

**ESTUDIO DE MEZCLAS CON  
INTERACCIONES CUADRUPOLES**

Tesis que presenta

**NATALI MARTÍNEZ VARA**

para obtener el grado de  
**MAESTRÍA EN CIENCIAS (FÍSICA)**



Asesor:

**Dr. ENRIQUE DÍAZ HERRERA**

8 de junio de 2009

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

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>I Bases</b>	<b>6</b>
<b>2. Dinámica Molecular</b>	<b>7</b>
2.1. Potencial de Lennard-Jones . . . . .	8
2.2. Resolución numérica de las ecuaciones. . . . .	10
2.3. Algoritmo de Velocity-Verlet . . . . .	12
2.4. Condiciones Iniciales y de Frontera . . . . .	14
2.5. Condiciones iniciales. . . . .	16
2.6. Distribución de Densidad. . . . .	18
2.7. Potencial de corte. . . . .	20
2.8. Magnitudes Termodinámicas. . . . .	21
2.8.1. La Densidad . . . . .	22
2.8.2. Función de Correlación radial . . . . .	22
2.8.3. La Temperatura . . . . .	24
2.8.4. La Presión . . . . .	24
2.8.5. La Tensión Superficial . . . . .	26

2.9. Unidades . . . . .	29
2.10. Ensamble $NTP_{zz}$ . . . . .	31

## II MEZCLAS BINARIAS 33

<b>3. Mezclas de Lennard-Jones</b>	<b>34</b>
3.1. Mezclas binarias asimétricas . . . . .	36
3.2. Modelo molecular . . . . .	37
3.3. Detalles de Simulación . . . . .	38
3.4. Resultados . . . . .	39
3.4.1. Tensión Superficial . . . . .	39
3.4.2. Diagrama $P_z^* vs T^*$ . . . . .	40
3.4.3. Mezcla $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$ y $\epsilon_{BB} = 1.3$ . . . . .	41
3.4.4. Mezcla $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$ y $\epsilon_{BB} = 1.5$ . . . . .	47
3.4.5. Mezcla $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$ y $\epsilon_{BB} = 1.7$ . . . . .	53
3.4.6. Resumen del equilibrio entre fases. . . . .	60
<b>4. MEZCLAS CUADRUPOLAR-NO POLAR</b>	<b>61</b>
4.1. Desarrollo Multipolar . . . . .	61
4.2. Energía Electroestática Promedio. . . . .	66
4.3. Ecuaciones de Movimiento. . . . .	69
4.4. Parametro de orden $Q_z$ . . . . .	69
4.5. Resultados . . . . .	71
4.5.1. Mezcla $Q_{AA}^* = 0.0$ , $Q_{BB}^* = 1.0$ . . . . .	71
4.5.2. Mezcla $Q_{AA}^* = 0.0$ , $Q_{BB}^* = 1.15$ . . . . .	75
4.5.3. Mezcla $Q_{AA}^* = 0.0$ , $Q_{BB}^* = 1.3$ . . . . .	79

4.5.4. Comportamiento Orientacional . . . . .	82
4.5.5. Resumen del equilibrio entre fases . . . . .	84
<b>5. Conclusiones</b>	<b>86</b>

# Índice de figuras

2.1. Caja con condiciones de frontera periódicas. Cuando una molécula sale por un lado, una réplica entra por el lado opuesto. . . . .	15
2.2. Celda unitaria fcc (face center cubic) . . . . .	17
2.3. Distribución total de densidad, Frecuencia ( $F$ ) vs. densidad reducida ( $\rho^*$ ) para una mezcla tipo Lennard-Jones a tres diferentes temperaturas, $N = 4000$ . . . . .	19
2.4. Representación del radio de corte $r_{cut}$ en una caja con condiciones de frontera periódicas. . . . .	20
2.5. Función de distribución radial $g(r)$ . . . . .	23
2.6. Ilustración esquemática del cálculo del promedio de la componente de presión interna $P_{zz}(z)$ . . . . .	25
2.7. Representación de la tensión cerca de la interfase . . . . .	28
3.1. Un típico diagrama de fase de un componente puro en el plano $P$ - $T$ . La línea con puntos muestra el comportamiento anómalo del agua. Los índices “ $cr$ ” y “ $tp$ ” indican el punto crítico y el punto triple. . . . .	35
3.2. Curva de coexistencia líquido-vapor de una sustancia pura en el plano $T$ - $\rho$ . . . . .	35

3.3.	<i>Potencial de LJ <math>\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0</math>, <math>\epsilon_{BB} = 1.3</math>, 1.5 y 1.7 . . . . .</i>	38
3.4.	<i>Tensión interfacial reducida como función de la temperatura reducida de una sola especie. . . . .</i>	40
3.5.	<i>Diagrama fase <math>P_z^*</math> vs <math>T^*</math> para las tres mezclas asimétricas. . . . .</i>	41
3.6.	<i>Perfiles de densidad y distribuciones de densidad parciales para diferentes temperaturas de la mezcla de LJ con parámetros <math>\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0</math> y <math>\epsilon_{BB} = 1.3</math>. . . . .</i>	42
3.7.	<i>Distribuciones de densidad totales para diferentes temperaturas de la mezcla de LJ con parámetros <math>\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0</math> y <math>\epsilon_{BB} = 1.3</math>. . . . .</i>	43
3.8.	<i>Snapshots (<math>\rho^*</math> vs <math>T^*</math>) de la mezcla con parámetros <math>\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0</math> (partículas rojas) y <math>\epsilon_{BB} = 1.3</math> (partículas azules). . . . .</i>	44
3.9.	<i>Diagrama de fase de la mezcla con parámetros <math>\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0</math> y <math>\epsilon_{BB} = 1.3</math>. . . . .</i>	45
3.10.	<i>Función de distribución radial de cada especie para la mezcla con parámetros <math>\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0</math> y <math>\epsilon_{BB} = 1.3</math>. . . . .</i>	46
3.11.	<i>Perfiles de densidad para diferentes temperaturas de la mezcla de LJ con parámetros <math>\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0</math> y <math>\epsilon_{BB} = 1.5</math>. . . . .</i>	47
3.12.	<i>Snapshots (<math>\rho^*</math> vs <math>T^*</math>) de la mezcla con parámetros <math>\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0</math> (partículas rojas) y <math>\epsilon_{BB} = 1.5</math> (partículas azules). . . . .</i>	48
3.13.	<i>Distribución de la densidad parcial, para cada fluido de la mezcla</i>	49
3.14.	<i>Distribuciones de densidad totales para diferentes temperaturas de la mezcla de LJ con parámetros <math>\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0</math> y <math>\epsilon_{BB} = 1.5</math>. . . . .</i>	50

3.15. <i>Temperatura reducida vs densidad reducida parcial para cada una de las especies de la mezcla con parámetros <math>\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0</math> y <math>\epsilon_{BB} = 1.5</math>.</i> . . . . .	51
3.16. <i>Diagrama de fase de la mezcla con parámetros <math>\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0</math> y <math>\epsilon_{BB} = 1.5</math>.</i> . . . . .	52
3.17. <i>Función de distribución radial de cada especie, de la mezcla con parámetros <math>\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0</math> y <math>\epsilon_{BB} = 1.5</math>.</i> . . . . .	53
3.18. <i>Perfiles de densidad para diferentes temperaturas de la mezcla de LJ con parámetros <math>\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0</math> y <math>\epsilon_{BB} = 1.7</math>.</i> . . . . .	54
3.19. <i>Snapshots (<math>\rho^*</math> vs <math>T^*</math>) de la mezcla con parámetros <math>\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0</math> (partículas rojas) y <math>\epsilon_{BB} = 1.7</math> (partículas azules).</i> . . . . .	55
3.20. <i>Distribución de la densidad parcial para cada especie de la mezcla.</i> . . . . .	56
3.21. <i>Distribuciones de densidad totales para diferentes temperaturas de la mezcla de LJ con parámetros <math>\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0</math> y <math>\epsilon_{BB} = 1.7</math></i> . . . . .	57
3.22. <i>Temperatura reducida vs densidad reducida parcial para cada componente de la mezcla con parámetros <math>\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0</math> y <math>\epsilon_{BB} = 1.7</math>.</i> . . . . .	58
3.23. <i>Diagrama de coexistencia para la mezcla con parámetros <math>\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0</math> y <math>\epsilon_{BB} = 1.7</math>.</i> . . . . .	59
3.24. <i>Diagramas de coexistencia para mezclas del tipo Lennard-Jones asimétricas.</i> . . . . .	60
4.1. <i>Representación de partículas con momento dipolar.</i> . . . . .	63

4.2.	<i>Momentos cuadrupolares. (a) momento cuadrupolar positivo (prolado); (b) momento cuadrupolar negativo (oblado).</i> . . . .	64
4.3.	<i>Cuadrupolo lineal.</i> . . . . .	65
4.4.	<i>Energía para diferentes configuraciones cuadrupolares con <math>Q^* = 1.15</math>, donde las flechas indican la dirección del momento cuadrupolar.</i> . . . . .	66
4.5.	<i>Energía para diferentes configuraciones cuadrupolares con <math>Q^* = 1.3</math>, donde las flechas indican la dirección del momento cuadrupolar.</i> . . . . .	67
4.6.	<i>Potencial de Lennard Jones y potencial promedio cuadrupolar.</i> . . . . .	68
4.7.	<i>Perfiles de densidad para diferentes temperaturas de la mezcla cuadrupolar-no polar con parámetros <math>Q_{AA}^* = 0.0</math> y <math>Q_{BB}^* = 1.0</math>.</i> . . . . .	71
4.8.	<i>Distribuciones de densidad totales para diferentes temperaturas de la mezcla cuadrupolar-no polar, con parámetros <math>Q_{AA}^* = 0.0</math> y <math>Q_{BB}^* = 1.0</math>.</i> . . . . .	72
4.9.	<i>Snapshots (<math>\rho^*</math> vs <math>T^*</math>) de la mezcla con parámetros <math>Q_{AA} = 0.0</math> (partículas rosas) y <math>Q_{BB} = 1.0</math> (partículas rojas con verde).</i> . . . . .	73
4.10.	<i>Diagrama de coexistencia para una mezcla cuadrupolar-no polar con parámetros <math>Q_{AA}^* = 0.0</math> y <math>Q_{BB}^* = 1.0</math>.</i> . . . . .	74
4.11.	<i>Perfiles de densidad para diferentes temperaturas de la mezcla cuadrupolar-no polar con parámetros <math>Q_{AA}^* = 0.0</math> y <math>Q_{BB}^* = 1.15</math>.</i> . . . . .	75
4.12.	<i>Distribuciones de densidad totales para diferentes temperaturas de la mezcla cuadrupolar-no polar, con parámetros <math>Q_{AA}^* = 0.0</math> y <math>Q_{BB}^* = 1.15</math>.</i> . . . . .	76
4.13.	<i>Snapshots (<math>\rho^*</math> vs <math>T^*</math>) de la mezcla con parámetros <math>Q_{AA} = 0.0</math> (partículas rosas) y <math>Q_{BB} = 1.15</math> (partículas rojas con verde).</i> . . . . .	77

4.14. Diagrama de coexistencia de la mezcla cuadrupolar-no polar con parámetros $Q_{AA}^* = 0.0$ y $Q_{BB}^* = 1.15$ . . . . .	78
4.15. Perfiles de densidad para diferentes temperaturas de la mezcla cuadrupolar-no polar con parámetros $Q_{AA}^* = 0.0$ y $Q_{BB}^* = 1.3$ .	79
4.16. Distribuciones de densidad totales para diferentes temperatu- ras de la mezcla cuadrupolar-no polar, con parámetros $Q_{AA}^* =$ $0.0$ y $Q_{BB}^* = 1.3$ . . . . .	80
4.17. Snapshots ( $\rho^*$ vs $T^*$ ) de la mezcla con parámetros $Q_{AA} = 0.0$ (partículas rosas) y $Q_{BB} = 1.3$ (partículas rojas con verde). . . . .	81
4.18. Diagrama de coexistencia de la mezcla cuadrupolar-no polar con parámetros $Q_{AA}^* = 0.0$ y $Q_{BB}^* = 1.3$ . . . . .	82
4.19. Perfiles de densidad para dos temperaturas diferentes $\rho^*$ vs $z^*$ (arriba), junto con su parámetro de orden $Q_z$ (abajo). . . . .	83
4.20. Diagramas de coexistencia de mezclas cuadrupolares-no polares.	84

# Capítulo 1

## Introducción

“Panta rei” (παντα ρει), todo fluye. Afirmó el filósofo griego Heráclito en el siglo V a. C. ... y tenía razón. Las nubes, el aire, la sangre, las olas del mar, el humo, son sólo algunos ejemplos de un fluido; pero ¿Qué es un fluido?. Ahora mismo podrías estar bebiéndolo, mezclándolo, sumergido en éste, viajando sobre éste, ¡un fluido!, como genéricamente llamamos a los líquidos y a los gases.

Los líquidos fluyen, aunque pueden ser muy viscosos; pueden ser transparentes o dispersar la luz fuertemente. Los líquidos pueden encontrarse en bulto o en pequeñas gotitas. Estos pueden evaporarse o enfriarse. La vida tal y como la conocemos está sumergida en un entorno líquido y nuestros cuerpos se mantienen con vida gracias a las reacciones químicas entre líquidos. La riqueza y variedad de los fenómenos físicos que ocurren en los líquidos es enorme, por ello la gran importancia científica y tecnológica. Aunque es, la fase líquida, la que más abunda en nuestro planeta, es la menos estudiada y menos comprendida.

¿Qué es un fluido?. Supongamos que tenemos un medio homogéneo, i. e., un material cuya composición y propiedades son las mismas en cada parte que lo forma. Si su carácter es etéreo, terso o escurridizo, el medio no es un sólido. Si queremos mantenerlo entre las manos y escapa, se trata de un fluido. Si el medio es sólido podemos retenerlo y es posible deformarlo hasta cierto límite. Un fluido parece no presentar límite a las deformaciones que podemos imprimirle. Estas ideas que forman parte de nuestra experiencia cotidiana son precisamente las bases para definir a un fluido. Aun así, vemos que la naturaleza se las ingenia para exhibir ejemplos que escurren a nuestras definiciones. “Un fluido es un material que fluye”. Es decir, una sustancia que bajo la acción de una fuerza cortante, por pequeña que ésta sea, se deforma sin límite. Así, el mar bajo la acción del viento, que produce una fuerza cortante sobre su superficie, se deforma sin límite, se mueve continuamente sin lograr frenar al viento por tenue que éste sea: la deformación resultante es la que percibimos como oleaje.

Sin embargo hay sustancias que tienen un comportamiento simultáneo de fluido y sólido, tales como: cristales líquidos, membranas celulares, telarañas, ADN, etc.; para las cuales nuestra definición es inadecuada o insuficiente. Es tal la diversidad de sustancias que la tarea de precisar y completar una definición es inútil.

La sangre, el aire, las lágrimas (85% agua, glucosa, proteínas, sodio, potasio), son mezclas de dos o más componentes. En la naturaleza no es muy común encontrar a los fluidos con una sola componente, he ahí la importancia del estudio de las mezclas y el por qué gran parte de los trabajos teóricos (Termodinámica y Mecánica Estadística) se han enfocado a construir mode-

los sencillos que expliquen el comportamiento de los fluidos.

Hay dos razones principales por las cuales se han hecho una gran cantidad de trabajos teóricos y experimentales sobre las propiedades de mezclas de fluidos:

La primera es que éstas proveen una forma de estudio de las fuerzas físicas que actúan entre dos moléculas de diferentes especies. Ahora hay menos énfasis en tratar de explicar las propiedades de las mezclas solamente a partir del conocimiento de las especies puras. Cada estudio hace que disminuya la idea errónea de que las fuerzas (A-B) entre dos moléculas de especies A y B son siempre determinables de la magnitud de las fuerzas entre (A-A) y (B-B). Si fuera verdad que las fuerzas (A-B) son siempre el “promedio” de las fuerzas (A-A) y (B-B), entonces las propiedades de una mezcla binaria serían predecibles, en principio, de aquellas de las dos componentes puras. Sin embargo, el promedio de la fuerza (A-B) no es universalmente válido. Es cierto que para muchas sustancias simples y para la predicción de algunas propiedades hay promedios convenientes de las fuerzas intermoleculares, pero no es el adecuado para algunas otras [16].

La segunda razón por la cual se estudian las mezclas, es que aparecen nuevos fenómenos los cuales no están presentes en las sustancias puras. Los más interesantes de estos son nuevos tipos de equilibrios de fase, los cuales surgen de los grados de libertad extra que se introducen. Un sistema de una componente y una fase tiene dos grados de libertad, i.e. las dos propiedades intensivas; presión y temperatura, pueden variarse sin causar que aparezca una nueva fase. Tres fases fluidas coexistiendo son comunes en mezclas de fluidos y sus puntos críticos han sido los responsables del interés en éstas

[18].

Un buen número de sistemas reales han sido abordados con éxito por métodos teóricos. Principalmente a partir de la Teoría Termodinámica de Perturbaciones y Ecuaciones Integrales. No obstante, estos tratamientos no proporcionan una descripción completa y detallada de las propiedades micro y macroscópicas del sistema de interés, debido a las limitaciones intrínsecas que tienen. Así, las teorías de perturbaciones apenas suministran información de la estructura microscópica de los fluidos y las teorías de ecuaciones integrales moleculares en el formalismo de Ornstein-Zernike ofrecen una vía alterna para el estudio en detalle de las propiedades de equilibrio, pero las dificultades debidas al proceso de resolución de la ecuación integral en sistemas moleculares, han hecho que sean muy escasos los sistemas para los que este tipo de formalismo se pueda aplicar [15]. La mecánica estadística provee una descripción formal (basada en la función de partición) de un sistema en equilibrio, para una pocas excepciones haciendo algunas aproximaciones y asumiendo sistemas grandes (esencialmente infinitos), pero cuando no hay un formalismo matemático que nos sintetice los resultados cuidadosamente, la simulación computacional hace que nuestra computadora se convierta en un laboratorio virtual en el cual un sistema es estudiado (un experimento numérico).

Es aquí donde surge la necesidad de recurrir a un modelo, que es una representación matemática que nos permite la descripción a nivel microscópico de un determinado sistema macroscópico. En la mayor parte de los casos se asocia a una determinada función de *energía potencial* intermolecular de la que se derivan las fuerzas con las que interactúan las partículas en el fluido.

La introducción de un modelo simplifica el estudio de estos sistemas y el análisis de dicho modelo implica obtener resultados experimentales y predicciones teóricas. Claramente mediante las simulaciones se tiene la virtud de poder probar la calidad de los modelos y se pueden estudiar las propiedades de algunos fluidos complejos.

En el trabajo que vamos a desarrollar ponemos especial énfasis en el estudio de los cambios: de fase líquido-vapor y líquido-líquido, de transición mezclado-desmezclado, de las propiedades termodinámicas, así como los cambios topológicos que sufre la curva de coexistencia líquido-vapor en mezclas binarias no polares y con interacciones cuadrupolares.

En el segundo capítulo de esta tesis presentamos las bases del estudio mediante el método de simulación de Dinámica Molecular de mezclas binarias que interaccionan a través de un potencial del tipo Lennard-Jones. En el tercer capítulo analizamos mezclas asimétricas del tipo Lennard-Jones en las cuales la parte atractiva del potencial de las interacciones (A-A) y (A-B) es más débil que las interacciones (B-B). Y en el último capítulo estudiamos mezclas binarias del tipo cuadrupolar-no polar. Y comparamos los resultados con los de las mezclas no polares.

# Parte I

## Bases

# Capítulo 2

## Dinámica Molecular

La estructura de los líquidos es esencialmente dinámica; las moléculas están en constante movimiento bajo la influencia de las fuerzas intermoleculares. Ya que el promedio del movimiento es difusivo mas que vibracional los líquidos no tenían un tratamiento razonablemente simple, como en el caso de los sólidos cristalinos, pero esta situación cambió con la invención del método de dinámica molecular que permite a los científicos combinar el conocimiento de estructura molecular y las fuerzas entre moléculas con los principios de Dinámica Clásica de Issac Newton para producir un modelo microscópico de un líquido, que permita deducir algunas de las propiedades reales de un fluido.

El uso de las computadoras en esta aproximación es esencial porque el modelo matemático es necesariamente numérico, como una consecuencia de la insolubilidad del problema clásico de muchos cuerpos. Las posiciones y velocidades de las moléculas son calculadas en intervalos discretos en el tiempo (paso en el tiempo) y subsecuentemente analizadas para obtener el compor-

tamiento en bulto (viscosidad).

El método de Dinámica Molecular fue utilizado por Alder and Wainwright en 1959 [7], quienes primero lo aplicaron a un fluido idealizado de “esferas-duras”. Este es un modelo burdo, para las moléculas en un líquido, que revelo un gran trato sobre un fluido a altas densidades y estableció inmediatamente el gran poder de aproximación de la Dinámica Molecular. El método de Dinámica Molecular fue primero aplicado para un modelo realista de un líquido, por Rahman en 1964 [13], quien ejecutó la primera simulación de Dinámica Molecular para el argón líquido. Este trabajo fue extendido por Verlet, Levesque y colaboradores en 1968 [1].

Algunas de las aplicaciones del método de Dinámica Molecular seguidas en los últimos 10 años son: el estudio del agua, sales fundidas, moléculas simples, polímeros, proteínas, cristales líquidos, membranas, superficies, cúmulos, mojado, ADN, galaxias, etc. Desde estos esfuerzos pioneros, el crecimiento versátil de la Dinámica Molecular acoplado con el impresionante crecimiento de las computadoras han hecho de la Dinámica Molecular una herramienta esencial en el entendimiento de los líquidos [20].

## 2.1. Potencial de Lennard-Jones

Es necesario definir las reglas que gobiernen la interacción entre las componentes del sistema.

La función potencial  $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  define una parte de la energía del sistema.

La fuerza, se calcula como

$$m_j \ddot{\mathbf{r}}_j = \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.1)$$

$$= -\nabla_{\mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad i, j = 1, 2, \dots, N \quad (2.2)$$

donde,  $m_j$  y  $\mathbf{f}_j$  son la masa y la fuerza sobre la partícula  $j$ , respectivamente.

Supondremos que la interacción es a pares de partículas, es decir, que la interacción entre una partícula A y otra partícula B es independiente de la posición e incluso existencia de cualquier otra partícula C en el sistema.

En el estudio de gases es razonable suponer que el potencial de interacción es isótropo, de manera que sólo depende de la distancia entre dos partículas, como si se tratase de una fuerza central. Entonces, el potencial de interacción entre dos partículas  $U(\mathbf{r}_{ij})$  es,

$$U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = U(r_{ij}) \quad \text{donde} \quad r_{ij} := |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \quad (2.3)$$

Ya en este punto podríamos estudiar el potencial de esferas duras

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} +\infty & r_{ij} < \sigma \\ 0 & r_{ij} > \sigma \end{cases}$$

donde  $\sigma$  es el diámetro de las partículas. Sin embargo, éste es demasiado simplista (por ejemplo no presenta condensación). Es más realista emplear el potencial de Lennard-Jones, que a diferencia de el de esferas duras sí presenta condensación debido a que no sólo contiene un término de repulsión a cortas distancias, sino que también incluye otro de atracción a largas distancias:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left[ \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right]^{12} - \left[ \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right]^6 \right] \quad (2.4)$$

El término en  $r^{-6}$  constituye el llamado potencial de van der Waals-London. Es una interacción atractiva débil pero de largo alcance, que no necesita considerar el traslape de funciones de onda electrónicas. También recibe el nombre de interacción entre dipolos inducidos.

En cambio, el término en  $r^{-12}$ , que es el que domina las cortas distancias, modeliza la repulsión entre moléculas cuando éstas se aproximan mucho. Su origen físico es el principio de exclusión de Pauli. Cabe mencionar que el exponente 12 fue escogido exclusivamente debido a razones prácticas, ya que así es particularmente fácil realizar cálculos analíticos con la ecuación (2.4). De hecho un comportamiento exponencial habría sido físicamente más adecuado.

La interacción de van der Waals-London es la única responsable de la condensación y cristalización de los gases nobles. Con mayor generalidad, el potencial de Lennard-Jones es un excelente modelo molecular no sólo para gases nobles sino también para algunas moléculas orgánicas.

## 2.2. Resolución numérica de las ecuaciones.

La base de los métodos de dinámica molecular son los esquemas de integración, necesarios para poder integrar las ecuaciones de movimiento de las partículas y seguir sus trayectorias.

Los algoritmos de integración temporal se basan en métodos de diferencias finitas, en los que el tiempo se discretiza de manera que la distancia entre puntos consecutivos adopta un valor fijo  $\delta t$ , llamado *paso del tiempo*. Conociendo las posiciones y algunas de sus derivadas en el instante  $t$  (los

detalles exactos dependen del algoritmo), el esquema de integraciones proporciona las mismas cantidades en un tiempo posterior  $t + \delta t$ . Iterando este procedimiento se puede seguir la evolución del sistema para tiempos largos.

Los contras de estos esquemas, aproximados, son los errores asociados, que son inevitables:

- *Errores de truncamiento*: Se deben a la implementación de un algoritmo numérico para la resolución de un problema analítico. En general se basan en desarrollos de Taylor truncados a cierto orden, de aquí su nombre. Son intrínsecos del algoritmo, y no dependen de la implementación computacional.
- *Errores de redondeo*: Son los debidos a la implementación particular del algoritmo (por ejemplo, el número finito de dígitos usado en la aritmética de las computadoras).

En general, un paso de tiempo muy pequeño reducirá los errores de truncamiento (se aproxima mejor a una variable continua), pero aumentará considerablemente los errores de redondeo (aumentará el número de cálculos). En cambio, un paso de tiempo excesivamente grande disminuirá los errores de redondeo (pocos cálculos) pero aumentará excesivamente los errores de truncamiento (se tendrá en cuenta el estado del sistema en intervalos de tiempo demasiado alejados entre sí como para obtener una correcta evolución). Es por ello que heurísticamente, existe un paso de tiempo intermedio óptimo, en el que la combinación de ambos errores se minimiza, y en el que sería deseable trabajar. Sin embargo, al no existir métodos analíticos que permitan tener un valor “teórico” con el cual comparar los resultados numéricos,

es imposible determinar el paso de tiempo óptimo incluso a posteriori.

### 2.3. Algoritmo de Velocity-Verlet

El algoritmo de Verlet [23] es probablemente el método de integración más empleado en dinámica molecular. Parte del desarrollo de Taylor de tercer orden, de la posición de una partícula, alrededor del tiempo  $t$

$$\mathbf{r}_j(t + \delta t) = \mathbf{r}_j(t) + \mathbf{v}_j(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_j(t)(\delta t)^2 + \mathcal{O}(\delta t)^3 \quad (2.5)$$

donde la aceleración es  $\mathbf{a}_j(t) := \dot{\mathbf{v}}_j(t)$ . Entonces, si se aplica la misma ecuación para el sentido de evolución inverso, se obtiene

$$\mathbf{r}_j(t - \delta t) = \mathbf{r}_j(t) - \mathbf{v}_j(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_j(t)(\delta t)^2 + \mathcal{O}(\delta t)^4 \quad (2.6)$$

Al sumar las ecuaciones (2.5) y (2.6) llegamos a la ecuación fundamental del algoritmo

$$\mathbf{r}_j(t + \delta t) + \mathbf{r}_j(t - \delta t) = 2\mathbf{r}_j(t) + \mathbf{a}_j(t)(\delta t)^2 + \mathcal{O}(\delta t)^4,$$

o bien, substituyendo la aceleración por la fuerza,

$$\mathbf{r}_j(t + \delta t) = 2\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(t - \delta t) + \frac{(\delta t)^2}{m_j}\mathbf{f}_j(t) + \mathcal{O}(\delta t)^4. \quad (2.7)$$

El algoritmo de Verlet es simple de implementar, estable y preciso: su error de truncamiento es de orden  $(\delta t)^4$ . Sin embargo, no genera automáticamente las velocidades. Aunque como acabamos de comprobar no es necesario conocerlas para determinar la trayectoria del sistema, su conocimiento sí es necesario para evaluar otras magnitudes, como la energía cinética  $K$ . Calcular  $K$  es necesario para comprobar la conservación de la energía total  $E = K + U$  en la

integración (es una de las pruebas más importantes de la simulación, para saber si la dinámica molecular está teniendo lugar correctamente). Podríamos obtener un método para calcular la velocidad a posteriori simplemente restando (2.5) y (2.6) :

$$\mathbf{r}_j(t + \delta t) - \mathbf{r}_j(t - \delta t) = 2\mathbf{v}_j(t)\delta t + \mathcal{O}(\delta t)^3$$

de manera que despejando la velocidad se obtiene

$$\mathbf{v}_j(t) = \frac{\mathbf{r}_j(t + \delta t) - \mathbf{r}_j(t - \delta t)}{2\delta t} + \mathcal{O}(\delta t)^2 \quad (2.8)$$

Sin embargo, el error de truncamiento de esta expresión ya no es de orden  $\mathcal{O}(\delta t)^4$  sino sólo orden  $\mathcal{O}(\delta t)^2$ . Para mejorar este detalle, se han desarrollado algunas variantes del algoritmo de Verlet, que generan la misma trayectoria pero difieren en: las variables que se almacenan en la memoria y en los valores de tiempo.

El método implementado en el programa utilizado es el llamado Velocity-Verlet, diseñado para mejorar la integración de las velocidades y consiste en dos evaluaciones de las velocidades (al tiempo  $t - \delta t/2$  y  $t + \delta t/2$ ) y una evaluación de las posiciones utilizando las velocidades a la mitad del paso del tiempo:

$$\mathbf{v}_j\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_j(t) + \frac{\mathbf{f}_j(t)}{2m_j}\delta t + \mathcal{O}(\delta t)^2 \quad (2.9)$$

$$\mathbf{r}_j(t + \delta t) = \mathbf{r}_j(t) + \mathbf{v}_j\left(t + \frac{\delta t}{2}\right)\delta t + \mathcal{O}(\delta t)^3 \quad (2.10)$$

$$\mathbf{v}_j(t + \delta t) = \mathbf{v}_j\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) + \frac{\mathbf{f}_j\left(t + \frac{\delta t}{2}\right)}{2m_j}\delta t + \mathcal{O}(\delta t)^2 \quad (2.11)$$

## 2.4. Condiciones Iniciales y de Frontera

En primer lugar tenemos que fijar las condiciones de frontera, esto es; ¿cuáles son (y cómo se comportan) los límites de nuestro sistema físico? Nótese que hemos de contestar esta pregunta antes de establecer las condiciones iniciales, ya que hemos de saber dónde podemos colocar partículas antes de situarlas en el tiempo inicial.

¿Qué condiciones de frontera podemos establecer? Una posibilidad es considerar que el sistema se halla físicamente limitado por una superficie cerrada y que las partículas originan la presión interna chocando elásticamente contra dicha superficie. Sin embargo, esta situación no sería realista, ya que al ser el número de partículas de la simulación  $N$  mucho menor que en cualquier porción macroscópica de líquido  $N \ll N_A$  ( $N_A$  el número de Avogadro) la relación entre el número de partículas próximas a la superficie y el número total (*superficie/volumen*) sería mucho mayor que en la realidad, haciendo que los efectos de superficie fuesen mucho mayores de los que son en realidad.

Con el propósito de simular fases de bulto es esencial escoger condiciones de frontera que imiten la presencia de un bulto infinito rodeando nuestro sistema modelo de  $N$  partículas y esto se resuelve empleando ***condiciones de frontera periódicas***. Las  $N$  partículas, del sistema que se van a simular, se hallan en una caja de lados  $L_x, L_y$  y  $L_z$ , cuyas réplicas idénticas llenan completamente el espacio mediante simples traslaciones (figura 2.1). Si una de estas partículas se halla en la posición  $r$ , estamos considerando que en realidad representa al conjunto de partículas localizadas en

$$\vec{r} + (n_x \hat{e}_x L_x + n_y \hat{e}_y L_y + n_z \hat{e}_z L_z),$$

con  $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}$  y  $\hat{e}_x, \hat{e}_y, \hat{e}_z$  son los vectores unitarios en las direcciones  $x, y, z$ ; donde hemos realizado la elección de ejes cartesianos de manera que sean perpendiculares a las caras de la caja. Todas las partículas “imagen” se comportan de la misma manera, y en el programa sólo se tiene en cuenta a la representante de ellas.

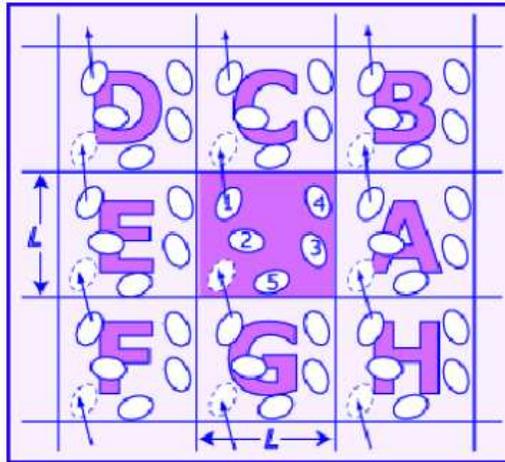


Figura 2.1: Caja con condiciones de frontera periódicas. Cuando una molécula sale por un lado, una réplica entra por el lado opuesto.

El punto clave de la situación es que ahora no se puede considerar que cada partícula interactúe sólo con el resto de las partículas de su celda, sino que también puede interactuar con partículas del resto de las celdas. De esta manera no sólo hemos eliminado virtualmente todos los efectos de superficie de nuestro sistema, sino que la posición de los límites de la celda ya no tiene ningún efecto en su comportamiento.

Aparentemente el número de parejas en interacción aumenta enormemente como consecuencia de las condiciones periódicas de contorno. En la

práctica no es así debido a que los potenciales estudiados suelen ser de corto alcance, de manera que partículas separadas una distancia mayor que el alcance  $R_c$  (“*cut-off*”), no se considera la interacción entre sí. Es aquí donde aparece el llamado ***criterio de mínima imagen***: si el tamaño de la celda se ha escogido convenientemente, entonces  $R_c$  debe ser en todo momento inferior o igual a la mitad de la menor de las dimensiones de la caja de simulación (con dimensiones); así cada partícula puede interaccionar con a lo sumo una partícula de cada una del resto de las familias de partículas presentes en el sistema periódico. De tal manera, basta tener en cuenta estas interacciones, y se puede prescindir del resto de imágenes de las partículas.

Obsérvese que para poder emplear el criterio de mínima imagen la arista de las celdas cúbicas no puede ser arbitrariamente pequeña, ya que entonces una partícula podría interaccionar con varias imágenes de otras partículas. Además, en sistemas con interacciones de largo alcance (como sistemas iónicos) el método deja de ser válido.

## 2.5. Condiciones iniciales.

Una vez descritas las condiciones de contorno, consideramos las condiciones iniciales necesarias para poder empezar a integrar las ecuaciones del movimiento, esto es, las posiciones y las velocidades en un tiempo origen de las partículas que forman el fluido:

- **Posiciones iniciales.** Inicializamos la simulación de una configuración donde las partículas de A y B forman dos cristales contiguos fcc -red cúbica centrada en las caras- (figura 2.2), para evitar aglomeraciones

y zonas vacías. Además se distorsiona la red mediante pequeños desplazamientos. Las partículas también se pueden colocar en: posiciones aleatorias, uniformemente distribuidas, o en algún otro arreglo (bcc), dependiendo en que estemos interesados en simular.

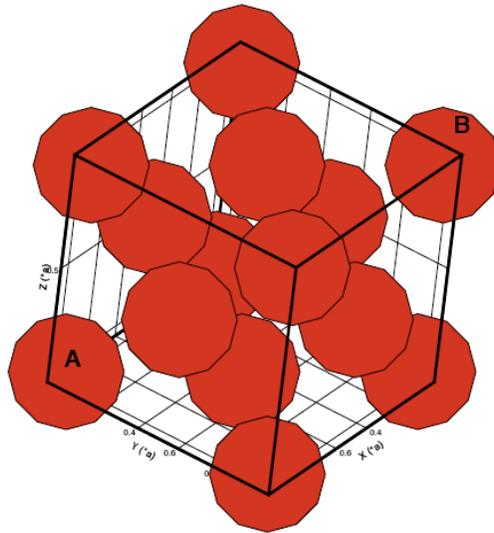


Figura 2.2: *Celda unitaria fcc (face center cubic)*

- Velocidades iniciales.** Las velocidades iniciales se determinan pseudoaleatoriamente y de manera que las diferentes componentes cartesianas presentan una distribución uniforme (Maxwell-Boltzmann) en el intervalo  $[-v_{max}, v_{max}]$  ( $v_{max}$  es un parámetro de la simulación que se puede ajustar con T). Al realizar así los cálculos el sistema puede adquirir un pequeño momento total. Al no haber fuerzas externas sobre las partículas, el sistema del centro de masas es inercial; entonces la descripción física no cambia y los cálculos se simplifican si nos situamos en el sistema de referencia del centro de masas. Para ello restamos a

todas las velocidades la velocidad del centro de masas en el sistema determinado inicialmente:

$$\mathbf{V}_{CM} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{v}_j \left( t_0 - \frac{\delta t}{2} \right) \quad (2.12)$$

$$\mathbf{v}_j \left( t_0 - \frac{\delta t}{2} \right) \longrightarrow \mathbf{v}'_j \left( t_0 - \frac{\delta t}{2} \right) = \mathbf{v}_j \left( t_0 - \frac{\delta t}{2} \right) - \mathbf{V}_{CM} \quad (2.13)$$

La introducción de números pseudoaleatorios y de distorsiones en la red fcc se realiza para evitar que las condiciones iniciales presenten simetrías excesivas, que serían difíciles de encontrar en un fluido real. Además estas simetrías se conservarían en el tiempo, dando lugar a movimientos no o poco reales.

## 2.6. Distribución de Densidad.

Para hacer una estimación más precisa de las densidades de coexistencia líquido-vapor ( $\rho^*_L, \rho^*_V$ ) en el sistema, hacemos uso de la ***distribución de densidad*** del sistema. La distribución (total o parcial) de densidad nos indica las densidades más frecuentes en el sistema, en la figura (2.3) se muestra la distribución de densidad *total* para tres diferentes temperaturas.

En la figura (2.3) se observa que esta distribución presenta dos picos, uno de ellos es a densidades altas (eje de las abcisas) y el otro a densidades bajas, los cuales corresponden a la fase líquida y vapor respectivamente. Un solo pico significa que hemos salido de la coexistencia líquido-vapor. También se puede observar que la altura (eje de las ordenadas) del pico de menor densidad es mayor que la del pico de alta densidad, esto se debe a que en el sistema el

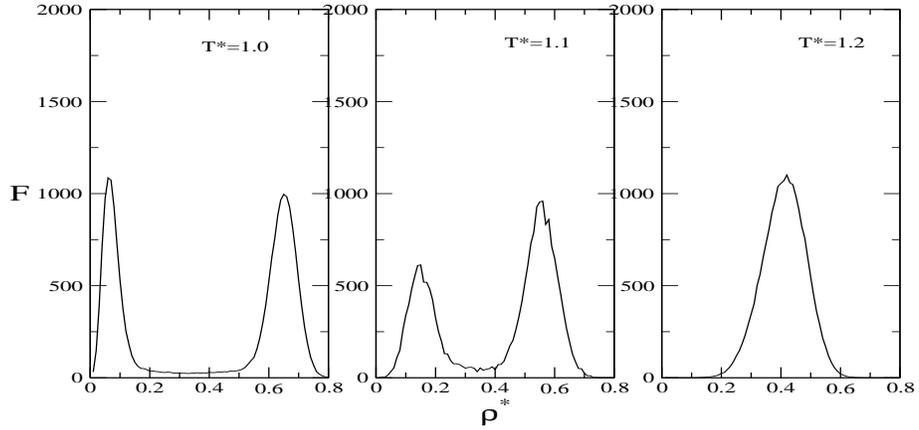


Figura 2.3: *Distribución total de densidad, Frecuencia ( $F$ ) vs. densidad reducida ( $\rho^*$ ) para una mezcla tipo Lennard-Jones a tres diferentes temperaturas,  $N = 4000$*

volumen del vapor es mayor que el volumen del líquido y, por tanto, la fase de vapor ocurre con mayor frecuencia en el sistema [15].

La *distribución parcial de la densidad* es la distribución de la densidad para una sola especie  $\rho^*_A$  (o  $\rho^*_B$  por simetría); esto es, para una de las especies cuando el sistema se encuentra en la *región desmezclada*, la distribución de densidad de una de las especies muestra dos picos; el pico de densidad baja corresponde a la densidad de partículas de A (o B) en la fase de vapor, mientras que el pico de alta densidad corresponde a la fase líquida.

## 2.7. Potencial de corte.

Cuando los potenciales que usamos no son de largo alcance (como los de sistemas iónicos), hacemos un corte a cierta distancia donde las interacciones son prácticamente cero, con el fin de ahorrar tiempo de cómputo.

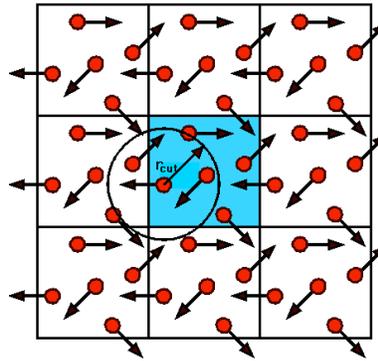


Figura 2.4: Representación del radio de corte  $r_{cut}$  en una caja con condiciones de frontera periódicas.

1. El número de interacciones por crece como  $N^2$ , es decir, para  $N = 1000$  partículas hay  $\frac{N(N-1)}{2} = 500,000$  pares. Realizando un corte luego de  $3\sigma$  (con  $\sigma$  el diámetro de las partículas), se logra reducir el número de pares interactuantes para cada partícula  $\sqrt{N} \approx 30$ , en consecuencia sólo se evaluará la fuerza  $30N = 30,000$  veces, ahorrando tiempo de cómputo.
2. Dado que el tamaño del sistema que se puede simular es finito, al usar condiciones de frontera periódicas y un radio de corte evitamos que la partícula interactúe consigo misma.

El corte simple no es aceptable, ya que la derivada del potencial tiene es necesario un ajuste del potencial,

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} U(r_{ij}) - U(R_c) & r_{ij} \leq R_c = 3\sigma_{AA} \\ 0 & r_{ij} > R_c = 3\sigma_{AA} \end{cases}$$

donde  $U(R_c)$  es el potencial evaluado en el radio de corte  $R_c$  ( $r_{cut}$  en la figura 2.4).

## 2.8. Magnitudes Termodinámicas.

Una amplia gama de propiedades termodinámicas se pueden calcular por medio de las simulaciones computacionales, la comparación con los datos experimentales es una vía importante para cuantificar la precisión de las simulaciones y el modelo del potencial. Las simulaciones moleculares también nos ayudan a predecir propiedades termodinámicas que son muy difíciles o imposibles de obtener en los experimentos. Además nos dan basta información estructural acerca de los cambios conformacionales en las moléculas y las distribuciones moleculares en un sistema.

La medición de las magnitudes macroscópicas en Dinámica Molecular se realiza usualmente mediante la promediación en el tiempo de la propiedad física por toda la trayectoria del sistema. Las propiedades físicas del sistema generalmente son funciones de las coordenadas  $\mathbf{r}$  y las velocidades  $\mathbf{v}$ . El valor instantáneo de cualquier propiedad general del sistema en el instante  $t$  es,

$$A(t) = f(r_1(t), \dots, r_N(t), v_1(t), \dots, v_N(t)) \quad (2.14)$$

y usando los valores instantáneos (ecuación 2.14) obtenemos los valores pro-

medio,

$$\langle A \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t) dt \quad (2.15)$$

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^{N_t} A(t) \quad (2.16)$$

### 2.8.1. La Densidad

En una simulación donde las fases se encuentran en equilibrio, la densidad es una cantidad que distingue las diferentes fases de coexistencia. En el caso especial del líquido-vapor con la interface paralela al plano  $xy$ , podemos evaluar la densidad como una función de  $z$ ,  $\rho(z)$ , esto se logra dividiendo la longitud de la caja en la dirección  $z$  en un número de bins de ancho  $\delta z$ :

$$\rho^*(z) = \frac{N_{z_i} \sigma^3}{L_x \times L_y \times \delta z} \quad (2.17)$$

donde  $\sigma$  es el diámetro de las partículas,  $L_x$  y  $L_y$  son los lados de la caja de simulación en las direcciones  $x$  y  $y$  respectivamente y  $N_{z_i}$  es el número de partículas en el bin cuya posición es  $z_i$ . Este mismo procedimiento se puede realizar para encontrar la densidad en otras direcciones de la caja ( $L_x$  y  $L_y$ ), lo cual es muy útil cuando se tiene una gota en la caja de simulación.

### 2.8.2. Función de Correlación radial

La función de correlación radial  $g(r)$  puede ser definida como, la densidad de probabilidad de encontrar el centro de una partícula a una distancia  $r$  del centro de otra partícula. Para cortas distancias se relaciona con el cómo se empaquetan las partículas. Por ejemplo, considere esferas duras como canicas que no pueden traslaparse, entonces la distancia más corta a la que pueden

estar dos centros es igual a el diámetro de las esferas  $\sigma$ . Así que muchas esferas pueden estar tocando una esfera y formar una capa alrededor de ella. Lejos estas capas son un tanto difusas, entonces para distancias relativamente largas la probabilidad de encontrar dos esferas con una separación dada es esencialmente constante.

La función  $g(r)$  está relacionada con la densidad (para un sistema mas denso hay mas esferas, es decir hay mas probabilidad de encontrar dos de ellas con una distancia dada).

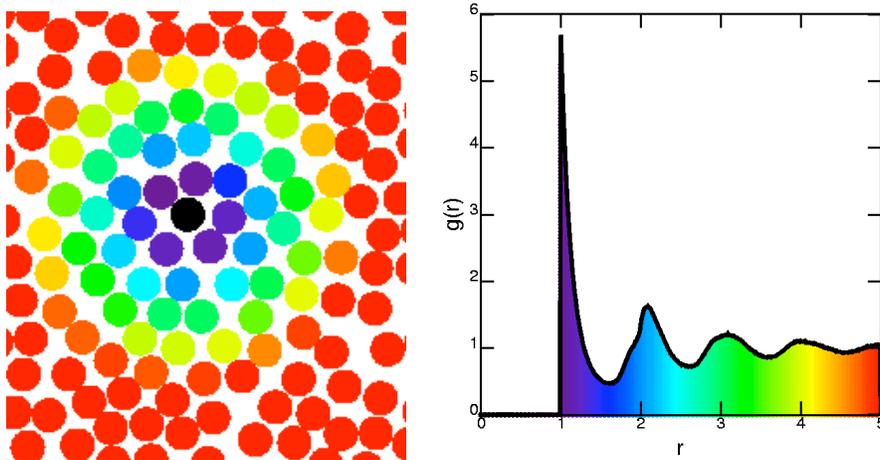


Figura 2.5: *Función de distribución radial  $g(r)$*

Para hacerlo un poco mas claro, la partícula que está destacada en negro en la figura de la izquierda (2.5) está rodeada de partículas coloreadas dependiendo de la distancia con la partícula negra y corresponde con la gráfica  $g(r)$  de la derecha.

¿Cómo calcular  $g(r)$ ?

Dada una configuración (fijado un valor de tiempo), se escoge una partícula de referencia y tomamos el número de partículas  $N(r)$  a una distancia

entre  $r$  y  $r + dr$ , una vez hecho esto dividimos entre el número de partículas  $N_{ref}(r)$  que se tomaron como referencia [2]. Si  $\rho'$  es la densidad de partículas promedio en el cascaron de grosor  $dr$ , tenemos

$$N_{ref}(r) = \rho' \times 4\pi r^2 dr,$$

entonces

$$g(r) \approx \frac{1}{\rho'} \frac{N(r)}{4\pi r^2 dr}$$

Para distancias  $r$  grandes, encontraremos mas partículas sin estructura a una distancia dada, entonces  $g(r) \approx 1$ .

### 2.8.3. La Temperatura

En el ensamble canónico (NVT) el número de partículas  $N$ , el volumen de la caja de simulación  $V$  y la temperatura  $T$  son constantes; ésta última se puede calcular a partir del teorema de equipartición de la energía: cada grado de libertad contribuye con  $\frac{1}{2}k_B T$ . Si existen  $N$  partículas, cada una con tres grados de libertad, entonces la energía cinética es igual a  $\frac{3}{2}Nk_B T$

$$\langle K \rangle = \left\langle \sum_i \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \right\rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad \implies \quad T = \frac{2\langle K \rangle}{3Nk_B} \quad (2.18)$$

### 2.8.4. La Presión

La presión usualmente se calcula en la simulación via el Teorema del Virial de Clausius. El *virial* se define como el valor esperado de la suma de

los productos de las coordenadas de las partículas y las fuerzas actuando en ellas.

En un gas ideal las únicas fuerzas son aquellas interacciones entre el gas y el contenedor. El resultado se puede obtener directamente de  $PV = Nk_B T$ . Las fuerzas entre las partículas en un gas real o un líquido afectan al virial y por tanto a la presión. El virial total para un sistema real es igual a la parte ideal y la contribución debida a las interacciones entre las partículas.

El tensor de presiones se define en terminos de las posiciones de las moléculas y sus velocidades [12],

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left[ \sum_{i=1}^N m_i v_{i\beta} v_{i\alpha} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N f_{ij\beta} r_{ij\alpha} \right] \quad (2.19)$$

con  $\mathbf{P}_{\alpha\beta} = \frac{f_\beta}{A_\alpha}$  y  $\alpha, \beta = x, y, z$ ; (ver figura 2.6).

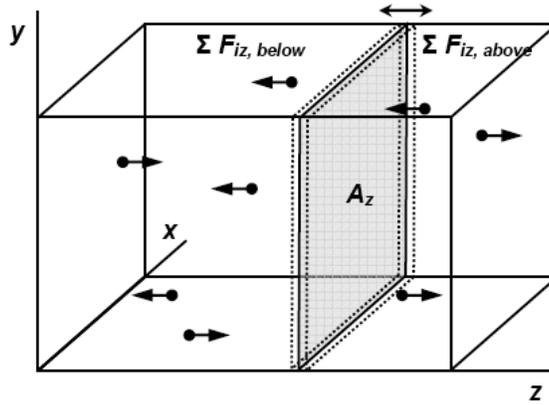


Figura 2.6: Ilustración esquemática del cálculo del promedio de la componente de presión interna  $P_{zz}(z)$ .

Entonces la expresión para la presión es:

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} \quad (2.20)$$

$$= \frac{P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}}{3} \quad (2.21)$$

donde  $V$  es el volumen. Para un sistema homogéneo en una fase, las componentes del tensor de presiones  $P_{xx} = P_{yy} = P_{zz}$  son iguales, pero cuando existe una interface en el sistema las componentes del tensor de presión no son iguales.

### 2.8.5. La Tensión Superficial

La superficie de cualquier líquido se comporta como si sobre éste existiera una membrana a tensión, a este fenómeno se le conoce como ***tensión superficial***. La tensión superficial de un líquido está asociada a la cantidad de energía necesaria para aumentar su superficie por unidad de área.

R. H. Fowler introdujo la aproximación de una superficie matemática para la discontinuidad de la densidad entre las dos fases [4]. Despreciando la densidad del vapor y calculando el trabajo realizado cuando la fase líquida se descompone en dos mitades semiinfinitas por un proceso isotérmico y obtuvo la siguiente expresión:

$$\gamma = \frac{\pi}{8} \rho_l^2 \int_0^{\infty} r^4 \frac{dU(r)}{dr} g(r) \delta r \quad (2.22)$$

donde  $\rho_l$  es la densidad del líquido,  $g(r)$  es la función de distribución radial y  $U(r)$  es el potencial de interacción. A bajas temperaturas la aproximación de la discontinuidad de la densidad se puede justificar, pero eso introduce un

gran error cerca del punto crítico. El primer intento para expresar la tensión superficial en términos del potencial intermolecular y funciones de distribución molecular cerca de las capas de transición lo realizaron John G. Kirkwood and Frank P. Buff [9]. Calcularon el tensor de esfuerzos en las regiones cerca de las capas de transición y obtuvieron la expresión para los esfuerzos principales  $P_T$  y  $P_N$  (ver figura 2.7).

De acuerdo con su teoría, expresan  $P_N$  de la forma

$$P_N = k_B T \rho_{\alpha,\beta}^{(1)}(\mathbf{r}) - \frac{1}{6} \int r_{12} \frac{dU}{dr_{12}} \rho_{\alpha,\beta}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{12}) dv_{12} \quad (2.23)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son las fases del fluido,  $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$  especifica el número promedio de moléculas  $\rho^{(1)} dv$  en un elemento de volumen  $dv$  en un punto  $\mathbf{r}$  en el fluido. La densidad por pares  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{12})$  especifica el número promedio de pares de moléculas  $\rho^{(2)} dv_1 dv_2$  donde una de las cuales se encuentra en el elemento de volumen  $dv$  en el punto  $\mathbf{r}_1$  y la otra en el elemento  $dv_{12}$  en el punto  $\mathbf{r}_{12}$  en el espacio de configuración relativo al par. La función de correlación par  $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{12})$  está definida por la relación,

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{12}) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{12}) \quad (2.24)$$

Las componentes de la tensión tangencial son calculadas de la suma del transporte de momento y la fuerza transmitida a través de una rebanada de longitud  $l$  perpendicular a la capa de transición. Kirkwood y Buff expresaron esta tensión  $\Sigma_x$  en términos de las fuerzas intermoleculares y de la función de distribución por pares

$$\Sigma_x = - \int_{-l/2}^{l/2} P_T(z) \delta z \quad (2.25)$$

donde,

$$P_T = k_B T \rho^{(1)}(z) - \frac{1}{2} \int \frac{x_{12}^2}{r_{12}} \frac{dV}{dr_{12}} \rho^{(2)}(z, \mathbf{r}_{12}) dv_{12} \quad (2.26)$$

La tensión actuando en la dirección a través de una rebanada de longitud  $l$  perpendicular al plano interfacial, tendría el valor  $-Pl$  resultando de la presión normal uniforme  $P_N$  actuando en ambas fases  $\alpha$  y  $\beta$ , sí no hay una contribución interfacial. La tensión  $\gamma$  en exceso de la contribución  $-Pl$  como un resultado de la presión normal uniforme, actuando a través de la rebanada es, de acuerdo a la definición matemática

$$\gamma = \Sigma_x + \int_{-l/2}^{l/2} P_T(z) \delta z = \Sigma_x + Pl \quad (2.27)$$

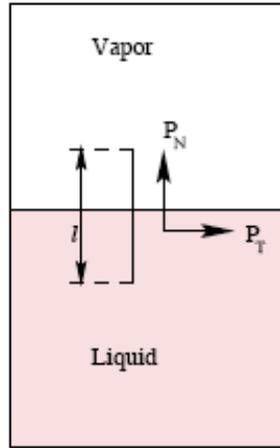


Figura 2.7: Representación de la tensión cerca de la interfase

Sustituyendo la ecuación (2.25) en la ecuación (2.27) y en el límite cuando  $l \rightarrow \infty$  se obtiene la expresión para la tensión superficial,

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} [P_N - P_T(z)] \delta z \quad (2.28)$$

Por tanto, tenemos que la tensión superficial se expresa de la forma

$$\gamma = \int_{fase1}^{fase2} [P_N(z) - P_T(z)] \delta z \quad (2.29)$$

donde para una interface perpendicular al eje  $z$ , las componentes tangencial y normal de la presión se definen como

$$P_N = P_{zz}(z) \quad (2.30)$$

$$P_T = \frac{1}{2} [P_{xx}(z) + P_{yy}(z)] \quad (2.31)$$

## 2.9. Unidades

En las simulaciones es muy conveniente expresar las cantidades tales como: temperatura, densidad, presión, etc., en unidades reducidas, ver cuadro (2.1). Esto quiere decir que escogemos una unidad conveniente de energía, longitud y masa y entonces expresamos todas las otras cantidades en términos de estas unidades básicas. Por tanto, hemos de especificar cuáles son los factores de conversión a unidades dimensionales de las diferentes magnitudes físicas:

1. *Longitud*: La unidad natural de longitud es el parámetro  $\sigma$  del potencial de Lennard-Jones. En el caso del argón  $Ar$  toma el valor de  $\sigma_{Ar} \simeq 3.40\text{\AA}$ . Entonces  $r^* = r/\sigma_{AA}$
2. *Energía*: La unidad natural de energía es el parámetro  $\epsilon$  del potencial de Lennard-Jones. En el caso del  $Ar$  toma el valor de  $\epsilon_{Ar} \simeq 10.2578meV$ .
3. *Masa*: La unidad natural de masa es la masa  $m$  de las partículas. En el caso del  $Ar$  se trata de su masa atómica,  $m_{Ar} = 39.948uma = 6.63352 \times 10^{-23}g$ .

4. *Temperatura*: La unidad de temperatura se construye a partir de las anteriores y de constantes universales.  $T^* = k_B T / \epsilon_{AA}$ , que en nuestro caso toma el valor  $T_{Ar}^* \simeq 119.8K$ .
5. *Presión*: Con un análisis dimensional tenemos,  $P^* = P \sigma_{AA}^3 / \epsilon_{AA}$ , que para el Ar toma el valor de  $P_{Ar}^* \simeq 412.7atm$ .
6. *Velocidad*: La forma de construirla es la siguiente  $v^* = \sqrt{\epsilon/m}$ . El valor numérico es  $v_{Ar}^* \simeq 157.4m/s$ .
7. *Tiempo*: A partir de la longitud y la velocidad,  $t^* = \sigma_{AA} \sqrt{\frac{m}{\epsilon_{AA}}}$ , numéricamente para el Ar es  $t_{Ar} \simeq 2.160 \times 10^{-12}s$ .

Magnitud	Unidad
Energía	$\epsilon$
Masa	$m$
Longitud	$r^* = \frac{r}{\sigma_{AA}}$
Temperatura	$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon_{AA}}$
Presión	$P^* = \frac{P \sigma_{AA}^3}{\epsilon_{AA}}$
Tensión superficial	$\gamma^* = \frac{\gamma \sigma_a^2}{\epsilon_{AA}}$
Densidad	$\rho^* = \rho \sigma_{AA}^3$
Velocidad	$v^* = \sqrt{\frac{\epsilon}{m}}$
Tiempo	$t^* = \sigma_{AA} \sqrt{\frac{m}{\epsilon_{AA}}}$

Cuadro 2.1: *Unidades dimensionales de las diferentes magnitudes físicas que aparecen en la simulación.*

Cabe mencionar, que en la simulación tomamos siempre como paso del tiempo  $\delta t^* = 0.005t^*$ . Por lo tanto, el paso de tiempo real es de  $11fs$ . Como en general realizamos cálculos con  $\sim 10^6$  pasos, el tiempo de estudio del sistema fue del orden de  $55ns$ . Aunque estos tiempos puedan parecer macroscópicamente muy pequeños, son microscópicamente suficientemente grandes como para que los promedios sobre ellos tengan sentido.

## 2.10. Ensamble NTP<sub>zz</sub>

Mientras que la temperatura puede ajustarse con el teorema de equipartición (ecuación 2.18), la presión puede ajustarse modificando el volumen la caja de simulación, y en Dinámica Molecular esto se logra reescalando las coordenadas de las partículas [14].

Consideremos la simulación en una caja rectangular con un volumen que varía de tal forma que el área transversal de ésta,  $A$ , se mantiene constante y el largo (sobre el eje  $z$ ) cambia. Con estas condiciones en el algoritmo NPT, en el cual, el número de partículas  $N$ , la presión  $P$  y la temperatura  $T$  permanecen constantes; las ecuaciones de movimiento para la  $i$ -ésima partícula son las siguientes:

$$\frac{dq'_{i,\alpha}}{dt} = \frac{p_{i,\alpha}}{mA^{1/2}} \quad (2.32)$$

$$\frac{dq'_{i,z}}{dt} = \frac{p_{i,z}}{m} \quad (2.33)$$

$$\frac{dp_{i,\alpha}}{dt} = f_{i,\alpha} - \xi p_{i,\alpha} - \xi_p p_{i,\alpha} \quad (2.34)$$

$$\frac{dp_{i,z}}{dt} = f_{i,z} - \xi p_{i,z} \quad (2.35)$$

donde  $q'_i = \frac{q_{i,\alpha}}{A^{1/2}}$  y  $\alpha = x, y$ . La fuerza sobre la partícula  $i$ ,  $\mathbf{f}_i$ , se obtiene

del potencial. El trabajo de  $\xi$  y  $\xi_p$  es mantener la temperatura  $T$  y la presión  $P$  fijas [10] y se obtienen con  $s$  y  $A$ ,

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{Q_T}[2K - gk_B T] \quad (2.36)$$

$$\frac{ds}{dt} = s\xi \quad (2.37)$$

$$\frac{dA}{dt} = 2A\xi_P \quad (2.38)$$

$$\frac{d\xi_P}{dt} = \frac{2V}{Q_P}[\mathcal{P}_{zz} - P] \quad (2.39)$$

$\xi$  y  $s$  son variables del Termostato de Nosé-Hoover [5],  $\xi_p$  es variable del barostato (es llamada la razón de dilatación, de la caja de simulación) de Andersen [8] y  $V$  es el volumen de la caja de simulación.  $P$  y  $T$  son la presión y la temperatura fijas,  $m$  es la masa,  $I$  es el momento de inercia y  $k_B$  es la constante de Boltzmann.  $Q_T$  y  $Q_P$  son constantes del termostato y barostato respectivamente, ( $Q_P$  es la medida de la masa del “pistón” ),  $g$  es el número total de los grados de libertad,  $K$  es la energía cinética total momentánea,  $\mathcal{P}_{zz}$  es la componente del tensor de presiones momentánea, paralela a las bases; y el número de grados de libertad  $g$  se obtiene de  $3N - 2 + 2N$ . El valor de  $Q_T$  fue 1 y de  $Q_P$  fue 10000.

Para el sistema  $NPT$ , hemos utilizado el mismo código de Dinámica Molecular, con un número de partículas  $N = 500$  distribuidas uniformemente, a una temperatura  $T^*$  constante. Dada una densidad inicial del líquido (vapor) en coexistencia (usando de referencia la densidad final del ensamble  $NVT$ ), variamos  $P$  hasta que el sistema cae en la densidad del vapor (líquido), después de un tiempo de 20ns. La el valor de la presión inicial fue puesto cerca del valor esperado de  $P$  (medido del ensamble  $NVT$ ).

## Parte II

# MEZCLAS BINARIAS

# Capítulo 3

## Mezclas de Lennard-Jones

Se sabe que la topología del diagrama de fases de fluidos simples (figura 3.1) es independiente del tipo de interacciones moleculares y, sí el rango de la parte atractiva del potencial no es muy pequeña, usualmente se produce la línea de coexistencia de fases líquido-vapor que termina en el punto crítico líquido-vapor (figura 3.2). En contraste para mezclas fluidas binarias, se puede tener coexistencia de fases, dependiendo de la interacción entre las componentes en el caso de una mezcla binaria simétrica. La existencia de la línea continua de transición mezclado-desmezclado, su localización y el punto en el cual se encuentra con la curva de coexistencia LV, produce más riqueza a la topología del diagrama de fases. Se ha demostrado que la razón de la fuerza de las interacciones entre partículas dis-similares (esta razón puede ser a través de la miscibilidad) afecta importantemente la topología del diagrama de fase [3], y la transición de "secado".

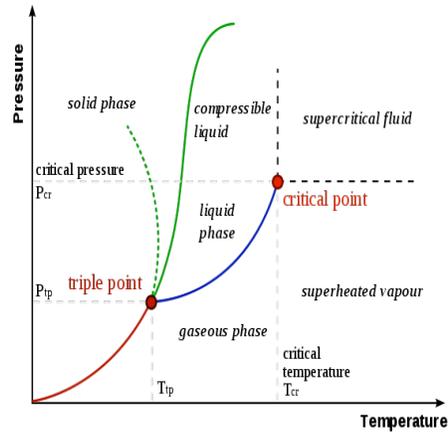


Figura 3.1: Un típico diagrama de fase de un componente puro en el plano  $P$ - $T$ . La línea con puntos muestra el comportamiento anómalo del agua. Los índices “ $cr$ ” y “ $tp$ ” indican el punto crítico y el punto triple.

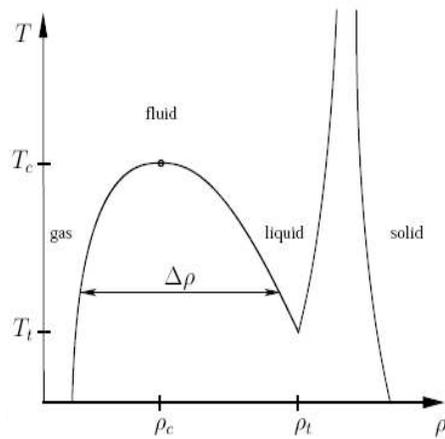


Figura 3.2: Curva de coexistencia líquido-vapor de una sustancia pura en el plano  $T$ - $\rho$ .

### 3.1. Mezclas binarias asimétricas

Comparando con el caso de un fluido simple, el diagrama de fases de una mezcla binaria muestra una increíble variedad de fenómenos. En nuestro estudio nos enfocaremos a las llamadas *mezclas binarias asimétricas*, i.e. donde las interacciones entre las partículas semejantes no son iguales:  $U_{AA}(r) \neq U_{BB}(r)$ , mientras que las interacciones entre partículas de diferente especie son:  $U_{AA}(r) = U_{AB}(r)$  y  $U_{BB}(r) \neq U_{AB}(r)$ . El comportamiento de una mezcla binaria se controla principalmente por dos mecanismos y su interrelación:

1. La diferencia de tamaño entre las partículas de los dos componentes y su parcial penetrabilidad.
2. La influencia de atracción, expresada vía un conjunto de *tres* potenciales de interacción, i.e. los potenciales de interacción entre las partículas de la misma especie y su interacción cruzada con partículas de diferente especie.

Utilizando un modelo tan simple como lo es el modelo de van der Waals, podemos observar la complejidad en los diagramas de fases para mezclas binarias [22], tal modelo incorpora aspectos relevantes en una mezcla binaria. Aquí sólo consideraremos un modelo de mezcla binaria asimétrica, esta se caracteriza porque todas las especies tienen el mismo tamaño:  $\sigma_{AA} = \sigma_{BB} = \sigma_{AB}$ , ignorando por lo tanto la influencia del tamaño de las partículas en el comportamiento de las fases. Sin embargo, las interacciones entre las partículas de la especie A y las interacciones cruzadas son iguales, solamente las interacciones de las partículas de la especie B son diferentes, i.e. los

potenciales de interacción para la mezcla binaria asimétrica están dados por

$$\epsilon_{AA}(r) = \epsilon_{AB}(r) \neq \epsilon_{BB}(r) \quad (3.1)$$

por lo tanto tenemos

$$U_{AA}(r) = U_{AB}(r) \neq U_{BB}(r) \quad (3.2)$$

## 3.2. Modelo molecular

En este trabajo estudiamos mezclas binarias equimolares asimétricas, con moléculas gobernadas por un potencial intermolecular de Lennard-Jones [24]. Basándonos en cálculos numéricos de Dinámica Molecular, exploramos cómo cambian la topología de la curva de coexistencia y las propiedades termodinámicas variando el parámetro  $\epsilon$  de la especie B. Estudiamos los cambios de interfase líquido-líquido, líquido-vapor, y el cambio de transición mezclado-desmezclado. Además discutimos los fenómenos de adsorción y mojado, de las mezclas, como función de la temperatura.

El modelo estudiado en este trabajo consiste de los fluidos de partículas esféricas A y B, del mismo tamaño  $\sigma_{AA} = \sigma_{BB}$  a una concentración del 50 % cada una, las cuales interactúan a través del potencial de LJ definido por

$$U_{LJ}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon_{ij} \left[ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^6 \right] & \text{if } r \leq R_c = 3\sigma_{AA} \\ 0 & \text{if } r > R_c = 3\sigma_{AA} \end{cases}$$

donde,  $i, j = A, B$ . Usamos  $\sigma_{AA} = \sigma_{BB} = 1.0$ ,  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$  y  $\epsilon_{BB} = 1.3, 1.5, 1.7$ ; la parte atractiva de las interacciones A-A y A-B es más débil que la interacción B-B (figura 3.3). **Esta elección de parámetros favorece el desmezclado de los fluidos A y B.**

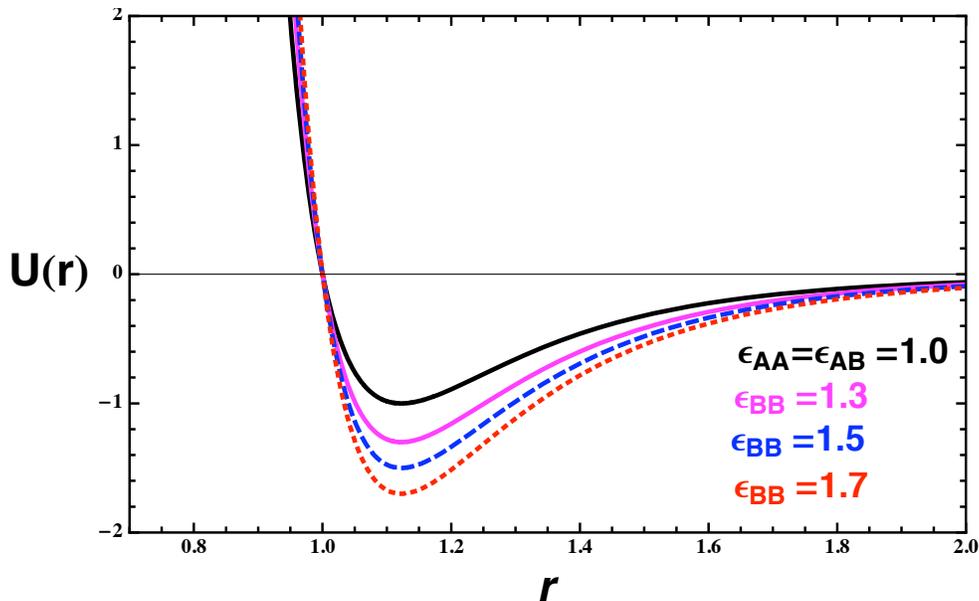


Figura 3.3: *Potencial de LJ*  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$ ,  $\epsilon_{BB} = 1.3$ ,  $1.5$  y  $1.7$

### 3.3. Detalles de Simulación

Llevamos a cabo extensas simulaciones en el ensamble NVT para investigar las propiedades estructurales de este modelo de mezcla binaria como función de  $\epsilon_{BB}$  y la temperatura. Estudiamos en detalle las propiedades del diagrama de fases, para  $\epsilon_{BB} = 1.3, 1.5$  y  $1.7$ , estos valores produjeron diagramas de fase con características topológicas diferentes.

En todas las simulaciones aplicamos condiciones de frontera periódicas e iniciamos las simulaciones desde una configuración en la cual las partículas A y B estaban mezcladas. A altas temperaturas tomamos como configuración inicial la configuración final de una temperatura previa. Las velocidades iniciales fueron escogidas de la distribución de Maxwell-Boltzmann. Las ecuaciones de movimiento fueron integradas usando el algoritmo de Velocity-

Verlet con un paso en el tiempo  $\delta t = 5 \times 10^{-3}$ . Este corresponde a un intervalo de 11 fs en la escala del argón. En cada iteración en el tiempo monitoreamos la temperatura del sistema dado el teorema de equipartición y reescalamos el momento lineal de las moléculas para mantener la temperatura constante.

Para checar la estabilidad en el tiempo de las propiedades estructurales, así como las interfaces simulamos el sistema tanto como 55 ns en la escala del argón. Para minimizar la correlación entre medidas, calculamos las propiedades termodinámicas, estructurales y de superficie cada 50 pasos. Llevamos a cabo las simulaciones con  $N = 4000$  partículas. Además hemos considerado una caja computacional con una sección transversal de área  $L_x \times L_y = (10\sigma_{AA})^2$ . La longitud  $L_z$  fue ajustada tal que el promedio de la densidad fuera  $\rho^* = 0.4$  (con todo el volumen ocupado inicialmente).

## 3.4. Resultados

### 3.4.1. Tensión Superficial

Realizamos una simulación en el ensamble NVT, con un número de partículas  $N = 4000$  para una sola especie. La tensión interfacial de una sola componente como función del parámetro  $\epsilon_{BB}$  aumenta (figura 3.4). Esto nos explica de alguna manera el por qué la coexistencia líquido-vapor de la mezcla se organiza de tal forma que el líquido de A rodea al líquido de B, quedando en contacto con el vapor de la mezcla y no al revés. Lo cual nos hace pensar que a mayor valor de  $\epsilon_{BB}$ , es mucho mas difícil sacar una partícula B de su líquido.

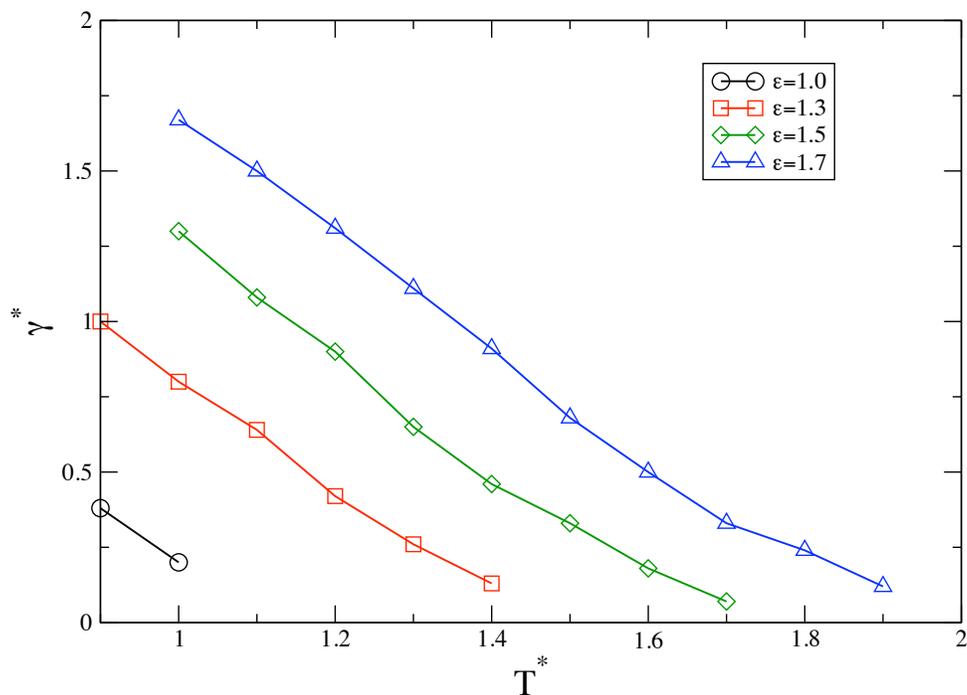


Figura 3.4: Tensión interfacial reducida como función de la temperatura reducida de una sola especie.

### 3.4.2. Diagrama $P_z^*$ vs $T^*$

Usando el modelo, antes mencionado, realizamos una simulación en el ensamble  $NTP_z$ , con un número de partículas  $N=500$  y una concentración del 50% para cada una de las especies.

Del diagrama de fase de  $P_z^*$  vs  $T^*$  (figura 3.5) para las tres mezclas asimétricas del tipo Lennard-Jones, podemos observar que la temperatura del punto crítico aumenta conforme incrementamos el valor de epsilon de la especie B.

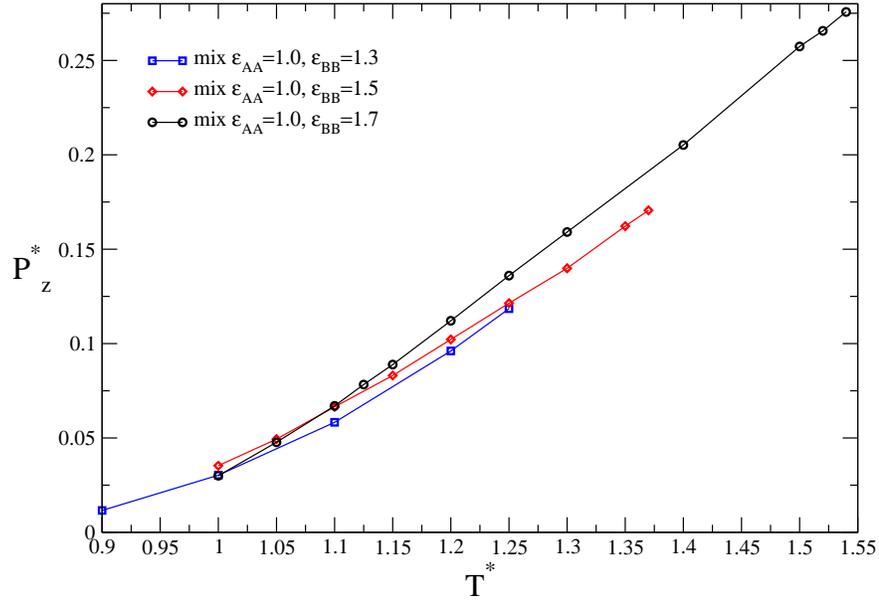


Figura 3.5: Diagrama fase  $P_z^* vs T^*$  para las tres mezclas asimétricas.

### 3.4.3. Mezcla $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$ y $\epsilon_{BB} = 1.3$

#### Perfiles de Densidad

Hemos estudiado los perfiles de densidad,  $\rho^*$  como función de  $z^*$  de la coexistencia líquido-vapor para diferentes regiones de temperatura. Mostramos los perfiles de densidad de  $T^* = 0.9$  a  $T^* = 1.25$  después de 55ns.

En esta región de temperatura se puede observar que no existe el desmezclado (figura 3.6), pero sí una coexistencia líquido-vapor.

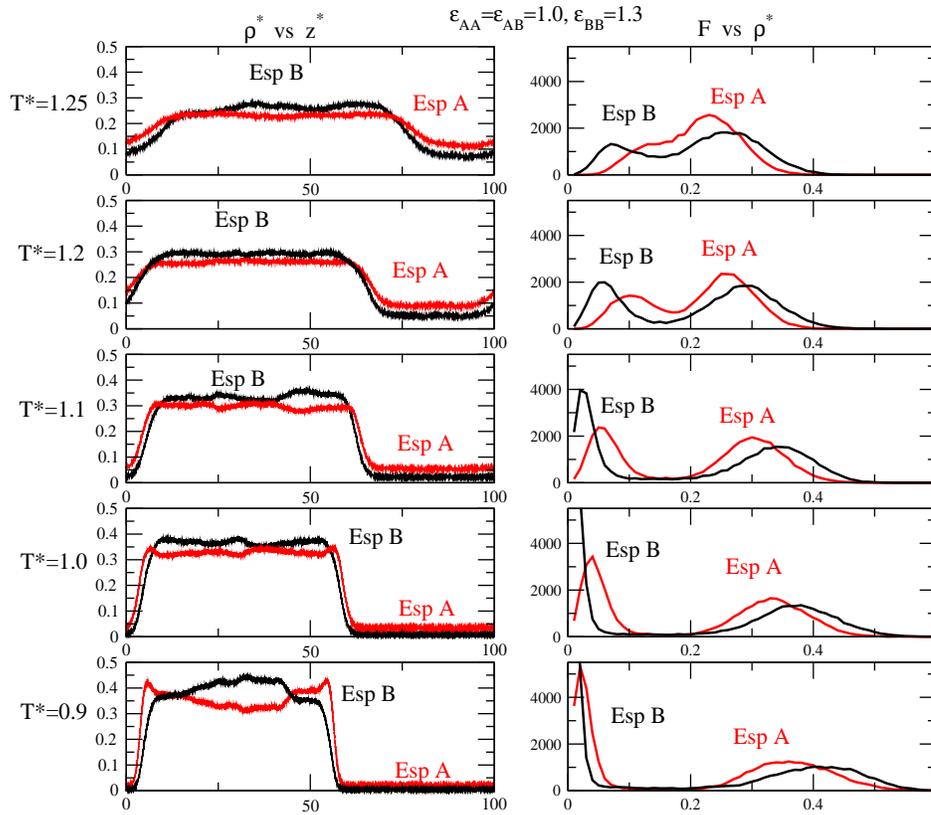


Figura 3.6: *Perfiles de densidad y distribuciones de densidad parciales para diferentes temperaturas de la mezcla de LJ con parámetros  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$  y  $\epsilon_{BB} = 1.3$ .*

### Diagrama fase

De la distribución de la densidad total para diferentes temperaturas (figura 3.7) obtenemos el diagrama de coexistencia (figura 3.9), del cual podemos “deducir” que el punto crítico de la especie B se encuentra a una temperatura más alta que el de la especie A. Este es un resultado esperado debido al hecho

$$\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0, \epsilon_{BB} = 1.3$$

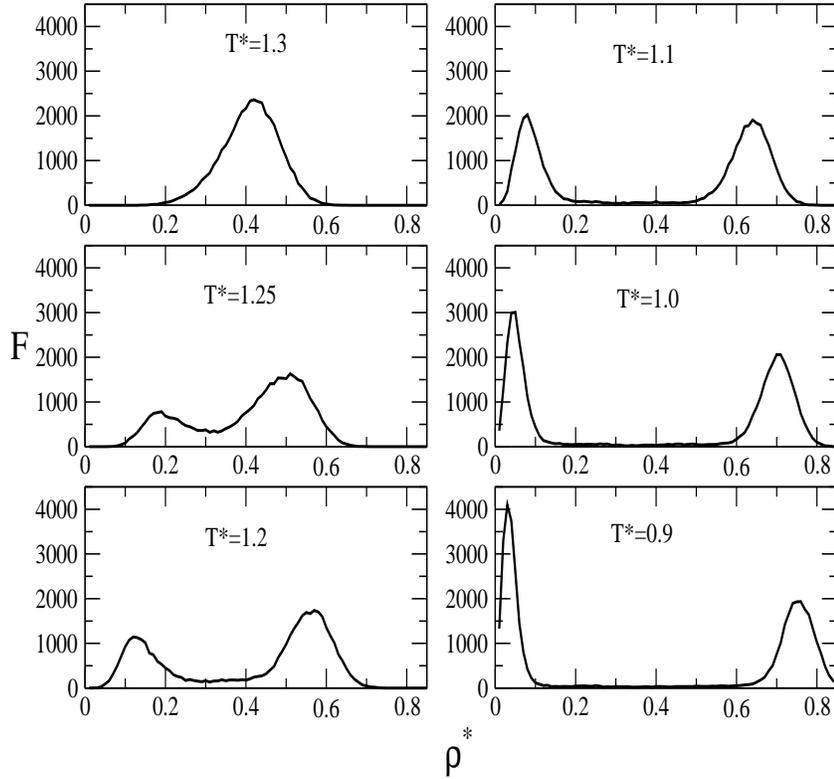


Figura 3.7: *Distribuciones de densidad totales para diferentes temperaturas de la mezcla de LJ con parámetros  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$  y  $\epsilon_{BB} = 1.3$ .*

de que las interacciones del sistema puro B son mas atractivas en promedio. Sin embargo el punto crítico de la mezcla se encuentra a una temperatura intermedia entre el punto crítico de A y el de B. Puesto que en promedio las interacciones son menos atractivas que B y mas atractivas que A. En este caso no observamos una región de desmezclado puesto que las temperaturas

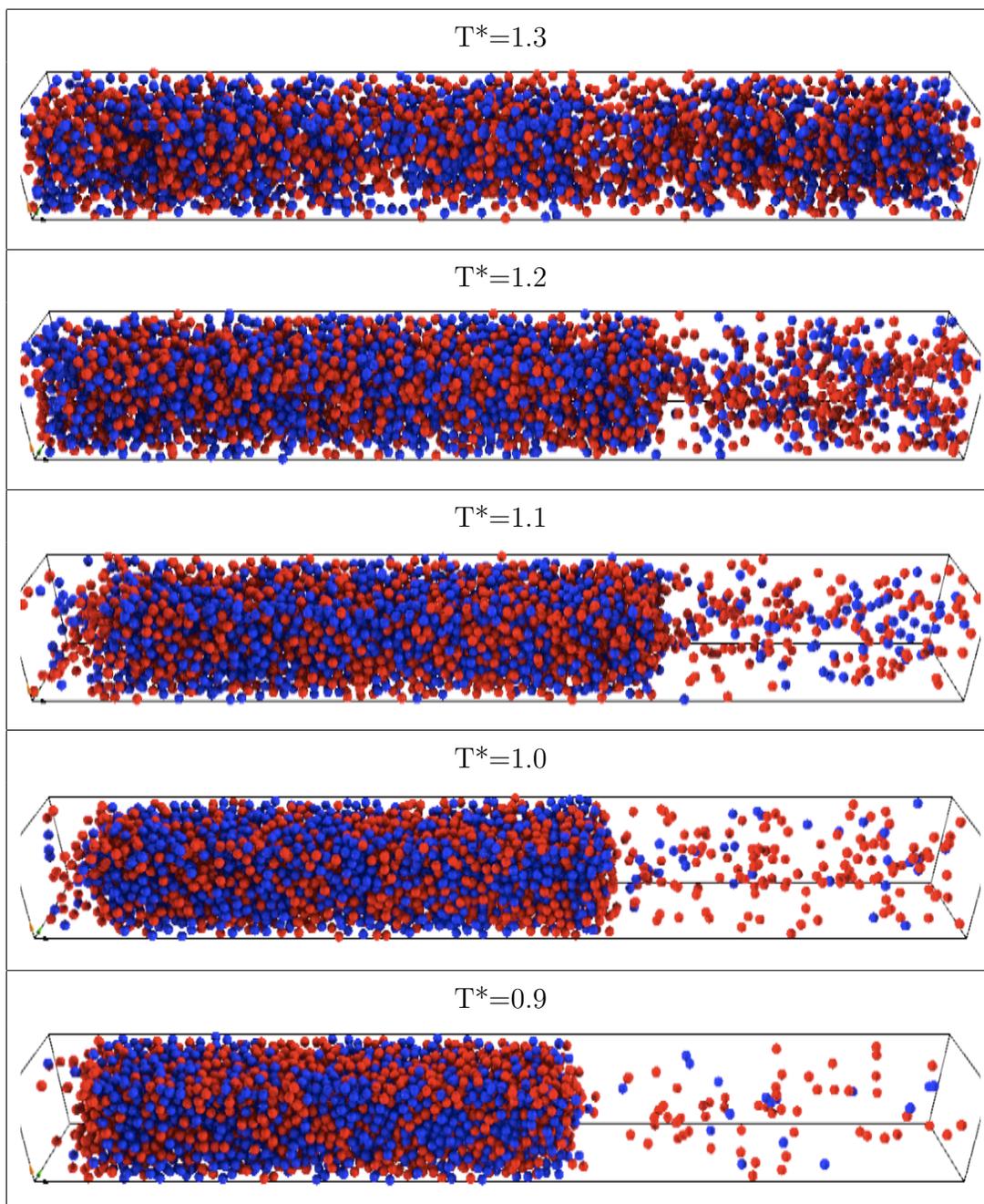


Figura 3.8: *Snapshots* ( $\rho^*$  vs  $T^*$ ) de la mezcla con parámetros  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$  (partículas rojas) y  $\epsilon_{BB} = 1.3$  (partículas azules).

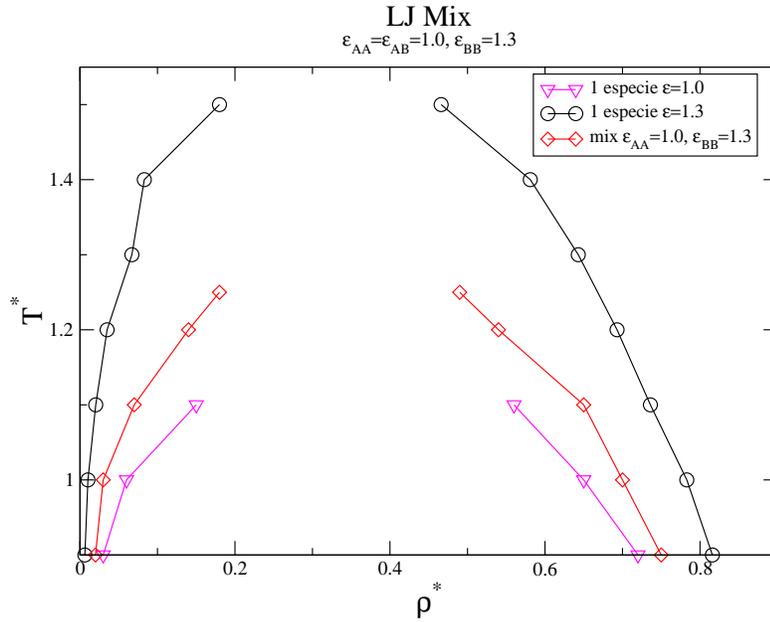


Figura 3.9: *Diagrama de fase de la mezcla con parámetros  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$  y  $\epsilon_{BB} = 1.3$ .*

críticas no son tan diferentes. Se espera que para una diferencia mayor entre epsilons de la especie A y B lleve a una mayor diferencia en temperatura crítica y aparezca el fenómeno de desmezclado. La siguiente mezcla prueba esta idea.

### Propiedades estructurales

En el ensamble NPT, con un número de partículas  $N=500$  y una concentración de 50 % cada una de las especies calculamos la función de distribución radial  $g(r^*)$ ,  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$  y  $\epsilon_{BB} = 1.3$  es la siguiente,

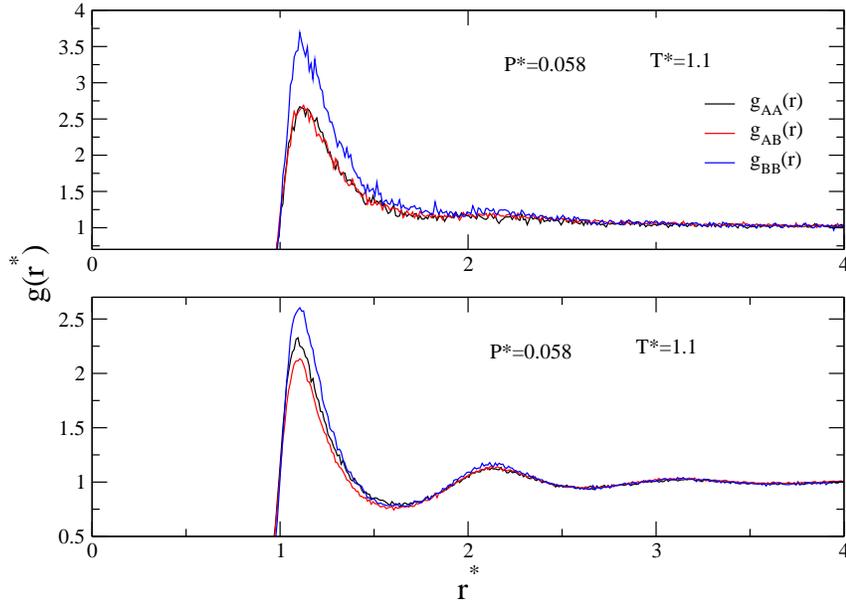


Figura 3.10: *Función de distribución radial de cada especie para la mezcla con parámetros  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$  y  $\epsilon_{BB} = 1.3$ .*

Notamos, ( figura 3.10) que para bajas densidades la función de correlación (A-B),  $g_{AB}(r^*)$ , es muy parecida a la función de correlación (A-A)  $g_{AA}(r^*)$ , pero para altas densidades es menor la correlación que hay entre las partículas A y B.

### 3.4.4. Mezcla $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$ y $\epsilon_{BB} = 1.5$

Perfiles de densidad

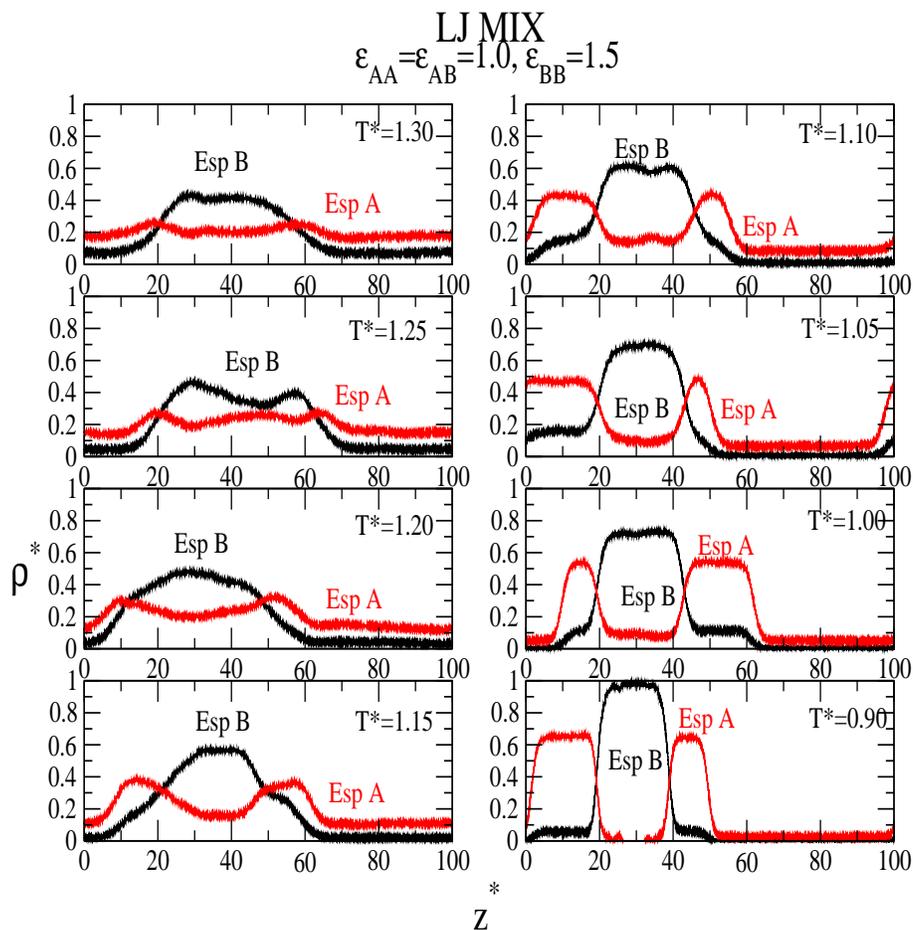


Figura 3.11: *Perfiles de densidad para diferentes temperaturas de la mezcla de LJ con parámetros  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$  y  $\epsilon_{BB} = 1.5$ .*

Podemos observar (figura 3.11) claramente que para temperaturas altas el

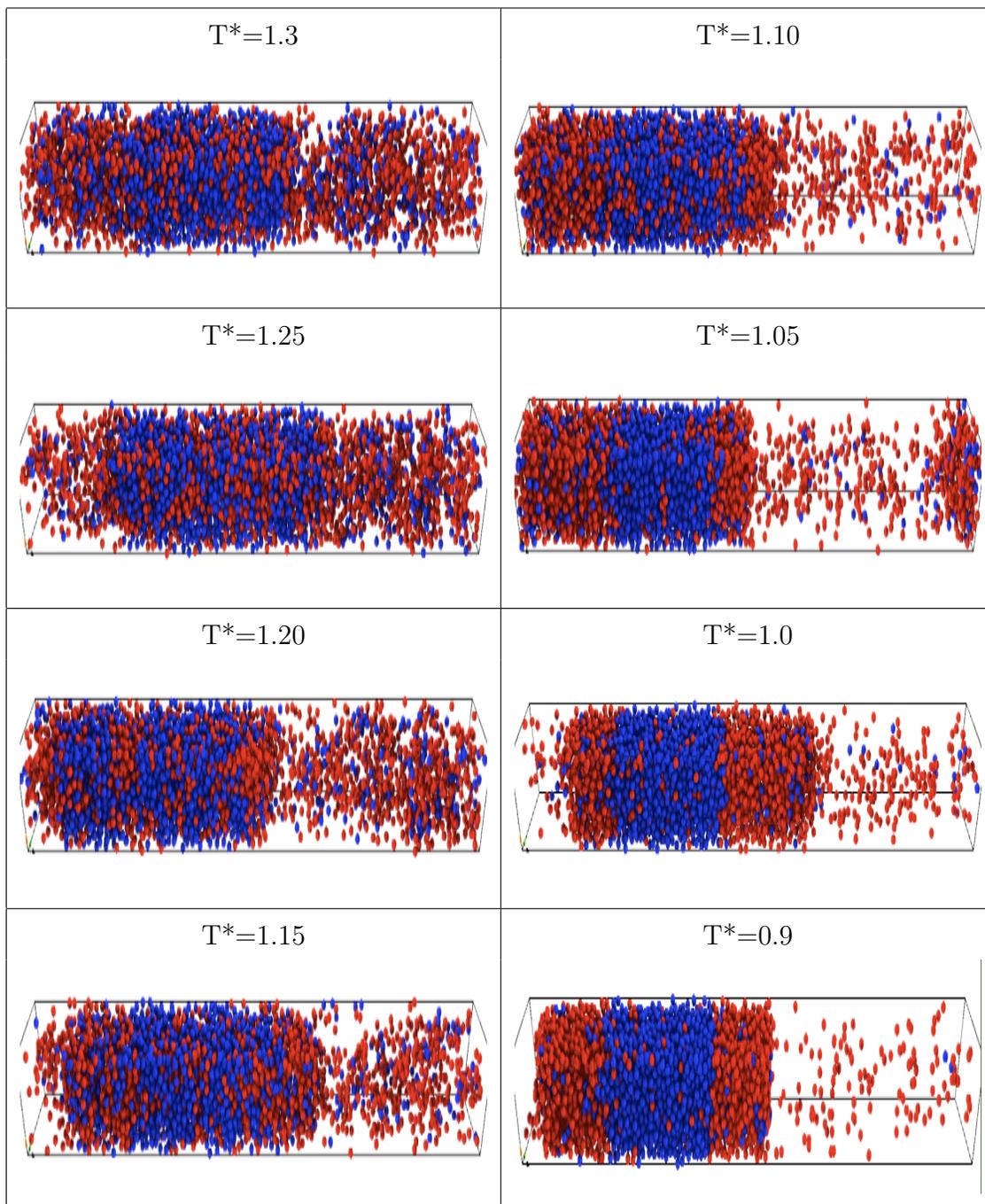


Figura 3.12: *Snapshots* ( $\rho^*$  vs  $T^*$ ) de la mezcla con parámetros  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$  (partículas rojas) y  $\epsilon_{BB} = 1.5$  (partículas azules).

fluido está mezclado y a medida que baja la temperatura, el fluido comienza a desmezclarse (poco a poco el fluido A se absorbe a la interface líquido-vapor de B) hasta que a una temperatura se aprecian tres fases en coexistencia: el fluido rico en B, el fluido rico en A y el gas, en ésta fase gaseosa la densidad de la especie A es mayor que la de B.

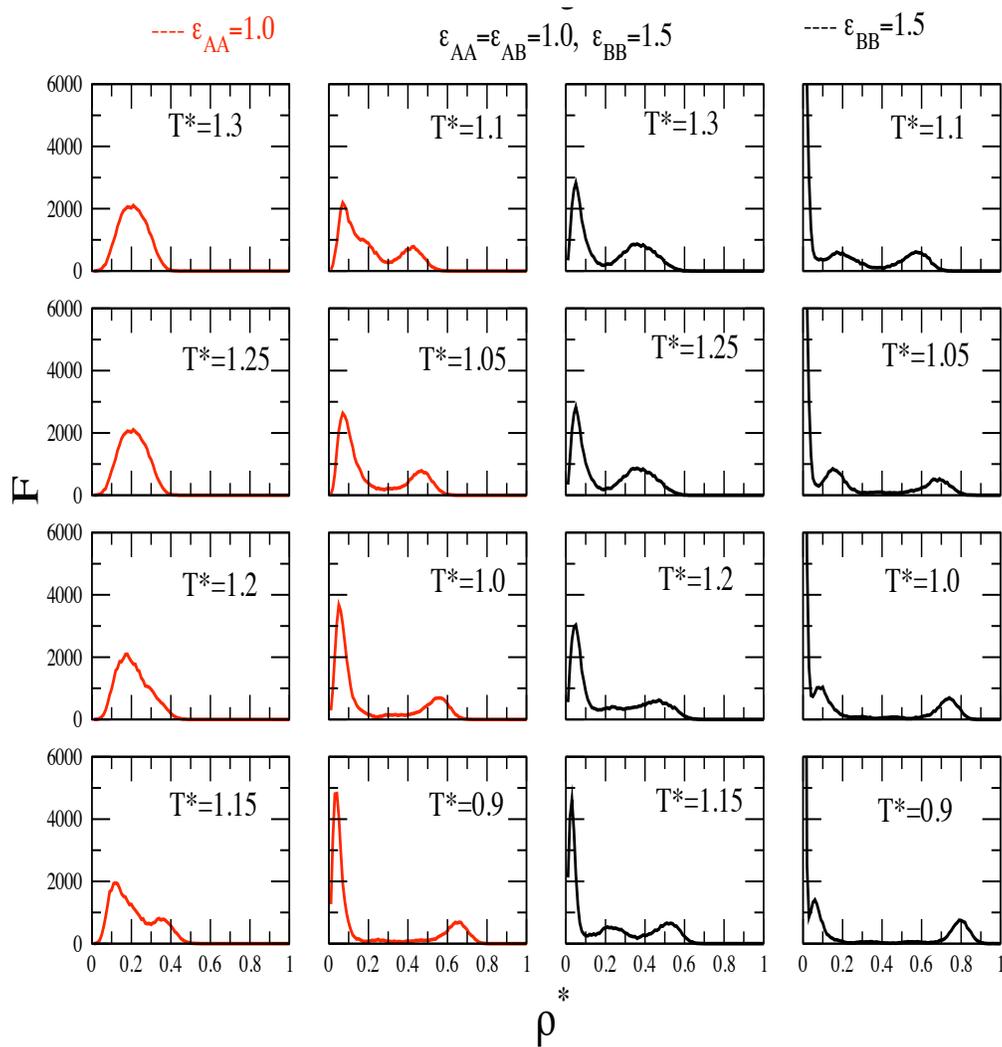


Figura 3.13: Distribución de la densidad parcial, para cada fluido de la mezcla

En la distribución de densidad parcial (figura 3.13), podemos observar las densidades de coexistencia para cada especie a diferentes temperaturas.

$$\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0, \epsilon_{BB} = 1.5$$

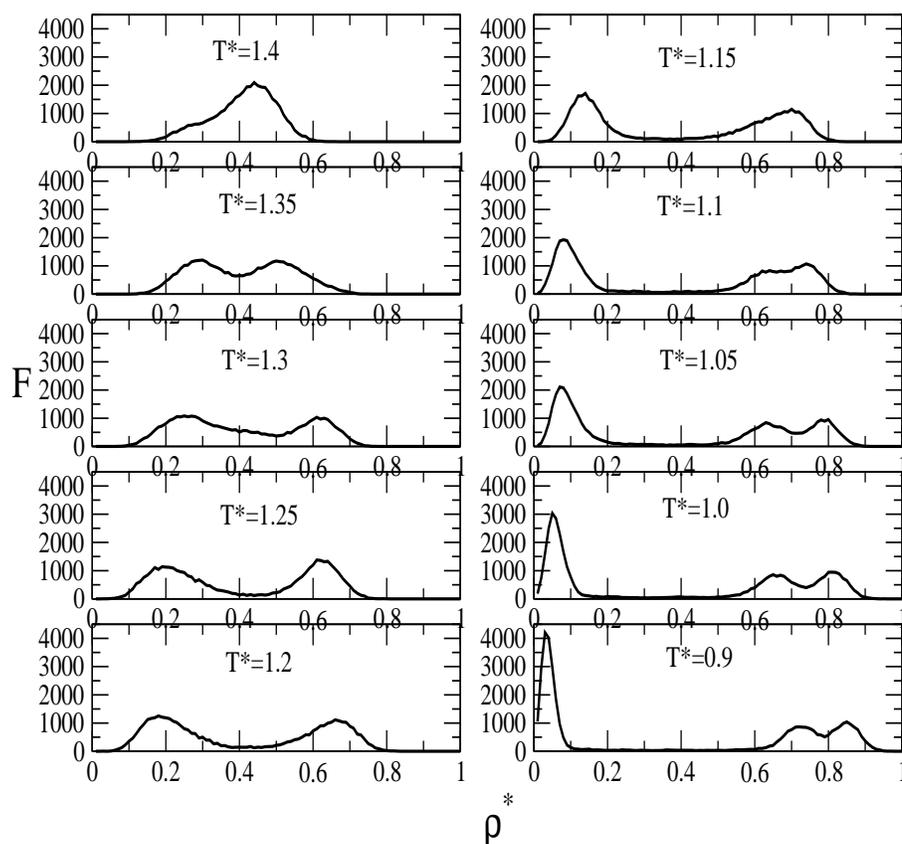


Figura 3.14: *Distribuciones de densidad totales para diferentes temperaturas de la mezcla de LJ con parámetros  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$  y  $\epsilon_{BB} = 1.5$ .*

Para algunas temperaturas, en la distribución de densidad total (figura

3.14), podemos observar tres picos; los cuales corresponden a: la densidad del líquido rico en B, la densidad del líquido rico en A y la densidad del vapor.

### Diagrama de coexistencia

De la distribución de la densidad parcial para cada especie de la mezcla con parámetros  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$  y  $\epsilon_{BB} = 1.5$  obtenemos (figura 3.15), donde vemos el comportamiento de cada especie en la mezcla y lo comparamos con las especies puras.

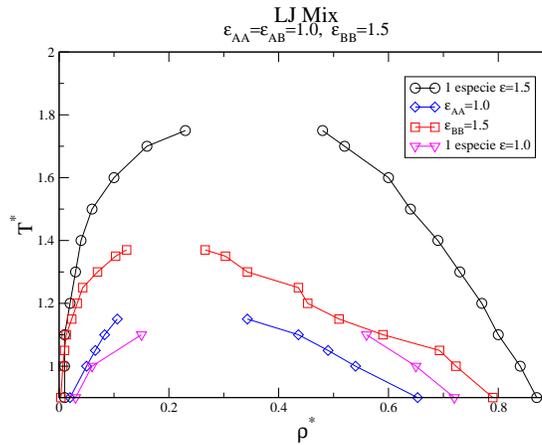


Figura 3.15: *Temperatura reducida vs densidad reducida parcial para cada una de las especies de la mezcla con parámetros  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$  y  $\epsilon_{BB} = 1.5$ .*

Y de la distribución de la densidad total obtenemos el diagrama de coexistencia (figura 3.16), en el cual podemos observar la nueva rama que para la mezcla con parámetros  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$  y  $\epsilon_{BB} = 1.3$  no existe; esta nueva rama nos da la región para las cuales se tienen tres fases en coexistencia (vapor, líquido rico A y líquido rico en B) y dos fases. Sin embargo el flui-

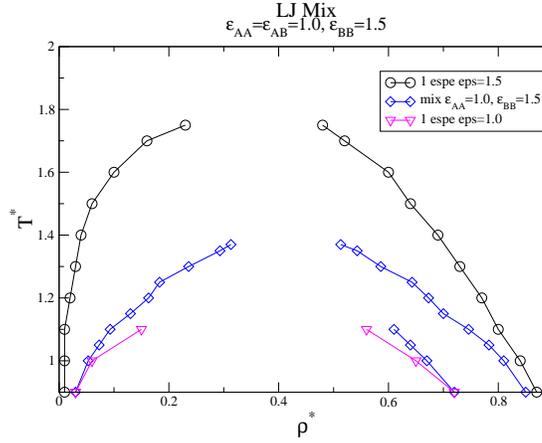


Figura 3.16: *Diagrama de fase de la mezcla con parámetros  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$  y  $\epsilon_{BB} = 1.5$ .*

do A queda rodeando al fluido B, lo que significa que este tipo de mezclas presentan una transición de mojado. Cuando se presenta la segregación y debido a la transición de mojado la interface líquido-vapor es esencialmente formada por el fluido A y el vapor mezclado. Se puede entonces observar que el líquido A y la mezcla se comportan de la misma manera que lo hace el fluido de una componente con la epsilon de la especie A. También se observa que la densidad crítica de esta mezcla es mayor que la de la mezcla anterior ya que epsilon es mayor.

### Propiedades estructurales

En el ensamble NPT, con un número de partículas  $N=500$  y una concentración de 50% cada una de las especies calculamos la función de distribución radial,  $g(r^*)$  (figura 3.17)

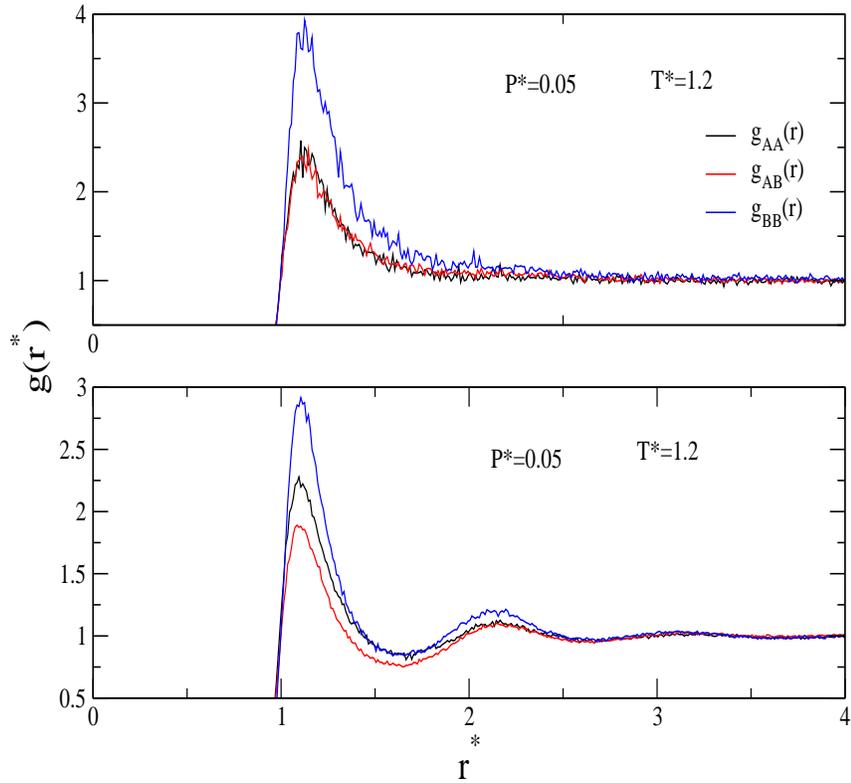


Figura 3.17: *Función de distribución radial de cada especie, de la mezcla con parámetros  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$  y  $\epsilon_{BB} = 1.5$ .*

### 3.4.5. Mezcla $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$ y $\epsilon_{BB} = 1.7$

#### Perfiles de densidad

Se observa (figura 3.18) en este sistema un comportamiento en las densidades en coexistencia algo diferente comparado con la mezcla anterior. En

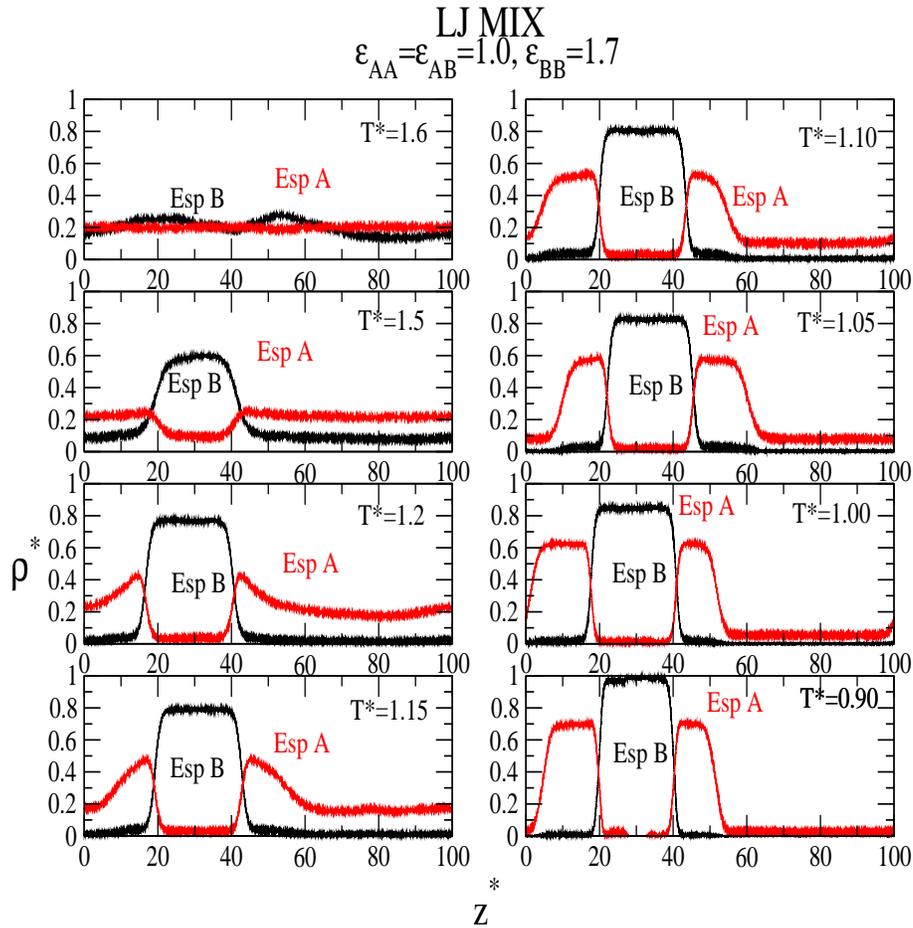


Figura 3.18: *Perfiles de densidad para diferentes temperaturas de la mezcla de LJ con parámetros  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$  y  $\epsilon_{BB} = 1.7$ .*

esta mezcla no observamos que cuando la especie A forma líquido-vapor, el fluido A esté mezclado con el fluido B, como es el caso de la mezcla anterior; esto es, cuando el fluido A se condensa, también se segrega del líquido de la

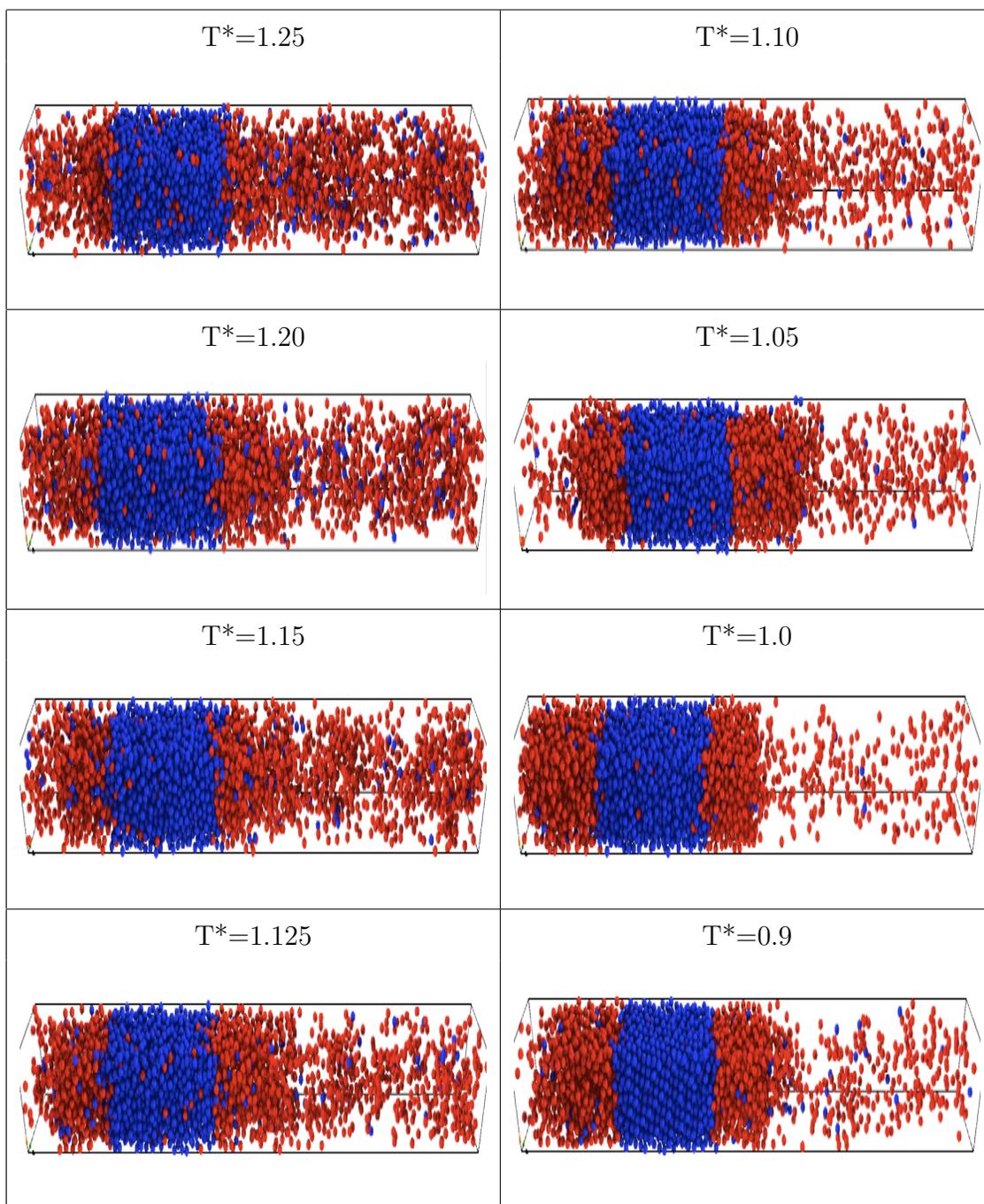


Figura 3.19: *Snapshots* ( $\rho^*$  vs  $T^*$ ) de la mezcla con parámetros  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$  (partículas rojas) y  $\epsilon_{BB} = 1.7$  (partículas azules).

especie B.

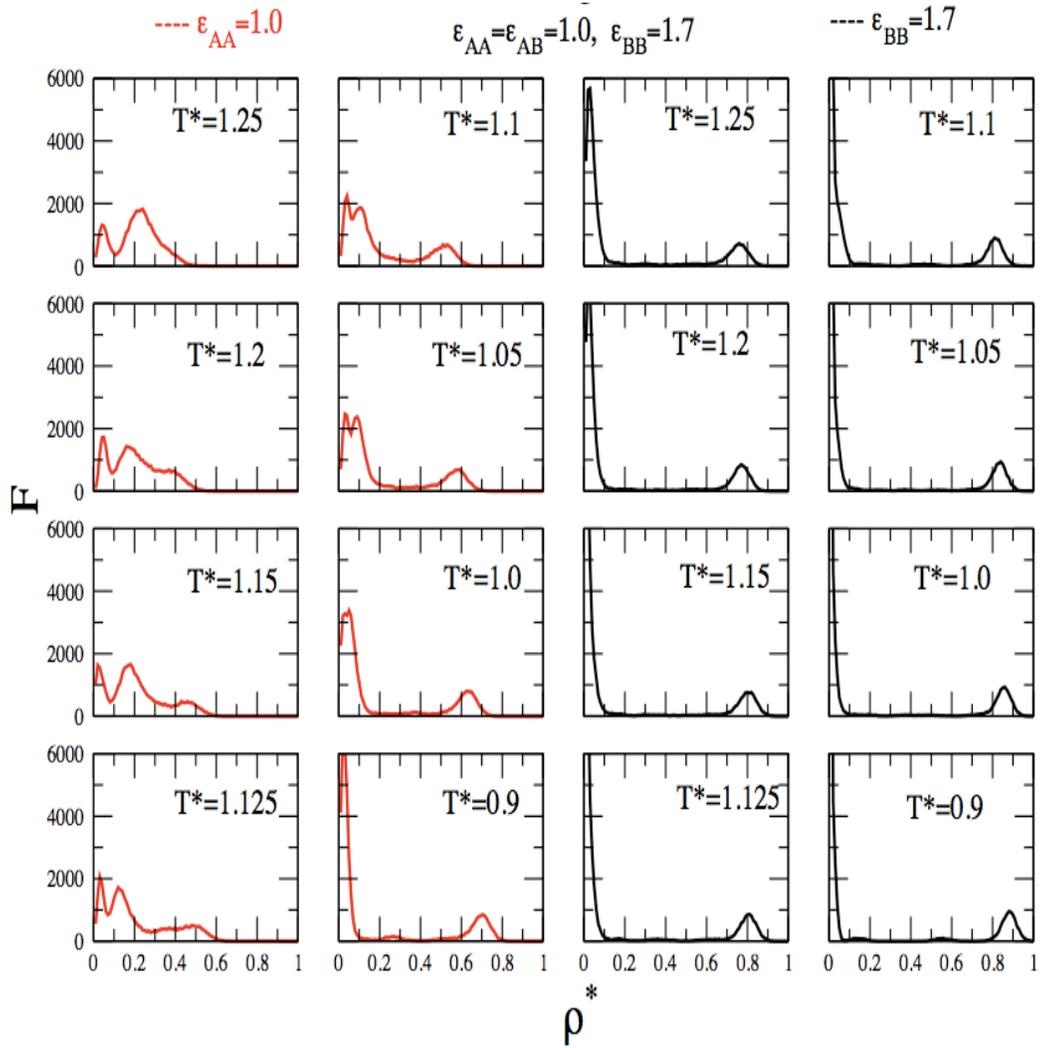


Figura 3.20: *Distribución de la densidad parcial para cada especie de la mezcla.*

De la distribución de densidad parcial para cada especie de la mezcla obtenemos (figura 3.20), donde podemos observar el comportamiento de cada

especie en la mezcla y lo comparamos con el de las especies puras. Para algu-

$$\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0, \epsilon_{BB} = 1.7$$

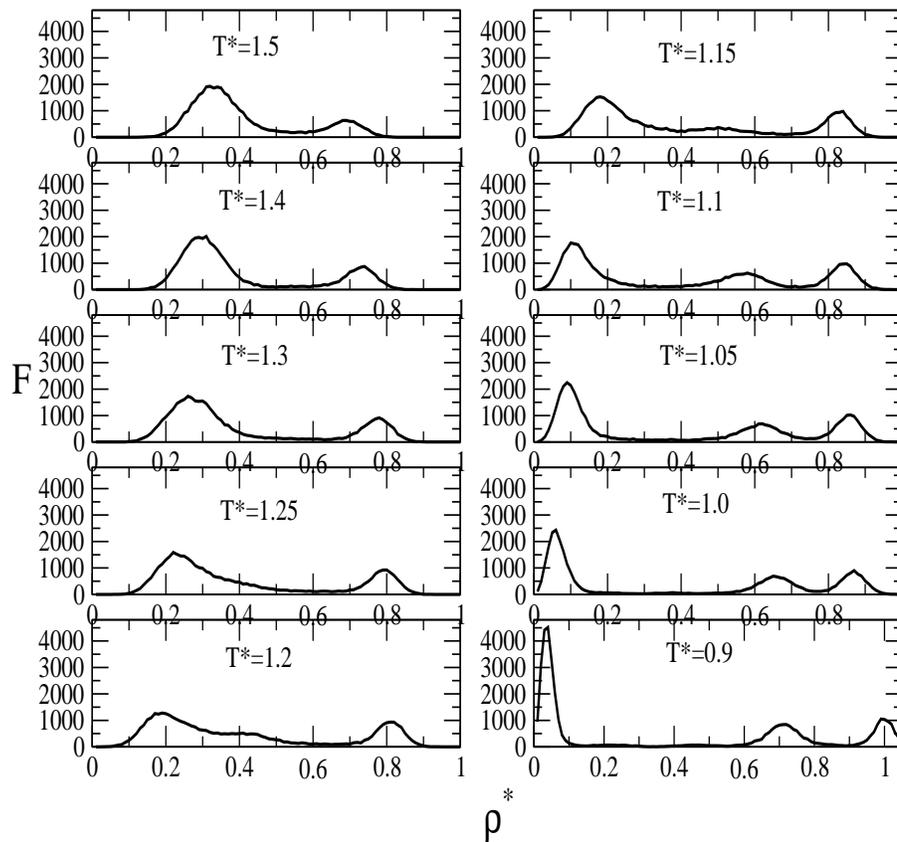


Figura 3.21: *Distribuciones de densidad totales para diferentes temperaturas de la mezcla de LJ con parámetros  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$  y  $\epsilon_{BB} = 1.7$*

nas temperaturas, en la distribución de densidad total (figura 3.21), podemos observar tres picos; los cuales corresponden a: la densidad del líquido rico en

B, la densidad del líquido rico en A y la densidad del vapor.

### Diagrama de coexistencia

De la distribución de la densidad parcial, para cada especie de la mezcla con parámetros  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$  y  $\epsilon_{BB} = 1.7$  obtenemos (figura 3.22),

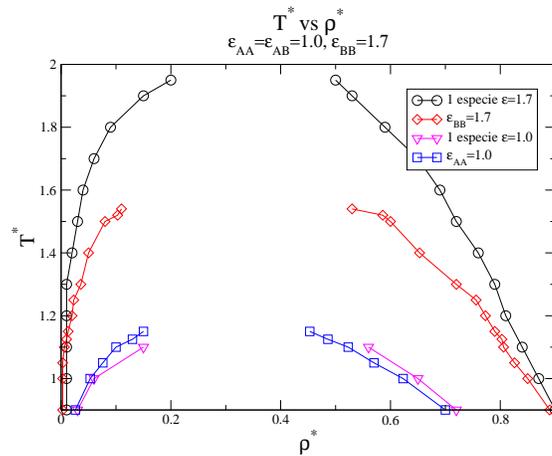


Figura 3.22: *Temperatura reducida vs densidad reducida parcial para cada componente de la mezcla con parámetros  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$  y  $\epsilon_{BB} = 1.7$ .*

Y de la distribución de la densidad total para cada temperatura obtenemos, el diagrama de fases (figura 3.23) de este sistema presenta una fuerte modificación en la forma en que la fase menos densa se vuelve crítica, comparada con los casos anteriores. A altas temperaturas la densidad crítica debe aumentar ya que epsilon aumentó. Sin embargo a temperaturas bajas y debido a la transición de mojado el comportamiento del gas y del líquido A es muy cercano al del componente puro con epsilon de A. Estos dos comportamientos llevan a los cambios que se observan en la rama de la fase menos

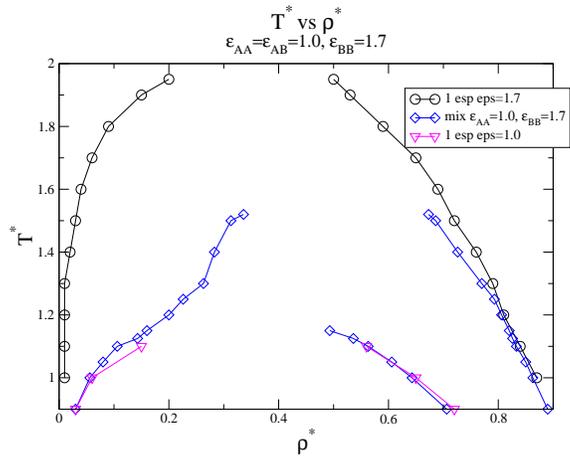


Figura 3.23: Diagrama de coexistencia para la mezcla con parámetros  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = 1.0$  y  $\epsilon_{BB} = 1.7$ .

densa.

### 3.4.6. Resumen del equilibrio entre fases.

Llevamos a cabo extensas simulaciones de Dinámica Molecular para obtener los diagramas de fase de mezclas binarias asimétricas de Lennard-Jones, en las cuales, el parámetro  $\epsilon$  de una de las especies el mayor que el de la otra especie, de la mezcla y analizando las gráficas de distribución de densidad total obtenemos (figura 3.24).

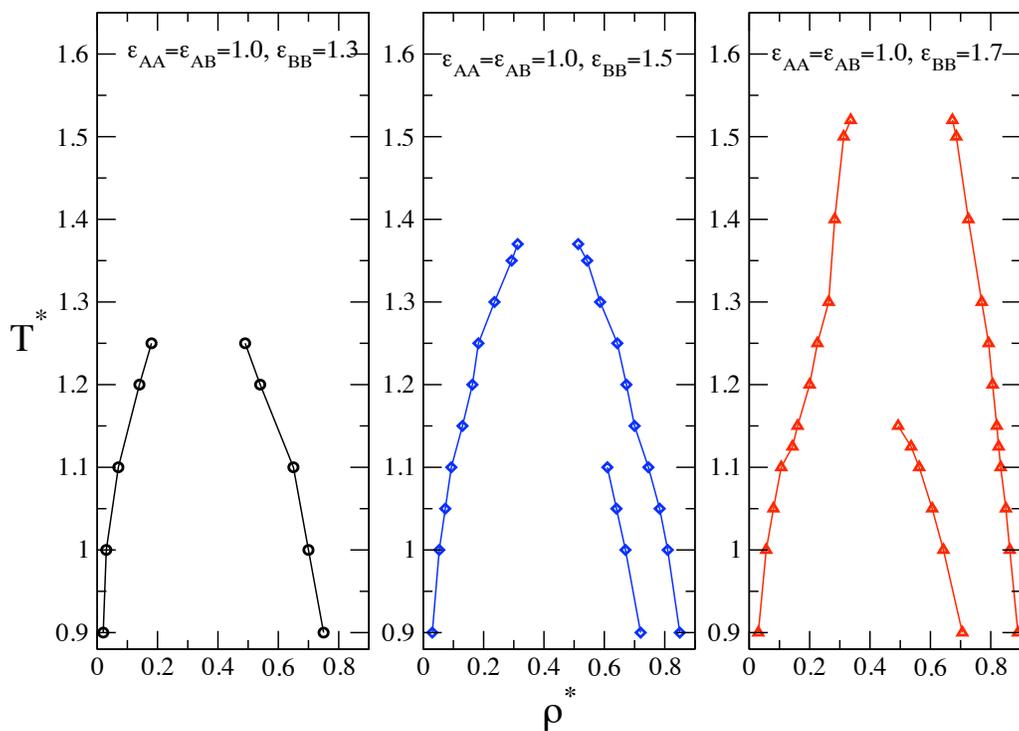


Figura 3.24: Diagramas de coexistencia para mezclas del tipo Lennard-Jones asimétricas.

# Capítulo 4

## MEZCLAS

### CUADRUPOLAR-NO POLAR

El efecto del momento electrostático de una molécula sobre el comportamiento físico macroscópico, se ha estudiado con gran interés. La fuerza del momento cuadrupolar electrostático de el dióxido de carbono, por ejemplo, causa relativamente altas solubilidades de componentes polares en dióxido de carbono, facilitando su uso como solvente en muchos procesos químicos, así como en industrias farmacéuticas y de alimentos [17].

#### 4.1. Desarrollo Multipolar

El potencial electrostático surge de las distribuciones de carga localizadas  $\rho(\mathbf{r}')$ , a grandes distancias comparadas con la separación de la carga  $R^*$ , y puede ser escrito como un desarrollo de los armónicos esféricos, comunmente conocido como desarrollo multipolar. En electrostática es común desarrollar

el campo originado por una distribución de cargas en una serie de términos que dependen de potencias crecientes del inverso de la distancia y que corresponden sucesivamente: a la carga total, el dipolo, el cuadrupolo, el octupolo, etc., de la distribución de carga.

Si la distribución de carga es esféricamente simétrica, el potencial  $\Phi$  para  $r > R^*$  es sólo  $q/4\pi\epsilon_0 r$ , donde

$$q = \int \rho(\mathbf{r}') d^3 r'$$

es la carga total. En general

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (4.1)$$

Usando la expresión

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \sum_{lm} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r'^l}{r^{l+1}} Y_l^{m*}(\theta', \phi') Y_l^m(\theta, \phi) \quad (4.2)$$

obtenemos

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \frac{4\pi}{2l+1} Q_{lm} \frac{Y_l^m(\theta, \phi)}{r^{l+1}} \quad (4.3)$$

donde  $Q_{lm}$  está definido por,

$$Q_{lm} = \int \rho(\mathbf{r}') r'^l Y_l^{m*}(\theta', \phi') d^3 r' \quad (4.4)$$

La expansión en armónicos esféricos es conveniente para manipulaciones formales, pero los momentos multipolares  $\mathbf{Q}_{lm}$  (momento dipolar, cuadrupolar, otupolar, etc..) llevan coeficientes de normalización poco manejables. Si sólo conservamos los momentos dipolar y cuadrupolar, es mas conveniente usar la expansión de Taylor

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{1}{r} - \mathbf{r}'_i \cdot \nabla \left( \frac{1}{r} \right) + \frac{1}{2!} \mathbf{r}'_i \mathbf{r}'_j : \nabla \nabla \left( \frac{1}{r} \right) + \dots$$

donde  $\mathbf{r}'_i \cdot \nabla \left( \frac{1}{r} \right)$  es un producto punto de dos vectores y  $\mathbf{r}'_i \mathbf{r}'_j : \nabla \nabla \left( \frac{1}{r} \right)$  es un doble producto punto. Sustituyendo en el potencial

$$\begin{aligned} 4\pi\epsilon_0\Phi(\mathbf{r}) &= \left( \sum q_i \right) \frac{1}{r} - \left( \sum q_i \mathbf{r}_i \right) \cdot \nabla \frac{1}{r} + \frac{1}{2!} \left( \sum q_i \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i \right) : \nabla \nabla \frac{1}{r} + \dots \\ &\equiv q \frac{1}{r} - \vec{\mu} \cdot \nabla \frac{1}{r} + \frac{1}{2!} \mathbf{Q} : \nabla \nabla \frac{1}{r} + \dots \end{aligned} \quad (4.5)$$

Donde, para distribuciones de carga continua

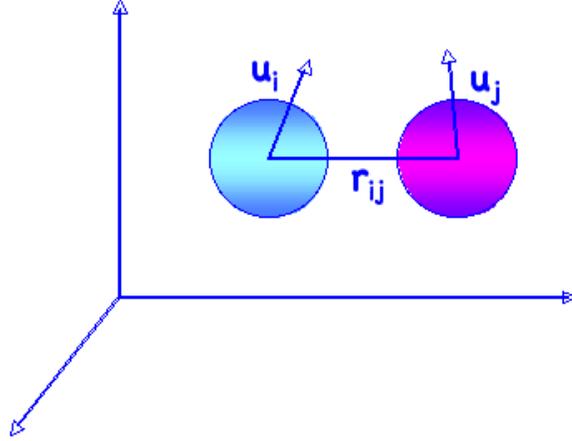


Figura 4.1: Representación de partículas con momento dipolar.

$$\mu_i = \int \rho(\mathbf{r}') r'_i d^3 r' \quad (4.6)$$

son las componentes cartesianas del momento dipolar  $\vec{\mu}$ , y

$$Q_{ij} = \int (3r'_i r'_j - r'^2 \delta_{ij}) \rho(\mathbf{r}') d^3 r' \quad (4.7)$$

O bien,

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \sum q_i(3x_i^2 - r_i^2) & 3 \sum q_i x_i y_i & 3 \sum q_i x_i z_i \\ 3 \sum q_i x_i y_i & \sum q_i(3x_i^2 - r_i^2) & 3 \sum q_i y_i z_i \\ 3 \sum q_i z_i x_i & 3 \sum q_i z_i y_i & \sum q_i(3z_i^2 - r_i^2) \end{bmatrix}$$

son las componentes cartesianas del momento cuadrupolar tensorial. Donde  $x_i^2 + y_i^2 + z_i^2 = r_i^2$

Cuando la molécula es simétrica, donde el eje  $z$  es el principal, el tensor es diagonal y las componentes  $xx$  y  $yy$  son iguales. Entonces  $Q_{zz} + Q_{yy} + Q_{xx} = 0$  siempre. Puede comprobarse que si  $Q_{zz} + Q_{yy} + Q_{xx} = 0$  el núcleo es esférico, si es mayor que cero es *prolado* y si es menor que cero es *oblado* (figura 4.2) [21]. Las componentes  $xx$  y  $yy$  están dadas por  $Q_{xx} = Q_{yy} = -\frac{1}{2}Q_{zz}$ .

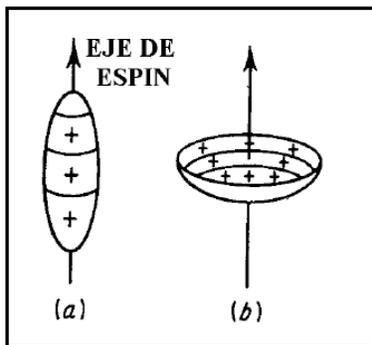


Figura 4.2: Momentos cuadrupolares. (a) momento cuadrupolar positivo (*prolado*); (b) momento cuadrupolar negativo (*oblado*).

Sin embargo, si estamos interesados en la energía de dos distribuciones de carga hay que considerar,

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{q_1 q_2}{r} + \frac{(\mu_1 q_2 - q_1 \mu_2)}{r^2} + \frac{2\mu_1 \mu_2}{r^3} + \frac{(q_1 \mathbf{Q}_2 + \mathbf{Q}_1 q_2)}{r^3} + \frac{3(\mathbf{Q}_2 \mu_1 - \mu_2 \mathbf{Q}_1)}{r^4} + \frac{6\mathbf{Q}_1 \mathbf{Q}_2}{r^5} + \dots \right] \quad (4.8)$$

En (4.8) se tienen los términos que corresponden a la interacción entre varios momentos multipolares de dos distribuciones de carga,

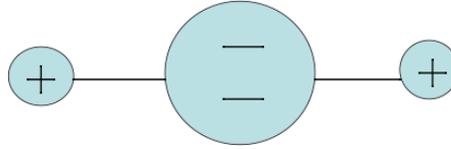


Figura 4.3: *Cuadrupolo lineal.*

Para moléculas lineales con distribución de carga simétricas, el primer término que no se elimina en la expansión multipolar, es el término cuadrupolar; el cual surge de una distribución de carga simétrica del tipo que se muestra en (figura 4.3) cuyo coeficiente de este término es el momento cuadrupolar. La energía potencial de interacción de dos cuadrupolos puntuales idealizados puede expresarse [6] como:

$$U_{QQ} = \frac{3Q_i Q_j}{4r^5} [1 + 2\gamma^2 - 5\alpha^2 - 5\beta^2 - 20\alpha\beta\gamma + 35\alpha^2\beta^2] \quad (4.9)$$

donde

$$\cos \theta_i = \alpha = \hat{e}_i \cdot \hat{r}_{ij}$$

$$\cos \theta_j = \beta = \hat{e}_j \cdot \hat{r}_{ij}$$

$$\cos \gamma_{ij} = \gamma = \hat{e}_i \cdot \hat{e}_j$$

$r_{ij}$  es la distancia de separación, y  $\cos \theta_i, \cos \theta_j, \cos \gamma_{ij}$  son los ángulos polar y azimutal, los cuales describen la orientación relativa de dos moléculas lineales axialmente simétricas (el sistema de referencia es aquel en el cual el vector centro a centro  $r_{ij}$ , es el eje polar).

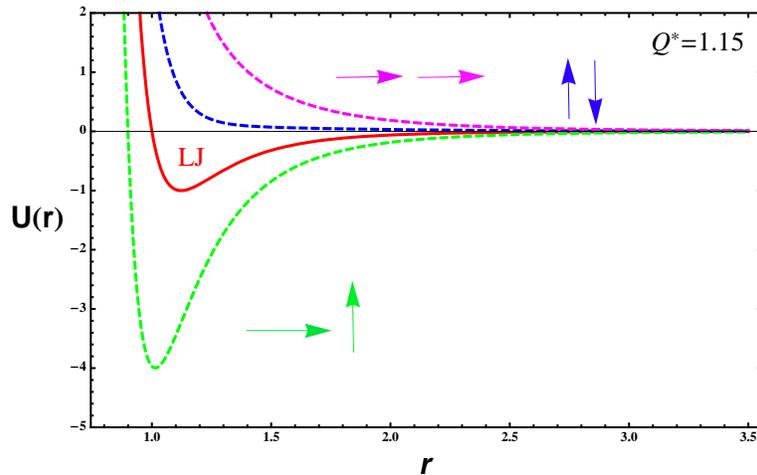


Figura 4.4: *Energía para diferentes configuraciones cuadrupolares con  $Q^* = 1.15$ , donde las flechas indican la dirección del momento cuadrupolar.*

## 4.2. Energía Electroestática Promedio.

Por otro lado, la energía de interacción cuadrupolo-cuadrupolo depende de las orientaciones relativas de dos moléculas. Sí, las dos moléculas son libres de rotar, como en un gas diluido por ejemplo, entonces la energía de interacción promedio se toma sobre todas las posibles orientaciones significantes [19]. Sí todas las orientaciones son igualmente probables, la energía promedio podría ser cero. Pero para moléculas que rotan libremente la probabilidad de

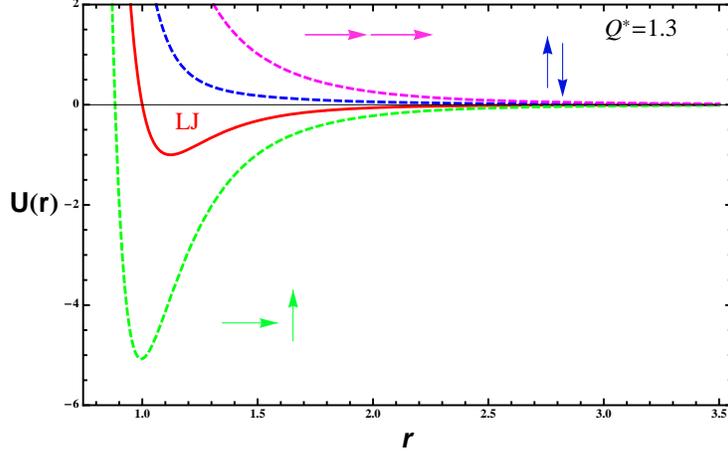


Figura 4.5: *Energía para diferentes configuraciones cuadrupolares con  $Q^* = 1.3$ , donde las flechas indican la dirección del momento cuadrupolar.*

observar una orientación relativa dada, está asociada con el factor de Boltzmann,  $\exp[-U(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2)/kT]$ , donde  $\vec{\omega}_1$  y  $\vec{\omega}_2$  representan la orientación de las moléculas 1 y 2. La energía promedio se obtiene usando el factor de peso de Boltzmann y se puede escribir como,

$$\langle U_{el} \rangle = \frac{\int \int U(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2) \exp[-U(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2)/kT] d\vec{\omega}_1 d\vec{\omega}_2}{\int \int \exp[-U(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2)/kT] d\vec{\omega}_1 d\vec{\omega}_2}$$

A temperaturas suficientemente altas, tal que  $U(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2) \ll kT$ , podemos desarrollar las exponenciales e integrar término por término,

$$\begin{aligned} \langle U_{el} \rangle &= \frac{\int \int [U(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2) - U^2(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2)/kT \dots] d\vec{\omega}_1 d\vec{\omega}_2}{\int \int [1 - U(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2)/kT]} \\ &= \left[ \bar{U} - \frac{\bar{U}^2}{kT} + \dots \right] \left[ 1 + \frac{\bar{U}}{kT} + \dots \right], \end{aligned}$$

donde

$$\bar{U}^n = \int \int U^n(\vec{\omega}_1, \vec{\omega}_2) d\vec{\omega}_1 d\vec{\omega}_2. \quad (4.10)$$

Entonces para la interacción directa entre multipolos permanentes  $\bar{U} = 0$  y el término importante en la expansión es,

$$\langle U_{el} \rangle = -\frac{\bar{U}^2}{kT}$$

Podemos ver que al promediar siempre tenemos una energía electrostática neta atractiva, la cual es proporcional al cuadrado del momento neto electrostático e inversamente proporcional a la temperatura.

Para la interacción cuadrupolo-cuadrupolo, evaluando la integral sobre la orientación en  $\bar{U}^2$  obtenemos, a temperaturas suficientemente altas,

$$\bar{U}_{QQ} = \langle U_{el} \rangle_{Q_1 Q_2} = -\frac{14}{5} \frac{Q^2_1 Q^2_2}{r^{10} kT (4\pi\epsilon_0)^2} + \dots = -\frac{7}{40} \frac{Q^2_1 Q^2_2}{r^{10} kT (\pi\epsilon_0)^2} \quad (4.11)$$

Así todos los términos importantes en el promedio orientacional de la energía electrostática, para moléculas con distribuciones de carga lineal y neutrales, son atractivos.

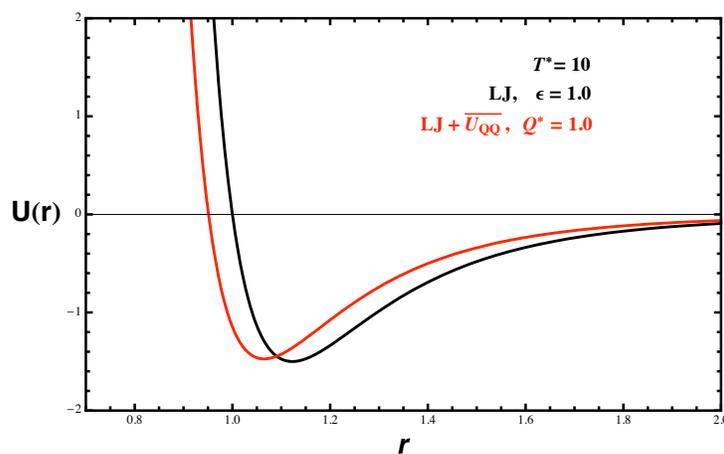


Figura 4.6: *Potencial de Lennard Jones y potencial promedio cuadrupolar.*

### 4.3. Ecuaciones de Movimiento.

El método de dinámica molecular ha sido usado para estudiar un sistema modelo de moléculas gobernadas por un potencial intermolecular de la forma  $U = U_{LJ} + U_{QQ}$ , y  $Q^*$  fue usado en unidades reducidas  $Q^* = Q/(\epsilon\sigma^5)^{1/2}$ .

Las ecuaciones de movimiento son escritas como una ecuación diferencial de segundo orden para las coordenadas del centro de masa,  $r_i$ , de la molécula  $i$ , y una ecuación de primer orden para su velocidad angular  $\omega_i$ . Esto es,

$$\frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{f}_i}{m}, \quad (4.12)$$

$$\frac{d\vec{\omega}_i}{dt} = \frac{4\mathbf{G}_i}{mL^2} \quad (4.13)$$

donde  $\mathbf{f}_i$  y  $\mathbf{G}_i$  son la fuerza neta y la “gorca”, ejecutada sobre una partícula  $i$  por todas las otras partículas. Las cuales se obtienen de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_i &= -\left(\frac{\partial U_{LJ}}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\partial U_{QQ}}{\partial \mathbf{r}_i}\right) \\ \mathbf{G}_i &= -\left(\frac{\partial U_{LJ}}{\partial \mathbf{e}_i} + \frac{\partial U_{QQ}}{\partial \mathbf{e}_i}\right) \end{aligned}$$

En este trabajo la rotación alrededor de  $\mathbf{e}_i$  es ignorada. Esto implica que la configuración de la partícula es la misma ante rotaciones sobre su propio eje  $\mathbf{e}_i$ .

$$\frac{d\mathbf{e}_i}{dt} = \vec{\omega}_i \quad (4.14)$$

### 4.4. Parametro de orden $Q_z$

El tipo de parámetro de orden que calculamos para investigar el orden orientacional fue  $Q(z)$  [11], el parámetro de orden local. Este parámetro es

sensible al orden paralelo y perpendicular al plano  $xy$

$$Q(z_c) = \left\langle \sum_{i=c} \frac{(3e_{i,z}^2 - 1)}{2} \right\rangle \quad (4.15)$$

con  $\mathbf{n}_c$  los vectores directores locales.  $Q(z) = -0.5$  cuando las partículas son paralelas al plano  $xy$ ,  $Q(z) = 0$  cuando las partículas se orientan aleatoriamente, y  $Q(z) = 1.0$  cuando las partículas están orientadas perpendiculares al plano  $xy$ .

## 4.5. Resultados

### 4.5.1. Mezcla $Q_{AA}^* = 0.0$ , $Q_{BB}^* = 1.0$

#### Perfiles de Densidad

Hemos estudiado los perfiles de densidad,  $\rho^*$  como función de  $z^*$ , de la coexistencia líquido-vapor para diferentes regiones de temperatura.

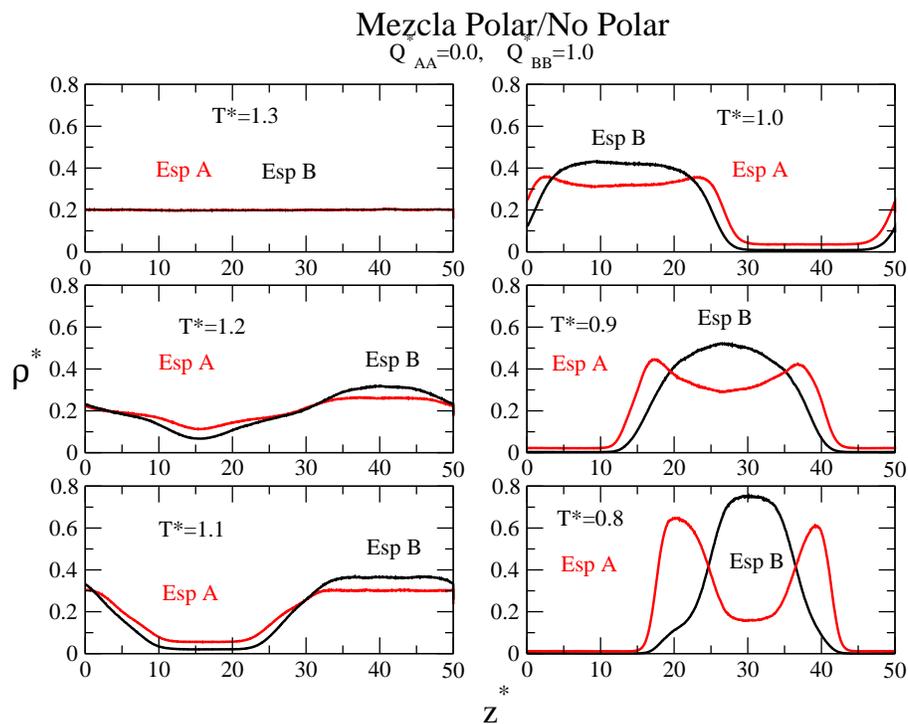


Figura 4.7: *Perfiles de densidad para diferentes temperaturas de la mezcla cuadrupolar-no polar con parámetros  $Q_{AA}^* = 0.0$  y  $Q_{BB}^* = 1.0$*

## Distribución de la densidad

$$Q_{AA}^* = 0.0, \quad Q_{BB}^* = 1.0$$

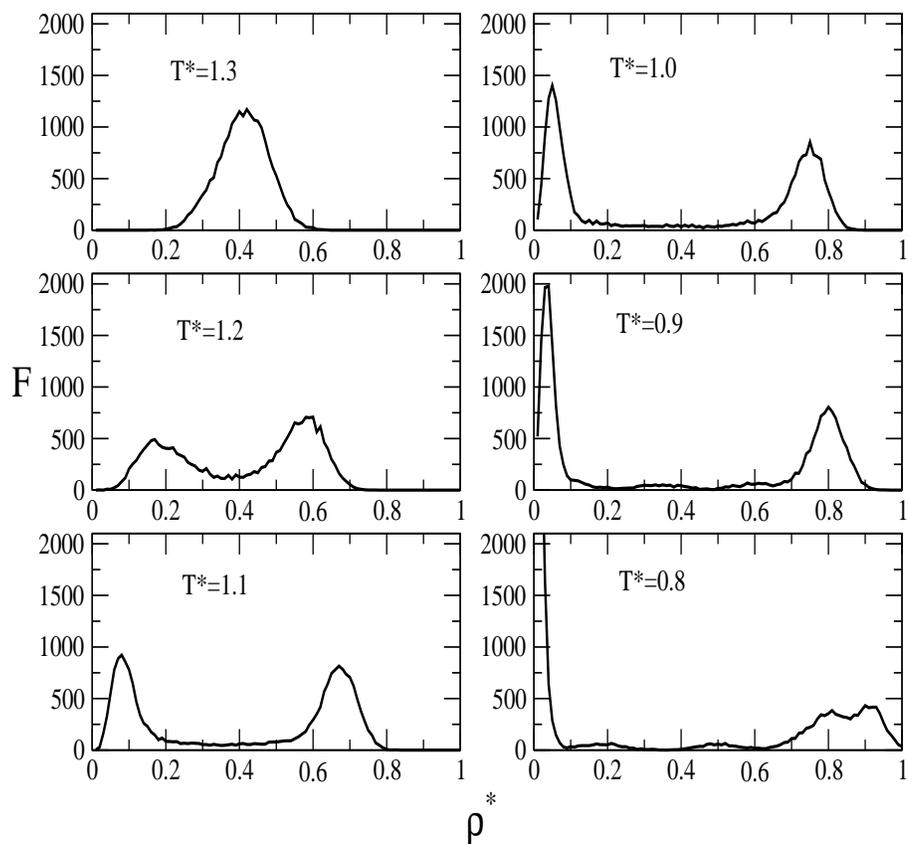


Figura 4.8: *Distribuciones de densidad totales para diferentes temperaturas de la mezcla cuadrupolar-no polar, con parámetros  $Q_{AA}^* = 0.0$  y  $Q_{BB}^* = 1.0$ .*

En este sistema no observamos (figura 4.7) ninguna segregación debido a que los puntos críticos de las especies puras no difieren mucho. Este resul-

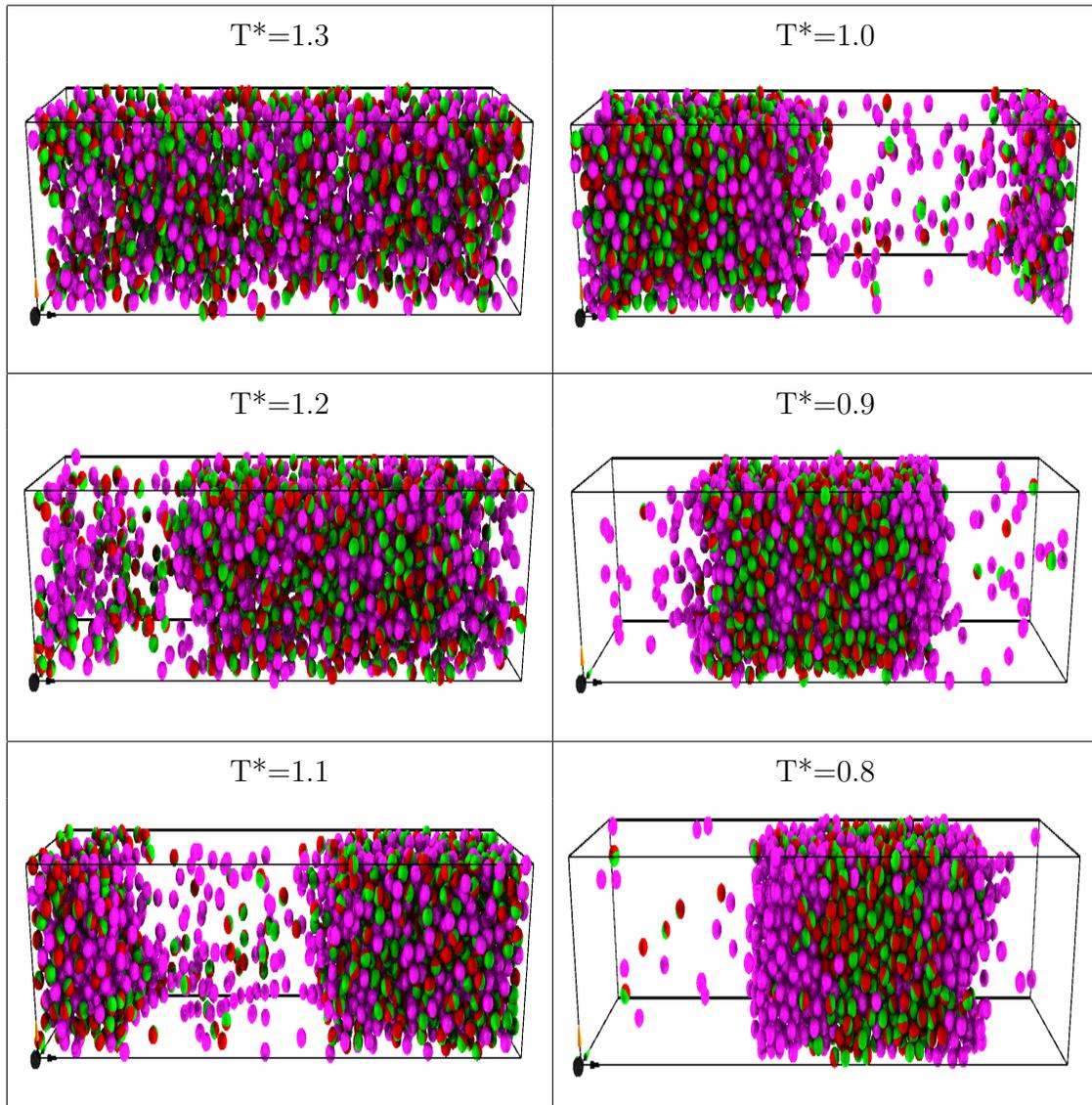


Figura 4.9: *Snapshots* ( $\rho^*$  vs  $T^*$ ) de la mezcla con parámetros  $Q_{AA} = 0.0$  (partículas rosas) y  $Q_{BB} = 1.0$  (partículas rojas con verde).

tado es muy similar al caso de las mezclas asimétricas con interacciones de Lennard-Jones, discutido en el capítulo anterior. Así que, si queremos observar en estos sistemas una segregación tenemos que aumentar el momento cuadrupolar, lo cual probaremos con los siguientes resultados.

### Diagrama de Coexistencia

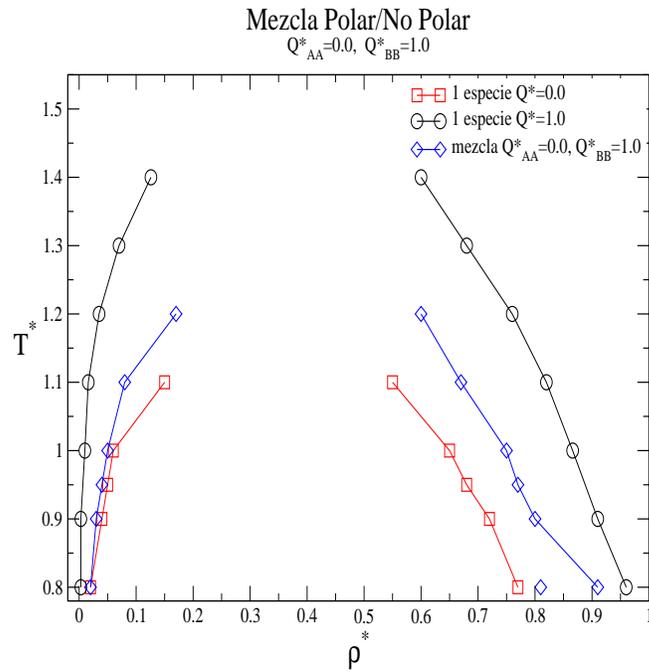


Figura 4.10: *Diagrama de coexistencia para una mezcla cuadrupolar-no polar con parámetros  $Q_{AA}^* = 0.0$  y  $Q_{BB}^* = 1.0$ .*

### 4.5.2. Mezcla $Q_{AA}^* = 0.0$ , $Q_{BB}^* = 1.15$

Perfiles de densidad

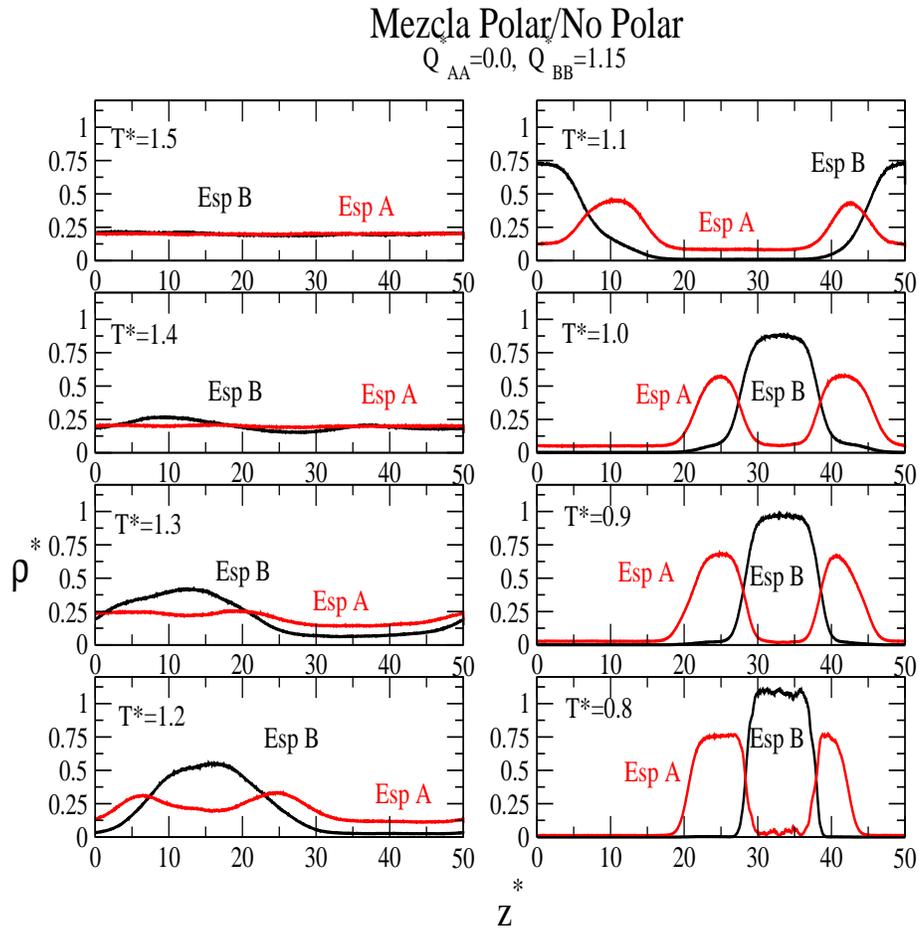


Figura 4.11: *Perfiles de densidad para diferentes temperaturas de la mezcla cuadrupolar-no polar con parámetros  $Q_{AA}^* = 0.0$  y  $Q_{BB}^* = 1.15$*

## Distribución de la densidad

$$Q_{AA}^* = 0.0, Q_{BB}^* = 1.15$$

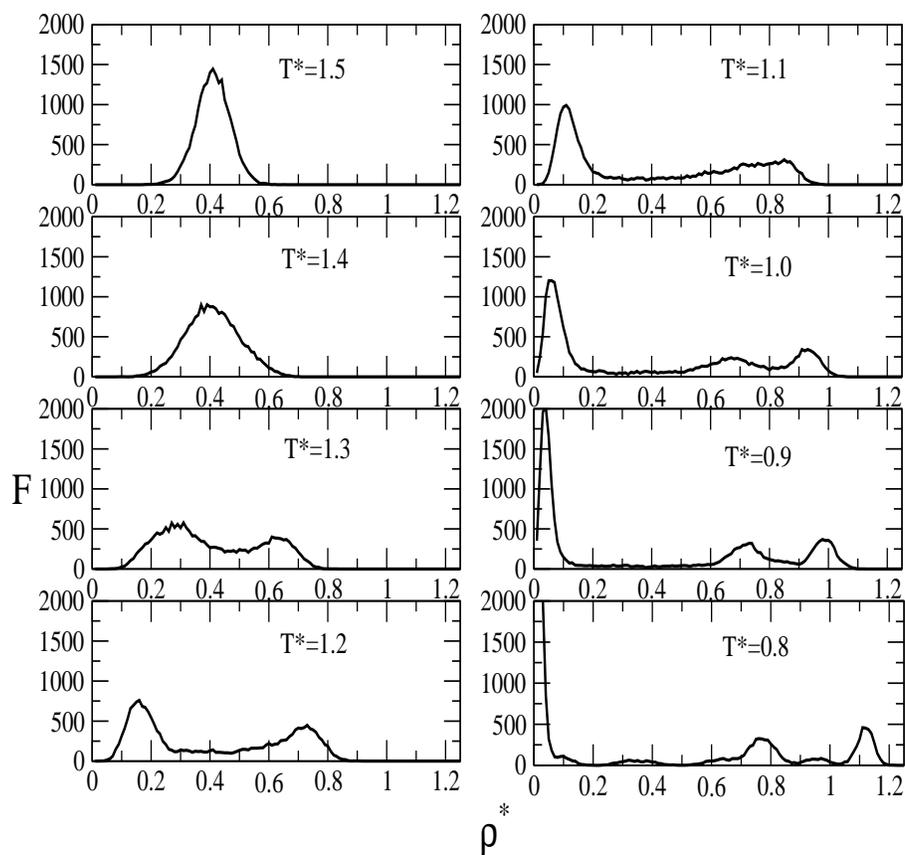


Figura 4.12: *Distribuciones de densidad totales para diferentes temperaturas de la mezcla cuadrupolar-no polar, con parámetros  $Q_{AA}^* = 0.0$  y  $Q_{BB}^* = 1.15$*

Lo primero que observamos es una segregación (figuras 4.11 y 4.12), cuan-

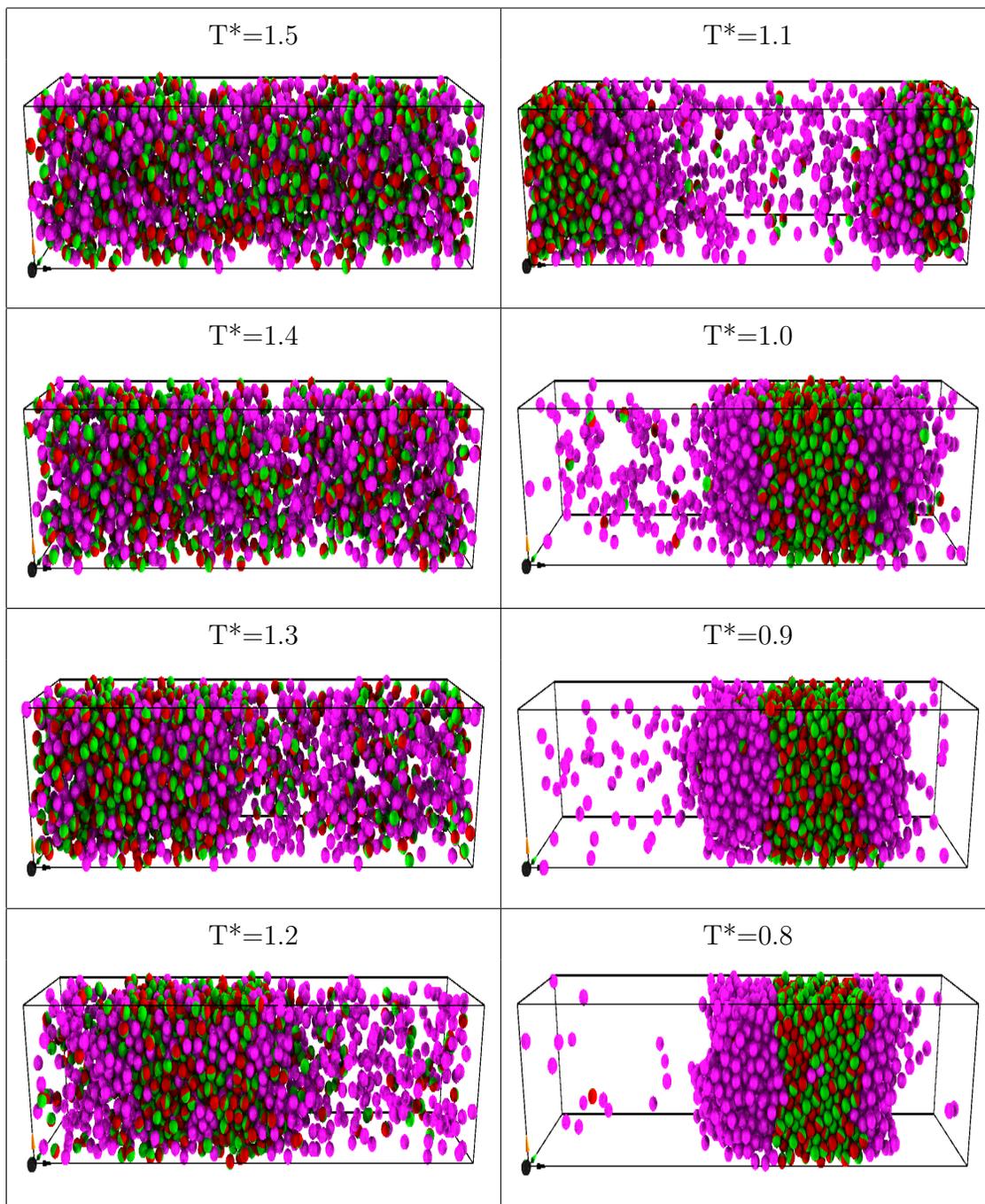


Figura 4.13: *Snapshots* ( $\rho^*$  vs  $T^*$ ) de la mezcla con parámetros  $Q_{AA} = 0.0$  (partículas rosas) y  $Q_{BB} = 1.15$  (partículas rojas con verde).

do el sistema se enfría y el comportamiento para llegar a la segregación es muy parecido al caso de mezclas de Lennard-Jones. La segregación es también seguida de una transición de mojado en el sistema.

### Diagrama de Coexistencia

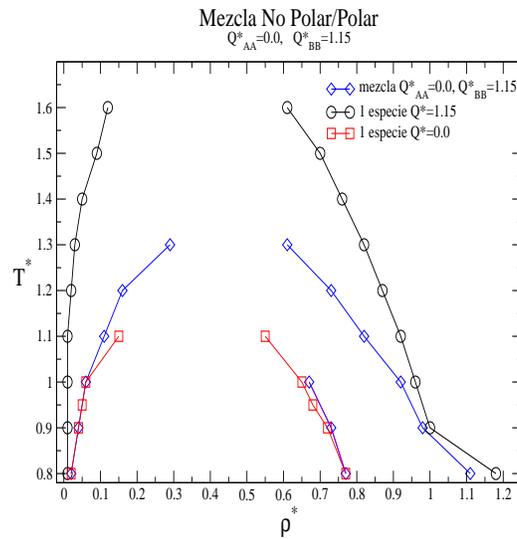


Figura 4.14: *Diagrama de coexistencia de la mezcla cuadrupolar-no polar con parámetros  $Q_{AA}^* = 0.0$  y  $Q_{BB}^* = 1.15$*

Este diagrama de fases (figura 4.14) tiene un comportamiento muy parecido al de las mezclas de fluidos de Lennard-Jones con  $\epsilon_{BB} = 1.3$ . Esto es así, ya que escogimos el momento cuadrupolar de manera que la magnitud de las interacciones de ambas mezclas fueran similares.

### 4.5.3. Mezcla $Q_{AA}^* = 0.0$ , $Q_{BB}^* = 1.3$

Perfiles de densidad

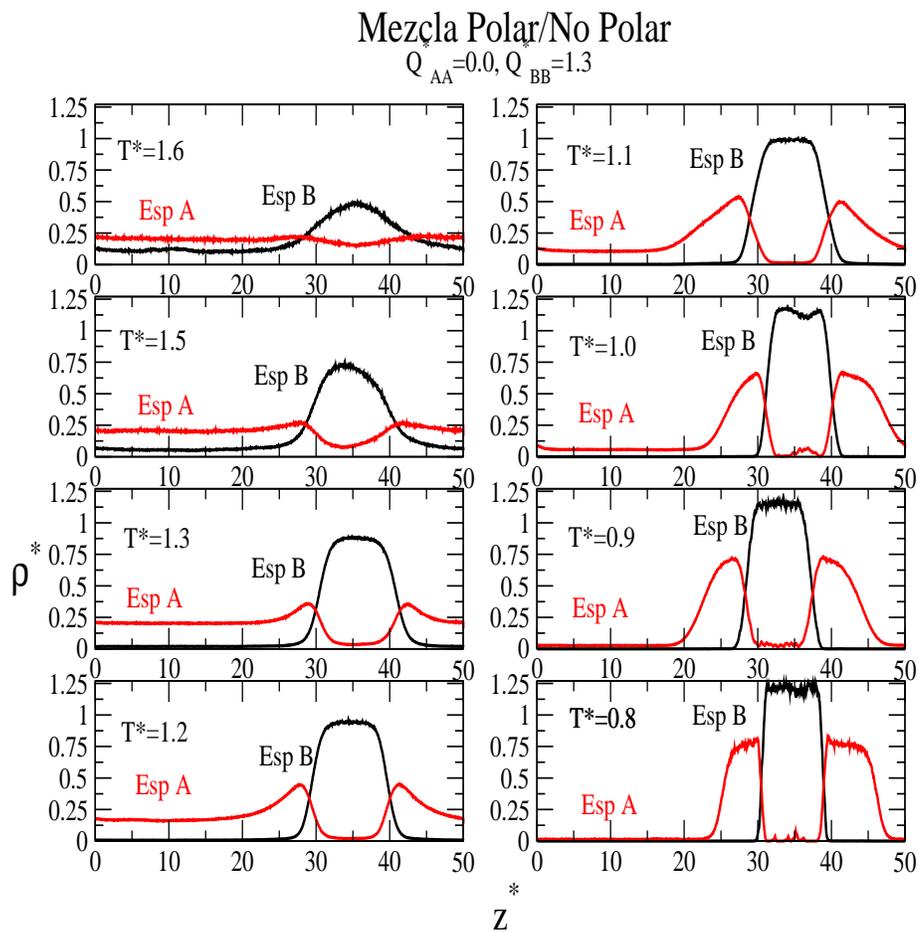


Figura 4.15: *Perfiles de densidad para diferentes temperaturas de la mezcla cuadrupolar-no polar con parámetros  $Q_{AA}^* = 0.0$  y  $Q_{BB}^* = 1.3$*

## Distribución de la densidad

$$Q_{AA}^* = 0.0, Q_{BB}^* = 1.3$$

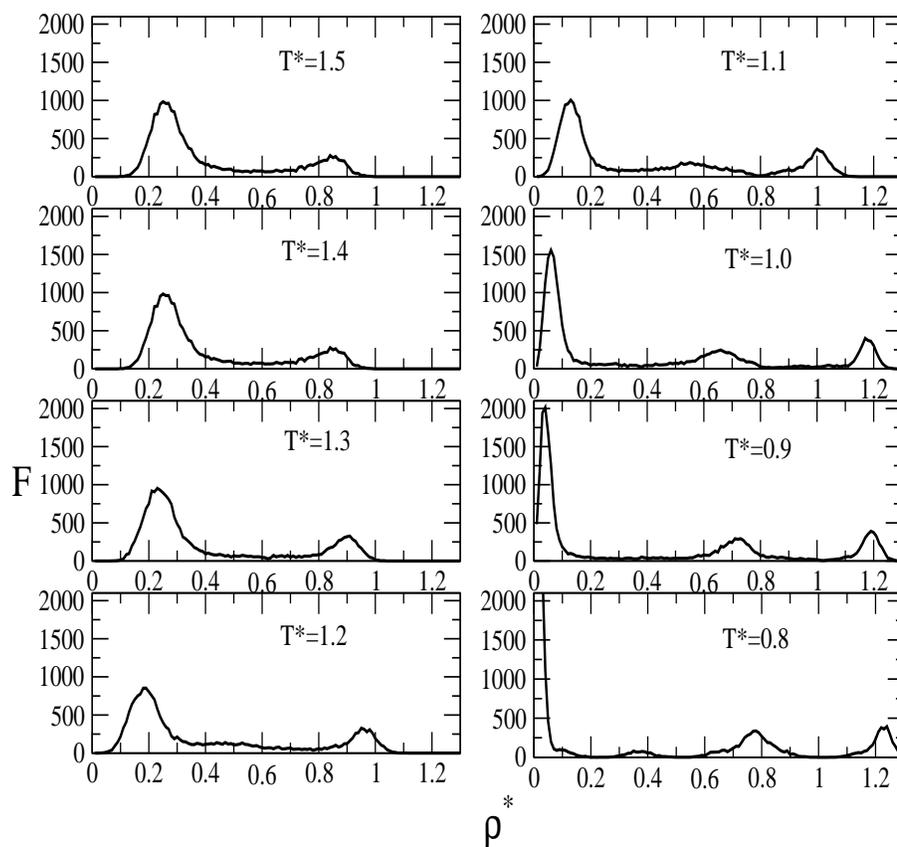


Figura 4.16: *Distribuciones de densidad totales para diferentes temperaturas de la mezcla cuadrupolar-no polar, con parámetros  $Q_{AA}^* = 0.0$  y  $Q_{BB}^* = 1.3$*

Aumentando el momento cuadrupolar observamos un equilibrio de fase, similar al de una mezcla de Lennard-Jones aumentando epsilon.

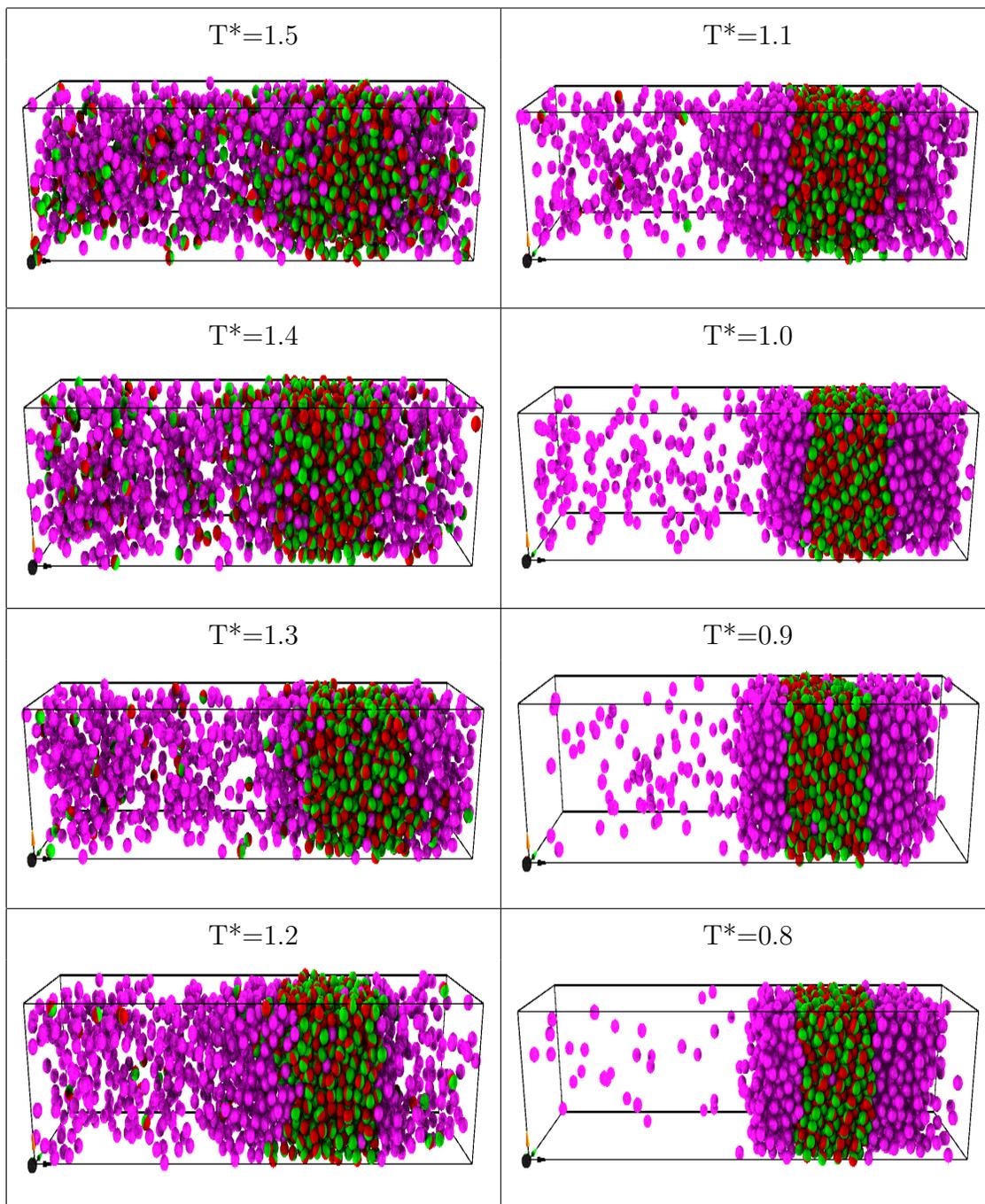


Figura 4.17: *Snapshots* ( $\rho^*$  vs  $T^*$ ) de la mezcla con parámetros  $Q_{AA} = 0.0$  (partículas rosas) y  $Q_{BB} = 1.3$  (partículas rojas con verde).

## Diagrama de Coexistencia

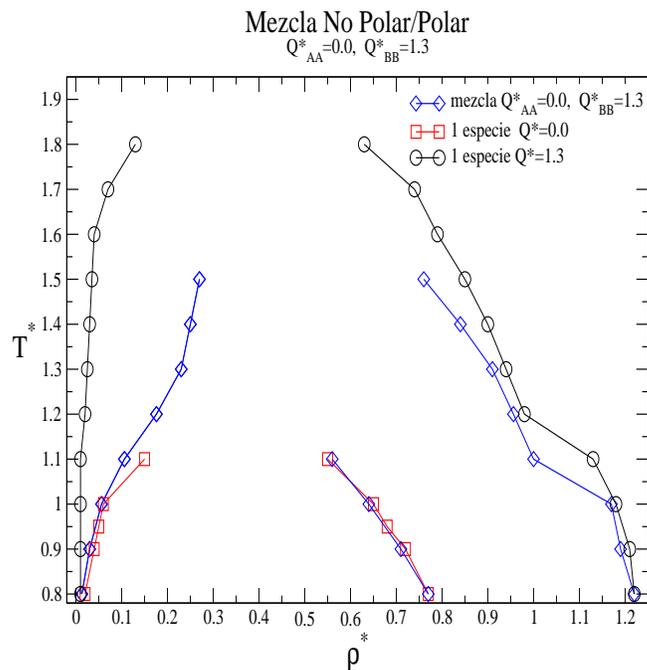


Figura 4.18: *Diagrama de coexistencia de la mezcla cuadrupolar-no polar con parámetros  $Q_{AA}^* = 0.0$  y  $Q_{BB}^* = 1.3$*

### 4.5.4. Comportamiento Orientacional

En el equilibrio líquido-vapor no se observó en ningún momento, en la fase densa, una polarización, ni tampoco una orientación global. Sin embargo en la interface líquido-líquido, esto es entre la fase líquido A-líquido B, cuando el sistema segrega se observó una débil orientación perpendicular a dicha fase. Esto se observa cuando graficamos el parámetro de orden  $Q_z$ , para

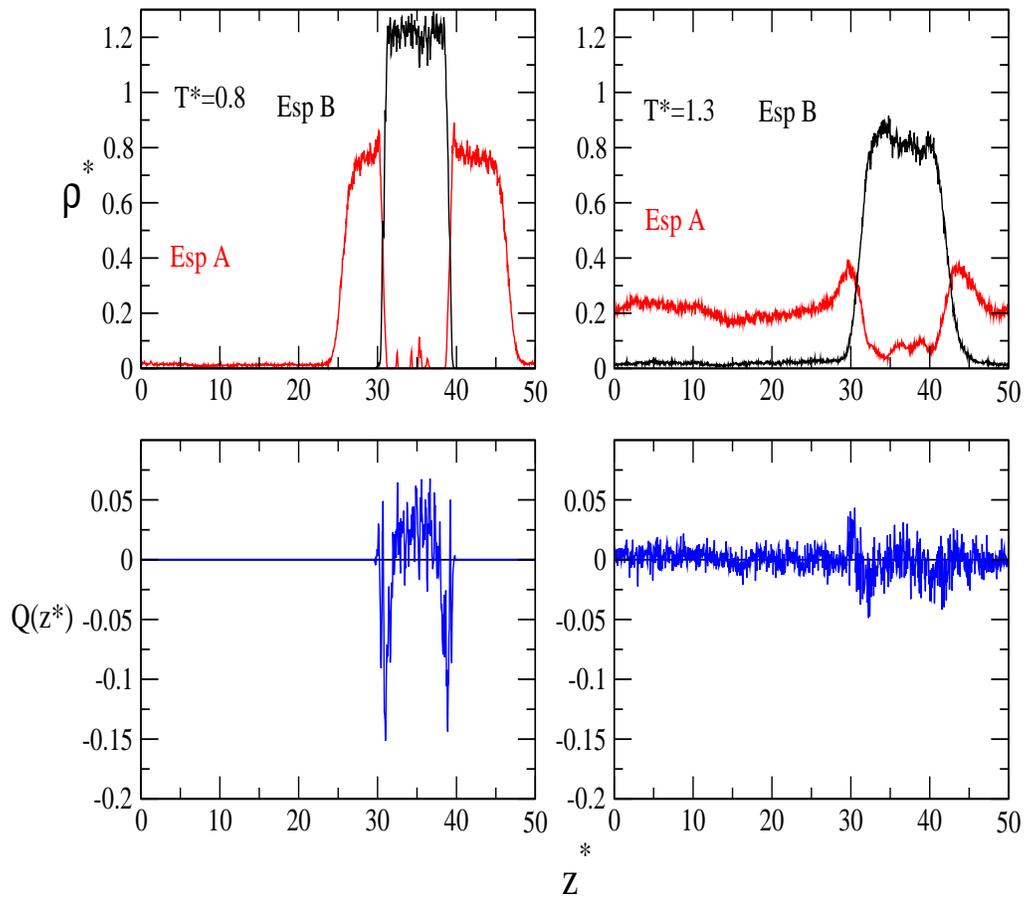


Figura 4.19: *Perfiles de densidad para dos temperaturas diferentes  $\rho^*$  vs  $z^*$  (arriba), junto con su parámetro de orden  $Q_z$  (abajo).*

dos temperaturas (figura 4.19). Para la temperatura alta sólo hay interface líquido-vapor y en este caso no hay orientación de las partículas en la inter-

face. Para una temperatura baja el sistema presenta segregación y entonces una interface líquido-líquido. En este caso se puede observar que  $Q_z$  presenta valores negativos pequeños en la región de la interface. Lo cual nos muestra una débil orientación paralela a la interface.

#### 4.5.5. Resumen del equilibrio entre fases

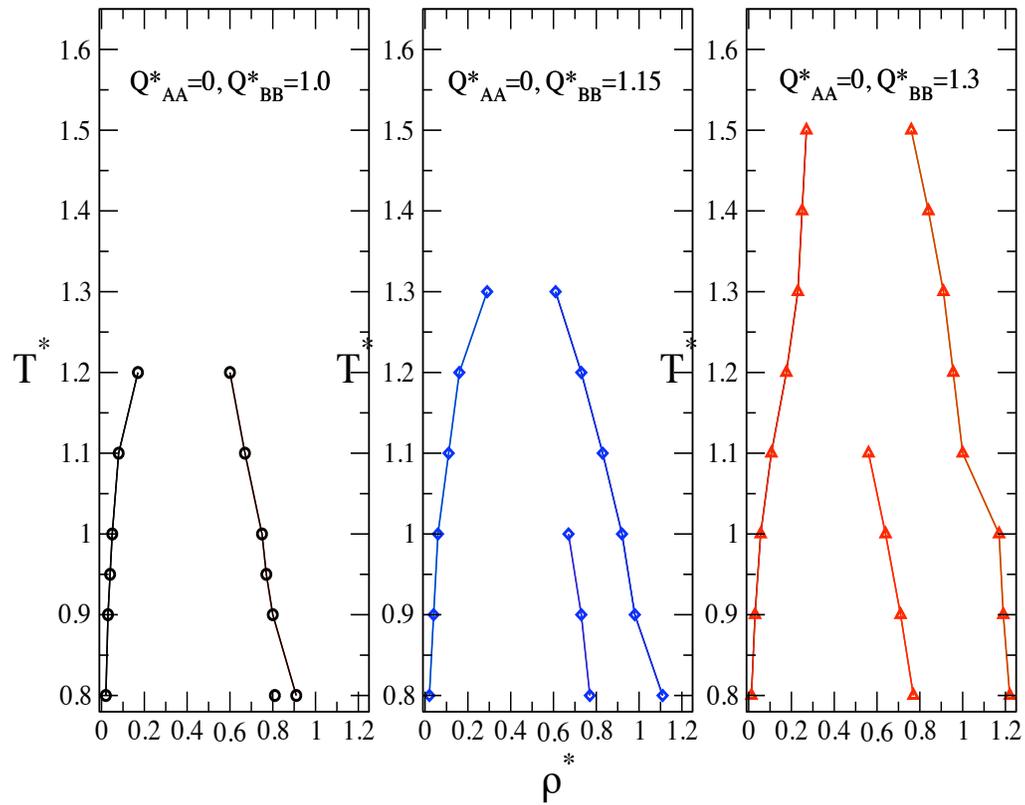


Figura 4.20: *Diagramas de coexistencia de mezclas cuádrupolares-no polares.*

La única diferencia que observamos entre los diagramas de fases, es que el diagrama se corre un poco a densidades más altas, lo cual nos dice que en

promedio las mezclas con interacciones cuadrupolares presentan un diametro menor que las mezclas asimétricas (ver figura 4.6).

# Capítulo 5

## Conclusiones

En este trabajo presentamos un estudio del equilibrio entre fases de mezclas binarias asimétricas con interacciones: del tipo de Lennard-Jones (interacciones esféricas) y del tipo Lennard-Jones más cuadrupolares (interacciones no esféricas). Este estudio está basado en los resultados obtenidos mediante simulaciones moleculares de Dinámica Molecular. Esta metodología fue descrita en el capítulo dos.

El capítulo tres fue dedicado a estudiar mezclas binarias asimétricas con interacciones de Lennard-Jones. Se construyeron los diagramas de fases: densidad vs temperatura y presión vs temperatura, de tres mezclas con diferentes atracciones entre las especies B, manteniendo fija la atracción entre las interacciones de las especies A y AB. Al aumentar la intensidad de la atracción, obtenemos que para una cierta temperatura la mezcla presenta segregación entre las fases líquidas, seguida de una transición de mojado. Este fenómeno de mojado es consecuencia de la condensación de la especie B, la cual ocurre a temperaturas mayores que la correspondiente para la especie A.

En el caso de menor atracción estudiado, dicha mezcla no presenta segregación y de esto concluimos que sólo se presentará una segregación a partir de considerar atracción en el sistema, tal que las componentes puras tengan temperaturas críticas que difieran en alrededor de un 70 %.

El diagrama de fases de este tipo de mezclas presenta una región a temperaturas altas de dos fases en coexistencia (líquido-vapor), así como tres fases en coexistencia (líquido-líquido-vapor) en temperaturas bajas.

En este capítulo también se presentan los resultados del comportamiento de la tensión superficial como función de la temperatura, esta magnitud termodinámica es la que rige la configuración de la coexistencia líquido-líquido-vapor, donde el fluido A rodea al fluido B. Además, se presentan los resultados de la estructura de las fases en coexistencia, via la función de correlación por pares.

En el capítulo cuatro estudiamos el caso de mezclas binarias con interacciones cuadrupolares, donde sólo la especie B es polar. Este tipo de mezclas presentan interacciones promedio muy similares a las mezclas esféricas estudiadas en el capítulo tres. Uno de los objetivos de este estudio fue probar que el equilibrio entre fases de mezclas binarias, como las estudiadas en este capítulo, tienen su equivalente en mezcla binarias con interacciones esféricas, tipo Lennard-Jones. De lo cual concluimos que es posible estudiar el equilibrio entre fases de mezclas con interacciones no esféricas utilizando mezclas con interacciones esféricas efectivas. Esto es para interacciones cuadrupolares débiles (menores y cercanas al momento cuadrupolar del  $CO_2 \sim 1.47$ ) y sin considerar sobre las especies no polares un efecto de inducción polar.

Se discute el fenómeno de mojado tanto en mezclas binarias asimétricas

del tipo Lennard-Jones, como en las mezclas binarias polar/no polar, como función del parámetro energético de una de las especies y su equivalente, el momento cuadrupolar. Sólo para interacciones cruzadas que favorecen una asimetría energética o momentos cuadrupolares, del orden del  $CO_2$ , presentan el fenómeno de mojado.

# Bibliografía

- [1] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press Oxford, 1987.
- [2] Markus Deserno. How to calculate a three-dimensional  $g(r)$  under periodic boundary conditions. Technical report, Max-Planck-Institut für Polymerforschung. Germany, March 2004.
- [3] Enrique Díaz-Herrera, Jose A. Moreno-Razo, and Guillermo Ramírez-Santiago. Phase and interfacial behavior of partially miscible symmetric lennard-jones binary mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, 123(184507), November 2005.
- [4] R. H. Fowler. A tentative statistical theory of macleod's equation for surface tension, and the parachor. *The Royal Society*, 159(897):229–246, Mar. 15 1937.
- [5] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding Molecular Simulations: from algorithms to applications*. Academic Press, Inc., 1996.
- [6] C. G. Grey and K. E. Gubbins. *Theory of Molecular Fluids*, volume 1. International Series of Monographs on Chemistry 9, 1984.

- [7] J. P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press Limited, 2 edition, 1991.
- [8] VinayakÑ. Kabadı and William A. Steele. Isobaric and isothermal molecular dynamics simulations of diatomic systems. *Molecular Simulation*, 4(6):371–398, May 1990.
- [9] John G. Kirkwood and Frank P. Buff. The statistical mechanical theory of surface tension. *The Journal of Chemical Physics*, 17(3), March 1949.
- [10] Toshiki Mima and Kenji Yasuoka. Interfacial anisotropy in the transport of liquid crystals confined between flat, structureless walls: A molecular dynamics simulation approach. *Physical Review E*, 77(011705), January 2008.
- [11] Toshiki Mina and Kenji Yasuoka. Interfacial anisotripy in the transport of liquid crystals confined between flat, structureless walls: A molecular dynamics simulation approach. *Physical Review E*, 77(011705), 22 Jan 2008.
- [12] Hendrik Heinz; Wolfgang Paul and Binder Kurt. Calculation of local pressure tensors in systems with many-body interactions. *Physical Review E*, 72(066704), 2005.
- [13] A. Rahman. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. *Physical Review*, 136(2A), October 1964.
- [14] D. C. Rapaport. *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge University Press, 1995.

- [15] José Antonio Moreno Razo. *Estudio Molecular de Mezclas Binarias con Interacciones Esféricas y No-Esféricas*. PhD thesis, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, Marzo 2007.
- [16] J. S. Rowlinson and F. L. Swinton. *Liquids and Liquids mixtures*. Butterworth Monographs in Chemistry, third edition, 1982.
- [17] Bern Bungert; Gabriele Sadowski and Wolfgang Arlt. Separations and material processing in solutions with dense gases. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37:3208, 1998.
- [18] N. B. Wilding; F. Schmid and P.Ñielaba. Liquid-vapor phase behavior of a symmetrical binary fluid mixture. *Physical Review E*, 58(2), August 1998.
- [19] Geoffrey C. Maitland; Maurice Rigby; E. Brian Smith and Wakeham William A. *Intermolecular Forces Their origin and determination*. 1981.
- [20] William Smith. The computer simulation of liquids by molecular dynamics. *Phys. Educ.*, 22, 1987.
- [21] Antonio Ferrer Soria. *Física Nuclear y de Partículas*. Universitat de València, 2003.
- [22] P. H. van Konynenburg and R. L. Scott. Critical lines and phase equilibria in binary van der waals mixtures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A*, 298(1442), 18 Dec 1980.

- [23] Loup Verlet. Computer 'experiments' on classical fluids 1. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical Review*, 159(1), 5 July 1967.
- [24] Nigel B. Wilding. Continuous demixing at liquid-vapor coexistence in a symmetrical binary fluid mixture. *Physical Review E*, 67(052503), May 2003.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00012

Matricula: 206380939

"ESTUDIO DE MEZCLAS CON INTERACCIONES CUADROPOLARES"

En México, D.F., se presentaron a las 12:30 horas del día 18 del mes de mayo del año 2009 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. JESUS ENRIQUE DIAZ HERRERA  
DR. HECTOR DOMINGUEZ CASTRO  
DR. NORBERTO AQUINO AQUINO

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:

MAESTRA EN CIENCIAS (FISICA)

DE: NATALI MARTINEZ VARA

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

Aprobar

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

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTORA DE LA DIVISIÓN DE CBI

DRA. VERONICA MEDINA BAÑUELOS

PRESIDENTE

DR. JESUS ENRIQUE DIAZ HERRERA

VOCAL

DR. HECTOR DOMINGUEZ CASTRO

SECRETARIO

DR. NORBERTO AQUINO AQUINO