



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

NUEVAS PARAMETRIZACIONES PARA UN CAMPO
DE FUERZAS DE DOS SITIOS LENNARD-JONES
MAS COULOMB DE FLUIDOS SIMPLES: C_2H_2 Y
 C_2H_4

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

Licenciado en Física

PRESENTA:

Enrique Hernández Ramírez
Alexis Arturo Villarreal Wong



TUTOR:

Dr. Benjamín Ibarra Tandi

Dr. Jorge López Lemus

Toluca, Estado de México, 2021

Índice general

Índice de figuras	VII
1. Propiedades Termodinámicas	13
1.1. Transferibilidad entre propiedades termodinámicas.	13
1.2. Propiedades termodinámicas de equilibrio.	13
1.3. Propiedades interfaciales.	14
1.3.1. Presión de vapor.	15
1.3.2. Tensión superficial.	17
1.3.3. Perfil de densidad.	19
2. Metodología	21
2.1. Gromacs como motor de las simulaciones con Dinámica Molecular	22
2.2. Algoritmo de integración	22
2.3. Condiciones de frontera y de mínima imagen	24
2.4. Radio de corte y lista de vecinos	27
2.5. Termostatos	28
3. Interacciones moleculares	31
3.1. Campos de fuerza intermoleculares	31
3.2. Potencial de Lennard-Jones	32
3.3. Potencial de Coulomb	33
3.4. Sumas de Ewald (PME)	35

ÍNDICE GENERAL

3.5. Campo de fuerza de dos sitios	37
4. Resultados	41
4.1. Detalles de la simulación	41
4.2. Equilibrio líquido-vapor	43
4.3. Presión de saturación	47
4.4. Tensión interfacial	51
5. Conclusiones y perspectivas	57
Bibliografía	61

Índice de figuras

1.1. Diagrama de fases. Temperatura vs densidad. En el punto rojo se intersectan la temperatura crítica y la densidad crítica; se conoce como punto crítico.	15
1.2. Fuerzas de cohesión entre las moléculas de un líquido; en la figura se aprecia su descompensación en la superficie. Esto resulta en la <i>tensión superficial</i>	18
1.3. Perfil de densidad. Se grafica la densidad en función de la posición en el eje z . Densidades altas corresponden a la fase del líquido, en tanto que las densidades bajas corresponden a la fase del gas.	20
2.1. Representación bidimensional de las condiciones periódicas de frontera. Se observan moléculas que pueden salir desde la celda central mientras que una de sus imágenes de la celda aledaña entra de forma análoga a la que sale la original.	25
2.2. Criterio de mínima imagen. La molécula al centro de la caja de bordes color rojo sólo interactúa con las moléculas que están dentro de esta misma caja, la cual tiene las mismas dimensiones que la celda original.	26
2.3. Lista de vecinos. Al centro la partícula de referencia. El radio de corte es definido por r_{cut} y radio de la lista de vecinos por $r_{cut} + d$	28

ÍNDICE DE FIGURAS

3.1. Curva de potencial de Lennard-Jones. En la figura se pueden apreciar los parámetros de escala y energía. Para el tamaño molecular, σ y la energía que representa la profundidad del pozo de potencial.	33
3.2. Mapa de potencial del acetileno. La región de color rojo indica la presencia de carga positiva mientras que la carga negativa se ubica en las regiones de color azul.	37
3.3. Mapa de potencial del etileno. La región de color rojo indica la presencia de carga positiva mientras que la carga negativa se ubica en las regiones de color azul.	37
3.4. Modelo de dos sitios del acetileno. Al centro se representa el sitio virtual donde se concentra la carga negativa y, en los extremos, sitios reales (CH), donde se concentra la carga positiva.	38
3.5. Modelo de dos sitios del etileno. Al centro se representa el sitio virtual donde se concentra la carga negativa y, en los extremos, sitios reales (CH ₂), donde se concentra la carga positiva.	38
4.1. Densidades ortobáricas del acetileno.	44
4.2. Diferencias relativas porcentuales entre los resultados obtenidos y los datos experimentales para las densidades ortobáricas de la fase líquida del acetileno.	45
4.3. Densidades ortobáricas del etileno.	46
4.4. Diferencias relativas porcentuales entre los resultados obtenidos y los datos experimentales para las densidades ortobáricas de la fase líquida del etileno.	47
4.5. Resultados de la presión de saturación del acetileno.	48
4.6. Diferencias relativas porcentuales entre los resultados obtenidos y los datos experimentales para la presión de saturación del acetileno.	49
4.7. Resultados de la presión de saturación del etileno.	50
4.8. Diferencias relativas porcentuales entre los resultados obtenidos y los datos experimentales para la presión de saturación del etileno.	51

4.9. Resultados de la tensión interfacial del acetileno.	52
4.10. Diferencias relativas porcentuales entre los resultados obtenidos y los datos experimentales para tensión interfacial del acetileno.	53
4.11. Resultados de la tensión interfacial del etileno.	54
4.12. Diferencias relativas porcentuales entre los resultados obtenidos y los datos experimentales para tensión interfacial del etileno.	55

Resumen

En el presente trabajo de tesis se presentan nuevas parametrizaciones para un campo de fuerzas del tipo dos sitios Lennard Jones 12-6 más una contribución del tipo Coulombiana (2CLJC) capaz de reproducir propiedades interfaciales y del equilibrio fases para las moléculas del acetileno y etileno. Las parametrizaciones presentadas fueron puestas a prueba contrastando los resultados producto de este trabajo con datos experimentales y los reportados por diferentes autores en la literatura. Las propiedades termodinámicas de interés en el presente trabajo de investigación incluyen las densidades ortobáricas para la curva de coexistencia líquido-vapor, la presión de vapor y la tensión interfacial. Para determinar estas propiedades termofísicas se resolvieron numéricamente las ecuaciones de Newton a partir de simulaciones moleculares del tipo Dinámica Molecular usando el software libre GROMACS. Los campos de fuerzas resultado de este trabajo de tesis exhibieron predicciones razonables para la presión de vapor y la tensión interfacial, sin embargo, las parametrizaciones moleculares utilizadas son propias de cada propiedad interfacial explorada, característica común en interacciones moleculares del tipo Van der Waals.

Hipótesis

Intercambiar la contribución del momento cuadrupolar por una interacción tipo coulombiana en un campo de fuerzas de dos sitios Lennard-Jones, dará un mayor grado de libertad sobre las cargas y sus sitios virtuales para obtener una parametrización capaz de reproducir adecuadamente la presión de vapor y la tensión interfacial para las moléculas de acetileno y etileno.

Objetivos

Generales: Desarrollar un nuevo campo de fuerzas de dos sitios Lennard-Jones más Coulomb capaz de reproducir la presión de vapor y la tensión interfacial del acetileno y el etileno.

Particulares:

- Ajustar el valor de los parámetros de escala y energía en la contribución intermolecular del campo de fuerzas propuesto a fin de mejorar las predicciones obtenidas respecto de los datos experimentales.
- Explorar diferentes estados termodinámicos para la presión de vapor y la tensión interfacial para las moléculas de interés en el presente trabajo de investigación.

Introducción

La física estadística con apoyo de las simulaciones por computadora han logrado grandes avances en el desarrollo de nuevos modelos de campos de fuerzas inter e intra moleculares los cuales han logrado reproducir adecuadamente diferentes propiedades termodinámicas de distintas sustancias, sin embargo, no se visualiza un culmen cercano para el trabajo en esta área pues, si bien existen modelos de potencial ampliamente usados y conocidos, éstos no logran fraguar valores consistentes con resultados experimentales que cuantifique una gran cantidad de propiedades termodinámicas de diferente naturaleza. Estos campos de fuerzas, que consideran detalles inter e intramoleculares y otro tipo de contribuciones, introducen una gran cantidad de grados de libertad, con lo cual se corre el riesgo, si no se tiene cuidado, de tener un modelo de interacción impráctico y difícil de controlar al subestimar o sobreestimar parte de sus parámetros libres. Existen también en la literatura contribuciones intermoleculares sitio-sitio, dos sitios o multisitios que pueden o no incluir la orientación relativa entre las moléculas interactuando y dependiendo de la naturaleza del fluido de interés pueden incluir además contribuciones coulombianas y/o de momentos multipolares que dan cuenta en una aproximación burda de la electronegatividad y distribución de la nube electrónica de las moléculas que constituyen el fluido de estudio.

De los trabajos que consideran interacciones sitio-sitio se pueden citar los de van Leeuwen y Wang et al. [1, 2], quienes propusieron un conjunto de parametrizaciones para un modelo de Stockmayer basados en datos experimentales de la coexistencia de fases. En sus respectivos trabajos los autores determinaron la curva de coexistencia líquido-vapor

(LV) y la presión de vapor para un conjunto de fluidos que incluyeron hidrocarburos así como moléculas hidroclorofluorcarbonadas e hidrofluorcarbonadas. Los resultados reportados exhibieron una buena concordancia para la coexistencia-LV, sin embargo, la predicción para la presión de vapor exhibió diferencias de hasta el 15 %. Por otro lado, de los campos de fuerzas conformados por interacciones intermoleculares y una contribución coulombiana se puede citar el trabajo de Potter y colaboradores [3] quienes desarrollaron simulaciones numéricas del tipo Dinámica Molecular (MD) para estimar la coexistencia de fases de tres moléculas refrigerantes fluorcarbonadas. El campo de fuerzas propuesto consiste de una interacción Lennard-Jones 12-6 para cada átomo más una contribución coulombiana que toma en cuenta cargas puntuales adicionales. Los resultados reportados mostraron predicciones cualitativamente adecuadas para la coexistencia líquido-vapor (LV), en tanto que las presiones de vapor exhibieron diferencias significativas respecto de los datos experimentales. En un trabajo posterior, Hansen *et al.* [4] desarrollaron un campo de fuerzas con la misma combinación: LJ 12-6 + carga puntual, para el óxido nitroso y el oxígeno, los cuales describieron con muy buena precisión las curvas de coexistencia-LV y la presión de vapor para ambas moléculas, sin embargo, no exploraron la tensión superficial.

De los campos de fuerza que consideran contribuciones intramoleculares además de la parte intermolecular y que han sido ampliamente usados para el estudio de propiedades interfaciales del equilibrio de fases se pueden mencionar los modelos OPLS y TraPPE-UA para átomos unidos (Transferable Potentials for Phase Equilibria Force Field) [5, 6]. Trabajos que incluyen en sus investigaciones estos tipo de campos de fuerza se puede citar el de Siepmann y Chen [7], quienes motivados por la deficiencias que entonces mostraban los campos de fuerzas TraPPE-UA para la predicción de propiedades interfaciales, propusieron un nuevo modelo de interacción, TraPPE-EH, en donde para el caso de moléculas n-alcános se incluyeron de manera explícita los sitios de los hidrógenos. Así mismo, otros esfuerzos se siguieron haciendo usando del campo de fuerzas TraPPE-UA para estimar propiedades del equilibrio de fases de sistemas conformados por alcanos ramificados, alquibencenos así como éteres, glicoles, cetonas

y aldehídos [8, 9, 10].

Aunado a lo ya mencionado, en cuanto a campos de fuerza que incluyen multisitios de interacción para el estudio de propiedades interfaciales y del equilibrio de fases se pueden citar los trabajos pioneros de Barojas y Levesque (1973), Taylor y Sing (1977) y el de Powles, Wojcik y Gubbis (1981) [11, 12, 13]. Ellos hicieron uso de modelos moleculares de dos centros tipo Lennard-Jones (2CLJ), en donde los centros del modelo coinciden con los centros de las masas atómicas de las moléculas de interés. Un parámetro adicional a considerar en este tipo de modelos es la distancia sitio-sitio que da cuenta de alguna manera de la anisotropía molecular.

Por otra parte y dada la importancia en muchos procesos químicos e industriales así como el valor experimental grande que exhibe el momento cuadrupolar del dióxido de carbono, Fischer y Moller [14] desarrollaron diferentes parametrizaciones para un modelo de dos sitios Lennard-Jones más momento cuadrupolar (2CLJQ). Siguiendo este mismo orden de ideas, Vrabec *et al.* y Hasse *et al.* [15, 16] presentaron un conjunto de modelos moleculares de 2CLJQ para el estudio de un conjunto de fluidos simples que van desde los gases nobles hasta el tetrafluorometano y el propileno. En un trabajo posterior, Vrabec y colaboradores [17] terminaron por completar estos dos últimos trabajos desarrollando nuevas parametrizaciones para el monóxido de carbono y un conjunto amplio de moléculas halogenadas y derivados del eteno. Los modelos moleculares utilizados son basados en campos de fuerzas del tipo 2CLJD y 2CLJQ dependiendo de la naturaleza del fluido a estudiar.

En otro trabajo, Horsch *et al.* [18] presentó un conjunto de parametrizaciones para fluidos reales modelados a través de la superposición de multisitios LJ 12-6 más contribuciones que incluyen cargas puntuales, momentos dipolares y cuadrupolares de acuerdo a la naturaleza del fluido a estudiar. Dado que las parametrizaciones no fueron ajustadas a partir de datos experimentales de propiedades interfaciales, la tensión superficial sobreestimó el valor reportado por los datos experimentales hasta en un 20 %.

Después de los múltiples esfuerzos ya mencionados se aprecia que sigue siendo labor de interés establecer nuevos modelos o parametrizaciones aplicables a los ya existentes para conseguir la transferibilidad de propiedades termodinámicas entre los datos experimentales y los obtenidos mediante simulaciones[19]. Motivados por este problema abierto en el campo de la física estadística y la teoría de líquidos en el presente trabajo de investigación se hace uso de un campo de fuerzas de tipo dos sitios Lennard-Jones más Coulomb, $2CLJC$, en el cual se ajustaron los parámetros de escala y energía, ϵ y σ , de modo que se lograran reproducir las propiedades termodinámicas de interés. Para la contribución de Coulomb se estimaron las cargas a partir de los valores para el momento cuadrupolar reportado por Vrabec [15], de modo que se obtuvieron parametrizaciones capaces de reproducir las propiedades interfaciales del Acetileno (C_2H_2) y el Etileno (C_2H_4). [20]

El acetileno es un alquino ampliamente utilizado en la industria y forma parte de múltiples procesos de producción y síntesis, como son la fabricación de neopreno o bien, la elaboración de ésteres vinílicos que se forman a partir del acetileno con ácidos añadidos. El etileno, por otro lado, es un alcano que funge como reactivo principal para la derivación de cloruro de vinilo o incluso en la elaboración de productos petroquímicos, esto último como alternativa al uso del acetileno dadas las dificultades para su almacenamiento y producción. [21]

En el presente escrito se presentan resultados sobre la tensión superficial, la presión de vapor y la curva de coexistencia líquido-vapor, después de ajustar los parámetros libres, (σ y ϵ), en los diferentes campos de fuerzas propuestos. También se muestra como parte de los resultados el efecto de las diferentes parametrizaciones encontradas sobre las mismas propiedades interfaciales mencionadas. La atención focalizada sobre estas tres propiedades termodinámicas obedece a su importancia en los procesos de fisiorción en la industria petroquímica y las mencionadas en el párrafo anterior.

El estudio será desarrollado a través de simulaciones numéricas del tipo Dinámica Molecular utilizando el campo de fuerzas *2CLJC* mencionado antes, considerando los valores de las cargas en la contribución coulombiana derivado del momento cuadrupolar y la distancia entre los carbonos de las moléculas utilizados por Vrabec en su trabajo original [15].

En el primer capítulo de este trabajo de tesis se definirán las propiedades termodinámicas estudiadas así como su desarrollo matemático. En seguida, el capítulo dos explica la metodología y consideraciones hechas para realizar un óptimo proceso de simulación. El tercer capítulo muestra un panorama general de los campos de fuerzas utilizados para el desarrollo de esta tesis. Finalmente, el capítulo cuatro presenta los resultados obtenidos, seguido de las conclusiones y perspectivas de la presente investigación.

Propiedades Termodinámicas

1.1. Transferibilidad entre propiedades termodinámicas.

Actualmente se han desarrollado múltiples modelos de potencial que permiten calcular de forma precisa propiedades termodinámicas de diferentes sustancias o sistemas en equilibrio; es decir, campos de fuerzas que cumplen hasta cierto punto con la transferibilidad, entendida ésta como la capacidad que tiene una función de potencial para reproducir adecuadamente un conjunto amplio de propiedades termodinámicas a partir de una única parametrización del modelo mismo [22].

Normalmente los modelos de interacción se desarrollan ajustando sus parámetros libres a datos experimentales. En muchas ocasiones, para una sustancia o mezcla determinada se logra parametrizar un campo de fuerzas que reproduce adecuadamente solo un conjunto reducido de propiedades termodinámicas. De igual forma, es común encontrar modelos de potencial cuya validez y practicidad ocurren en un intervalo termodinámico reducido.

1.2. Propiedades termodinámicas de equilibrio.

En un sistema termodinámico en equilibrio, las propiedades macroscópicas involucradas en su estudio están bien definidas y no varían con el tiempo y éstas solo fluctúan alrededor de un valor promedio, de modo que la energía del sistema tiende a minimizarse. Si el sistema de interés es aislado físicamente y energéticamente de los alrededores,

éste no evolucionará por si mismo a un estado fuera del equilibrio. Para los fines del presente trabajo de tesis, se analizará un sistema termodinámico donde la temperatura T , el volumen V y el número de partículas se mantendrán constantes. Bajo estas condiciones, entre los distintos ensambles estadísticos definidos en la física estadística, podemos identificar a nuestro sistema de estudio como un ensamble canónico. Aunque el ensamble gran canónico, brinda una una representación mejor a las situaciones reales de un sistema no controlado o abierto, es posible emplear un baño térmico para mantener la temperatura constante y poder así conformar un ensamble N, V, T . En estas condiciones, nuestro sistema de estudio debe alcanzar una presión específica cuando alcance el equilibrio termodinámico.

1.3. Propiedades interfaciales.

El equilibrio termodinámico implica la conformación de uno o más estados de agregación de la materia característicos de cada sustancia en ciertas condiciones termodinámicas determinadas. En un volumen establecido para una sustancia pura, si su densidad, presión y temperatura se mantienen constantes, entonces se puede considerar la presencia de una fase, ya sea gaseosa, líquida o sólida. Si al modificar alguna de las propiedades mencionadas, se logra un cambio en su estado de agregación, hablamos entonces de un cambio de fase. Este comportamiento puede representarse a través de un diagrama de fases, graficando la temperatura en función de la densidad, por ejemplo [23].

En un diagrama de fases $T - \rho$ pueden identificarse curvas donde coexisten dos o hasta tres fases de una misma sustancia.

Sin importar la sustancia analizada, todas rigen su comportamiento termodinámico de forma similar como se puede observar en la figura (1.1). Una vez establecido el equilibrio de fases y los diferentes estados de segregación asociados a alguna sustancia en particular, entonces podemos definir las propiedades interfaciales, como en conjunto de propiedades específicas del sistema de aquellos estados termodinámicos que separan cada una de las fases en las curvas de coexistencia, pues es en estos puntos donde en-

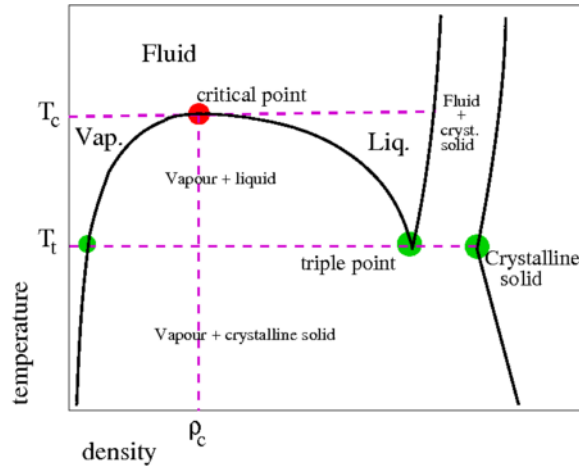


Figura 1.1: Diagrama de fases. Temperatura vs densidad. En el punto rojo se intersectan la temperatura crítica y la densidad crítica; se conoce como punto crítico.

contramos un sistema compuesto por dos o más fases. Siendo ahora necesario identificar la interfase como la región donde se distingue la presencia de una fase y otra, como podría ser la interfase agua-aire en la superficie de un lago, por ejemplo.

1.3.1. Presión de vapor.

En un sistema termodinámico cerrado a una temperatura y volumen específico donde coexisten las fases líquida y gaseosa de uno o más componentes en equilibrio termodinámico, la fase gaseosa ejerce una presión sobre la contraparte líquida, a esta presión se le conoce como *presión de vapor*; además, esta cantidad es independiente de las magnitudes de cada una de las fases antes mencionadas presentes en nuestro sistema termodinámico [24]. La *presión de vapor* es una de las propiedades implicadas en la evaporación de los líquidos, por ejemplo, en la evaporación del agua. Se sabe que a 1 atm de presión, el agua se evapora a 100°C , sin embargo, al disminuir la presión atmosférica, este mismo líquido comenzará a evaporarse a temperaturas menores. Así pues, vemos una correlación entre la *temperatura* y la *presión de vapor*, siendo estos directamente proporcionales entre sí. Este hecho supone que a menor presión de vapor, mayor será la energía de cohesión del líquido a una temperatura determinada; análogamente, en

los líquidos con energías de cohesión menores, la presión de vapor será mayor.

En física estadística, se emplea la siguiente definición mecánica para estimar la presión

$$P = \frac{1}{3V} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} + \sum_i \sum_{j>i} F_{ij} \cdot r_{ij} \right) \quad (1.1)$$

donde V es el volumen de la caja usada en la simulación. Como se puede observar se tienen dos contribuciones, una debido al momento lineal p_i y otra a las interacciones entre las moléculas, siendo F_{ij} la fuerza entre las partículas en términos del potencial y r_{ij} la distancia relativa entre las mismas.

La ecuación (1.1) es la más empleada para determinar la presión de vapor durante las simulaciones moleculares, sin embargo, durante las mismas, este cálculo se realiza a través del tensor de presiones, cuyas componentes son determinadas de acuerdo a la expresión del virial que está dada por:

$$VP_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_{i\alpha} \mathbf{v}_{i\beta} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{i>j}^N (\mathbf{r}_{ij})_{\alpha} (\mathbf{f}_{ij})_{\beta} \quad (1.2)$$

donde $v_{i\alpha}$ y $v_{i\beta}$ representan las velocidades de las partículas i en las componentes α y β , mientras que $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ es la distancia entre las partículas i y j . A su vez, $(\mathbf{r}_{ij})_{\alpha} (\mathbf{f}_{ij})_{\beta}$ es la componente de la fuerza en las direcciones α y β . En fluidos homogéneos la presión de vapor está dada por una expresión más sencilla que resulta de la equivalencia entre las tres componentes de la presión

$$P = \frac{1}{3} (P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}) \quad (1.3)$$

donde P_{xx} , P_{yy} y P_{zz} son las componentes de la presión de vapor en cada uno de los ejes de nuestro sistema de referencia.

En nuestro caso la longitud en el eje z del sistema de referencia es la que suele alargarse, debido a esto, es en este eje sobre el cual observaremos la presión de vapor, es decir su componente P_{zz} . Así pues, podemos escribir la presión de vapor en términos de sus componentes normal y tangencial a la interface y que son representadas a través de las

siguientes expresiones.

$$P_T(z) = \frac{1}{2}[P_{xx} + P_{yy}] \quad (1.4)$$

$$P_N(z) = P_{zz}(z) \quad (1.5)$$

En términos de estas componentes normales y tangenciales es expresada la tensión superficial que será definida en la siguiente sección y que es una propiedad interfacial de interés en el presente trabajo de tesis.

1.3.2. Tensión superficial.

En un líquido se distinguen dos tipos de moléculas: externas e internas. En ambos casos, las moléculas experimentan fuerzas de cohesión entre sí. Sin embargo, aquellas que se encuentran debajo de la superficie experimentan fuerzas de interacción iguales en todas direcciones, a diferencia de las exteriores que se ven afectadas por las internas y las adyacentes experimentando así una fuerza neta hacia el interior del líquido. Debido a esto se presenta un comportamiento semejante al de una malla elástica, donde se genera *tensión* entre las partículas contiguas sobre el plano de la superficie. A este fenómeno se le conoce como *tensión superficial*, y tiende a disminuir conforme la temperatura aumenta[25]. De igual forma, mientras mayor sea la tensión superficial, mayor será la energía necesaria para transportar moléculas desde el seno del líquido hasta su superficie.

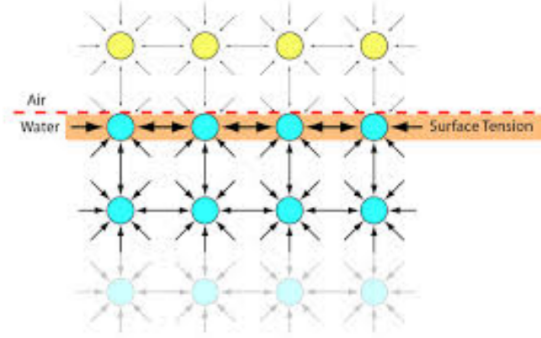


Figura 1.2: Fuerzas de cohesión entre las moléculas de un líquido; en la figura se aprecia su descompensación en la superficie. Esto resulta en la *tensión superficial*.

En una simulación molecular podemos obtener la tensión superficial en una interfase líquido-vapor a través de su definición mecánica

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_0^{L_z} [P_N(z) - P_T(z)] dz \quad (1.6)$$

donde $P_N(z)$ es la presión normal y $P_T(z)$ es la presión tangencial. En la ecuación (1.6) es importante notar el factor $1/2$. Este valor es introducido debido a la presencia de dos interfases dentro de la caja de simulación.

Ahora bien, hemos de utilizar los promedios de la presión de cada una de las componentes que conforman a P_T y P_N , definiendo también a L_z como la longitud de la caja de simulación perpendicular a la interfase. Entonces, a partir de la ecuación (1.6) se puede obtener:

$$\gamma = \frac{L_z}{2} [\langle P_{zz} \rangle - \frac{1}{2} \langle P_{xx} + P_{yy} \rangle] \quad (1.7)$$

donde $P_N(z) = \langle P_{zz} \rangle$ y $\frac{1}{2} \langle P_{xx} + P_{yy} \rangle = P_T(z)$ son las componentes normal y tangencial del tensor de presiones, respectivamente.

Cabe mencionar que el tensor de presiones es la forma más adecuada de definir la presión, a pesar de ser considerada comúnmente como un escalar.

1.3.3. Perfil de densidad.

Para definir el concepto de perfil de densidad es importante recordar que durante las simulaciones por Dinámica Molecular se emplea un volumen cuyas dimensiones pueden ser determinadas a conveniencia formando un prisma cuadrangular. En adelante nos referiremos a este volumen como *caja de simulación*. Como bien sabemos, el arreglo espacial de las moléculas de una sustancia varía de acuerdo a la fase en que se encuentran. En una interfase, la distribución de las partículas es diferente al que se observa en el seno de cada una de las fases que la componen. Así pues, es de nuestro interés conocer la disposición de las moléculas dentro de la caja de simulación para poder determinar el estado de agregación en que se encuentra a fin de poder identificar las distintas fases presentes, de esta forma seremos capaces de cuantificar sus propiedades interfaciales. En Dinámica Molecular existe un término conocido como *perfil de densidad*, con el cual cuantificamos la densidad a lo largo de los ejes coordenados, el cual es definido a través de la siguiente expresión:

$$\rho(z) = \frac{N(z)}{L_x L_y L_z} = \frac{N(z)}{A \Delta z} \quad (1.8)$$

donde L_x , L_y y L_z son las dimensiones de la caja de simulación en los ejes x , y y z respectivamente. En nuestro caso particular $L_x = L_y$ y $L_z > L_x = L_y$. Además $N(z)$ es el número de partículas en el volumen situado a lo largo de $z + \Delta z$, mientras que Δz corresponde al segmento de z con el que se conforma el volumen en donde estamos cuantificando la densidad.

En la figura (1.3) vemos un ejemplo similar a los perfiles de densidad obtenidos durante la elaboración de esta tesis. En la figura se puede apreciar una región de densidad alta asociada a la fase líquida, justo al centro de la caja. A su vez, a la fase gaseosa se le atribuyen las dos regiones de baja densidad a los costados. Aunque gráficamente parecen existir dos regiones de gas, estas se consideran como una sola fase continua debido a las condiciones periódicas de frontera, de lo cual se hablará con más detalle en el siguiente capítulo.

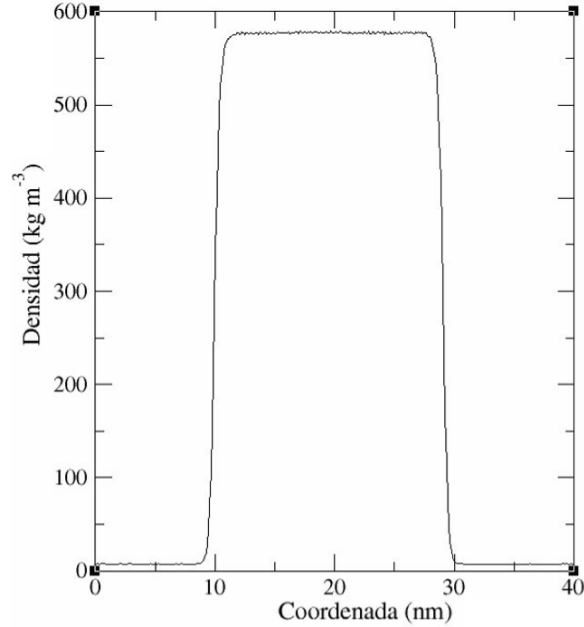


Figura 1.3: Perfil de densidad. Se grafica la densidad en función de la posición en el eje z . Densidades altas corresponden a la fase del líquido, en tanto que las densidades bajas corresponden a la fase del gas.

Para poder recrear las curvas de coexistencia propias de cada sustancia es necesario conocer las densidades ortobáricas, estas se obtienen con ayuda del perfil de densidad mediante la ecuación (1.9)

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho^l + \rho^g) - \frac{1}{2} \left((\rho^l + \rho^g) \tanh \left(\frac{2(z - z_0)}{h} \right) \right) \quad (1.9)$$

para lo cual es fundamental introducir el concepto de la *superficie de Gibbs* que se refiere a la superficie imaginaria sobre la interface donde no es posible distinguir las moléculas presentes en la misma. La necesidad de esta nueva noción se debe al término z_0 que es la posición donde se encuentra la superficie de Gibbs. De igual forma identificamos a z como la posición de las moléculas a lo largo de ese mismo eje, ρ^g es la densidad del gas, ρ^l la densidad del líquido y h es el ancho del área interfacial. Al igual que en la tensión superficial, en la expresión (1.9) aparece nuevamente el coeficiente $1/2$ debido a la existencia de dos interfaces dentro de nuestra caja de simulación [26].

Metodología

El continuo progreso tecnológico implicado en la construcción de computadoras ha dado a la ciencia una nueva forma de abordar el estudio de cualquier fenómeno natural. Anteriormente, en la física se hablaba únicamente de los aspectos experimentales y teóricos; ahora se hace mención de una nueva metodología de investigación: la física computacional. Para la *mecánica estadística* las simulaciones por computadora son una herramienta que facilita el análisis de sistemas con muchos cuerpos gracias a la gran capacidad que los ordenadores tienen para realizar cálculos complejos en un corto periodo de tiempo.

La *Dinámica Molecular* es uno de los tipos de simulación numérica más utilizados en la actualidad para el estudio de diversas sustancias. A través del conocimiento del potencial de interacción entre todas y cada una de las partículas que componen a un sistema finito, se puede hacer un seguimiento de su dinámica a partir de la posición, velocidad y fuerza que actúa sobre las mismas [27]. Desde 1959 ya se trabajaba con potenciales de interacción conocidos como *de esfera dura* o *de hombro cuadrado* [28] y, con el pasar del tiempo la variedad de modelos desarrollados ha mostrado un constante incremento.

2.1. Gromacs como motor de las simulaciones con Dinámica Molecular

Para los fines del estudio presentado en este trabajo de investigación se ha utilizado GROMACS, un software libre que permite el desarrollo de Dinámica Molecular en sistemas de cientos o miles de partículas a través de la resolución de las ecuaciones de movimiento de Newton para cada una de ellas, lo que se visualiza como una opción ideal para la recreación de varios procesos físicos a nivel microscópico [29]. Si se considera la segunda ley de Newton tenemos que

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.1)$$

donde $i = 1, \dots, N$ y \mathbf{F}_i representa a las fuerzas que actúan sobre cada partícula del sistema a estudiar. Durante la simulación se considera la interacción de cada partícula con todas las demás que conforman el sistema, esto a través de un potencial por pares que puede ser expresado a través de la fuerza como

$$\mathbf{F}_i = \sum_{i \neq j}^N \mathbf{F}_{ij} = - \sum_{i \neq j}^N \nabla U(r_{ij}) \quad (2.2)$$

expresión que podemos reescribir como

$$\sum_{i \neq j}^N \mathbf{F}_{ij} = - \sum_{i \neq j}^N \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

2.2. Algoritmo de integración

Tal como se ha mencionado, el cálculo de las fuerzas que actúan sobre cada partícula del sistema se realiza considerando su interacción con todas las demás partículas que le rodean. Para obtener estos valores se integran las ecuaciones de movimiento. Para esto se hace uso de diversos algoritmos de integración; uno de los más simples, más conocidos y normalmente el mejor, es el *algoritmo de Verlet* [30]. El algoritmo de

Verlet parte de una expansión de Taylor de la posición de la partícula en función de los tiempos $t + \Delta t$ y $t - \Delta t$. Cabe mencionar la importancia de utilizar el llamado *método de diferencias finitas*, donde las diferencias de tiempo entre cada paso de simulación son valores pequeños pero finitos Δt , en lugar de usar intervalos de tiempo infinitesimales dt . De este modo se pueden obtener expresiones de la posición tal que

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{\mathbf{r}} + O(\Delta t^4) \quad (2.4)$$

de forma análoga se puede obtener

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{\mathbf{r}} + O(\Delta t^4) \quad (2.5)$$

sumando las ecuaciones (2.4) y (2.5) es fácil obtener

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) + \mathbf{r}(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (2.6)$$

Como podemos notar no se requiere de la velocidad para calcular la posición de las partículas, sin embargo, conocer su valor es de gran utilidad para obtener algunas propiedades termodinámicas, por ejemplo, la temperatura, la cual está directamente relacionada con la energía cinética. La velocidad puede ser determinada al desarrollar la resta de las ecuaciones (2.4) y (2.5),

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) = 2\mathbf{v}(t)\Delta t + O(\Delta t^3) \quad (2.7)$$

finalmente, despejando la velocidad de esta última expresión vemos que

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.8)$$

En favor del *algoritmo de Verlet* se ha demostrado que tiene excelentes propiedades en cuanto a la conservación de la energía, incluso en tiempos de paso (Δt) largos. No obstante, cuando se precisa el valor de la velocidad se trata, este algoritmo presenta cierta complejidad, además de una inexactitud numérica innecesaria que podemos

apreciar en la ecuación (2.6) donde se agregan términos pequeños a una diferencia de términos más grandes[31].

Con la finalidad de excluir estas deficiencias, algunas modificaciones han sido propuestas al *algoritmo de Verlet*. Una de estas variantes, que además será la utilizada para las simulaciones referentes a esta tesis, es el conocido **algoritmo de Leap-Frog** [32], el cual se fundamenta en la definición de las velocidades a la mitad de tiempo de los pasos de integración Δt . Lo anterior es por consecuente expresado como

$$\mathbf{v}(t - \frac{\Delta t}{2}) = \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (2.9)$$

$$\mathbf{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)}{\Delta t} \quad (2.10)$$

de donde podemos obtener

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t \quad (2.11)$$

lo cual, al sustituirlo en la ecuación (2.6) da la siguiente expresión para la velocidad

$$\mathbf{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) = \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{\Delta t} + \Delta t \mathbf{a}(t) \quad (2.12)$$

que de acuerdo con la ecuación (2.9) adquiere la forma

$$\mathbf{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) = \mathbf{v}(t - \frac{\Delta t}{2}) + \Delta t \mathbf{a}(t) \quad (2.13)$$

La implementación de estas expresiones implica primero la resolución de la ecuación (2.13), recordando que $\mathbf{a}(t) = \mathbf{F}(t)/m$. Hecho esto, podemos calcular las posiciones a través de la ecuación (2.11).

2.3. Condiciones de frontera y de mínima imagen

Las *condiciones periódicas de frontera* o *periodic boundary conditions* por sus siglas en inglés (PBC), son empleadas para evitar los problemas de frontera finita que surgen por

la cantidad tan pequeña de partículas, comparadas con un sistema real, que se utilizan durante una simulación convencional, lo que implicaría no tener una representación real de lo que sucede en el seno del líquido pues al tener tan pocas moléculas, la mayoría de éstas estarían formando parte de la superficie haciendo que el sistema esté dominado por los efectos superficiales. El uso de las condiciones periódicas de frontera involucra replicar la *caja de simulación* en el espacio con el objeto de reproducir un arreglo infinito. De esta forma, conforme una partícula se mueve en la caja original, todas sus réplicas se mueven de la misma manera en las demás cajas que conforman el arreglo o *lattice*.

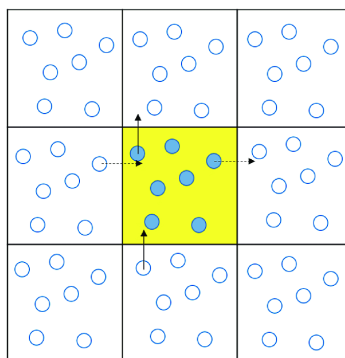


Figura 2.1: Representación bidimensional de las condiciones periódicas de frontera. Se observan moléculas que pueden salir desde la celda central mientras que una de sus imágenes de la celda aledaña entra de forma análoga a la que sale la original.

Así pues, cuando una partícula sale de la caja central, otra más entrará por la cara opuesta. Para el funcionamiento de esta técnica es importante que las cajas que conforman la *lattice* no tengan paredes en sus límites. Así, la caja de simulación simplemente forma un sistema coordinado para extraer las posiciones de las partículas. Este método permite mantener siempre constante la densidad de moléculas que conforman el sistema.

Pese al arreglo infinito de cajas, no es necesario conservar valores de la posición de una cantidad infinita de partículas, basta con conservar las de las moléculas contenidas en la caja central, por lo que este concepto no supone complicaciones de almacenamiento

2. METODOLOGÍA

para la simulación. No obstante, debemos tener presente que las condiciones periódicas de frontera exigen la estimación de las fuerzas actuantes sobre cada molécula con todas las demás que componen el sistema pero, dadas las consideración que se han hecho, el sistema esta compuesto por una cantidad infinita de partículas, por lo que es necesario recurrir a aproximaciones. Para dar solución a este problema se acude al *criterio de mínima imagen*, donde, si las fuerzas entre las partículas son de corto alcance, podemos suponer que cada partícula que se encuentra en la caja original se sitúa en el centro de otra caja de las mismas dimensiones que la caja de simulación y sólo interactúa con las moléculas que están dentro de esta caja supuesta [31].

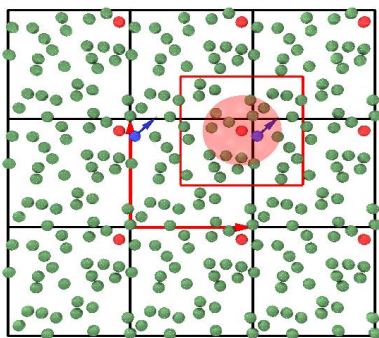


Figura 2.2: Criterio de mínima imagen. La molécula al centro de la caja de bordes color rojo sólo interactúa con las moléculas que están dentro de esta misma caja, la cual tiene las mismas dimensiones que la celda original.

2.4. Radio de corte y lista de vecinos

Aunque el criterio de mínima imagen impide que el tiempo de cómputo sea muy grande, podemos eficientar más este proceso descartando todas aquellas interacciones entre moléculas cuya contribución a la energía potencial no sea relevante. Esto está permitido en potenciales de interacción de corto alcance y se realiza mediante lo que se conoce como **potencial truncado**, donde se establece un **radio de corte** (r_{cut}) que define la distancia máxima hasta la cual continúan considerándose las interacciones entre las partículas. Como a distancias mayores al radio de corte las interacciones se desprecian, esto reduce considerablemente el tiempo de cómputo sin comprometer los resultados que puedan obtenerse.

Debido al criterio de mínima imagen existe una restricción en el uso del radio de corte donde éste se limita a un valor, r_{cut} , igual o menor a la mitad de la longitud de la celda de simulación, es decir: $r_{cut} \leq L/2$. En un principio durante la simulación uno supone considerar las interacciones totales del sistema, sin embargo, la consideración $r_{cut} \leq L/2$ involucra pérdida de información, no obstante, esta puede ser compensada tomando en cuenta la función de distribución radial igual a uno para agregar correcciones de largo alcance en radios mayores a r_{cut} .

Si bien el uso de un radio de corte permite restringir la cantidad de interacciones por calcular, esto también demanda calcular la distancia entre las moléculas para determinar si es posible o no despreciar su efecto sobre las demás. Para ahorrar ese tiempo extra de cómputo, Verlet propone hacer una **lista de vecinos**. Gracias a que en las simulaciones de fluidos las moléculas vecinas no cambian mucho su posición durante pocos pasos de simulación podemos almacenar la información de cuáles partículas están contenidas dentro de cierta región del espacio, para que así, durante pocos pasos de simulación sea factible calcular las distancias solamente respecto a esta lista de vecinos, sin necesidad de evaluar la posición de las que se encuentran fuera de este radio [33]. Después de cierta cantidad de pasos, la información de esta lista de vecinos en principio debe ser actualizada. El radio de la lista de vecinos debe ser mayor al radio de corte

2. METODOLOGÍA

para evitar que en el intervalo de pasos de simulación alguna partícula ingrese a la región contenida por r_{cut} sin que conozcamos la distancia que la separa de la partícula de referencia.

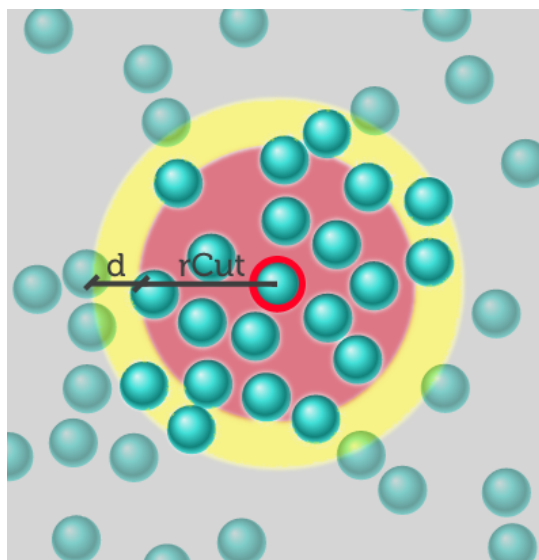


Figura 2.3: Lista de vecinos. Al centro la partícula de referencia. El radio de corte es definido por r_{cut} y radio de la lista de vecinos por $r_{cut} + d$.

2.5. Termostatos

Durante el desarrollo de este trabajo, las diversas simulaciones realizadas se llevaron a cabo en un ensamble canónico (NVT), es decir que mantuvimos constantes los valores de volumen, temperatura y el número de partículas. Para poder mantener constante la temperatura en lo que consideramos un sistema cerrado se contempla que éste está sumergido en un baño térmico, con el cual puede intercambiar calor pero no materia. Debido a esto nuestro sistema no mantiene una energía constante, sino que fluctúa al rededor de un valor promedio. Para conseguir este efecto es posible emplear diversos mecanismos que modifican las ecuaciones de movimiento de las partículas, en nuestro caso se utilizó el termostato de **reescalamiento de velocidades** (V-rescaling). El termostato de reescalamiento de velocidades es en sí, un termostato Berendsen con un

término adicional el cual se encarga de corregir la distribución de la energía cinética de acuerdo con la siguiente expresión:

$$dk = (K_0 - K) \frac{dt}{\tau_T} + 2 \sqrt{\frac{K K_0}{N_f}} \frac{dW}{\sqrt{\tau_T}} \quad (2.14)$$

donde K es la energía cinética, τ_T es la constante de tiempo de acoplamiento de temperatura, N_f es el número de grados de libertad y dW es el proceso de Wiener, siendo así este un término estocástico. Este termostato nos permite producir un ensamble canónico de manera correcta y mantenemos la principal característica y ventaja del termostato de Berendsen; caída de las temperaturas de primer orden y la ausencia de oscilaciones [34].

Interacciones moleculares

3.1. Campos de fuerza intermoleculares

En Dinámica Molecular se busca describir la evolución temporal del sistema de estudio, donde las moléculas son descritas como átomos puntuales unidas por enlaces, aunado a una serie de consideraciones físicas tales como la torsión de la molécula, el ángulo descrito entre los enlaces o variaciones en su longitud, el volumen de los átomos, etc. Así pues, vemos que existen diversos parámetros implicados en la correcta simulación de un sistema real mediante Dinámica Molecular, mismos que pueden unificarse en una sola expresión matemática que sirva para describir la energía del sistema; a esta función de potencial se le conoce como **campo de fuerzas inter e intramoleculares**. Entre las diversas líneas de importancia de la física computacional se encuentra la búsqueda de algún modelo de potencial que reproduzca de manera efectiva la mayor cantidad de propiedades termodinámicas posibles para un conjunto grande de sustancias distintas como se pueda, en otras palabras, es de interés contar con un modelo de potencial cuyas predicciones concuerden con los datos experimentales, en un intervalo amplio termodinámico lo que permite valorar la capacidad predictiva de la expresión analítica propuesta. [35]

3. INTERACCIONES MOLECULARES

Si pensamos en sistema compuesto por N partículas, la energía potencial total del mismo puede expresarse como la suma de las contribuciones por cada partícula, así como de sus interacciones por pares, ternas, etc.

$$u(r) = \sum_{i=1}^N u_1(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N u_2(r_i, r_j) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \sum_{k>j}^N u_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (3.1)$$

Sin embargo, es totalmente aceptable utilizar únicamente el segundo término. El uso exclusivo del segundo término de esta expresión se debe a que al primer término de la ecuación (3.1) se le atribuye la influencia de campos externos que, en el caso de nuestras simulaciones son inexistentes, a partir del tercer término en adelante, las interacciones pueden reducirse a interacciones por pares. De este modo los potenciales utilizados en el presente trabajo de investigación se reducen a:

$$u(r) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N u_2(r_i, r_j) \quad (3.2)$$

3.2. Potencial de Lennard-Jones

Pese a que existe una basta cantidad de modelos de campos de fuerzas que se han desarrollado a lo largo de los años, y aunque muchos de ellos logran predecir con suficiente precisión el comportamiento de varias sustancias, el **potencial de Lennard-Jones** ha sido el más comúnmente usado debido a su amplia efectividad en la simulación de sistemas compuestos por diferentes moléculas, además de ser matemáticamente simple. El potencial de Lennard-Jones es el modelo que usualmente se usa para describir las interacción de tipo Van der Waals. Este potencial está dado por [36]

$$u(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.3)$$

donde σ_{ij} es el radio efectivo de las moléculas, también llamado radio de Van der Waals. Podemos ver que $u(r) = 0$ cuando $\sigma_{ij} = r_{ij}$. Mientras que el parámetro ϵ_{ij} toma el valor de la profundidad del pozo de potencial donde encontramos el mínimo valor de $u(r)$. De

la ecuación (3.3) podemos obtener que el mínimo se encuentra en $r = 2^{1/6}\sigma$. El factor r^{-12} toma en cuenta la contribución repulsiva de la interacción, en tanto que el término r^{-6} está relacionado con la contribución atractiva de largo alcance correspondiente a la interacción de Van der Waals[37].

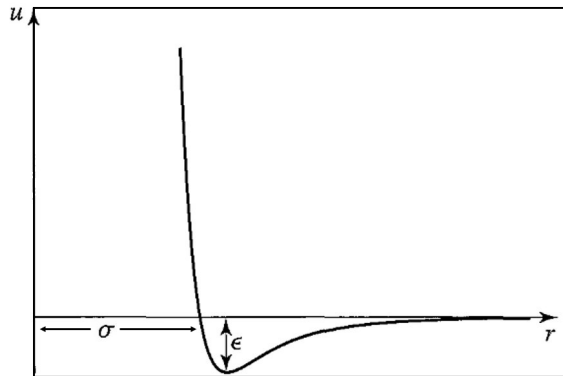


Figura 3.1: Curva de potencial de Lennard-Jones. En la figura se pueden apreciar los parámetros de escala y energía. Para el tamaño molecular, σ y la energía que representa la profundidad del pozo de potencial.

La fuerza asociada a este potencial se obtiene considerando que $F = -\nabla u(r)$, de donde se origina que

$$\mathbf{F} = 24\epsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \frac{\mathbf{r}}{r^2} \quad (3.4)$$

Sabiendo que $r = |\mathbf{r}|$, se observa que el potencial de Lennard-Jones decrece conforme la distancia aumenta, por lo tanto se considera una interacción de corto alcance, de aquí que sea válido el uso de un radio de corte en las simulaciones para truncar el potencial.

3.3. Potencial de Coulomb

Podemos ver que el potencial de Coulomb al igual que el de Lennard-jones permite reproducir propiedades termodinámicas específicas de las interacciones entre pares de moléculas. En el caso del potencial de Coulomb este toma en cuenta la contribución electrostática entre partículas cargadas y esta descrito por la ley de Coulomb; este,

3. INTERACCIONES MOLECULARES

como se sabe, puede expresarse de la siguiente forma si consideramos dos partículas cargadas en el vacío.

$$\mathbf{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^3} \mathbf{r} \quad (3.5)$$

En esta expresión ϵ_0 representa la permitividad en el vacío la cual toma un valor aproximado de $8.85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ mientras que $r = |\mathbf{r}|$. Los valores de q_1 y q_2 son las magnitudes de las respectivas cargas considerando su signo correspondiente. [38]

En general para expresar todas las fuerzas por pares sobre una partícula de referencia en un sistema compuesto por N partículas con cargas q_i en posiciones $\mathbf{x}_i = (x_i, y_i, z_i)$ se emplea la ecuación (3.6)

$$\mathbf{F}_j = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_j \sum_{i=1}^N q_i \frac{\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i}{|\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i|^3} \quad (3.6)$$

de lo cual, tras obtener su derivada negativa respecto a la posición se encuentra la expresión del potencial para un sistema de partículas cargadas

$$u(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N q_j \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{|\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i|} \quad (3.7)$$

3.4. Sumas de Ewald (PME)

Una vez planteado el potencial de Coulomb podemos notar que éste tiende a cero a grandes distancias, siendo un potencial de largo alcance. Para poder obtener resultados de la contribución Coulombiana optimizando el tiempo de cómputo, es necesario truncar el potencial usando un radio de corte r_{cut} el cual nos ayuda a desaparecer las interacciones de largo alcance, sin embargo, tras la aplicación de este r_{cut} surgen repercusiones en el cálculo de las propiedades termodinámicas provocando errores en los resultados obtenidos de las simulaciones realizadas con la contribución Coulombiana, ya que se pierde información de las interacciones más lejanas fuera del radio de corte.

El físico teórico *Paul Peter Ewald* desarrolló una metodología conocida como *Particle Mesh Ewald* la cual se encarga de procesar cálculos de interacciones de largo alcance en sistemas periódicos. El método PME consiste a grandes rasgos en realizar correcciones sobre nuestro potencial de largo alcance haciéndolo converger rápidamente, esta corrección se realiza en dos espacios diferentes como la suma de tres sumas infinitas; el primer término está en el espacio real y se encarga de la contribución de corto alcance cuya suma infinita φ_{real} converge rápidamente, por otro lado el segundo término, $\varphi_{fourier}$ representa una suma infinita que también converge rápidamente pero, en el espacio de Fourier, y por último, el tercer término φ_0 se encarga de corregir las auto interacciones que ocurren en φ_{real} . De este modo, podemos transformar la energía potencial del sistema en la suma de tres sumas infinitas que se encargan de perder la menor cantidad de información posible de las interacciones de largo alcance, siendo descrita como

$$\varphi_{Ewald} = \varphi_{real} + \varphi_{fourier} + \varphi_0 \quad (3.8)$$

3. INTERACCIONES MOLECULARES

Para el caso del potencial de Coulomb bajo el método *Particle Mesh Ewald* podemos escribir los tres términos como

$$\varphi_{real} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N'} q_i q_j \frac{erfc(\alpha r_{ij}, n)}{r_{ij}, n} \quad (3.9)$$

$$\varphi_{fourier} = \frac{1}{2\pi L_{xyz}} \sum_{i,j}^N q_i q_j \sum_{m \neq 0} \frac{exp[-(\pi m/\alpha)^2 + 2\pi i m(r_i - r_j)]}{m^2} \quad (3.10)$$

$$\varphi_0 = \frac{-\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i^N q_i^2 \quad (3.11)$$

donde el volumen de la caja de simulación es denotada como L_{xyz} , $erfc(x) = 1 - erf(x)$ es la función error complementaria la cual decrece conforme x aumenta, m describe el radio de corte en las tres dimensiones espaciales $m = (m_x, m_y, m_z)$ en el espacio de Fourier y α es el factor de decaimiento. El factor de decaimiento α nos permite modular la convergencia del potencial, en este caso, el potencial de Coulomb [39].

Las sumas de Ewald o método PME, nos permite corregir las inconsistencias en los resultados obtenidos de la simulación computacional en sistemas periódicos, siendo una herramienta poderosa también, para reducir el tiempo de cómputo necesario.

3.5. Campo de fuerza de dos sitios

Si bien el potencial de Lennard-Jones es utilizado en moléculas neutras como son el caso del *acetileno* y *etileno*, no puede olvidarse que la carga neutra se debe a la suma total de todas las cargas que se distribuyen en la molécula, en lo cual esta implícito que existen cargas parciales situadas de formas distintas para cada substancia.

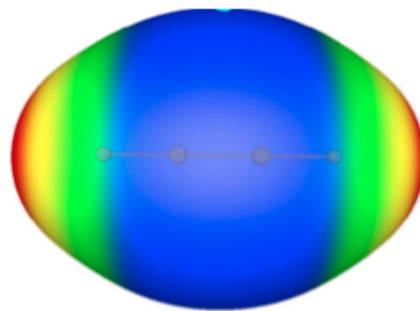


Figura 3.2: Mapa de potencial del acetileno. La región de color rojo indica la presencia de carga positiva mientras que la carga negativa se ubica en las regiones de color azul.

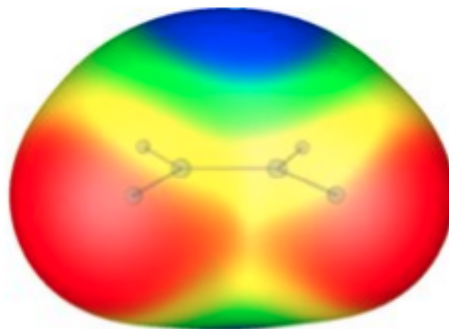


Figura 3.3: Mapa de potencial del etileno. La región de color rojo indica la presencia de carga positiva mientras que la carga negativa se ubica en las regiones de color azul.

3. INTERACCIONES MOLECULARES

Con base en lo anterior, se retomó el uso de un campo de fuerzas de dos sitios donde cada uno de ellos adquiere propiedades de carga y masa que permitan modelar la distribución de las cargas parciales de manera que sigan formándose las moléculas de acetileno y etileno con carga total neutra [15].

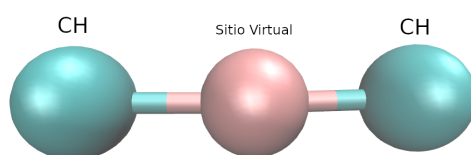


Figura 3.4: Modelo de dos sitios del acetileno. Al centro se representa el sitio virtual donde se concentra la carga negativa y, en los extremos, sitios reales (CH), donde se concentra la carga positiva.

En la figura (3.4) observamos una molécula de acetileno conformada por un sitio virtual al centro, donde se concentra la carga negativa y que no tiene masa. Por otro lado, los sitios que se encuentran a los laterales tienen una carga positiva igual a la mitad de la carga negativa. A los sitios etiquetados como CH le corresponde una masa atómica igual a trece, resultado de la suma de la masa atómica del hidrógeno y del carbono, los cuales componen la mitad de la molécula de acetileno.

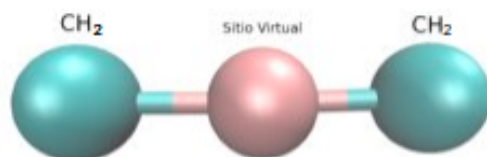


Figura 3.5: Modelo de dos sitios del etileno. Al centro se representa el sitio virtual donde se concentra la carga negativa y, en los extremos, sitios reales (CH_2), donde se concentra la carga positiva.

Por otro lado, en la figura (3.5) tenemos una molécula de etileno, donde a cada sitio real se le denota como CH_2 (en los extremos) y un sitio virtual al centro. Las cargas

están distribuidas de tal manera que el sitio virtual alberga carga negativa y los reales positivos. Nuevamente para tener una molécula con carga neutra, el sitio virtual es dos veces la carga de un sitio real sin masa, mientras que, la masa atómica que corresponde a los sitios etiquetados como CH_2 es de 14.

4.1. Detalles de la simulación

En este capítulo se presentan los principales resultados derivados de este trabajo de tesis. Para ello se desarrollaron simulaciones numéricas del tipo Dinámica Molecular a través del software libre GROMACS con el cual se estimaron las densidades ortobáricas, la presión de vapor y la tensión superficial para el acetileno y el etileno. Para modelar los campos de fuerzas de estas moléculas se utilizó un modelo de dos sitios Lennard-Jones más Coulomb (2CLJC) el cual es representado a través de la siguiente función de potencial

$$u_{LJC}(r, \sigma, \epsilon) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{\epsilon} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\epsilon} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}^2} \quad (4.1)$$

donde σ es el diámetro efectivo de los sitios moleculares, ϵ es la energía atractiva entre los mismos, q_i y q_j representan la carga del sitio virtual y la carga promedio de la densidad electrónica de los sitios moleculares, r_{ij} es la distancia entre las moléculas y ϵ_0 es la permitividad del vacío.

En la tabla (4.1) se muestra el valor de los parámetros moleculares para los campos de fuerzas propuestos en el presente trabajo. En la misma tabla se muestran además los parámetros moleculares utilizados por Vrabec en su trabajo original [15] los cuales fueron considerados como base de esta investigación.

4. RESULTADOS

Parametrización	Sitio	σ (nm)	Factor de escala χ para σ	$\frac{\epsilon}{K_B}$ (K)	Factor de escala χ para ϵ	q	Dist. sitio-carga(nm)
P1-C ₂ H ₂	CH	0.3645684	1.02	0.694134	1.045	1.2692	0.12998
P2-C ₂ H ₂	CH	0.3645684	1.02	0.670885	1.01	1.2692	0.12998
P1-C ₂ H ₄	CH ₂	0.37126	1.00	0.695334	1.02	0.8810	0.14421
P2-C ₂ H ₄	CH ₂	0.367488	0.99	0.654432	0.96	0.8810	0.14421
Vrabec-C ₂ H ₂	CH	0.35742	-	0.664243	-	1.2692	0.12998
Vrabec-C ₂ H ₄	CH ₂	0.37126	-	0.681700	-	0.8810	0.14421

Tabla 4.1: Parámetros moleculares propuestos y los utilizados por Vrabec

Las reparametrizaciones incluidas en la tabla (4.1) fueron hechas para los parámetros de escala y energía a través de las relaciones empíricas: $\sigma_{Nueva} = \chi\sigma_{Vrabec}$ y $\epsilon_{Nueva} = \chi\epsilon_{Vrabec}$, en las cuales el parámetro χ fue variado tal que los nuevos parámetros moleculares junto con el modelo molecular de 2CLJC reprodujeran los datos experimentales de interés.

Las simulaciones moleculares fueron llevadas a cabo en el ensamble canónico -NVT- para las cuales se desarrollaron en total 5×10^6 pasos de simulación de los cuales se consideraron los últimos 4×10^6 pasos para hacer los estadísticos correspondientes. Durante las simulaciones se emplearon 5000 moléculas en una caja de simulación de área interfacial con dimensiones $L_x = L_y = 4.4 \text{ nm}$ para el acetileno y $L_x = L_y = 4.8 \text{ nm}$ para el etileno, el largo de la caja, L_z , fue variado para ambas moléculas, entre 35 nm y 40 nm para el acetileno y entre 30 nm y 40 nm , de acuerdo al estado termodinámico explorado.

El algoritmo utilizado en la Dinámica Molecular fue el de Leap-Frog en el cual se emplearon las clásicas condiciones de frontera en las tres direcciones y en donde la temperatura fue controlada utilizando el reescalamiento de velocidades. A fin de optimizar el tiempo de computo se empleó un radio de lista de vecinos $r_{list} = L_x/2$; en tanto que las interacciones moleculares fueron truncadas en un radio de corte de $r_c = 4\sigma$.

4.2. Equilibrio líquido-vapor

Como se ha mencionado antes, en el presente trabajo se consideró como punto de partida el campo de fuerzas propuesto por Vrabec para las moléculas que son de interés en esta investigación. De hecho, la parametrización propuesta por Vrabec fue ajustada para reproducir adecuadamente la curva de coexistencia líquido-vapor lo cual no necesariamente deberá ocurrir para la presión de vapor y la tensión interfacial. En la figura (4.1) se muestran las densidades ortobáricas como función de la temperatura para el acetileno. A fin de mostrar la capacidad predictiva de las parametrizaciones propuestas en la presente tesis, las densidades ortobáricas también fueron estimadas, las cuales, como se puede observar en la misma figura, no guardan gran diferencia entre ellas. Por otra parte, cuando a éstas se les compara con los datos de simulación de Vrabec [16], se pueden apreciar que en la rama del vapor ambos campos de fuerzas dan una predicción cualitativamente adecuada guardando diferencias considerables cuando se les compara con las densidades ortobáricas del líquido.

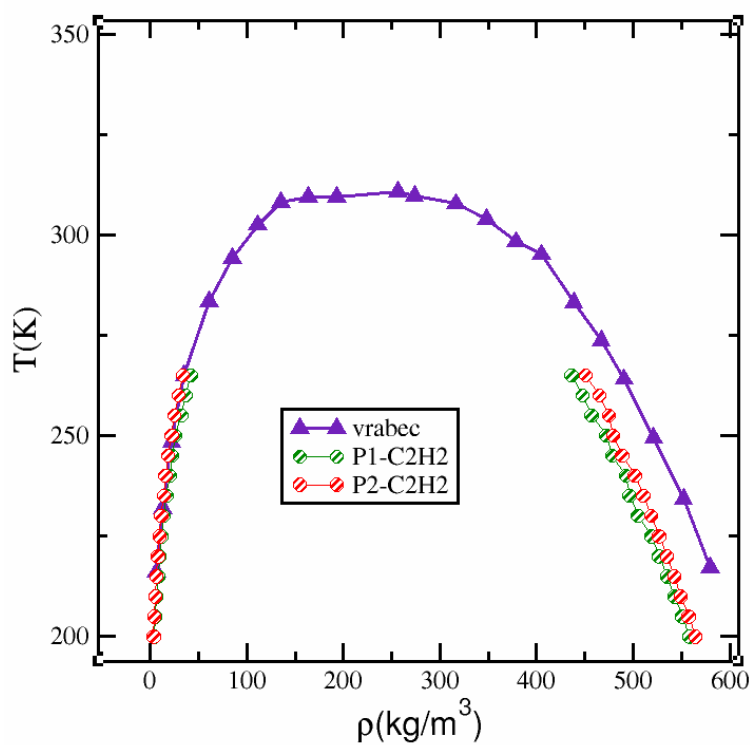


Figura 4.1: Densidades ortobáricas del acetileno.

En la figura (4.2) se muestran las diferencias relativas porcentuales que exhiben las parametrizaciones propuestas en este trabajo respecto de los datos experimentales y los reportados por Vrabec. En promedio las parametrizaciones P1-C₂H₂ y P2-C₂H₂ mostraron diferencias relativas porcentuales en la rama del líquido del 0.09 % y 0.07 %, respectivamente.

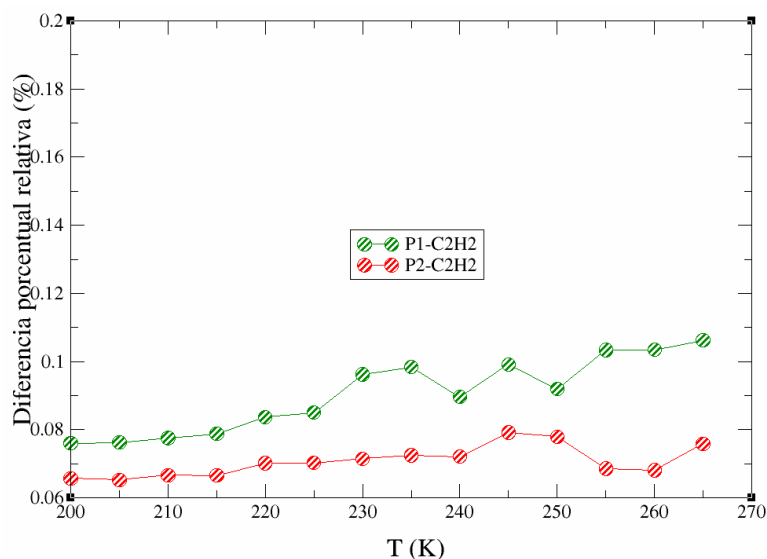


Figura 4.2: Diferencias relativas porcentuales entre los resultados obtenidos y los datos experimentales para las densidades ortobáricas de la fase líquida del acetileno.

Para el caso del etileno, el modelo molecular de Vrabec concuerda de manera excelente con los datos experimentales reportados por Douslin [40], sin embargo, las parametrizaciones propuestas en este trabajo si bien no predicen las densidades ortobáricas con la misma precisión que lo hace el modelo de Vrabec, éstas guardan una concordancia razonable con los datos experimentales, de hecho, las predicciones obtenidas con la parametrización P1-C₂H₄, como se puede observar en la figura (4.3), guardan pocas diferencias respecto de los datos de simulación de Vrabec. En la misma figura se pueden observar las diferencias entre los resultados obtenidos con la parametrización P2-C₂H₄ y los datos experimentales, las cuales empiezan a ser marcadas conforme las temperaturas exploradas se incrementan. Estas diferencias ocurren en la misma proporción en ambas ramas de la curva de coexistencia.

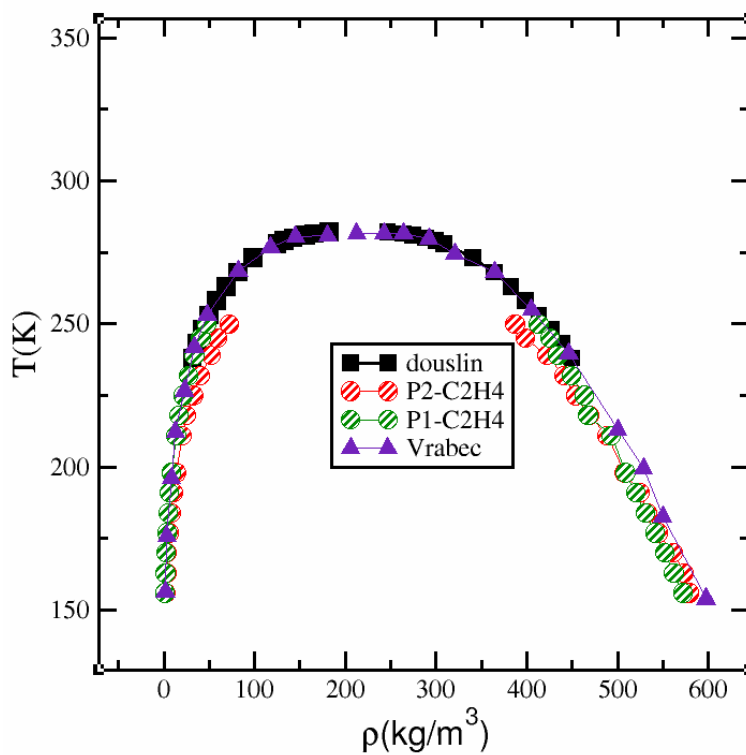


Figura 4.3: Densidades ortobáricas del etileno.

En la figura (4.4) se muestran ahora las diferencias relativas porcentuales entre las parametrizaciones propuestas en el presente trabajo respecto de los datos experimentales. Las parametrizaciones P1-C₂H₄ y P2-C₂H₄ mostraron en promedio diferencias relativas porcentuales en la rama del líquido del 0.04 % y 0.03 %, respectivamente.

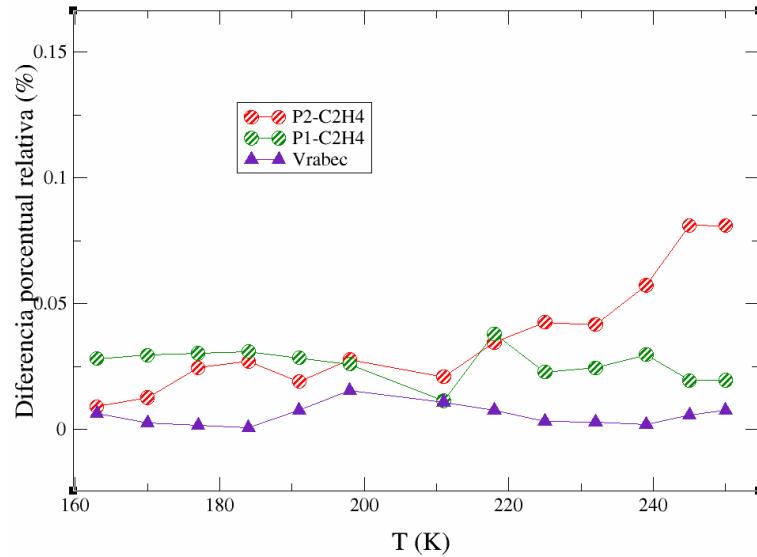


Figura 4.4: Diferencias relativas porcentuales entre los resultados obtenidos y los datos experimentales para las densidades ortobáricas de la fase líquida del etileno.

4.3. Presión de saturación

Como se ha mencionado antes, uno de los problemas fundamentales cuando se construyen modelos de interacción en el campo de la termodinámica molecular de fluidos es encontrar parametrizaciones adecuadas y únicas que sean capaces de predecir con suficiente precisión una gran cantidad de propiedades termodinámicas de interés. En este sentido, si bien las parametrizaciones propuestas en el presente trabajo no resuelven este problema, algunas de ellas mostraron tener una buena concordancia respecto de la presión de saturación y la tensión interfacial a diferencia de las densidades ortobáricas discutidas en la sección anterior. Para el acetileno, en la figura (4.5) a) se comparan las predicciones de los campos de fuerzas desarrollados en esta investigación para la presión de vapor respecto de los datos experimentales. Como se puede apreciar en las figuras el campo de fuerzas de Vrabc que predice adecuadamente la coexistencia líquido-vapor, presenta diferencias considerables respecto de la presión de vaporización experimental, de hecho la parametrización P1-C₂H₂ guarda aproximadamente las mismas diferencias

4. RESULTADOS

respecto del experimento.

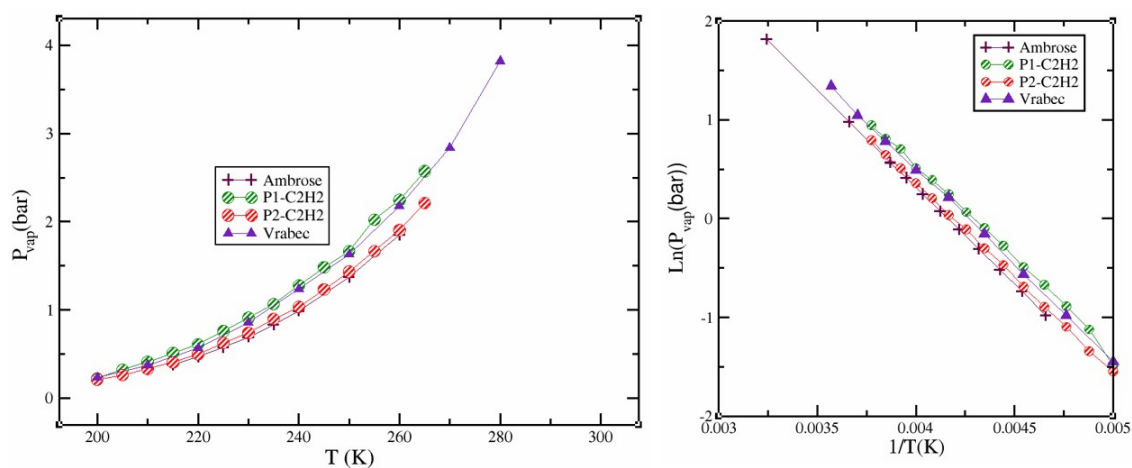


Figura 4.5: Resultados de la presión de saturación del acetileno.

En contraparte, la parametrización P2-C₂H₂, que no guarda una concordancia excelente respecto de los datos experimentales reportados por Ambrose [41], mejora considerablemente la predicción de las presiones de vapor. La figura (4.5) b) muestra los mismos resultados discutidos pero en la representación de la ecuación de Clausius-Clapeyron: $\ln P$ vs $1/T$. En la figura (4.6) se muestran las diferencias relativas porcentuales de las predicciones reportadas en esta investigación respecto de los datos experimentales. En promedio las parametrizaciones P1-C₂H₂ y P2-C₂H₂ mostraron diferencias relativas porcentuales respecto de los datos experimentales del 27.5 % y 6.2 %, respectivamente.

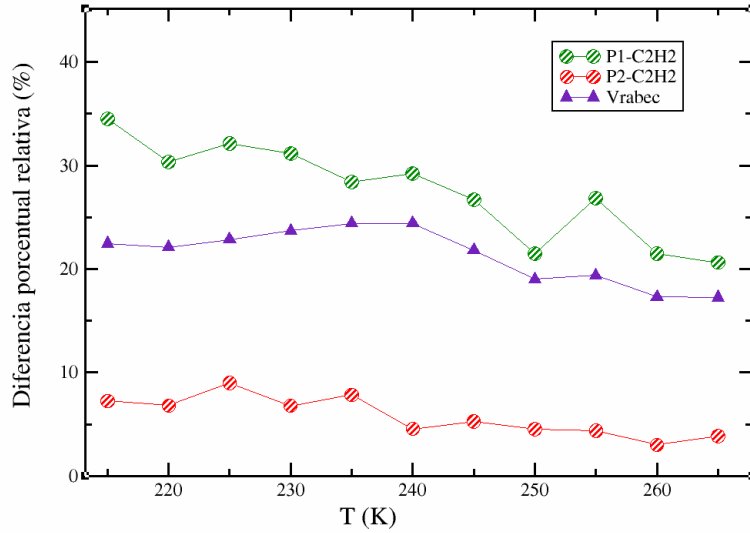


Figura 4.6: Diferencias relativas porcentuales entre los resultados obtenidos y los datos experimentales para la presión de saturación del acetileno.

En la figura (4.7) a) se muestra ahora las predicciones de los campos de fuerzas propuestos para el caso del etileno, como se puede observar la parametrización P1-C₂H₄ que predice razonablemente las densidades ortobáricas también lo hace adecuadamente para la presión de vapor. En la figura los datos de simulación son comparados con los datos reportados por Douslin y Michels [40] [42]. En contraparte, las predicciones de simulación usando la parametrización P2-C₂H₄ guarda serias diferencias cuando se le compara con su contraparte experimental.

4. RESULTADOS

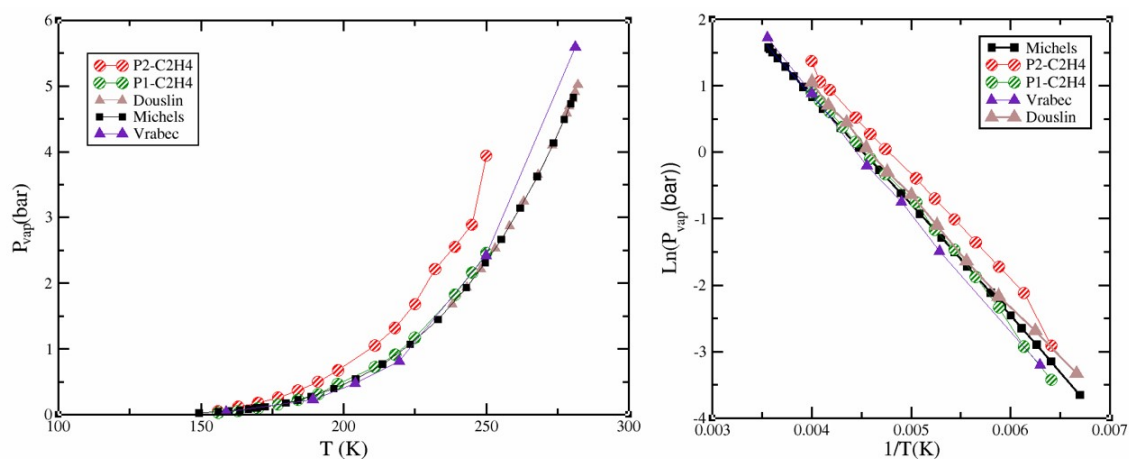


Figura 4.7: Resultados de la presión de saturación del etileno.

En la figura (4.7) b) se muestran las mismas predicciones de los campos de fuerzas propuestos en esta investigación para la presión de vaporización pero en la representación de Clausius-Capleyron. Por otra parte, en la figura (4.8) se muestran las diferencias relativas de las presiones de vapor calculadas a través de los campos de fuerzas propuestos en este trabajo respecto de los datos experimentales, particularmente respecto de los reportados por Michels . Como se observa en la misma figura, las diferencias relativas porcentuales de la parametrización P1-C₂H₄ se deteriora a altas temperaturas. Ambas parametrizaciones, P1-C₂H₄ y P2-C₂H₄, mostraron en promedio diferencias relativas porcentuales del 6.5 % y 56.4 %, respectivamente.

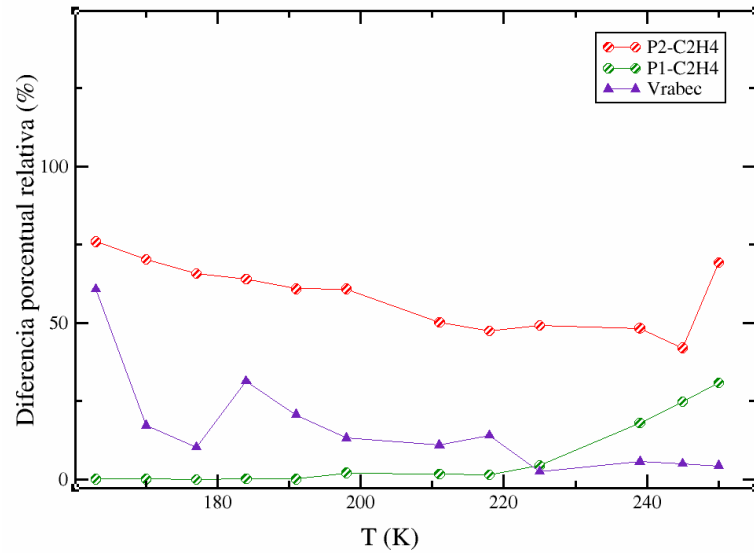


Figura 4.8: Diferencias relativas porcentuales entre los resultados obtenidos y los datos experimentales para la presión de saturación del etileno.

4.4. Tensión interfacial

En la figura (4.9) se muestran los resultados de simulación de los campos de fuerzas propuestos en este trabajo para el acetileno respecto de los datos experimentales ahora para la tensión interfacial vs la temperatura. Como se puede observar, la parametrización P1-C₂H₂, que no fue capaz de predecir adecuadamente las densidades ortobáricas y la presión de vapor, reproduce con muy buena precisión las tensiones interfaciales experimentales reportadas por Yaroson [43]. En contraparte, la parametrización P2-C₂H₂, que predice adecuadamente la curva de coexistencia y la presión de vapor, guarda diferencias notables respecto de los datos experimentales para esta misma propiedad interfacial.

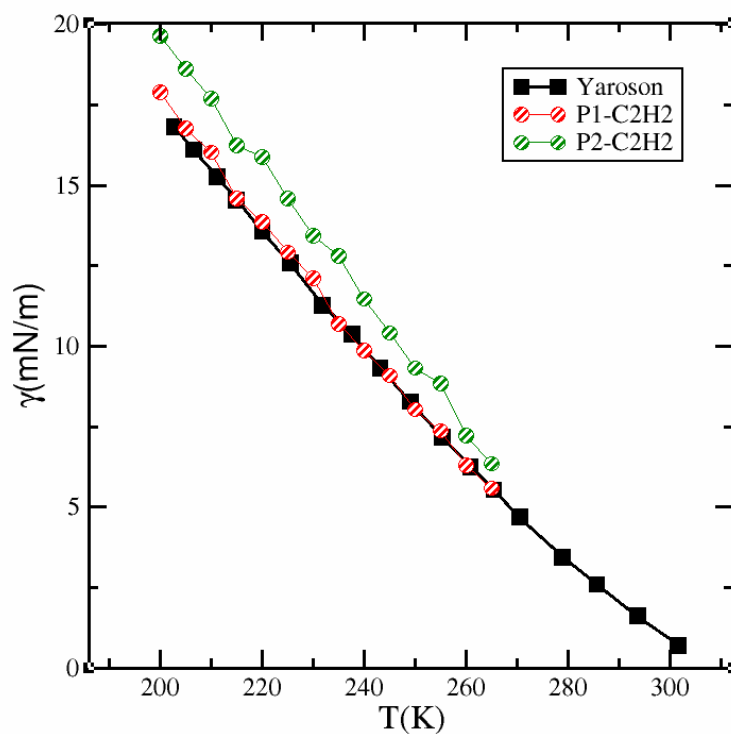


Figura 4.9: Resultados de la tensión interfacial del acetileno.

En la figura (4.10) se muestra ahora las diferencias relativas porcentuales de los modelos propuestos respecto de los datos experimentales. En promedio las diferencias relativas de las parametrizaciones P1-C₂H₂ y P2-C₂H₂ fueron del 1.5% y 15.2%, respectivamente.

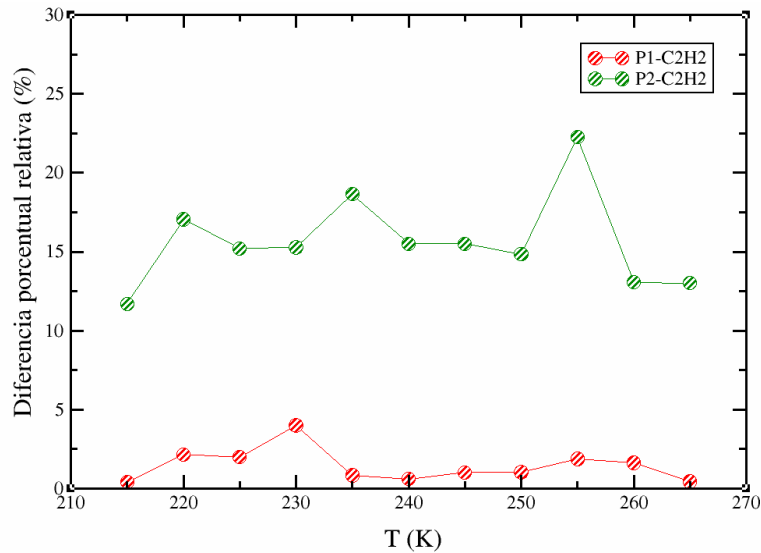


Figura 4.10: Diferencias relativas porcentuales entre los resultados obtenidos y los datos experimentales para tensión interfacial del acetileno.

Por otra parte, en la figura (4.11) se comparan las predicciones de los resultados de simulación de la tensión interfacial del etileno respecto de los datos experimentales reportados por Yaroson y Calado [43] [44]. Como se puede observar en la figura las predicciones obtenidas utilizando la parametrización P1-C₂H₄, aun cuando predice adecuadamente las densidades ortobáricas y la presión de vapor, son las que guardan mayores diferencia respecto de los datos experimentales de la tensión interfacial. En contraparte, las tensiones interfaciales estimadas a partir de la parametrización P2-C₂H₄ colectivamente reproducen adecuadamente los datos experimentales. Para el caso de tensión interfacial Vrabec no reporta datos de simulación en ninguno de los dos casos estudiados en este trabajo.

4. RESULTADOS

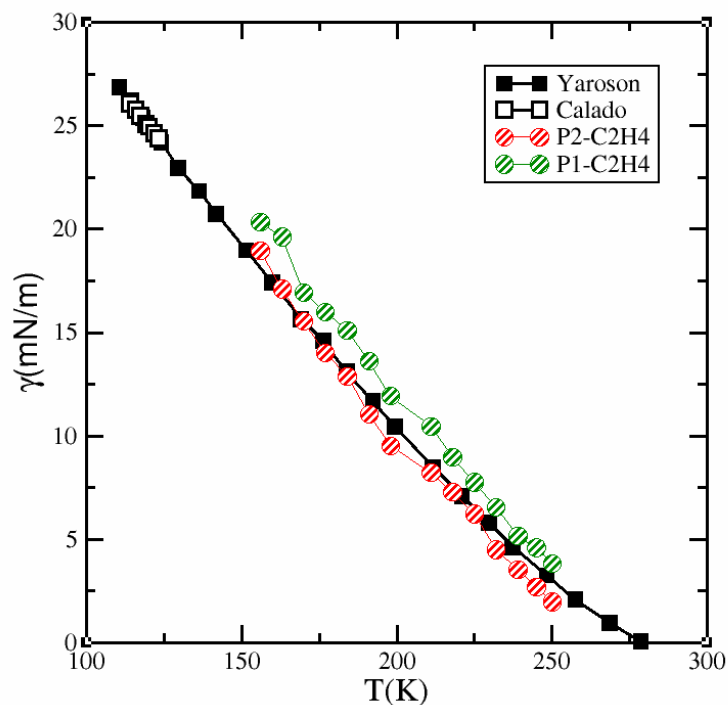


Figura 4.11: Resultados de la tensión interfacial del etileno.

En la figura (4.12) se muestra las diferencias relativas de las predicciones de los modelos propuestos en este trabajo respecto de los datos experimentales. Como se puede observar en la misma figura, aunque colectivamente la parametrización P2-C₂H₄ es la que guarda las menores diferencias, a altas temperaturas la parametrización P1-C₂H₄ mejora ligeramente dichas predicciones. Las diferencias porcentuales que estas parametrizaciones exhibieron fueron del 17% y 9.4%, para P1-C₂H₄ y P2-C₂H₄, respectivamente.

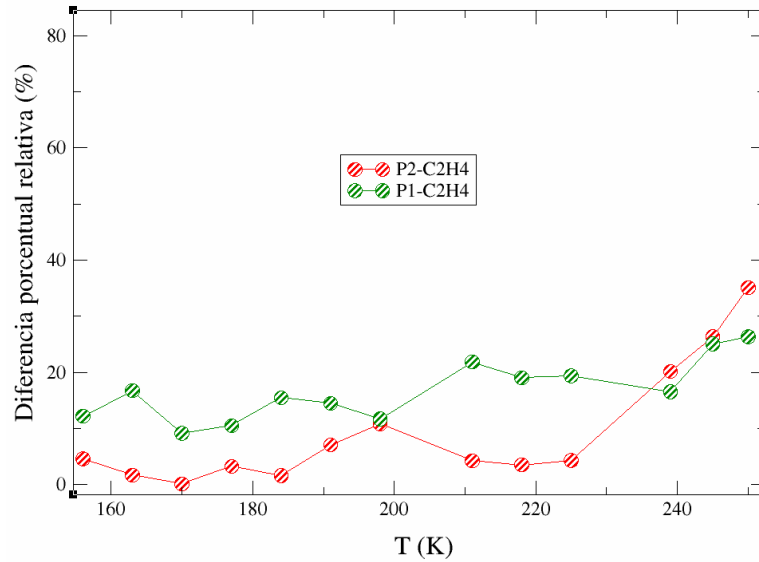


Figura 4.12: Diferencias relativas porcentuales entre los resultados obtenidos y los datos experimentales para tensión interfacial del etileno.

Finalmente, en la tabla (4.2) se muestran las diferencias relativas porcentuales de las propiedades interfaciales exploradas en la presente investigación respecto de los datos experimentales reportados por los diferentes autores citados. En la misma tabla se incluyen además las diferencias relativas porcentuales que exhiben los datos de simulación reportados por Vrabcic para las densidades ortobáricas y la presión de vapor.

Parametrización	Diferencias porcentuales densidades ortobáricas	Diferencias porcentuales presión de saturación	Diferencias porcentuales tensión interfacial
P1-C ₂ H ₂	0.09	27.52	1.45
P2-C ₂ H ₂	0.07	6.23	15.16
P1-C ₂ H ₄	0.03	6.44	17.01
P2-C ₂ H ₄	0.04	56.35	9.41
Vrabcic-C ₂ H ₂	-	35.14	-
Vrabcic-C ₂ H ₄	0.005	11.15	-

Tabla 4.2: Diferencias relativas porcentuales entre los resultados obtenidos y los datos experimentales para las propiedades interfaciales del acetileno y el etileno.

Conclusiones y perspectivas

En el presente trabajo de investigación se propusieron dos campos de fuerzas para las moléculas de acetileno y etileno, respectivamente. La idea central fue explorar la capacidad predictiva de estos modelos de interacción a través de la parametrización de sus atributos moleculares para reproducir adecuadamente propiedades interfaciales que otros modelos de interacción no logran. Para este propósito se desarrollaron simulaciones numéricas del tipo Dinámica Molecular utilizando el software libre GROMACS y entonces se estimaron las densidades ortobáricas, la presión de vapor y la tensión interfacial. Las simulaciones numéricas fueron desarrolladas en el ensamble canónico utilizando un campo de fuerzas del tipo 2CLJC en donde los tamaños moleculares y las energías atractivas de los sitios moleculares fueron ajustados respecto de los valores originales propuestos en el trabajo de Vrabec [16]. Estas reparametrizaciones fueron inspiradas en virtud de los efectos cualitativos de σ y ϵ sobre diferentes propiedades interfaciales de fluidos modelo que se han observado en trabajos anteriores. Por su parte, las cargas utilizadas en los campos de fuerzas propuestos son las mismas que utilizó Vrabec. Para el caso del acetileno una reparametrización del 2% y 4.5% para el tamaño molecular y la energía atractiva (parametrización P1-C₂H₂) logró reproducir adecuadamente la tensión interfacial, exhibiendo una diferencia relativa promedio del 1.5% respecto de los datos experimentales. Por otra parte, una reparametrización del 2% y 1% para el tamaño molecular y la energía atractiva (parametrización P2-C₂H₂) logró reproducir adecuadamente la presión de vapor, exhibiendo una diferencia relativa

5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

promedio del 6.2 % respecto de los datos experimentales reportados en la literatura. En contraparte, la predicción de las densidades ortobáricas en la rama del líquido de ambas parametrizaciones, P1-C₂H₂ y P2-C₂H₂, guardaron diferencias considerables respecto de los datos de simulación reportados por Vrabec, los cuales concuerdan a su vez con los datos experimentales del acetileno. Para el caso del etileno, una reparametrización del 2 % para la energía atractiva (parametrización P1-C₂H₄) logró reproducir adecuadamente las densidades ortobáricas de la curva de coexistencia líquido-vapor y la presión de vaporización; para ambas propiedades se encontraron diferencias relativas porcentuales del 0.03 % y 6.5 %, respectivamente. Por otra parte, una reparametrización del 1 % y 4 % para el tamaño molecular y la energía atractiva (parametrización P2-C₂H₄) logró reproducir razonablemente la tensión interfacial, exhibiendo una diferencia relativa promedio del 9.4 % respecto de los datos experimentales. A pesar de los resultados alentadores obtenidos en el presente trabajo, un ajuste minucioso sobre los parámetros del tamaño molecular y la energía atractiva de los campos de fuerzas propuestos deberán ser hechos si se busca reducir aún más las diferencias relativas porcentuales que exhibieron los datos de simulación respecto de los datos experimentales.

Respecto del problema general de la termodinámica molecular planteada en la presente investigación no se logró obtener una única parametrización que fuera capaz de reproducir al mismo tiempo las densidades ortobáricas, la presión de vapor y la tensión interfacial para las moléculas exploradas, problema que sigue siendo abierto en general para fluidos simples y complejos. Una alternativa para resolver este problema, al menos para los casos particulares estudiados en el presente trabajo de investigación, puede encontrarse al optimizar el arreglo de las cargas virtuales en el modelo molecular a usar, de modo que esta redistribución de carga simule de una manera más realista la distribución electrónica de los fluidos a estudiar. Una segunda posibilidad para resolver este problema, consiste en intercambiar la contribución del tipo van der Waals en el campo de fuerzas propuesto por un modelo molecular que permita modular de manera independiente las contribuciones repulsivas y atractivas de la interacción, separar estos efectos le dará al campo de fuerzas propuesto dos grados más de libertad cuyos efec-

tos deberán verse reflejados en las propiedades interfaciales estudiadas en el presente trabajo de tesis. El punto sería entonces explorar en qué porcentaje estos efectos influyen sobre la predicción de las propiedades interfaciales de interés de modo que estas concuerden con los datos experimentales a partir de una única parametrización.

Bibliografía

- [1] M.A. van Leeuwen. Derivation of stockmayer potential parameters for polar fluids. *Fluid Phase Equilib*, (99):1, 1994. 7
- [2] G. Gao, W. Wang, and X.C. Zeng. Vapor-liquid equilibria for pure hfc/hfc substances by gibbs ensemble simulation of stockmayer potential molecules. *Fluid Phase Equilib*, (137):87, 1997. 7
- [3] S.C. Potter, D.J. Tildesley, A.N. Burgess, and S.C. Rogers. A transferable potential mode for the liquid-vapour equilibria of fluoromethanes. *Mol. Phys.*, (92):825, 1997. 8
- [4] N. Hansen, F.A.B. Agbor, and F.J. Keil. New force fields for nitrous oxide and oxygen and their application to phase equilibria simulations. *Fluid Phase Equilib*, (259):180, 2007. 8
- [5] W.L. Jorgensen and J. Tirado-Rives. The opls potential functions for proteins. energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. *J. American Chem. Soc.*, (110):1657, 1988. 8
- [6] M.G. Martin and J.I. Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria. 1. united-atom description of n-alkanes. *J. Phys. Chem. B*, (102):2569, 1998. 8
- [7] B. Chen and J.I. Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria. 3. explicit-hydrogen description of normal alkanes. *J. Phys. Chem. B*, (103):5370, 1999. 8

- [8] M.G. Martin and J.I. Siepmann. Novel configurational-bias monte carlo method for branched molecules. transferable potentials for phase equilibria. 2. united-atom description of branched alkanes. *J. Phys. Chem. B*, (103):4508, 1999. [9](#)
- [9] C.D. Wick, M.G. Martin, and J.I. Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria. 4. united-atom description of linear and branched alkanes and alkyl-benzenes. *J. Phys. Chem. B*, (104):8008, 2000. [9](#)
- [10] J.M. Stubbs, J.J. Potoff, and J.I. Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria. 6. united-atom description for ethers, glycols, ketones and aldehydes. *J. Phys. Chem. B*, (108):17596, 2004. [9](#)
- [11] J. Barojas and D. Levesque. Simulation of diatomic homonuclear liquids. *Phys. Rev. A.*, (7):1092, 1973. [9](#)
- [12] K. Singer, A. Taylor, and J.V.L. Singer. Thermodynamic and structural properties of liquids modelled by 2-lennard-jones centres pair potentials. *Mol. Phys*, (33):1757, 1977. [9](#)
- [13] M. Wojcik, K.E. Gibbins, and J.G. Powles. The thermodynamics of symmetric two centre leonnard-jones liquids. *Mol. Phys*, (45):1209, 1982. [9](#)
- [14] D. Möller and J. Fischer. Determination of an effective intermolecular potential for carbon dioxide using vapour-liquid phase equilibria from npt + test particle simulations. *Fluid Phase Equilib*, (100):35, 1994. [9](#)
- [15] J. Vrabec. A set of molecular models for symmetric quadrupolar fluids. *J. Phys. Chem.*, 105(48):1216, 2001. [9](#), [10](#), [11](#), [38](#), [41](#)
- [16] J. Stoll, J. Vrabec, H. Hasse, and J. Fischer. Comprehensive study of the vapour-liquid equilibria of the pure two-centre lennard-jones plus pointquadrupole fluid. *Fluid Phase Equilib*, (179):339, 2001. [9](#), [43](#), [57](#)
- [17] J. Stoll, J. Vrabec, and H. Hasse. A set molecular models for carbon monoxide and halogenated hydrocarbons. *J. Chem. Phys*, (119):11396, 2003. [9](#)

- [18] S. Werth, M. Horsch, and H. Hasse. Molecular simulation of the surface tension of 33 multisite models for real fluids. *J. of Molecular Liquids*, (235):126, 2017. [9](#)
- [19] S. J. Weiner, P. A. Kollman, D. A. Case, U. C. Singh, C. Ghio, G. Alagona, S. Profeta, and P. Weiner. A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins. *Journal of the American Chemical Society*, 106(3):765, 1984. [10](#)
- [20] J. E. Lennard-Jones. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society*, 43(5):461, 1931. [10](#)
- [21] G. T. Austin, M. E. Rubio, J. S. Herzberger, and R. V. Muriel. *Manual de procesos químicos en la industria*, volume 1. McGraw-Hill, 1992. [10](#)
- [22] S. M. Rassoulinejad-Mousavi and Y. Zhang. Interatomic potentials transferability for molecular simulations: A comparative study for platinum, gold and silver. *Scientific reports*, 8(1):2424, 2018. [13](#)
- [23] M. Isidoro. *Termodinámica básica y aplicada*. DOSSAT SA, 1992. [14](#)
- [24] G. W. Castellan. *Fisicoquímica*. Pearson Educación, 1998. [15](#)
- [25] I. Shames. *Mecánica de Fluidos, Ed.* McGraw Hill, 2001. [17](#)
- [26] D. M. Heyes. *The liquid state: applications of molecular simulations*. Wiley, 1998. [20](#)
- [27] D. C. Rapaport. *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge university press, 2004. [21](#)
- [28] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Studies in molecular dynamics. i. general method. *The Journal of Chemical Physics*, 31(2):459, 1959. [21](#)
- [29] L. García-Colín, F. Ramos-Gómez, and R. Rechtman. *Temas selectos de física estadística*. EL COLEGIO NACIONAL. 273 P., 2002. [22](#)

- [30] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, volume 1. Elsevier, 2001. [22](#)
- [31] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, 2017. [24](#), [26](#)
- [32] M. Elimelech, J. Gregory, and X. Jia. *Particle deposition and aggregation: measurement, modelling and simulation*. Butterworth-Heinemann, 2013. [24](#)
- [33] J. A. Bort. *Química teórica y computacional*, volume 2. Publicacions de la Universitat Jaume I, 2001. [27](#)
- [34] Mark James Abraham, David van der Spoel, Erik Lindahl, Berk Hess, et al. Gromacs user manual version 5.0. 4. *Sweden: Royal Institute of Technology and Uppsala University*, 2014. [29](#)
- [35] M. A. González. Force fields and molecular dynamics simulations. *École thématique de la Société Française de la Neutronique*, 12:169, 2011. [31](#)
- [36] D. V. Schroeder. Interactive molecular dynamics. *American Journal of Physics*, 83(3):210, 2015. [32](#)
- [37] H. Gould, J. Tobochnik, and C. Wolfgang. *An introduction to computer simulation methods*, volume 1. Addison-Wesley New York, 1988. [33](#)
- [38] D. Saffar-Shamshirgar. *Fast methods for electrostatic calculations in molecular dynamics simulations*. PhD thesis, KTH Royal Institute of Technology, 2018. [34](#)
- [39] Naoki Karasawa and William A Goddard III. Acceleration of convergence for lattice sums. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(21):7320–7327, 1989. [36](#)
- [40] D. R. Douslin and R. H. Harrison. Pressure, volume, temperature relations of ethylene. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 8:301, 1976. [45](#), [49](#)
- [41] D. Ambrose and R. Townsend. Vapour pressure of acetylene. *Transactions of the Faraday Society*, 60:1025, 1964. [48](#)

- [42] A Michels and T Wassenaar. The vapour pressure of ethylene. *Physica*, 16(3):221, 1950. [49](#)
- [43] Omolara Yaroson. *Force field parameters from the SAFT equation of state for the molecular simulation of fused molecules*. PhD thesis, Imperial College London London, 2014. [51](#), [53](#)
- [44] J. C. G. Calado, Â. F. S. dos Santos Mendonça, B. de J. V. Saramago, and V. A. M. Soares. Surface tension of nitric oxide and its binary mixtures with krypton, methane, and ethene. *Journal of colloid and interface science*, 189(2):273, 1997. [53](#)