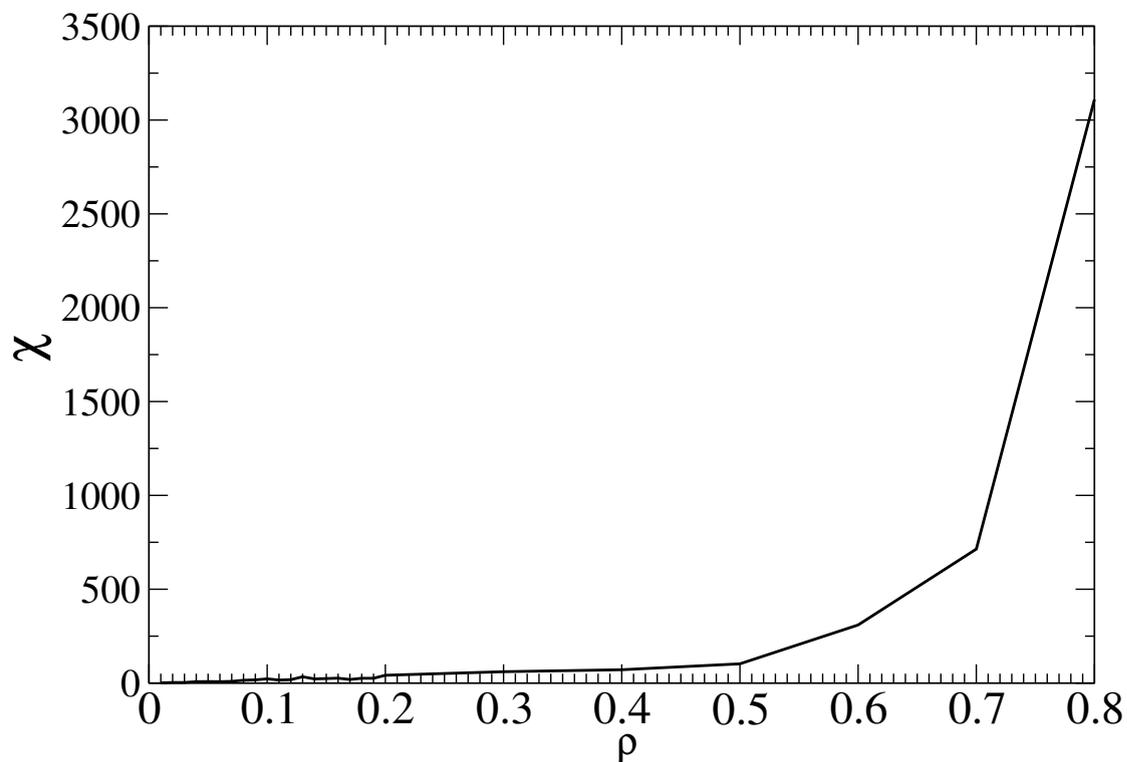


FIGURA 4.22: Susceptibilidad como función de la densidad a $T^* = 1.35$.

La estructura se muestra a continuación

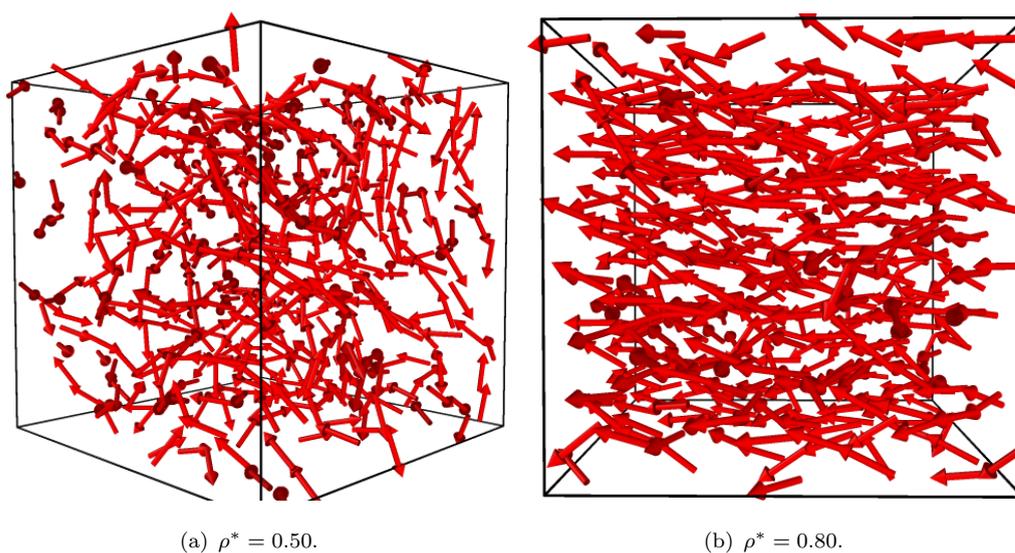


FIGURA 4.23: La estructura de los dipolos se muestra para diferentes densidades. Hay una densidad crítica en la que los dipolos pasan de no estar orientados a estarlos, en una dirección específica.

El experimento anterior se repitió con dos isotermas más. A $T^* = 3.00$ y $T^* = 8.00$, es decir, a temperaturas más altas que la descrita anteriormente. Lo que se observa (vea la figura 4.24), es que a medida que ρ^* aumenta, la susceptibilidad comienza a aumentar, también. Si la temperatura es cada vez mayor existe un efecto en la rapidez de crecimiento de la susceptibilidad. Así a mayor temperatura en el sistema, más lento aumenta la susceptibilidad. En términos físicos, el incremento en la temperatura, aumenta la energía cinética del sistema, traduciéndose en mayores colisiones entre las partículas, lo que hace que constantemente el momento dipolar en los dipolos cambie de orientación y en promedio la cantidad $\langle \mathbf{M} \rangle$ sea cero y la única contribución a la susceptibilidad será el segundo momento $\langle \mathbf{M}^2 \rangle$ en la ec. (4.23). Por otro lado, en el instante que se le quita energía cinética al sistema, bajando su temperatura, además de adicionar densidad, se favorece la interacción entre los dipolos tendiendo a alinearlos a una dirección específica y dando lugar a que ahora $\langle \mathbf{M} \rangle$ sea distinto de cero. La fluctuación en la magnetización del sistema es muy notable.

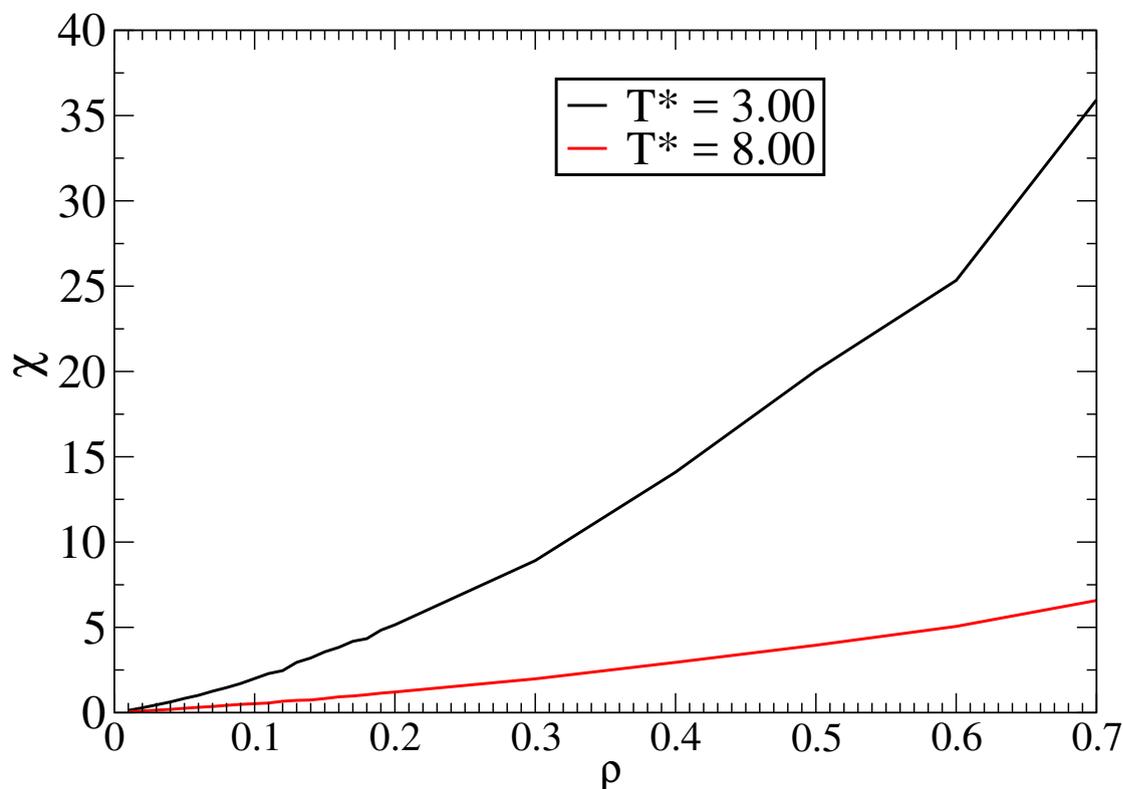


FIGURA 4.24: Susceptibilidad como función de la densidad a $T^* = 3.00$ (línea negra) y $T^* = 8.00$ (línea roja). Si se incrementa la temperatura, la susceptibilidad presenta un crecimiento lento conforme ρ^* crece.

En trabajos se encuentra que las fuertes fluctuaciones en la magnetización (que dan origen un comportamiento divergente en la susceptibilidad a densidades de $\rho^* = 0.7-0.8$) se deben a una transición de fase [3]. A dicha fase encontrada se le llama ferrofluida y

su descripción estructural es la de un líquido en la que los dipolos apuntan a una misma dirección, por esa razón la susceptibilidad aumenta (vea la figura 4.25).

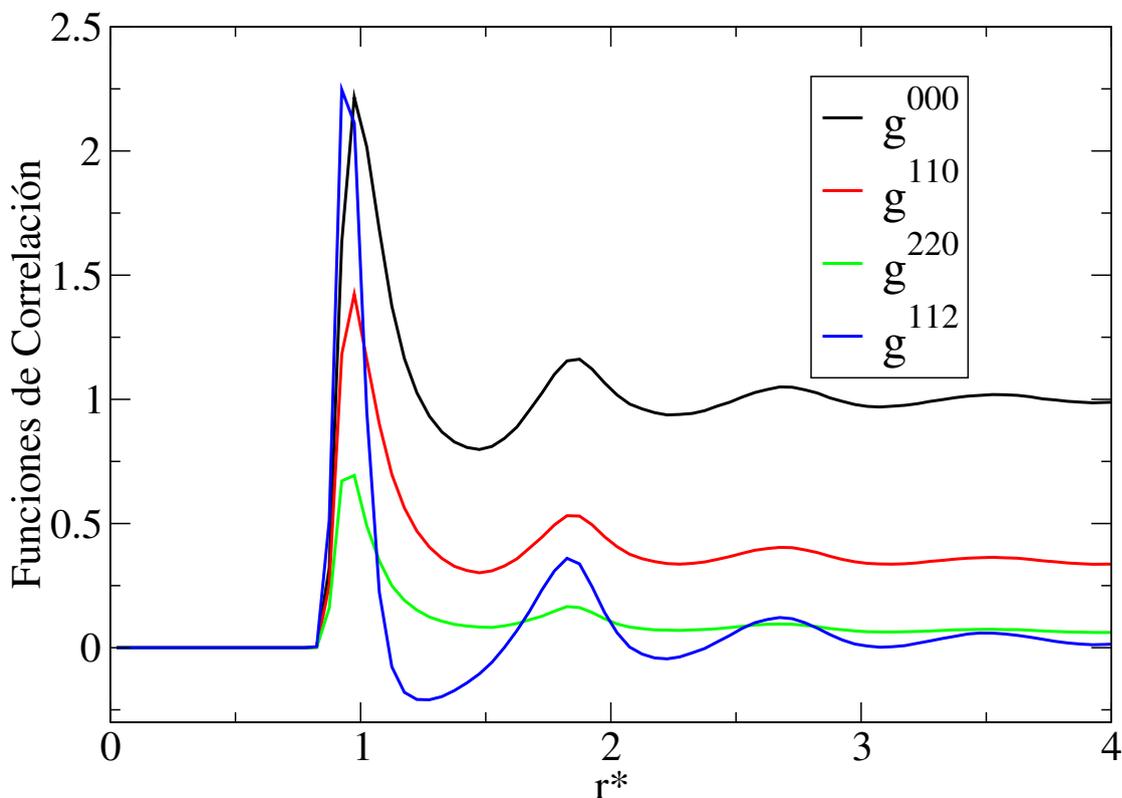


FIGURA 4.25: La estructura y orientación a $\rho^* = 0.8$ y $T^* = 1.35$, quedan descritas por las funciones de correlación. Notar que, la $g(r)$ luce como la de un líquido, y las demás funciones de correlación indican que los dipolos se encuentran alineados entre sí.

4.4. Dipolos en presencia de un campo externo

Otra cuestión de suma interés es estudiar a las partículas con dipolo en presencia de un campo externo. Los sistemas constituidos por un gran número de partículas, en fase de gas o condensada se ven afectados por la presencia de campos electromagnéticos externos. Una gran cantidad de experimentos a la fecha, inciden sobre la muestra en cuestión, luz láser. En termostática, la introducción de estos campos conduce a fenómenos como la superconductividad, ferroelectricidad, por mencionar algunos, que se pueden describir con relaciones termodinámicas generales. Además, el estudio de tales propiedades tiene aplicaciones tecnológicas muy importantes.

En los libros de texto se puede encontrar el cálculo de la susceptibilidad magnética, considerando un sistema magnetizable, como por ejemplo, uno formado por N dipolos magnéticos de momento magnético \mathbf{m}_i bajo la influencia de un campo externo. Y, si se desprecian las posibles interacciones directas entre dipolos y otros grados de libertad, la

energía total de un dipolo es

$$\varepsilon_T = \frac{p^2}{2m} - \mathbf{m} \cdot \mathbf{H} \quad (4.24)$$

con \mathbf{H} el campo externo. Se puede construir la función de partición como

$$z = z_t \cdot z_i \cdot z_m \quad (4.25)$$

donde $z_t = V\Lambda^{-3}$ es la función de partición traslacional, z_i la función de partición de los grados de libertad internos, Λ la longitud de onda térmica de de Broglie y

$$z_m = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{-\beta \mathbf{m} \cdot \mathbf{H}} \sin \theta d\theta d\varphi \quad (4.26)$$

donde θ y φ especifican la orientación de un dipolo en el espacio y $\beta = \frac{1}{k_B T}$. La integración sobre φ arroja un factor de 2π en (4.26), entonces

$$\begin{aligned} z_m &= 2\pi \int_0^\pi e^{-\beta m H \cos \theta} \sin \theta d\theta \\ &= \frac{2\pi}{u} \int_{-u}^u e^{-x} dx \\ &= \frac{2\pi}{u} \sinh u \end{aligned} \quad (4.27)$$

donde se ha hecho el cambio de variable $x = \beta m H \cos \theta$ y $u = \beta m H$. La función de partición está conectada con la magnetización del sistema, M , a través de

$$\begin{aligned} M &= \frac{N}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial H} \ln z_m \right)_{\beta, V} \\ &= \frac{N}{\beta} \left(\frac{\partial u}{\partial H} \right)_{\beta, V} \left(\coth u - \frac{1}{u} \right) \\ &= \frac{N}{\beta} \beta m \left(\coth u - \frac{1}{u} \right) \\ &= Nm \left(\coth u - \frac{1}{u} \right) \end{aligned} \quad (4.28)$$

donde se obtiene que $M = N \langle m \rangle = NmL(u) = Nm \left(\coth u - \frac{1}{u} \right)$. Note el comportamiento de la función de Langevin $L(u)$, esto es

$$L(u) = \begin{cases} \frac{u}{3} + \frac{u^3}{45}, & \text{si } u < 1 \\ 1, & \text{si } u \gg 1 \end{cases} \quad (4.29)$$

Así, la magnetización (para campos débiles o temperaturas altas), se puede aproximar como

$$M \simeq Nm \frac{u}{3} = Nm \frac{\beta m H}{3} = \frac{m^2}{3k_B T} H \quad (4.30)$$

La respuesta del sistema a magnetizarse es proporcional a la intensidad del campo externo aplicado e inversamente proporcional a la temperatura. Esta expresión es conocida como ecuación de Curie válida para sustancias paramagnéticas ideales. Conforme se aumenta el campo la magnetización llega a un valor máximo $M = Nm$, donde el total de dipolos se encuentran orientados en la dirección del campo.

Cabe resaltar que estos resultados no consideran la interacción entre los dipolos, esto es, la magnetización del espécimen se debe a la presencia de un campo externo. El objetivo ahora es incorporar la interacción entre los dipolos al campo aplicado y estudiar qué le ocurre a la magnetización comparada con la teoría de Langevin. La simulación evalúa la orientaciones que tienen los dipolos al aplicar el campo externo; con esa información se calculó la magnetización del sistema. Por otra parte, para empatar los resultados de simulación con la teoría hay que adimensionalizar la ec. (4.28) utilizando las cantidades principales dadas en la tabla (4.1). Entonces comenzamos adimensionando el argumento de la función de Langevin $u = \frac{mH}{k_B T} = m^* H^* / T^*$, donde $H^* = H \sqrt{\sigma^3 / \epsilon_0}$ y también $M_v^* = \frac{M}{V} \sqrt{\sigma^3 / \epsilon_0}$. Así la magnetización de la teoría de Langevin es

$$M_v^* = \rho^* m^* L(u) = \rho^* m^* \left(\coth \frac{m^* H^*}{T^*} - \frac{T^*}{m^* H^*} \right) \quad (4.31)$$

En la figura (4.26) se traza la magnetización obtenida con las simulaciones (línea negra) y la magnetización que viene de la teoría de Langevin ec. (4.31, línea roja). Claramente, teoría y simulación no coinciden. A una temperatura de $T^* = 1.35$ y $\rho^* = 0.01$ con un momento dipolar de $m^* = 3.0$, en este estado termodinámico, la interacción directa entre los dipolos juega un rol muy trascendente como para ser ignorado; en contraparte, a las ideas expuestas por Langevin, en las que se omite la interacción mutúa de los dipolos. En este caso, se muestra que al aplicar el campo externo, el sistema se magnetiza más rápidamente y llega a un estado de saturación a un valor de $H^* = 2.0$, en el que los dipolos apuntan en la dirección del campo aplicado. Por otro lado, en comparación de cuando el sistema no cuenta las interacciones dipolo-dipolo, el sistema no se magnetiza tan rápidamente.

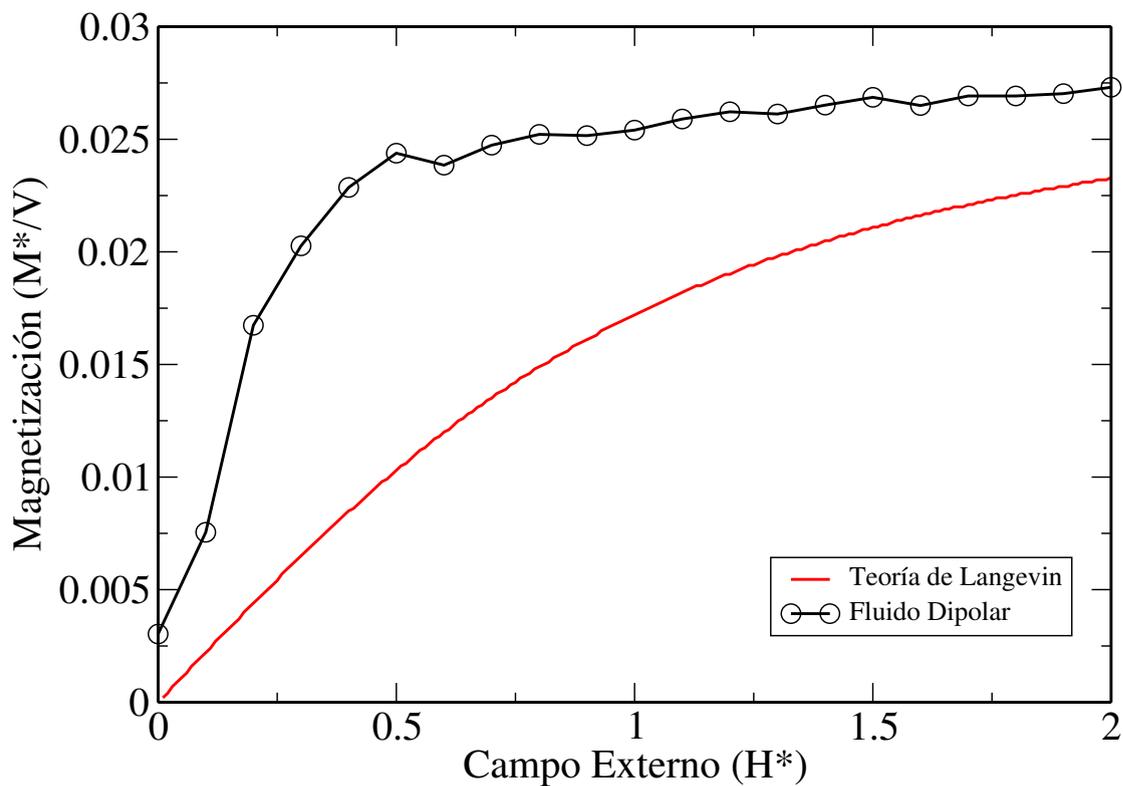


FIGURA 4.26: Curva de magnetización del sistema. Los resultados de simulación (línea negra) se comparan con la teoría de Langevin (línea roja), para la terna de valores $m^* = 3.0$, $\rho^* = 0.01$ y $T^* = 1.35$ fijos.

Al revisar la configuración de los dipolos tal y como se observa en la figura (4.27), la mayoría de dipolos se encuentran orientados en dirección del campo aplicado. La configuración formada está de acuerdo con la más favorable energéticamente, esto es en arreglo de cadenas de dipolos, extendidas a lo largo de la caja de simulación.

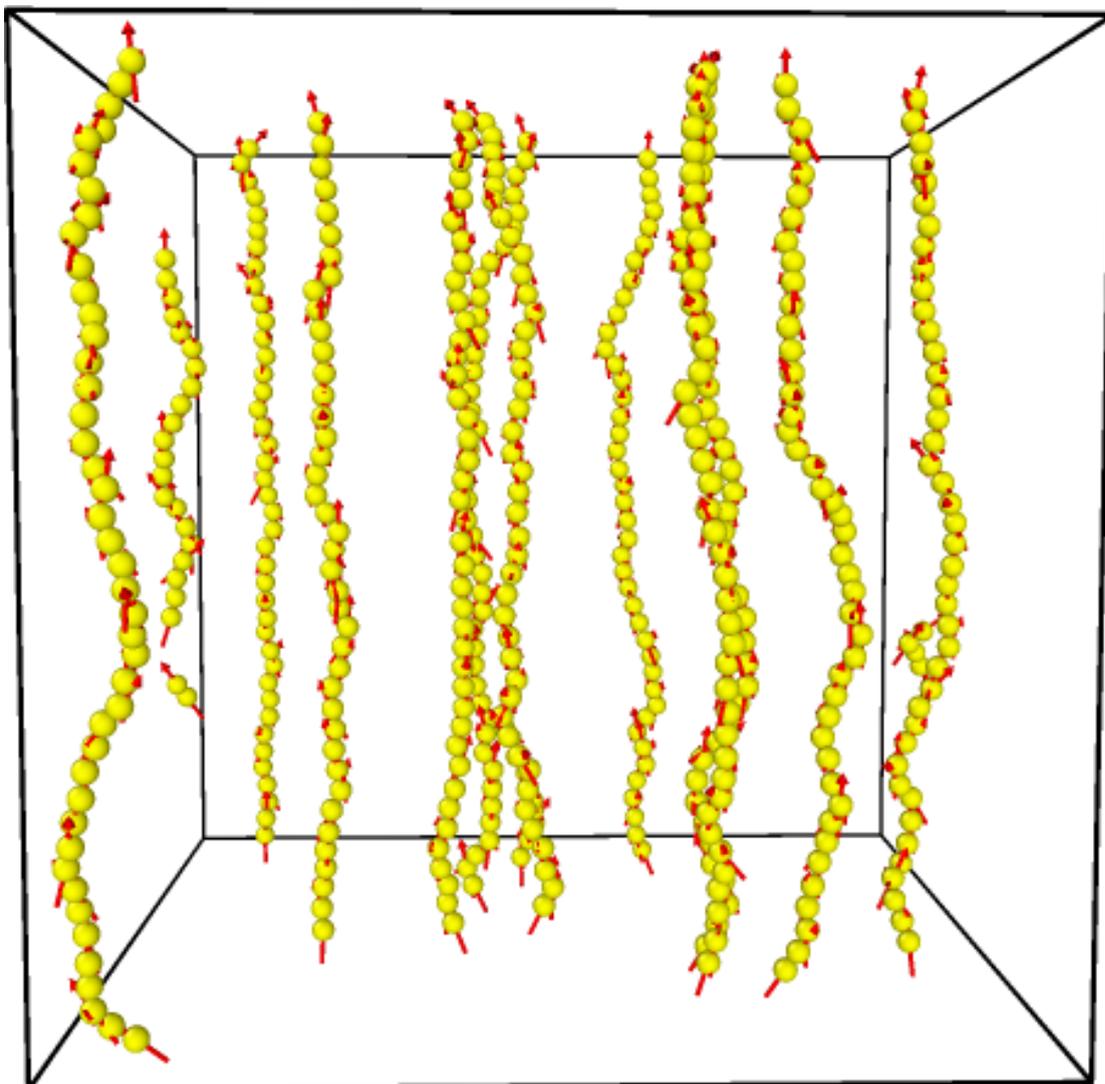


FIGURA 4.27: Partículas con dipolo, orientadas en la dirección del campo aplicado, a $\rho^* = 0.01$ y $T^* = 1.35$ con $H^* = 2.0$.

Pensando en el límite en el que la interacción deja de presentarse, esto es temperaturas altas, para que se asemeje a un gas de dipolos (hipótesis de Langevin), se ejecutaron las simulaciones y se compararon con dicha teoría. El resultado se muestra en la figura (4.28). Se observa que coinciden y además que el sistema no se ha magnetizado completamente; falta incrementar la magnitud del campo externo aplicado, para que llegue al régimen en el que la magnetización se satura.

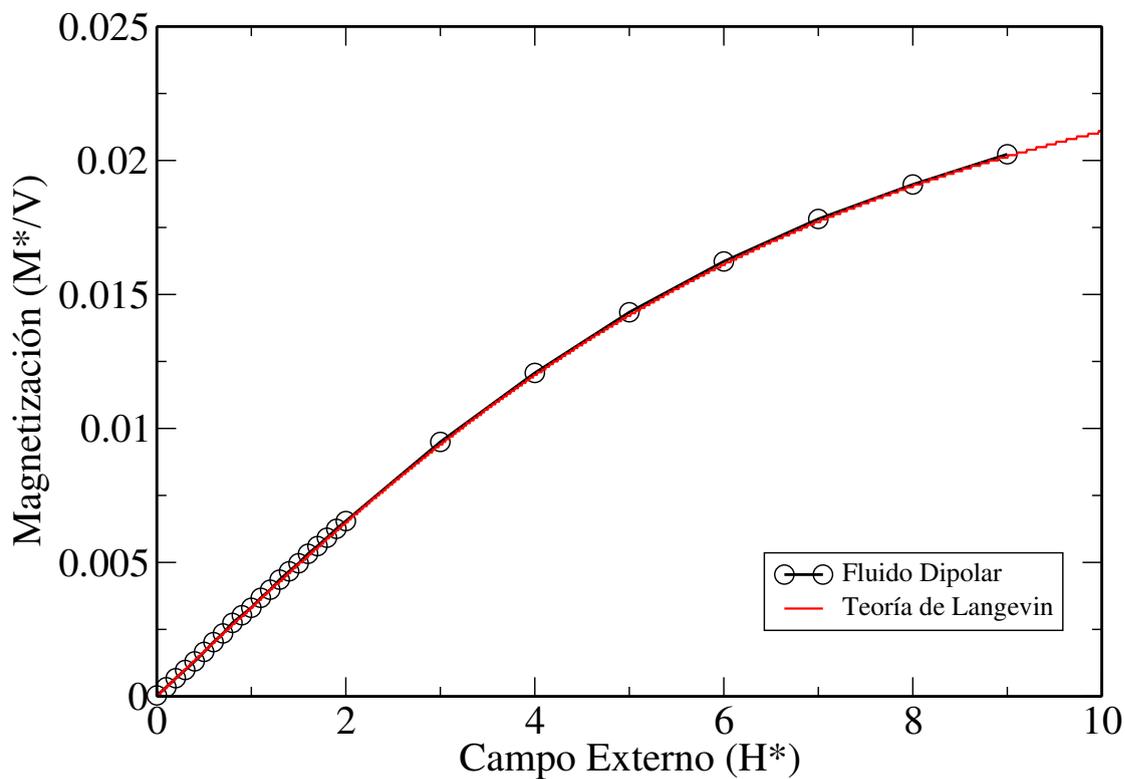


FIGURA 4.28: Curva de magnetización del sistema. Los resultados de simulación (línea roja), se comparan con la teoría de Langevin (línea negra) para la terna de variables $m^* = 3.0$, $\rho^* = 0.01$ y $T^* = 9.00$ fijos. Aquí campo débil es $H^* \ll 3.0$.

Debido a las altas temperaturas el sistema tiene un gran cantidad de energía cinética que le gana a la energía potencial. Esto se refleja en el hecho de que las partículas dipolares no se pueden magnetizar totalmente en dirección del campo aplicado. La figura (4.29) muestra como los dipolos se mantienen como monomeros y además su momento dipolar se encuentra parcialmente orientado en la dirección del campo.

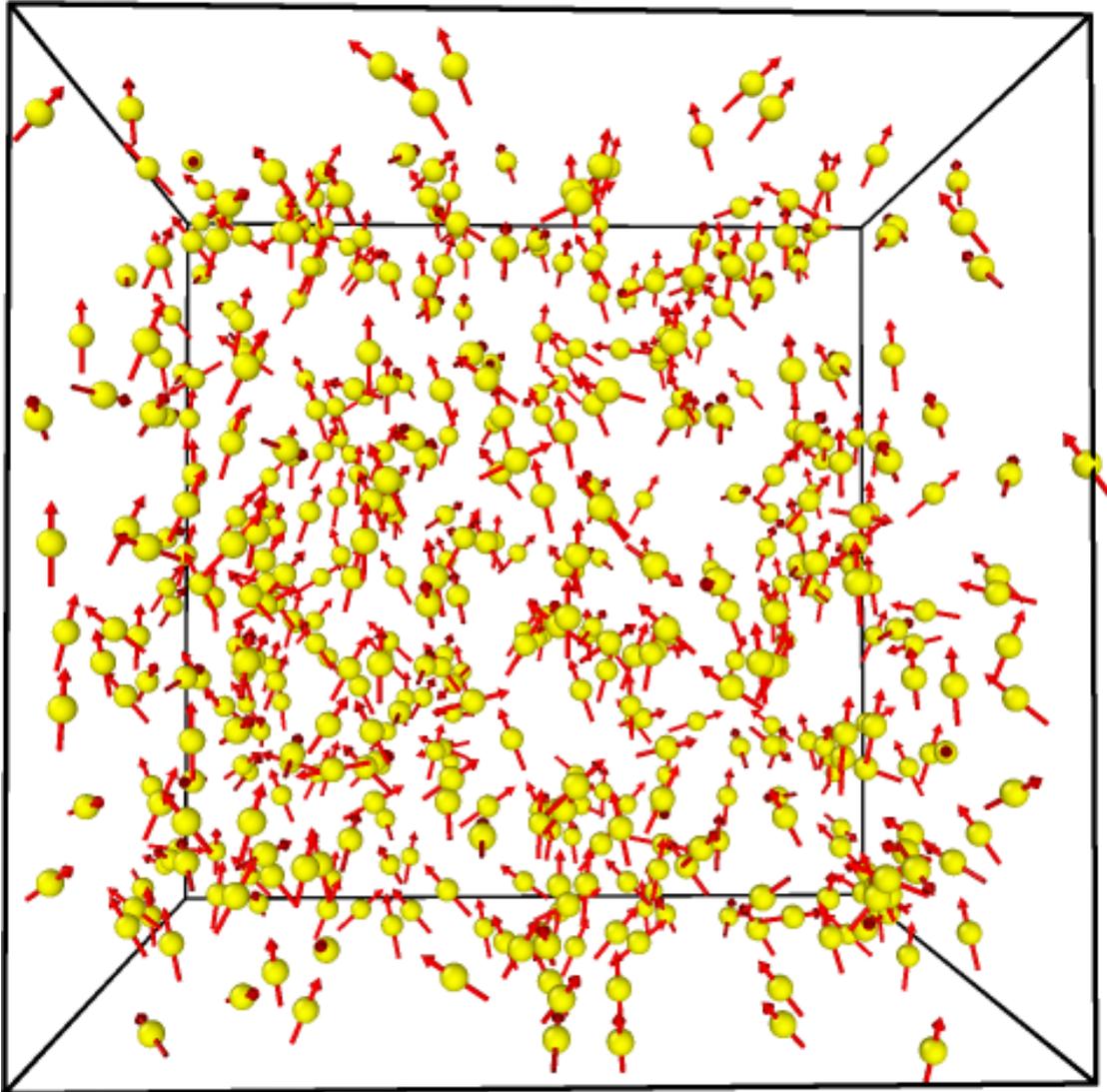


FIGURA 4.29: Se exhibe el fluido dipolar a $\rho^* = 0.01$ y $T^* = 9.00$ con $H^* = 10.0$. La temperatura alta del sistema no permite que los dipolos se orienten en respuesta al campo aplicado.

Finalmente cabe mencionar que el estudio de los dipolos en presencia del campo magnético se realizó monitoreando la susceptibilidad en su versión más general (tensor de susceptibilidad), esto es considerando que el sistema no obedece a una respuesta lineal en el campo aplicado, en la región de bajas temperaturas, donde los dipolos forman anillos y cadenas. En general, la susceptibilidad como tensor es:

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{4\pi}{3k_B T V} [\langle M_\alpha M_\beta \rangle - \langle M_\alpha \rangle \langle M_\beta \rangle] \quad (4.32)$$

con $\alpha, \beta = x, y, z$. El resultado obtenido de evaluar (ec. 4.32), a los valores de $T^* = 1.35$, $\mu^* = 3.00$, $\rho^* = 0.01$, es que los elementos para los cuales $\alpha = \beta$ son los que contribuyen a la susceptibilidad del sistema, mientras que para $\alpha \neq \beta$ son nulos. Así, se concluye que el sistema es isótropo y tiene una respuesta lineal al campo aplicado.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se ha mostrado el comportamiento termodinámico y estructural de fluidos dipolares repulsivos, con interacciones dadas por el potencial **WCA**. La motivación de este trabajo tiene su origen en estudios anteriores realizados con un modelo de esferas duras dipolares (**EDD**), que fue detalladamente estudiado con ecuaciones integrales ([3]) debido a las interacciones de largo alcance típicas de este tipo de fluidos y que quedaron descritas en el capítulo 2. En años anteriores, debido al poco poder de cómputo para implementar las sumas de Ewald en simulaciones moleculares hizo inaccesible el estudio de este tipo de fluidos. Hoy debido al alcance computacional y desarrollo de códigos en paralelo, como el usado en este trabajo **LAMMPS**, permite simular estos fluidos y hacer predicciones del mismo.

Los resultados mas importantes que este tipo de fluidos mostró en el pasado, son la ausencia del equilibrio líquido-vapor, para modelos como **EDD** [2], **ESD** [16] y **WCA** más dipolo [1], a pesar de que en promedio las interacciones dipolares son atractivas. Este no es el caso de fluidos tipo Stockmayer (**SM**) [9], que presenta claramente dos fases en coexistencia. Los siguientes estudios de fluidos dipolares repulsivos intentaron explicar la ausencia del equilibrio líquido-vapor, el cual es debido a que el sistema con preferencia energética a bajas densidades forma un condensado de cadenas, que posteriormente a temperaturas cada vez más bajas, condensa en cadenas que se cierran sobre sí mismas y forman un arreglo de anillos [10], como fue mostrado en la estructura discutida en el capítulo 4. En este mismo capítulo, se muestra un resultado muy conocido en la literatura, sobre la transición espontánea, en densidades altas, a una fase ferro-fluida que se caracteriza porque los dipolos se orientan a una dirección privilegiada, mientras que la función de distribución radial muestra la estructura de un estado líquido; esto se mostró en el pasado al calcular la susceptibilidad del sistema como función de la

temperatura, donde en la temperatura de transición, se obtiene una divergencia de esta cantidad, que mide la respuesta que tiene el sistema a orientarse [3].

Los primeros resultados obtenidos en este trabajo de maestría, son los comportamientos de la presión del fluido dipolar a densidades de $\rho^* = 0.005$ y $\rho^* = 0.01$, como función de la temperatura en el intervalo $T^* = 0.50 - 9.00$. El comportamiento común de la presión de un fluido simple (**LJ**), cumple con una disminución monotónica lineal al bajar la temperatura. Para el caso de **WCA**, se observa una caída brusca de la presión (no lineal con la temperatura), cuando el sistema pasa de un estado isótropo a un arreglo en cadenas y este comportamiento en la presión no se ha reportado. Además se evaluó la energía interna promedio por primera vez, a diferentes temperaturas y a distintas densidades, otro resultado que no ha sido reportado. A partir de la energía promedio se obtuvo la capacidad calorífica a volumen constante como función de la temperatura y para diferentes densidades; en ella se observa un cambio de comportamiento al disminuir la temperatura, justo en la región de transición, lo cual está de acuerdo con el comportamiento de la presión. Finalmente también se presentó el cambio de entropía y de energía libre, como un resultado, también novedoso.

El segundo resultado se da en el estudio cuantitativo de la estructura del fluido dipolar y es sobre la localización de la condensación del fluido en cadenas y anillos como función de la temperatura. Para lograr esto se observó el comportamiento de las funciones de correlación por pares, tanto posicionales como orientacionales, descritas en la sección de estructura en el capítulo 4. En ellas se observa claramente un incremento muy marcado en el primer pico y en los subsecuentes (aunque menores al primero). Estos picos se relacionan con la probabilidad de que una partícula se encuentre muy alejada o muy cercana, con sus partículas vecinas a una distancia r . En cuanto a la orientación, las funciones de correlación también presentan picos; que se interpretan como la probabilidad de que la orientación del momento dipolar de cada partícula se encuentre alineado o no, con respecto a los momentos dipolares de las partículas vecinas a una distancia r . Estos picos se dan porque el sistema sufre una transición de un estado isótropo a la de un arreglo de partículas en cadenas y anillos, conforme la temperatura del sistema disminuye (vea figuras 4.9-4.13). Cuantitativamente, se muestra que la transición se localiza en una temperatura en un rango de 1.5 a 1.86 que corresponde a temperaturas más bajas que en el caso de esferas duras.

Poco estudiado es el comportamiento de fluidos dipolares a densidades intermedias, esto quiere decir $\rho^* = 0.1 - 0.5$, antes de la transición a la fase ferro-fluida. Se hace notar en este trabajo, que a densidades intermedias el fluido pierde su capacidad de formar cadenas. Al ir incrementando la densidad, desde la fase encadenada ocurre que, éstas se hacen más cortas, hasta que se sueltan para tomar la estructura de un líquido.

Además de obtener cantidades estáticas del sistema, fue de interés también preguntar por propiedades de transporte, como la difusión de las partículas como función de la temperatura y la densidad. El resultado obtenido en el comportamiento dinámico via la difusividad muestra que al condensar en cadenas, la difusión del estado cumple con la ley de Fick, pero mostramos que la distribución de desplazamientos es no-gaussiano. Esto se logró, al calcular el comportamiento a bajas densidades de la probabilidad de los desplazamientos como función de la posición de las partículas. El cálculo indica que al cruzar la transición isotropo-cadenas, el coeficiente de difusión no tiene el comportamiento de un fluido **LJ** simple, mostrando la complejidad del fluido dipolar repulsivo. Finalmente, se estudia brevemente, el comportamiento del sistema dipolar en presencia de un campo magnético externo, en el que se incluye el cálculo de la magnetización como función de la densidad y temperatura y comparamos estos resultados con la teoría de un sistema de dipolos (en ausencia de interacción) de Langevin. Como se ha discutido anteriormente, a temperaturas bajas el sistema forma cadenas y la respuesta al campo externo en este estado, es más susceptible, que en el caso descrito por Langevin; entonces el sistema tiene otro comportamiento, diferente al descrito por Langevin, en la magnetización como función del campo aplicado. Esta es la principal característica de la respuesta de los fluidos dipolares repulsivos al campo externo. En contraparte, a temperaturas altas, se vió que la magnetización se describe correctamente por Langevin. En este trabajo de tesis se enfatiza que debido a la falta de las interacciones del tipo van der Waals, se inhibe el equilibrio líquido-vapor favoreciendo una condensación de un fluido que forma cadenas y anillos, que tiene como consecuencia una distribución de desplazamientos que ya no es gaussiana, aunque la difusión quede descrita por la ley de Fick y además se ha encontrado una respuesta al campo externo aplicado, diferente a la que se predice con la teoría de Langevin sobre dipolos no-interactuantes.

Apéndice A

Propiedades termodinámicas obtenidas con simulación

A continuación se muestran los valores obtenidos con las simulaciones de dinámica molecular vía **LAMMPS** en el ensamble **NVT**.

CUADRO A.1: Valores para la presión y su correspondiente error a diferentes temperaturas, para densidad reducida fija $\rho^* = 0.01$.

Temperatura (T^*)	Presión (P^*)
0.5	$0.00014452 \pm 0.000955613$
0.55	$4.59422e - 05 \pm 0.00107909$
0.6	$0.000108245 \pm 0.00108576$
0.65	$0.000122196 \pm 0.00110106$
0.7	$3.5308e - 05 \pm 0.00113651$
0.75	$9.84118e - 05 \pm 0.00115637$
0.8	$0.000147817 \pm 0.00113125$
0.85	$0.000107832 \pm 0.00121205$
0.9	$0.000213276 \pm 0.00120831$
0.95	$0.000340129 \pm 0.00132988$
1.0	0.00013429 ± 0.0013091
1.05	$0.000193764 \pm 0.00135743$
1.1	$0.000215181 \pm 0.00123942$
1.15	$0.000284242 \pm 0.00134031$
1.2	$0.000247447 \pm 0.00148079$
1.25	$0.000249206 \pm 0.00136956$
1.3	$0.00040083 \pm 0.00146811$
1.35	$0.000279236 \pm 0.00147588$

1.4	$0.000379291 \pm 0.0015132$
1.45	$0.000554189 \pm 0.00139626$
1.5	$0.000786362 \pm 0.00154841$
1.55	$0.000866859 \pm 0.00153885$
1.6	$0.00140872 \pm 0.00151496$
1.65	$0.00179935 \pm 0.00140253$
1.7	$0.00233251 \pm 0.00139736$
1.75	$0.00326199 \pm 0.00140678$
1.8	$0.00413424 \pm 0.00133706$
1.85	$0.00497544 \pm 0.00129612$
1.9	$0.00610479 \pm 0.00119296$
1.95	$0.00726477 \pm 0.00113852$
2.0	0.00848309 ± 0.0012243
2.05	$0.00994165 \pm 0.00107247$
2.1	0.0111191 ± 0.00107025
2.2	0.0138232 ± 0.00316639
2.25	$0.0146895 \pm 0.000837093$
2.3	$0.0158148 \pm 0.000825611$
2.35	$0.0168764 \pm 0.000816074$
2.4	$0.0178204 \pm 0.000781857$
2.45	$0.0187753 \pm 0.000781165$
2.5	$0.0195919 \pm 0.000758885$
2.55	0.020442 ± 0.000718369
2.6	$0.0212799 \pm 0.000724013$
2.65	$0.0220263 \pm 0.000692401$
2.7	$0.0227772 \pm 0.000711083$
2.75	$0.0234605 \pm 0.000641544$
2.8	$0.0241633 \pm 0.000619863$
2.85	$0.0248624 \pm 0.000606817$
2.9	$0.0255196 \pm 0.000623189$
2.95	$0.0262451 \pm 0.000612027$
3.0	$0.0268542 \pm 0.000612171$
3.05	$0.0274352 \pm 0.000594569$
3.1	$0.0280899 \pm 0.000585987$
3.15	$0.0287466 \pm 0.000589005$
3.2	$0.0293479 \pm 0.000609103$
3.25	0.0299176 ± 0.00060327
3.3	$0.0305176 \pm 0.000600023$
3.35	0.031161 ± 0.000601768

3.4	$0.0317438 \pm 0.000586258$
3.45	$0.0322672 \pm 0.000601701$
3.5	$0.0328681 \pm 0.000580681$
3.55	0.0334571 ± 0.00058546
3.6	$0.0340061 \pm 0.000564465$
3.65	$0.0345706 \pm 0.000623634$
3.7	$0.0351511 \pm 0.000582316$
3.75	$0.0357087 \pm 0.000590571$
3.8	$0.0362327 \pm 0.000598868$
3.85	$0.0367482 \pm 0.000606554$
3.9	$0.0373308 \pm 0.000577805$
3.95	$0.0379319 \pm 0.000603322$
4.0	0.038495 ± 0.00061166
5.0	$0.0491883 \pm 0.000645316$
6.0	$0.0597136 \pm 0.000741477$
7.0	$0.0700113 \pm 0.000818983$
8.00	0.0803172 ± 0.00097312
9.00	0.0905676 ± 0.00113924
10.0	0.100777 ± 0.00116608

CUADRO A.2: Valores para la energía total, energía potencial y energía cinética del sistema a diferentes temperaturas, para densidad reducida fija $\rho^* = 0.01$.

T^*	$\langle H \rangle$	$\langle U \rangle$	$\langle K \rangle$
0.1	-21.9292	-22.0793	0.150015
0.15	-21.7832	-22.0081	0.224903
0.2	-21.5114	-21.8112	0.299844
0.25	-21.3307	-21.7058	0.375124
0.3	-21.1085	-21.5585	0.449934
0.35	-20.9305	-21.455	0.524516
0.4	-20.712	-21.3125	0.600481
0.45	-20.5161	-21.1908	0.674669
0.5	-20.3258	-21.0747	0.74892
0.55	-20.104	-20.9278	0.823758
0.6	-19.9108	-20.8108	0.90003
0.65	-19.6823	-20.6581	0.975718

0.7	-19.4909	-20.5403	1.04937
0.75	-19.2555	-20.3805	1.12498
0.8	-19.0469	-20.2471	1.20025
0.85	-18.8285	-20.1032	1.2747
0.9	-18.6426	-19.9926	1.35
0.95	-18.3944	-19.8194	1.425
1.0	-18.1729	-19.6713	1.49847
1.05	-17.9449	-19.5197	1.57477
1.1	-17.6879	-19.3368	1.64884
1.15	-17.4685	-19.1929	1.72449
1.2	-17.1795	-18.981	1.80151
1.25	-16.9225	-18.7954	1.87293
1.3	-16.6246	-18.5751	1.95043
1.35	-16.3114	-18.3346	2.02322
1.4	-15.9053	-18.0048	2.09956
1.45	-15.4461	-17.6203	2.1742
1.5	-14.8622	-17.1118	2.24964
1.55	-14.2961	-16.6204	2.32427
1.6	-13.4897	-15.889	2.39926
1.65	-12.6703	-15.1469	2.47651
1.7	-11.7479	-14.2973	2.54943
1.75	-10.6909	-13.3168	2.62585
1.8	-9.51763	-12.2192	2.70152
1.85	-8.39809	-11.1741	2.77606
1.9	-7.25513	-10.106	2.85089
1.95	-6.09116	-9.01375	2.92259
2.0	-5.04259	-8.04328	3.00069
2.05	-3.90853	-6.98252	3.07399
2.1	-2.9968	-6.14843	3.15162
2.15	-2.07045	-5.29552	3.22507
2.2	-1.3986	-4.70047	3.30188
2.25	-0.840736	-4.21326	3.37252
2.3	-0.289534	-3.73815	3.44861
2.35	0.18769	-3.33636	3.52405
2.4	0.60624	-2.99248	3.59871
2.45	0.970759	-2.70455	3.67531
2.5	1.28464	-2.46655	3.75119
2.55	1.5677	-2.2571	3.82479
2.6	1.83141	-2.06808	3.89949

2.65	2.05606	-1.9196	3.97566
2.7	2.28255	-1.76718	4.04973
2.75	2.48114	-1.64047	4.12161
2.8	2.66788	-1.53307	4.20095
2.85	2.83231	-1.44417	4.27648
2.9	2.98866	-1.36354	4.35221
2.95	3.1569	-1.27121	4.42811
3.0	3.2908	-1.21096	4.50176
3.05	3.42186	-1.1493	4.57115
3.1	3.56511	-1.08457	4.64968
3.15	3.68307	-1.04161	4.72467
3.2	3.81242	-0.988723	4.80114
3.25	3.92838	-0.944485	4.87286
3.3	4.04592	-0.902058	4.94797
3.35	4.16007	-0.866996	5.02707
3.4	4.27366	-0.830732	5.10439
3.45	4.36851	-0.805359	5.17387
3.5	4.47997	-0.771254	5.25122
3.55	4.5808	-0.74413	5.32493
3.6	4.68065	-0.720495	5.40114
3.65	4.77903	-0.697405	5.47644
3.7	4.87401	-0.677177	5.55118
3.75	4.97152	-0.652672	5.62419
3.8	5.06465	-0.631582	5.69623
3.85	5.15571	-0.612038	5.76775
3.9	5.24902	-0.596814	5.84583
3.95	5.34401	-0.57942	5.92343
4.0	5.4349	-0.56245	5.99735
5.0	7.1278	-0.367524	7.49533
6.0	8.73084	-0.273974	9.00481
7.0	10.2767	-0.216591	10.4933
8.00	11.8155	-0.179835	11.9953
9.00	13.342	-0.151372	13.4934

Bibliografía

- [1] J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Andersen. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *J. Chem. Phys.* 54, 5237 (1971).
- [2] G. N. Patey and J. P. Valleau. Dipolar hard spheres: A monte carlo study. *J. Chem. Phys.* 61, 534 (1974).
- [3] S. Klapp and F. Forstmann. Phase transitions in dipolar fluids: An integral equation study. *J. Chem. Phys.* 106, 9742 (1997).
- [4] URL <http://lammps.sandia.gov>.
- [5] E. M. Lifshitz and L. D. Landau. *Física Estadística*. Editorial Reverté, S. A., 1997.
- [6] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, 1996.
- [7] M. Schoen and S. H. L. Klapp. *Nanoconfined fluids. Soft matter between two and three dimensions*. Lectures, 2006.
- [8] M. van Leeuwen and B. Smit. What makes a polar liquid a liquid? *Phys. Rev. Lett.* 72, 3686 (1994).
- [9] Jörg Bartke. Computer simulation of the stockmayer fluid. Master's thesis, Bergische Universität Wuppertal, 3 2008.
- [10] L. Rovigatti, J. Russo, and F. Sciortino. Structural properties of the dipolar hard-sphere fluid at low temperatures and densities. *Soft Matter* 8, 6310 (2012).
- [11] K. Van Workum and J. Douglas. Equilibrium polymerization in the stockmayer fluid as a model of supermolecular self-organization. *Phys. Rev. E* 71, 031502 (2005).
- [12] P. H. Fries and G. N. Patey. The rotational invariants used here are defined by eqs. (5) and (36) of this paper. *J. Chem. Phys.* 82, 429 (1985).
- [13] B. Wang, J. Kuo, S. C. Bae, and S. Granick. When brownian diffusion is not gaussian. *Nature Materials* vol. 11, June (2012).

-
- [14] L. García-Colín Scherer. *Introducción a la física estadística*. El Colegio Nacional, México, D.F., 2005.
- [15] R. Chang. *Química*. McGRAW-HILL INTERAMERICANA EDITORES, S. A. de C. V, 2002.
- [16] M. J. Stevens and G. S. Grest. Structure of soft-sphere dipolar fluids. *Physical Review E, Volume 51, Issue 6, June 1995, pp.5962-5975*.
- [17] Rashmi C. Desai and Raymond Kapral. *Dynamics of self-organized and self-assembled structures*. Cambridge University Press, 2009.
- [18] S. Odenbach. *Ferrofluids, Magnetically Controlable Fluids and Their Applications*. Lect. Notes Phys., New York, 2002.
- [19] A. Zangwill. *Modern Electrodynamics*. Cambridge University Press, 2012.
- [20] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and 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. *J. Chem. Phys. 76:637-649 (1982)*.
- [21] D. C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, UK, 2004.
- [22] R. J. Sadus. *Molecular Simulation of Fluids Theory, Algorithms and Object-Orientation*. Elsevier Science B. V., 1999.
- [23] H. Flyvberg and H. G. Petersen. Error estimates on averages of correlated data. *J. Chem. Phys. 91 (1989) 461*.
- [24] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, New York, 1987.
- [25] D. P. Landau and K. Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, 2000.
- [26] E. de Miguel and C. Vega. The global phase diagram of the gay-berne model. *J. Chem. Phys. 117, 6313 (2002)*.
- [27] R. K. Pathria. *Statistical Mechanics*. Elsevier Ltd., 1996.
- [28] D. Wei and G. N. Patey. Ferroelectric liquid-crystal and solid phases formed by strongly interacting dipolar soft spheres. *Phys. Rev. A. 46, 7783 (1992)*.
- [29] A. J. Stone. The description of bimolecular potentials, forces and torques: the s and v function expansions. *Molec. Phys. 36, 241 (1978)*.

-
- [30] T. Tlusty and S. A. Safran. Defect-induced phase separation in dipolar fluids. *Science*, vol. 290, November (2000).
- [31] J. P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Elsevier Ltd., 2013.
- [32] M. Neumann. Dipole moment fluctuation formulas in computer simulations of polar systems. *Molec. Phys.* 50, 841 (1983).